铌在钢中物理冶金基本原理

Anthony J. DeArdo

(美国匹兹堡大学材料科学与工程系基础金属工艺研究所)

摘要

众所周知, 铌加入很多钢中, 目的是为了改善加工工艺和微观组织, 提高机械性能和使用性能。 过去 20 年, 铌的使用也使新钢种具有新的特性。因此, 铌加入现有的钢如不锈钢中, 也使它的性能 得到改善。本文将叙述铌在传统钢和一些新开发钢中的基本行为, 重点放在基本冶金原理上, 因为这 些原理的应用使成分-工艺-组织-力学性能之间的关系合理化, 并得到利用。这些基本冶金原理的应用 产生预期效果, 那就是调整钢的进行化学成分和加工工艺, 生产出具有优越的力学性能与改善的综合 使用性能的钢。

前言

今天,当我们聚集一堂庆祝查理斯·哈契特发现铌 200 周年时,我们将会一再地谈到铌是如何改 变材料领域的科技面貌(1,2)。没有哪一领域能比钢铁领域中的变化更明显。尽管铌是过渡金属,但或 许最重要的过渡是它在 1960 年以前只不过是实验室的好奇品,到 1965 年却变成商业化的添加到钢中 的铁合金。尽管我们把 1801 年作为铌发现纪念日,事实上,直到 1965 年才由位于巴西阿拉莎的 CBMM 矿开始了铌铁的第一次成功地商业化生产(3)。1965 年后,铌铁变得非常富余,并第一次作为 微合金化元素用于钢铁工业。而这以前,只有钒和钛能以商业化规模供微合金化钢生产。

尽管在 20 世纪 30 年代后期就已经知道铌添加到低碳钢中会带来很多好处(4),但直到 1958 年才 掀起铌微合金钢生产的第一次高潮,当时是由美国国家钢厂生产热带钢(5)。1981 年在美国旧金山举 行的铌国际研讨会回顾了那个时期铌在很多材料中成熟使用的科学和技术(6)。到 1981 年,在很多产 品中,采用控轧、奥氏体调节、合适的合金设计得到合适性能的铁素体-珠光体组织,这些理念已被 理解并得到实际应用。

在当时,或许铌在板材和管线用微合金钢上的应用最为成功。另一方面,铌微合金化技术用在带 材、薄板、棒材、型材和铸件上生产线的益处才刚开始被开发利用。在铌文集的钢铁论文中谈到的大 部分工作是关于铁素体-珠光体组织(6)。

那么从 1981 年以来, 铌微合金化技术在钢中的应用产生的益处有了哪些变化? 过去 20 年, 对含 铌钢至少有两大变化。一是在合理的断面尺寸与低碳含量内, 铁素体-珠光体组织的钢难超过 400 MPa 的屈服强度水平, 而实际应用对强度水平提出更高的要求, 从而使几乎每一产品级别中发生铁素体组 织的变化, 出现低温转变产物如针状铁素体和贝氏体等, 或产生多相组织。有时是通过加速冷却获得 这些组织的, 有时是借助淬透性的途径, 或者有时添加合金元素来改善这两者。无论采用哪种途径, 铌继续在优化这些钢的制造、最终机械性能和使用性能方面发挥主要积极的作用。本次会议上的其他 文章将阐述这些优点。

第二大变化是, 铌作为稳定化元素, 通常与 Ti 复合, 用在超低碳钢(ULC)和铁素体不锈钢中, 这已被广泛接受。因为作为微合金化元素添加到 ULC 钢中, Nb 加入量通常在 100~300ppm 范围内。然而, 在铁素体不锈钢中有时 Nb 含量为 1500~5000ppm, 此时铌是合金元素。所谓的双稳定ULC 钢和铁素体不锈钢是它们各自系列中切实可行的、得到成功应用并且数量不断壮大的钢种。

本文的前面章节已在铌文集中陈述过(7)。在那篇论文中,作者给出当时理解的 Nb 的基本情况和 它在钢中的行为。然而,在这 20 年间,许多新知识将发现,它们将充实早期论文中阐述的内容。本 文按如下进行安排:

- (1) 基本情况
- (2) 铌与奥氏体调节
- (3) 铌与转变
- (4) 铌与强化
- (5) 铌与稳定化

本文旨在提供给读者理解现代 Nb 微合金钢所必需的知识。文中叙述的基本原理有望帮助读者设 计更好的钢种和加工工艺,以进一步改善开发的钢种,而所有这些的实现都要借助 Nb 的合理使用。 同时,使用要求更加苛刻:减重、安全和低成本等。要满足这些不断增长的要求,只有通过对文献中 的知识和 Nb 微合金化基本原理的透彻理解,大量的进步取决于这些透彻的理解。

2 基本情况

2.1 电子排列

铁、锰和铌属于过渡族金属元素,过渡族金属原子的电子层结构特征是外层有电子(第 4 周期元 素是 4s 能层,第 5 周期元素是 5s 能层),而内层却没完全充满(第 4 周期元素是 3ds 能层,第 5 周期元 素是 4d 能层)。过渡金属是唯一的有未充满内层的元素。图 1 中给出的许多过渡元素能置换高强度低 合金钢(HSLA)中铁原子而形成置换固溶体(8)。

	IV B	VВ	VI B	VII B	/	VIIIB		ΙB	II B	元素
	22 47.90	23 50.94	24 52.00	25 54.94	26 55.85	27 58.93	28 58.71	29 63.54	30 65.37	原子序数 *相对原
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
	4.5	5.96	7.1	7.2	7.86	8.9	8.9	8.9	7.14	一 元素符号
	3130 2512	3530 1730	2982 1903	2047 1244	2800 1535	2900 1490	2800 1455	2310 1083	907 419.5	一一元素名称
	(Ar) 3d ² 4s ²	(Ar) 3d ² 4s ³	(Ar) 3d ⁵ 4s ¹	(Ar) 3d ⁵ 4s ²	(Ar) 3d ⁶ 4s ²	(Ar) 3d ⁷ 4s ²	(Ar) 3d ⁸ 4s ²	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ²	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~
Ī	40 91.22	41 92.91	42 95.94	43 (98)	44 101.1	45 102.905	46 106.4	47 107.870	48 112.40	
	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	沸占/℃ 熔占/℃
	6.4	8.4	10.2	11.487	12.43	12.5	12.0	10.5	8.6	基态符号
	3580 1852	3300 1950	4804 2610	2200	4111 2506	3950 1960	3560 1555	1950 961	767 321	(电子排列)
	(Kr) 4d ² 5s ²	(Kr) 4d ⁴ 5s ¹	(Kr) 4d ⁵ 5s ^l	(Kr) 4d ⁵ 5s ²	(Kr) 4d ⁷ 5s ^l	(Kr) 4d ⁸ 5s ^l	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ⁰	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ¹	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ²	11111111111111111111111111111111111111
Ī	72 178.49	73 180.95	74 183.85	75 186.2	76 190.2	77 192.2	78 195.09	79 196.97	80 200.59	*in ():mass number of most
	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	stable isotope
	13.30	16.6	19.3	21.0	22.48	22.4	21.45	19.3	13.546	Atomic Symbols cross-hatched
	5230 2230	6000 2977	5630 3380	3147	4400 2700	4350 2443	4010 1170	2660 1063	356.6-38.87	as Br and Hg = Liquids at 25°C
	$(Xe) 4f^{14}5d^26s^2$	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	(Xe) 4f 5d 6s	(Xe)4f 5d 6s	Atomic Symbols outlined
L				P 7 11 11			1			as He, Ne, etc. = gases

图 1: 删减的周期表给出一些与铁形成固溶体的元素 (8)

2.2 Fe-Nb 相图

从结晶学分析,可能认为铌与铁在高温是无限固溶的。铌-铁平衡相图已建立:具体相图可在标准中找到(9)。涉及到铌在钢中的应用,该相图最有意义的特征是存在一个γ相圈,使γ相的存在限制 在铌含量小于 0.83 % (0.50 at. %)合金中。显然,铌是铁素体稳定剂。然而,铌含量增加到 0.10 ~ 0.20%会降低 A₃点,也就是γ相区明显地呈最小,类似于铁-铬和铁-钒系;因此,少量的铌起着γ稳定 剂的作用。 在铁-碳-铌三元系中,平衡相图与钢相关的主要特征是在奥氏体和铁素体中碳的溶解度显著降低,这为碳化铌的形成奠定基础。

2.3 扩散

早期的文献中给出了铌在 γ 铁的稀溶液中几种相互扩散系数的一些估计值(7),数据非常分散,认 为是不可靠的。

Kurokawa 等人(10)研究了铌在高纯无间隙铁中的扩散。研究了 Fe、Fe-0.6 Si 和 Fe-0.6 Si-1.5 Mn 等合金在超过 1080℃的情况。试验使用了放射性示踪剂 Nb95 和 Nb96,采用正切片(direct sectioning) 测定浓度分布曲线。发现了两个重要的现象:首先,固溶基体成分并不强烈地影响铌在奥氏体中的相 互扩散系数,其次是 Nb 的系数比铁的自扩散系数稍高些。



图 2: 根据扩散系数推断的 Nb 在铁素体和奥氏体中可能的扩散距离 (11)

Nb 在体心立方(BCC)α-Fe 中的扩散系数比 γ-Fe 中的要高 100 倍,这认为部分地是由体心立方晶体结构中较不紧密的原子排列引起的,见图 2(11)。扩散系数通常以 Arrhenius 定律给出:

$$D = D_o \exp(-Q/RT)$$
(1)

式中 D_o是常数,与元素本身和材料组成有关,称为频率因子(12),R 是理想气体常数= 8.314 J/mol·K,Q 是激活能常数,T 是温度(K)。

铌在铁中的扩散常数在表1给出,对应地给出了铁的自扩散系数,见表2。

元素	材料	Q (KJ/mol)	D_0 (cm ² /s)	海文
Nb	Fe-γ	266.5 (+/- 1.8)	0.83 (+/- 0.69)	(12,13)
Nb	Fe-γ	264	0.75	(14)
Nb	Fe-γ	209/334	400/530	(15)
Nb	Fe-α	252 (+/- 2.5)	50.2 (+/- 3.0)	(12,13)
Nb	Fe-α	289	100 x D _o (γ)	(15,16)

表1 铌在铁中的扩散

表 2 铁的自扩散系数

元素	材料	Q (KJ/mol)	D_o (cm ² /s)	文献
Fe	Fe-γ	284	0.49	(17)
Fe	Fe-α	241	2.01	(17)

2.4 化合物形成倾向

过渡金属形成一系列氧化物、硫化物、碳化物和氮化物等简单固溶化合物。文献中已介绍了几种 过渡金属在钢中的形成化合物倾向(18,19), Meyer 等人也对此作了总结(20), 见图 3。 铌表现出强烈 的形成碳氮化物的倾向,但却呈现出相对小的形成氧化物、硫化物或这些化合物的固溶体的倾向。在 这点上铌与钒类似,但与钛截然不同,在所有的 O、N 和 S 被 Ti 完全消耗完以前, Ti 是不会形成碳 化物的。



图 3: 金属元素形成氧化物、硫化物、碳化物和氮化物的倾向及其沉淀强化能力 (与周期表排序类似). Meyer 等人作, 1977 (20).



图 4: Nb-NbC 相图, Storms 和 Krikorian 作(22)

2.5 铌化合物的析出: Nb-NbC 系

过去 25 年多的时间里,已对 Nb-NbC 系进行了广泛地研究(21,22),最权威的研究是 Storms 与 Krikorian (22)进行的。图 4 为 Nb-NbC 相图,该相图有三个固溶液单相区: α,β和γ。α-相是碳固溶在 铌中的间隙式固溶体,在 2300℃附近 C 的固溶度最大,为 0.2 at%,在炼钢温度范围内碳的固溶度几 乎为零。α-相具有 A2 (BCC)晶体结构,晶格参数随碳含量的不同而变化,对纯 Nb 来说,它为 3.294Å (21)。β-相(Nb₂C)也出现了一个非常有限的碳溶解度范围,在 1500℃温度以下时大约为当量化学配比 值(33.3 at.% C)。Nb₂C 具有 HCP 晶体结构,晶格参数 a = 3.12Å, c = 4.95 Å (21)。Nb-NbC 系相图中

γ-相"NbC"对钢最有价值,但必须注意的是发现钢中的 Nb₂C 具有高的 Nb/C 比 (23)。γ-相有一碳的溶 解度范围,例如在 1100℃时从 NbC_{.72} 延伸到 NbC。变化的碳含量范围引出符号 NbC_x来描述 γ-相,其 中 x 等于 C 对 Nb 的摩尔比(在 1100℃; 0.72< x < 1.0)。γ-相有一 B1 (NaCl)型面心立方(FCC)晶体结构 (24),由 Schoenflies 点群 O_h^5 和每晶胞 8 原子(或 4 个点阵结点,每个点阵结点由 1 个 Nb 和 1 个 C 结点 组成)的 Hermann-Mauguin 空间群(简化的) Fm3m 描述。NbCx 晶体结构可用 2 个相互穿插的 FCC 点阵 表示,Nb 原子(或 Nb 原子空位)占据一组 FCC 点阵结点,C 原子(或 C 原子空位)占据另一组 FCC 点阵 结点。因此,也可认为 NbCx 由 Nb 原子、C 原子和空位组成。如果使 N⁰等于含 Nb 或 C 原子的 FCC 点阵的原子位置数,则可有以下关系:

式中:

: N_{Nb} = 单位体积含一个 Nb 原子的 Nb 原子结点数; N_{Nb}^{ν} = 单位体积含一个 Nb 原子的空缺 Nb 原子结点数;

 N_{C} =单位体积含一个C原子的C原子结点数;

 N_{C}^{V} =单位体积含一个 C 原子的空缺 C 原子结点数。

 $N^0 = N_{Nb} + N_{Nb}^V = N_C + N_C^V$

上式两边减去N^v_{Nb},得:

$$N_{Nb} = N_C + \left(N_C^V - N_{Nb}^V\right) \tag{3}$$

(2)

因为按照习惯,下标 Nb 当作 1,等式(2)两边都除以 N_{Nb}。得下式:

$$1 = \frac{N_{\rm C}}{N_{\rm Nb}} + \frac{N_{\rm C}^{\rm V} - N_{\rm Nb}^{\rm V}}{N_{\rm Nb}}$$
(4)

$$N\frac{N_C}{N_{Nb}} = x \left(NbC_x + ibx\right)$$
(4a)

和

式中

$$\frac{N_{\rm C}^{\rm V} - N_{\rm Nb}^{\rm V}}{N_{\rm Nb}} = 1 - x \tag{4b}$$



图 5: NbC 晶格参数与组元的关系, Storms 和 Krikorian (22)



图 6: NbN-NbC 系中晶格参数与组元, Storms 和 Krikorian (22)

由式(4)可知,如果 Nb 和 C 结点处的空位数相等,则 N_{Nb}=N_C, NbC_x中的 x 就等于 1,并且 C 就为理想化学配比值。但是,如果 C 点阵中的空位多,则 N_{Nb} > N_C 并且 x<1.0;当然,通常情况是这样。因此可得出结论: NbC_x中 x 与 x = 1 之间的偏差与空位浓度有直接的关系。

NbC_x晶格参数与 x 之间有明显的函数关系,图 5(22)。理想化学当量配比的纯 NbC 的晶格参数为 4.470 Å,而且随着 x 值的减少晶格参数减少, NbC_{0.7}的晶格参数为 4.43 Å。显然,γ-相中的空位浓度 对晶格参数有着非常强烈的影响。

微合金钢既含碳,也有氮,而当铌析出时,它以碳氮化铌形式析出(25~29)。前面已讨论过 "NbC"的晶体学特征,事实上,它与"NbN"非常相似(24)。因为"NbC"与"NbN"非常相似, 认为彼此可以完全互溶,形成碳氮化铌。事实上,这一点是正确的(30)。

NbC-NbN 系已被研究过(31, 32),也叙述过(22)。NbC-NbN 系实际上是由 NbC,NbN 和空位组成 的三元系。这个三元系及相关的晶格参数如图 6 所示。由图 6 可发现两个非常重要的要点,一是碳氮 化铌的组成可用 NbC_xN_y表示,其中 x 等于 C/Nb 的摩尔比,y 等于 N/Nb 的摩尔比,1-(x+y)等于空位 的摩尔比。图 6 也说明 x,y 和(x+y)都可以是变量。第二点是:碳氮化物的晶格参数强烈影响氮和空 位浓度;氮和空位都能减小纯 NbC 的晶格参数。图 6 进一步阐明,由氮增加而引起晶格参数减小的 程度与碳氮化物中的空位浓度有关。碳氮化物中的空位浓度越高,则单位氮量的增加而带来晶格参数 的降低量也越大。Storms 与 Krikorian 指出,除非能估算出碳氮化物中的空位浓度,否则晶格参数度 量的分析就很困难(22)。

2.6 铌钢中形成的 NbC_xN_y 的组成

已对商业用钢中的析出物的成分进行广泛地研究, Gray 叙述了在 1973 年前得出的结果(33)。

简而言之,在通常的铌加入量情况下(<0.04%),最常见的是立方形碳氮化物。论文中提到的稳定 区域,从 NbC_{0.72}变化到 NbC_{1.0}(34, 35),决定了可用 Nb 替代 Mo(36, 37),同时采用前面讨论的氮/空 位水平,而不会引起晶体结构的改变。

其他论文对含铌微合金钢中形成的碳氮化物的成分进行的研究(26-29, 38-40)表明,碳氮化物的成 分与钢的成分密切相关;钢中 N/C 比越大,碳氮化物越富氮。图 7 给出了典型的例子(28)。



图 7: 0.1%Nb 钢中 C/N 比对析出的碳氮化物中 C/N 比的影响, Meyer 等人 (28)



图 8: NbC_xN_y组成的变化与碳含量和析出温度的关系 (44)



图 9: NbCxNy组成的变化与 Nb 含量和析出温度的关系 (44).



图 10: 未与 Al 或 Ti 化合的氮含量与碳氮化铌组成的关系, Ouchi (40)

这些研究和其它研究(33, 41-44)也表明,任何给定的钢中碳氮化物的组成与它们形成的热力学条件有关。图 8 和图 9 的数据给出,形成温度越高,则析出物中含更多的氮(27, 29, 44, 45),这与钒强化的微合金钢中的碳氮化钒的析出情况相似(45, 46)。

可以预料,其它强氮形成元素如 Ti、Al 的存在,将影响 NbC_xN_y中的氮含量。这已被 Ouchi 等人 证实(40),在高温奥氏体化的钢中尤为如此,见图 10。

这些研究(41~43)也指出,长的奥氏体化处理时间(≥150h)和高的铌含量(≥0.10%)与氮含量(≥ 0.012%)引起非立方形化合物的形成,化合物经常是六边形的δ'或ε碳氮化物类型。正如前所述,在高 Nb/C 摩尔比的钢中也观察到 Nb₂C 型析出物(23, 33)。

2.7 NbC_xN_v在奥氏体中的溶解度

析出物的形成(和溶解)一般呈C形动力学曲线,该曲线可用 Johnson-Mehl 公式近似表达(47)。

$$X_{p} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}\dot{G}^{3}t^{4}\right)$$
(5)

式中:

Xp = 形成的析出物的分数

N = 形核速率(通常假定为常数)

G = 长大速度 (通常假定为常数)

t =反应时间

公式表明,只有*N*、*G*和 t足够大时析出反应才会完全。形核速率受溶质过饱和的控制,而长 大速度受扩散系数和溶质过饱和二者的影响(48)。溶质过饱和影响了*N*和*G*,理解哪些因素决定析出 反应,这非常重要。

元素能在奥氏体中保持固溶的程度由特定的溶度积来确定。比如,如果想知道平衡态的奥氏体中且 NbC 为理想化学配比的情况下 Nb 和 C 的固溶度大小,那么我们必须参照以下反应(49):

$$NbC = [Nb]_{y} + [C]_{y}$$
(6)

平衡时,反应可写成如下形式:

NbC(s) = Nb(s) + C(gr)
$$\Delta G_1^0$$
 = 130122 - 1.67T (7)

式中ΔG₁°是发生以上反应时自由能变化的绝对值(J/mol)。注意的是,NbC,Nb(s)和 C(gr)被当作某一 给定温度稳态情况下的纯组元。这称为 Raoultian 标准态(50,51)。当式中纯组元可能存在于一种与溶 液不同的物理状态的情况下,用 Henrian 1 wt.% 标准态可能更方便。

Henrian 标准态是从亨利定律得来的,严格地讲,该定律有限制性的,适合溶质 Nb (或 C)处于奥氏体中无限稀固溶体中。它表示为 (51):

$$\frac{\mathbf{a}_{Nb}}{\mathbf{X}_{Nb}} \to \gamma_{Nb}^{\circ} \stackrel{\text{\tiny def}}{=} \qquad \mathbf{X}_{Nb} \to \mathbf{0}$$
(8)

式中 a_{Nb} 是 Nb 在奥氏体中的活度,是 Raoultian 标准态情况下的, X_{Nb} 是固溶 Nb 的摩尔分数, γ_{Nb}° 是亨利定律常数。亨利常数是一活度系数,它量化了 Nb 的 Raoutlian 溶解特性与 Nb 的 Henrian 溶解 特性之间的差异 (51)。 如果溶质(Nb 或 C)在一有限成分范围内符合亨利定律,则:

$$a_{\rm Nb} = \gamma^{\circ}_{\rm Nb} X_{\rm Nb} \tag{9}$$

Henrian 标准态是外推偏离理想溶液特性到 X_{Nb} = 1 的亨利定律直线得到的。该状态代表纯 Nb 组元处于假想的非物理态,在此状态下,如果在所有成分范围内纯 Nb 组元都遵守亨利定律,那么它将以纯组元存在(50)。

定义了 Henrian 标准态后,溶解的 Nb 在奥氏体中 Henrian 标准态下的活度 (h_{Nb}) 如下:

$$\mathbf{h}_{\mathrm{Nb}} = \mathbf{f}_{\mathrm{Nb}} \mathbf{X}_{\mathrm{Nb}} \tag{10}$$

式中 f_{Nb} Henrian 活度系数。

必须注意的是,奥氏体中溶解 Nb 的摩尔分数与浓度的关系如下:

$$X_{Nb} = \frac{\frac{Wt\%Nb}{MW_{Nb}}}{\frac{Wt\%Nb}{MW_{Nb}} + \frac{(100 - Wt\%Nb)}{MW_{Fe}}}$$
(11)

式中 MW_{Nb} 和 MW_{Fe} 分别为 Nb 和 Fe 的原子质量,这种转换是必需的,这样可引入混合 Henrian 标准态,即1 wt %标准态。该标准态不同于前面的标准态,前面所提到的标准态采用的是质量百分数坐标系,而不是摩尔分数坐标系。采用1 wt %标准态就省去了为了热力学计算而将化学分析得到的质量百分数转换成摩尔分数的必要。1 wt %标准态用在含稀溶质的冶金系统上尤其方便(50,51),它正式地定义为:

$$f_{Nb} \to 1 \stackrel{\text{d}}{=} wt\%Nb \to 0 \tag{12}$$

因此,对于有单位活度的1wt%标准态,Nb的活度可表示为:

$$\mathbf{h}_{Nb} = \mathbf{f}_{Nb} \cdot \mathbf{wt}\% \mathbf{Nb} \tag{13}$$

经常采用两个假设来简化 Nb 活度表达式,该假设简化 f_{Nb},使之等于 1。在平衡常数(K),也就 是溶度积计算过程中经常作以上假设(52)。第一条假设是 Nb 在奥氏体中为稀溶质,第二条假设是忽 略系统中溶质间的相互作用。假定 f_{Nb} 由一阶自由能相互作用系数 f 或稀的多元固溶体来确定,则在 以上两条假设条件下就能实现 f_{Nb} →1 (55, 56)。相互作用系数由 Wagner(55)首先提出,后来 Chipman(56)和他的同事们在研究熔融的合金钢中广泛地使用它。相应的活度系数如下:

$$\log f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j (wt\%j)$$
⁽¹⁴⁾

式中 e_i^j 是成分(质量百分数)坐标中的 Wagner 相互作用参数,而 n 代表系统中溶质元素或混合物的总数(55)。由式 14 明显看出,如果某一给定系统中溶质是稀的(wt% j \rightarrow 0)或者溶质的相互作用可忽略 $(e_i^j \rightarrow 0)$,则给定溶质的活度系数就为 1。

回过头来谈谈析出物 NbC 的溶解,当C和 Nb 溶解在奥氏体中时自由能的变化(J/mol)如下(52):

 $C(gr) = [C] \qquad \Delta G_2^{\circ} = 35062 - 33.22T$ (15)

Nb(s) = [Nb]
$$\Delta G_3^{\circ} = -27949 - 29.54T$$
 (16)

式中 ΔG_2° 和 ΔG_3° 代表考虑了 Raoultian 标准态 与 Henrian 标准态之间转换的自由能。总的反应为:

$$NbC = [Nb] + [C]$$
(17)

将式 7、15 和 16 相加,得出相应的自由能变化:

$$\Delta G^{\circ} = 137235 - 64.43T = -2.303 \cdot R \cdot T \cdot \log \frac{h_{Nb} h_C}{a_{NbC}}$$
(18)

因为纯组元 NbC 处于标准态中,式中 a_{NbC} 为 1。而且,假定 Nb 和 C 是奥氏体中的稀溶质,则 h_{Nb} 和 h_{c} 能用它们的重量百分数表示。因此,经过理论处理的溶度积变成:

$$\log[Nb] \cdot [C] = 3.36 - \frac{7167}{T}$$
(19)

当应用以上溶度积公式(衍生于热力学方面)时,有3点必须考虑:

- (1) 该公式严格地适用于平衡条件,实际过程中该条件几乎不存在,
- (2) 其它溶质由于它们对以上给出的相互作用系数的影响而可能大大地改变该公式,
- (3) 质点曲率引起的吉布斯-汤普森效应(Gibbs-Thompson effect)确实会改变以上溶度积公式。 某一质点的溶度与它的曲率成反方向变化。因此,理论上说,直径为 5nm 的质点比 5μm 的质点更能溶解,达到 10³数量级。

2.8 Nb(CN) 在奥氏体中的溶度积

从过去 30 多年的大量研究看出,Nb 作为微合金化元素的价值是明显的。大部分工作涉及铌的一碳化物(7,52,57-64)、一氮化物(7,52,60,64,65)和碳氮化物(7,52,66-70)在奥氏体中的溶度积。表 3 以溶度积的形式给出了这些研究结果。可以看出它们之间的差别很大,这由很多原因造成的。其中最主要的原因可能是得出这些溶度积的方法,因为每一方法都有自身的假定条件和限制条件。表 3 中列出的溶度积所采用的研究手段分为 a-e,简述如下:

- (1) 热力学计算;
- (2) 析出物的化学分离;
- (3) 在 H₂-CH₄气氛中使一系列不同 Nb 含量的钢在不同温度下平衡,而后分析碳含量;

(4) 硬度测量;

(5) 统计处理已有溶度积结果。

尽管化学分离与甲烷平衡法间接地解释了化学上的交互作用,但它们都有缺陷。分离法的缺点是 非常细小的析出物可能被排除在分析之外(63),这会造成与析出物的准确成分存在差异(52)。平衡法 也存在这样的问题,因为经常是在假设存在单一的当量化学配比或非当量化学配比的前提下来分析碳 含量(52,63)。另外,包括热力学方法在内的各种分析方法都忽略颗粒尺寸对溶度的影响。热力学法 表明,小颗粒比大颗粒更能溶解(71)。因此,由这些方法得到的溶度积公式,据此推测的析出物比预 想的要稳定。Simoneau 等人做的工作可能与前面所述的结果不一样,他采用电阻系数测量法确定 Nb (CN)在奥氏体中的溶度积。该方法的理论依据是,当固溶的 Nb、C 和 N 析出形成 Nb(CN)时,单位体 积电阻率降低。充当扩散点的固溶原子的减少引起电阻率的降低。Simoneau 等人研究的结果给出 Nb(CN)的热动力学稳定性比用平衡法得到的预测结果要低。

而硬度法值得怀疑,因为它的假设条件是溶解在奥氏体中 Nb 随后在铁素体中以 NbC 析出,硬度 的增加与溶解 Nb 的量成比例(52)。尽管溶解在奥氏体中 Nb 确实随后在铁素体中以 NbC 析出,但钢 中所有的碳和氮并不都必须存在于析出物中。此外,难以区分开由此带来的硬度增量与其它强化机理 如晶粒细化强化、固溶强化和位错强化带来的硬度增加。

组系	溶度积	方法	文献
	Log[Nb][C] = 2.9 - 7500/T	D	52
	Log[Nb][C] = 3.04 - 7290/T	В	52
	Log[Nb][C] = 3.7 - 9100/T	С	57
	Log[Nb][C] = 3.42 - 7900/T	В	58
	Log[Nb][C] = 4.37 - 9290/T	С	59
	$Log[Nb][C]^{0.87} = 3.18 - 7700/T$	В	60
	$Log[Nb][C]^{0.87} = 3.11 - 7520/T$	E	52
Nb-C	Log[Nb][C] = 2.96 - 7510/T	Е	52
	$Log[Nb][C]^{0.87} = 3.4 - 7200/T$	A	52
	$Log[Nb][C] = 3.31 - 7970/T + \phi^{*}$	В	61
	$Log[Nb][C^{J0.87} = 2.81 - 7019.5/T$	A	62
	Log[Nb][C] = 1.18 - 4880/T		64
	$Log[Nb][C] = 3.89 \ 8030/T$		64
	Log[Nb][C] = 4.04 - 10230/T	С	65
	Log[Nb][C] = 3.79 - 10150/T	В	60
	Log[Nb][N] = 2.8 - 8500/T	В	58
Nh-N	Log[Nb][N] = 3.7 - 10800/T	В	67
110-11	$Log[Nb][N]^{0.87} = 2.86 - 7927/T$	A	62
	Log[Nb][N] = 4.2 - 10000/T		64
	$Log[Nb][C]^{0.24}[N]^{0.65} = 4.09 - 10500/T$	В	52
	Log[Nb][C + 12/14N] = 3.97 - 8800/T	С	68
Nb-C-N	Log[Nb][C + N] = 1.54 - 5860/T	В	52
	$Log[Nb][C]^{0.83}[N]^{0.14} = 4.46 - 9800/T$	В	52
	Log[Nb][C + 12/14N] = 2.26 - 6770/T	С	66

表3 Nb-C、Nb-N和Nb-C-N系在奥氏体中的溶度积

* $\varphi = [Mn](1371/T - 0.9) - [Mn]^2(75/T - 0.0504)$

表 3 列出的一些溶度关系之间的比较,见图 11(7),该图描述了奥氏体中的溶度积 K 与温度的关系。图 11 的结果给出两个要点:首先,当化合物非常富氮时,则溶度积非常低;其次,当空位变少,奥氏体析出化合物的溶度降低。溶度积对理解微合金化钢的物理冶金、尤其是与析出有关的现象 至关重要。谈谈某一给定温度下 NbC 在奥氏体中的溶度积,如果横坐标(C) 与纵坐标(Nb) 轴是线形刻 度,则任何溶度等温线为双曲线,而一旦坐标轴为对数刻度,则溶度等温线就变成直线。文献中这两 种方法都在大量使用。



图 11: 不同 Nb 析出物在奥氏体中的溶度积, Nordberg 和 Aronson 作, 1968 (7).



图 12: NbC 与奥氏体之间平衡的假定的溶度图 (a) 1000℃下的关系 (b) 等温线、钢的成分、工艺和可能的析出量之间的相互关系 DeArdo、Gray 和 Meyer 作, 1981 (7).

1000℃下 NbC 与奥氏体平衡的假想的溶度等温线的关系如图 12(a)所示(7)。溶度等温线给出了 Nb 与 C 乘积的位置,它代表 1000℃时奥氏体中 NbC 的固溶度的极限位置,换句话说,在温度为 1000℃时,处在该直线上方的任何乘积都将落在γ + NbC 相区。图中正斜率的直线代表化学当量比。 NbC 的析出可用稍有些弯曲的线表示,该线与化学当量比直线几乎是等距的,它经过 Nb 和 C 坐标系 的点即为钢的成分。图 12(b)是示意图。讨论 B 成分的钢,它再加热到 1300℃,然后非常缓慢地冷却 到 900℃,在此讨论中 1300℃是 NbC 的溶解温度,因而可假设钢再加热后 NbC 完全溶解。如果进一步假设在冷却过程中发生析出,则与 NbC 平衡的奥氏体成分将沿通过 B 点的曲线变化,该曲线与化 学当量比直线等距。假设所有温度下都处于平衡状态,则沿通过 B 点曲线移动的距离与由于冷却而形成的析出物的体积百分比成比例。换句话说,如果处于平衡的话,则冷却过程中沿通过 B 点的曲线移 动的距离与过饱和度成比例,也将与形成的析出物的体积百分数成比例。因此,如果 B 钢再加热到

1300℃,然后冷却到 900℃轧制,图 12(b)中 BC 的长度将与奥氏体中形成的 NbC 的体积百分数成正 比。该析出分为两类: 冷却过程中形成的和轧制或轧制后形成的。在再结晶奥氏体中析出反应通常很 慢,因而第一类析出不可能很多,我们将在后面讨论这一点。第二类属于应变诱导析出。如果考虑图 12(b)中成分为 A 的钢,则它将发生第二类析出。如果将它加热到 1300℃,接着在 900℃热轧,则将 会出现两类 NbC 颗粒。第一类是在再加热处理中保留下来的析出物(体积百分数对应于 AB),第二类 为应变诱导析出物(体积百分数对应于 BC)。

几位学者使用溶度图来说明微合金化钢的物理冶金原理,尤其是析出现象(73,74)。随着 Wadsworth等(75)、Roberts等(45),以及 Keown 和 Wilson (76)等的研究工作的开展,我们对钢中析出 的认识也有了很大提高。Wadsworth 等的研究(75)得出:在任何两温度间出现的过饱和与钢的相对于 溶度图中析出物化学当量的位置有紧密的联系。图 13 的数据指出:当处于化学当量比的钢中存在有 微合金化元素和间隙时,出现最大可能的过饱和度,而偏离该当量比就使过饱和降低。



图 13: 923K 能够析出的 NbC 的量(1373 K 固溶处理后)与偏离当量化学比的程度 r 关系 正 r 为富 C 的成分,负 r 为富 Nb 的成分,Wadsworth 等人作,1976 (75).

Roberts 等人的工作(45)给出了一种分析微合金化钢中碳氮化物析出的方法。他们提出一种采用热力学分析法,试图用它来来预测随着析出温度和析出程度的变化 VC_xN_y中 x 和 y 的改变,给出的模型预测首先形成富氮的析出物,并且氮对控制析出起重要的作用,直至它被完全消耗掉。

正如上所述,那些没有在析出反应中直接析出的元素影响溶度积。处于固溶的第三族和更高族元 素影响了奥氏体中 Nb 和 C 相互作用系数,从而影响它们的活度,这样它们对溶度积的影响就体现出 来了。第三族元素溶质对 Nb 和 C 的影响表现为正的相互作用系数,提高 Nb 或 C 的活度,从而降低 它们的溶解度;而那些表现为负的系数的溶质降低了 Nb 或 C 的活度,从而提高了它们在奥氏体中的 溶解度。表 4 给出了 1600℃钢水中几种典型的元素对 C、N 和 Nb 的相互作用系数的影响(77)。不幸 的是,目前还没有这些元素在 1000℃奥氏体中对 C、N 和 Nb 的相互作用系数的数据。如果假设表 4 中的数据适用于 1000℃的奥氏体,则就可以发现某些溶质提高 Nb 和 C 在奥氏体中的溶解度,从而使 析出的 NbC 比预期的要少;而另外一些溶质降低 Nb 和 C 的溶解度,产生更多的 NbC。

溶质	С	Ν	Nb
Al	5.3	5.2	
С	6.9	5.86	-23.7
Cr	-5.1	-10	
Н	3.8		-1.5
Mn	-2.7	-8.1	
Мо	-4	-4.9	
Ν	5.86	0.8	
Nb	-23.7	-26	-26
Ni	2.9	1.5	
0	-22	4.0	-54
Р	7	6.2	
S	6.5	1.4	-5.8
Si	9.7	5.9	

表 4 几种不同元素对 1600℃ 钢水中 C、N 和 Nb 相互作用系数的影响 (77)

Koyama 等人(78)研究了几种元素对 NbC 在奥氏体中的溶解度的影响。例如,NbC 在非合金奥氏体中的溶度积在 1150℃ 时大约为 5 × 10⁻³,每增加 1% Mn 提高 log K 大约 5%,而每增加 1% Si 使 log K 大约降低 45%。1.5% Mn- 0.4% Si 钢在 1150℃ 时 NbC 的溶度积约为 4 × 10⁻³; Mn 和 Si 加入使溶度积降低了约 20%。

Palmiere 等人于 1994 年(79)给出理想化学当量比的 NbC 在奥氏体中的溶度积,这是最新的且或许 是最准确,研究钢的成分为 0.08C-1.5Mn-0.008N-0.02Nb。用 APFIM 仪的原子探针测量再加热后淬火 试样获得溶度数据,推导出以下公式:

$$Log [Nb][C] = 2.06 - 6700/T$$
(20)

对比该公式与早期的公式发现,早期的溶度积公式大大地高估了奥氏体中溶解 Nb 的量,低估了 溶解温度(79)。在随后的研究中,该公式被成功地应用(80)。

2.9 NbCN 在铁素体中的溶解度

众所周知,元素在奥氏体中的溶解度比在铁素体中要高 (81,82)。图 14 为 1994 年发表的,它给 出超低碳钢中不同的微合金碳化物和氮化物在奥氏体和铁素体中的溶解度(83,84)。也大约在这个时 期,Taylor 给出了不同的微合金化析出物在铁素体中的溶度积 (85)。



图 14: NbC, TiC 与 TiN 在奥氏体和铁素体中的溶解度, S. Akamatsu 等人作, 1991

对不同的微合金化元素,比较它们的碳化物在奥氏体和铁素体中的溶解特性是有意义的。其中一种办法是比较在某一给定温度如 Ar₃ 附近不同的碳化物在奥氏体和铁素体中的溶解度极限。比较结果见表 5,表中的奥氏体和铁素体中的溶解度极限是用 Tayloy 给出的溶度积(85)计算 800℃时的结果。由表可看出,当从奥氏体在 800℃转变为铁素体时,NbC 的极限溶解度降低了 20 倍。

溶度积	$[M][C] \times 10^{4}$
奥氏体中 NbC	$8.9 imes 10^{-5}$
铁素体中 NbC	4.5×10^{-6}
奥氏体中 TiC	1.7×10^{-4}
铁素体 TiC	3.0×10^{-5}
奥氏体中 VC	7.9×10^{-3}
铁素体 VC	1.1×10^{-3}

表 5 800℃ MC 在奥氏体和铁素体中溶解度极限的比较

2.10 析出结晶学: 取向关系与点阵匹配

Jack 等人(86), Davenport 等人 (87)与 Honeycombe (88)已谈论过钢中析出的结晶学问题,其中有两方面比较重要: (a)析出物的晶体结构与基体的晶体结构间的取向关系,(b)析出物与基体间的晶格重合(registry)度。

Nb、V与Ti的碳氮化物可在奥氏体和铁素体中析出。几个研究(87, 89-91)表明,当碳氮化物在奥氏体不锈钢中析出时,析出物具有 NaCl 晶体结构,它的点阵平行于原奥氏体的面心立方点阵,也就是,

$[100]_{M(CN)} \parallel [100]_{\gamma}$ $[010]_{M(CN)} \parallel [010]_{\gamma}$

Davenport 等人已证实,对微合金化钢,在奥氏体中应变诱导析出的 NbC 具有同样的取向关系 (87)。当 NbC_xN_y 在铁素体(87,92) 或马氏体(93)中析出时,具有 Baker-Nutting 取向关系(94):

$\begin{array}{c} [100]_{NbC} \parallel [100]_{\alpha} \\ [011]_{NbC} \parallel [010]_{\alpha} \end{array}$

可采用近似金属-原子八面体简单地示意"平行"和 Baker-Nutting 取向关系(86)。图 15 给出了奥 氏体、NbC_xN_y 与铁素体的金属原子八面体(86)。图中放置的奥氏体和 NbC_xN_y 的结构代表平行的取 向,铁素体与 NbC_xN_y 的结构为 Baker-Nutting 取向。注意的是,图 15 中所给的三个八面体的底面均 为立方系晶面(即(100)面)。

图 15 中的八面体也可用于晶格错配变形或共格性所需的晶格变形的计算,这可通过计算基体点 阵参数中的线性变形来完成,它需要使两个晶格在基体-析出物界面处重合,也就是:

%线性应变 =
$$\frac{L_p - L_m}{L_m} \times 100$$

(21)

式中

L_p = 析出物的八面体的近似边长, L_m = 基体八面体的近似边长。

表 6 给出了几种不同类型的析出物所需的变形或基体的应变。从晶格重合(registry)所需的基体弹性变形(NbC 在奥氏体中 ε = 0.255 ,铁素体中为 ε = 0.105 与 0.563)的数量级来看,排除了析出

物和基体间任何大角度共格性。 然而,对尺寸为 100 Å 的析出物而言,少量的界面位错容易提供实现 部分晶格重合所需的基体弹性应变。



图 15: (a) 奥氏体, (b) NbC 和 (c) 铁素体的金属原子八面体, 更改 Jack & Jack 图, 1973 (86)

其休	取向	所需的基体中线性变形,% [♥]		
坐件	关系	NbC	NbC _{.8}	NbN _{.8}
	$[100]_{ppt} [100]_{\gamma}$	25.5	26.6	23.0
γ	$[010]_{ppt} \parallel [101]_{\gamma}$	25.5	26.6	23.0
	$[001]_{ppt} \parallel [001]_{\gamma}$	25.5	26.6	23.0
	$[100]_{ppt} \parallel [100]_{\alpha}$	56.3	57.7	53.1
α	$[011]_{ppt} \parallel [010]_{\alpha}$	10.5	11.5	8.4
	$[011]_{ppt} \parallel [001]_{\alpha}$	10.5	11.5	8.4

表6奥氏体和铁素体中 NbC_xN_y 析出物晶格错配

♥所有的基体变形均为拉应变 (+).

第一位近似值表明,对奥氏体和铁素体中尺寸为100Å的NbC,分别需要7个和3个位错才能消除晶格错配。

观察到的 NbC 和铁素体之间的取向关系能够被加以利用,将奥氏体中形核的 NbC 与铁素体中形核的 NbC 区分开。正如上述,在奥氏体中形成的 NbC 具有平行的取向关系,而在铁素体中形成的 NbC 为 Baker-Nutting 取向关系。因此,所有表现为 Baker-Nutting 取向关系的 NbC 析出物一定是在铁素体中形成的。奥氏体中形成的 NbC 与铁素体之间不会有 Baker-Nutting 取向。

当奥氏体向铁素体或马氏体转变时,呈现 Kurdjumov-Sachs 取向关系 (95)。

$(111)_{\gamma} \parallel (110)_{\alpha}$ $[110]_{\gamma} \parallel [111]_{\alpha}$

这种取向关系的结果是,当基体由奥氏体向铁素体转变时,原始奥氏体和在奥氏体中形成的析出 相与铁素体的取向将成 Kurdjumov-Sachs 关系。因此,在奥氏体中形成的析出物,由于它在室温下与 铁素体成 Kurdjumov-Sachs 取向关系,因而能被识别出来。如果在析出反应发生后奥氏体晶粒取向发 生改变,比方说,在变形或再结晶过程中晶粒旋转,则奥氏体中形成的 NbC 与最终的铁素体基体间 将不存在理论上的结晶学取向关系。理论上,析出后奥氏体晶粒取向的变化不是经常发生的事,因为在奥氏体中的析出大部分是应变诱导的,而且这些析出物会抑制变形奥氏体的随后再结晶。*

2.11 NbCN 析出:典型的表面形态与分布

NbCN 在奥氏体与铁素体中的析出本质上是不同的,就是说,NbCN 的出现总是与晶体缺陷如晶 界、非共格的孪晶、堆垛层错晶界、亚晶界或位错等联系在一起。以这种方式析出的一个原因是 NbC 与基体、奥氏体(18, 23, 31, 33-35) 或铁素体 (10, 23, 29, 34, 36-42)间的晶格存在相当大的错配,如表 6。这些晶体缺陷作为位错源,能消除那些可能在析出物形成过程中产生的弹性应变。

在不多的研究中, Stntella 对再结晶奥氏体中 NbCN 析出进行了研究,结果指出 NbCN 几乎毫无 例外地在晶界上形成(29),而铸件中的析出确实如此(42)。更多的工作是对在变形奥氏体和铁素体中 的形成的 NbCN 析出进行研究。变形奥氏体中应变诱导 NbCN 析出的图例可在文献中 (87,96-100) 找 到,图 16 就给出了一个例子(29)。每种情况下,析出物看来呈点状分布在原奥氏体晶界或亚晶界上。



图 16: 0.09%C - 0.07%Nb 钢在奥氏体中应变诱导 NbCN 析出。试样加热到 1250℃, 轧制 变形 25%, 空冷至室温。中心暗场电子显微组织采用(111) NbC 倒影。Santella, 1981.

当 NbCN 在铁素体中析出时,析出物分布的特性与奥氏体-铁素体转变的特性有关。如果铁素体 呈多边形态,则 NbCN 析出将呈"相间"分布(40,96)。在相间析出过程中,NbCN 沿 γ-α 相界前沿析 出。当相界面移到新的位置时,析出物被甩在相界面后面,呈片层状排列。最终组织由大量的析出物 片层组成,每一片层代表了相变过程中相界面的位置。Gray 与 Yeo (101) 和其他研究者(87,102,103) 已经发现了 Nb 钢中这种形式的析出,图 17 就是一例 (29)。必须注意的是,只有在非常高的温度下在 铁素体中才发生这种形式的析出。当相变完成后析出充分地进行,析出物会有一更加均匀或普遍性的 分布(101)。这些析出物起着 NbCN 析出强化的效果。

类似的普遍性分布出现在针状或贝氏体特征的铁素体中(87)。而且,在针状铁素体中形成的 NbCN 与在淬火钢回火的二次硬化过程中形成的 NbCN 在分布和形态上都有很大的相似性(93)。图 18 给出了针状铁素体中普遍性分布的 NbCN 析出的一个例子 (29)。

^{*} 从这以后 NbCN 指 NbC_xN_y



图 17: 0.09%C - 0.07%Nb 钢 NbCN 在铁素体中相间析出。试样加热到 1250℃,热轧至 1000℃,空冷至室温。明场电子显微图。



图 18: 0.09%C - 0.07%Nb 钢 NbCN 在奥氏体中的普遍性析出形式。试样加热到 1250℃,热轧 至 1000℃,空冷至室温。中心暗场电子显微图采用 (111) NbC 倒影。After Santella, 1981

3 铌、热机械处理与奥氏体调节

3.1 背景

尽管 Nb 在钢中有很多重要的作用,但奥氏体调节是核心。奥氏体调节,意味着热轧后的奥氏体 具有合适的组织结构与成分,从而能在合适的冷却条件下得到期望的铁素体组织。对简单的铁素体-珠光体钢,奥氏体调节意味着控制(增加)奥氏体的晶体缺陷量,这些晶体缺陷充当了相变过程中铁 素体形核位置。这就是奥氏体调节的最初理念,在 20 世纪 80 年代早期广为讨论。这些我们必须要讨 论的缺陷,包括每单位体积内晶界面积,变形带面积以及非共格孪晶界的面积。这种催化效果早期已 讨论过(104-106)。过去 20 年中,我们已将奥氏体调节的理念与它的益处扩大到针状铁素体、贝氏体 和马氏体(107)。此外,奥氏体调节的益处已应用到具有拉伸成形性能得到改善的高强度板带和薄板 上,如双相钢和 TRIP 钢。此时,低温转变产物的分布状态以及它们对加工硬化的影响受奥氏体的缺陷结构的控制(108-115)。研究表明,奥氏体越细小,则低温转变产物越细,加工硬化率越高。

3.2 处理的作用

在讨论 Nb 在奥氏体调节中的作用之前,有必要简要地叙述一下正在采用的不同的轧制工艺。由于奥氏体中的 Nb 要么为溶质,要么形成析出物,每种情况下 Nb 的作用不同,了解轧制过程中 Nb 在哪里很重要,而随着轧制工艺的不同 Nb 存在方式也在变化。奥氏体中要发生析出,必须有足够大的过饱和度和足够长的道次间隙时间。因此,可逆式中板与大型材轧制的典型特点,就是奥氏体区缓慢加工,轧制过程由许多小变形量的道次组成,道次间隙时间长,总的轧制时间也很长,这对 NbCN 在奥氏体中大范围静态析出是相当理想的。然而,奥氏体区的快速加工,如板带或棒材轧制,此时道次间隙时间与总的轧制时间都短,不利于大范围的析出。因此,假设在中板与型材轧制中 Nb 先以溶质的形式、接着以析出物来影响奥氏体的行为,这是不合理的,相反,可以预料在板带与棒材轧制过程中,Nb 将大量地保持固溶状态(116, 117)。

3.3 铌在奥氏体中的特性

当含铌低合金钢处于奥氏体区, 铌将固溶在基体中及存在于析出的 NbCN 中。平衡条件下, 基体中的 Nb 与析出物中的 Nb 的比例由前面讨论的溶解度关系决定。成功调节的奥氏体的一个主要前提 是存在大量的能在冷却过程中作为铁素体形核位置的晶体缺陷,也就是,实现高的 Sv,所以亚晶和 晶界移动一定要被抑制住,从而防止变形后静态再结晶和晶粒长大。文献中可以找到固溶体(118-120) 和析出物中(121-123)Nb 的抑制作用的证据。

热轧过程中 NbCN 析出有不一样的作用,这激发了大量工作研究奥氏体中析出动力学。析出动力 学受成分、应变、应变速率、温度和热处理制度的影响。对析出动力学的研究采用了许多不同的手 段:化学分析法(20,26,28,43,124,67),电阻率法(124,125),X-射线衍射法(98),定量电子显微分析 法(100),流动曲线法(120)和硬度测试法(124,126,127)。而在这些实验研究中,只有一种析出是特 例,那就是在变形过程中和/或变形后发生的应变诱导析出。应变诱导析出是伴随变形发生的动态析 出,这由 Jonas 等人研究过(120,128)。

对再结晶奥氏体中析出的研究表明,析出动力学过程非常缓慢(24, 124, 125)。Simoneau 等人研究 了高于 900℃的温度下的析出速率,结果如图 19 所示。900℃时 NbCN 析出动力学如图 20,这些数据 是 LeBon 等人的研究结果 (118)。最后,低温(低于 950℃)析出动力学也由 Watanabe 等人研究过 (25),结果如图 21 所示。这些研究说明,再结晶奥氏体中析出速率慢,900℃时要几千秒才完成 50% 的析出。此外,结合 Simoneau 等人(124)与 Watanabe 等人(25)的研究结果看出,总的析出行为符合 C 动力学曲线。

析出速率对时效前遗传下来的应变非常敏感,这可由图 20 的 LeBon 研究结果 (118),图 22 的 Hoogendorn 和 Spanraft (67)的研究结果看出。看来应变诱导奥氏体中 NbCN 析出符合 C 动力学曲线规 律。图 22、23 和 24 分别给出了三条 C 曲线,每一条曲线采用不同的方法得到。图 21 是 Watanabe 的 研究结果(25),图 23 为 Ouchi 的结果(126),图 24 为 Hansen 的结果(100)。三种情况下 C 曲线的"鼻子尖"都在 900~950℃范围内。

钢的成分对析出动力学有强烈的影响(25, 120, 127)。例如, Mo 可使 C 曲线移向低温区,并使析出时间更短(25),而增加 Mn 量却使 C 曲线移向更长时间 (128)。 这些效果可能是由前面讨论的这些元素影响了溶质 Nb 和 C 的活度造成的。

当变形(与随后的保温)温度升高时,变形奥氏体中 NbCN 析出的研究常会存在某些问题,这是 因为奥氏体中晶体缺陷的密度不是随大范围温度 — 比方说 800 ≪T ≤ 1200℃ — 的变化而连续变化。 对一组给定的成分、温度、应变和应变速等条件,如果道次间隙时间足够长,则高温变形的奥氏体可 能在两道次间发生静态再结晶。可以预料,在大变形、高温和高的应变速率下会有这种情况发生。低 温变形的奥氏体将被大大地拉长,而在中等温度变形的奥氏体将会出现等轴+拉长的混晶组织。这种 类型的特性会造成充当 NbCN 析出形核位置的晶体缺陷与变形温度之间不连续。在微合金化钢中已发 现了该种形式的奥氏体变形(46,98),它影响了析出动力学的研究结果(100)。图 25 给出了这种影响的 一个例子,它为 Davenport 等人的研究结果(98)。在图 26 中,假设相对积分强度大致地正比于析出物 的体积分数,由图可看出,在 950~1100 ℃温度区间内析出速率高,而在该温度以上或以下析出速率 低。Davenport 等人(98)注意到,较高温度变形和保温而使析出动力学的降低可能归因于两个影响作 用。首先是随着温度的升高,溶质的过饱和度降低,这将降低析出速率;其次是在 1100℃附近奥氏体 的变形组织的变化。在低于该温度下进行奥氏体轧制,板卷为拉长的变形组织,存在大量的提供应变 诱导析出的位置;在该温度以上轧制的奥氏体很快达到静态再结晶状态,该组织中含有少量的提供应 变诱导析出的位置,从而产生低的析出动力学。

描述应变诱导析出的析出动力学的研究包括"静态"析出。静态析出就是奥氏体在一个工序中变 形,接着在下一工序时效。Jonas 等人采用另一不同的方法来研究应变诱导析出(120, 128),该方法可 确定在奥氏体同时经受应变与时效的"动态的"过程里应变诱导析出的动力学。它以热流变曲线为基 础,得出了描述动态析出的C曲线,图 26 给出了这条 C曲线(128)。



图 19: 0.07%C-0.04%Nb-0.010%N 钢铌在未变形奥氏体中的等温析出, Simoneau (124).



图 20: 900℃应变量对 Nb 析出动力学的影响, Lebon 与 Saint-Martin (118).



图 21: 时间-温度-析出图给出形变对 Nb(C,N)在奥氏体中析出的影响, Watanabe 等人 (25).



图 22: 变形对析出的影响,钢的成分 0.06%C-0.041%Nb-0.06%N, Hoogendorn 和 Spanraft (67)



图 23: 含铌钢等温处理过程中 Nb(CN)的析出与再结晶动力学: (a) 1112°F (600°C)回火 后硬度的变化; (b)析出动力学; (c) 再结晶。Ouchi 等人, 1976 (126).



图 24: 3 号钢在 1250℃固溶处理-950℃轧制变形 50%后 再结晶-温度-时间(RPTT) 图 Hansen 等人 (100).



图 25: 试样在图中所示温度下 60%变形后相对积分强度-时效时间, Davenport 等人(98).



图 26: NbCN 在奥氏体中动态析出的 PTT 曲线, Akben 等人 (128).

3.4 奥氏体调节的原理

热轧过程中奥氏体调节可采用两种不同的工艺,即传统控制轧制(CCR)与再结晶控制轧制 (RCR)。本文将叙述这两种控轧工艺,介绍它们与传统的热轧(CHR)有何不同,并指出需要哪些微合 金化添加元素才能实现这些工艺(116,117,129)。此外,本文也将讨论与这些工艺匹配的轧制设备。

3.5 奥氏体的调节

要获得奥氏体相变后细小的铁素体晶粒尺寸,需要高的铁素体形核速率和低的晶粒长大及粗化速率。奥氏体调节,意味着通过控制热变形,在奥氏体相变前使奥氏体组织达到合适的预定的冶金状态或条件。前面已提到,高的铁素体形核速率源于存在大量的形核位置,并且每一形核位置有高的形核速率(105,130,131)。铁素体形核位置包括奥氏体晶界、不连续的孪晶界和变形带(105,132-137)。单位体积内形核位置的密度表示为单位体积近似平面的界面的总面积,单位为 mm²/mm³ 或 mm⁻¹。 这种体视学概念首先由 Underwood 研究 (138),后来在 Microalloying' 75 会议上被 Kozasu 等用来描述奥氏体(132)。Kozasu 等人用参数 S_v来描述每单位体积总的界面面积。可将参数 S_v 当作奥氏体的近似"晶粒尺寸",它的大小即为奥氏体调节的程度。热机械处理与奥氏体调节的目标就是使 S_v最大。S_v对铁素体晶粒尺寸的影响如图 27 (139)。



图 27: 再结晶与未再结晶奥氏体在不同的 Sv 下产生的铁素体晶粒尺寸[139].

有两种截然不同的工艺提高 S_v的大小。在第一种工艺中,再加热的奥氏体一开始就发生再结晶, 在随后的热变形过程中又反复再结晶,导致晶粒细化。对此种工艺,变形在高于图 28 中的 T₉₅ 温度区 间发生。这时,新的更细小等轴的晶粒取代了原来的等轴晶粒。因为这些细小晶粒在道次间传搁时间 内有强烈的粗化趋势,所以只有合适的抑制晶粒粗化的机理发挥作用时才能保持细小的晶粒尺寸。包 含反复再结晶与抑制晶粒粗化的工艺叫作再结晶控制轧制(RCR),这概念是由 Sekine 等人首先提出 (140, 141)。显然,T₉₅ 温度越低,再加热温度与最低的终轧温度 T₉₅ 间的加工窗口(window)越大。因 此,采用 RCR 工艺控轧的钢一定要具有低的再结晶停止温度和前在的抑制晶粒粗化的机制。该工艺 非常适合于需要采用高的终轧温度的生产条件,如轧制负荷不足的轧机,大型材与厚板轧制和锻造。

第二种工艺要求主要变形发生在 T₅ 温度以下,比方说,T₅ 温度时中间坯的厚度是成品的 3~4 倍。在该工艺过程中,晶粒在 T₅ 变形,并且对随后所有的道次,在道次传搁时间内晶粒保持未再结 晶状态。因此,晶粒形状发生变化,出现了穿晶的孪晶和变形带。在低于 T₅ 温度不断的变形使晶粒 反复被压扁或"冷加工"的工艺称作传统控制轧制(CCR)。显然,T₅越高,则可以安排更多的轧制道次,工艺更有效。因此,CCR控轧钢必须具有高的再结晶停止温度。



图 28: 不同的变形条件下产生的奥氏体组织的示意图[142]

尽管有两种不同的奥氏体调节工艺,即 RCR 和 CCR,但两者目标相同:达到成品板、卷、棒或 锻件中的组织细化。图 29 给出了采用不同的路径获得高的 S_v值(142),通过它就很容易理解 RCR 与 CCR 之间的差异。

对 RCR 工艺而言, S_v 的增加仅仅来源于平均晶粒体积的减小而导致的每单位体积晶界面积的增加; 而对 CCR 工艺,由于晶粒性质改变,并且又有穿晶的孪晶和变形带,导致每单位体积晶界面积 增加,从而使 S_v 的值增加。

3.6 热机械处理的物理冶金: 驱动力与阻力

以上明显表明 T₉₅ 与 T₅温度对钢的热机械处理是重要的。采用 RCR 控轧的钢通过微合金化必须 达到两个要点: 首先,比如对宽厚板轧制,考虑到从再加热到终轧温度间有大约 300~400℃的温降, 钢必须具有相当低的 T₉₅温度来保证在该温度区间有 15~21 道次的变形。其次,钢必须存在前在的抑 制晶界运动的机制,该机制的抑制作用必须相当小从而允许发生静态再结晶,但对抑制再结晶后晶粒 粗化它的作用必须足够大。图 30 示意地给出 CHR 与 RCR 中奥氏体高温轧制行为的差异。这两者之 间主要的不同点是 RCR 钢有晶粒粗化抑制因素,而 CHR 钢却没有。



图 29: 抑制再结晶过程示意图



图 30: TMP 中各道次晶粒尺寸的变化(取决于 TMP)

4 晶粒粗化

4.1 粗化驱动力

细小晶粒尺寸是再结晶过程中高的"形核"速率和低的"长大"速度以及再结晶晶粒粗化的抑制 的共同作用结果。在多晶体金属与合金中,因为要达到平衡条件,晶粒发生粗化。达到平衡条件需要 晶界运动来减小曲率,并以特定的角度排列(143)。晶界处的非平衡力使晶界向各自曲率中心运动。例 如,在适宜的温度下随着时间的延续,晶界运动使小的晶粒越来越小,最终消失,大的晶粒尺寸不断 增加。单位晶界面积的驱动力如下:

$$F = \Delta G / V_M \tag{22}$$

式中 ΔG 是由晶界迁移引起的自由能的降低量, V_M 是单位体积。任何晶界,只要它的运动引起自由 能的降低,式(22)就适用。对晶粒粗化这种情况,晶界弯曲提供 ΔG,如细晶粒的奥氏体粗化时, 驱动力大约为 100 kN/m² (144)。对于再结晶而言,ΔG 由未再结晶和已再结晶晶粒之间的位错密度差 提供。低温单道次轧制典型的奥氏体再结晶驱动力约为 20 MN/m² (49, 80, 145, 146),或者说大约为粗 化驱动力的 200 倍。

已有几位研究者研究过奥氏体晶粒的粗化 (147-149), 文中采用的是 Gladman 的研究方法 (150, 152)。Gladman 提出晶粒粗化过程中有两种类型的晶界运动:收缩晶粒的晶界向内运动与长大晶粒的晶界向外运动 (150-152)。能量平衡原理说明,只有尺寸超过 3/4 平均晶粒尺寸 的晶粒才可能长大。根据这一观点,即便有晶粒粗化,非常窄的晶粒尺寸分布很少与平均晶粒尺寸无关。

4.2 质点阻止晶粒粗化

尽管晶粒粗化的倾向总是存在于实际的钢中,也必须要意识到,借助适宜的驱动力钉扎晶界运动,它这种粗化倾向可以被降低或消除掉。其中有两种重要的机制:质点钉扎与溶质拖曳。当晶界在运动过程中遇到一个质点时,一部分晶界就被切断。晶界要挣脱质点的钉扎,就需要新的晶界面积的产生,因而力的作用出现了,该力就是晶粒粗化驱动力。Gladman 的晶粒粗化机制也考虑了质点的作用 (150-152)。Gladman 的分析基于 Zener 的早期工作 (153)。他的能量平衡原理考虑了小晶粒的收缩,大晶粒的扩张以及晶界对质点的挣脱作用,导出的 Gladman 公式:

$$r_{c} = 6R_{0}f[\pi(3/2 - 2/Z)]^{-1}$$
(23)

式中 r_c 是阻止晶粒粗化所需的临界或最大的质点尺寸, R₀ 是晶粒的平均半径, f 是质点的体积分数, Z 是长大的晶粒与平均晶粒的半径比 R/Ro。因此,对任何平均晶粒尺寸,总存在一组质点大小与体积分数的配合,它们阻止晶粒粗化。Gladman 公式如图 31 所示,其中假设 Z = 1.5 (152)。

图中负斜率的直线代表 rc 与 f 的集合,它能钉扎住落在该线上方的晶粒尺寸。在实际的钢中,质 点能够钉扎的最小晶粒尺寸位于图中下面的阴影区域,上面的阴影区域是能被大夹杂物固定的最小晶 粒尺寸。由这两类不同的质点固定的晶粒尺寸差别很大,几乎有 2 个数量级。



图 31: 质点阻止晶粒长大的效果[152]

最适于阻止晶粒长大的质点是那些有最小尺寸和最大体积分数的质点,这就要求质点在奥氏体中 溶解度低,并且自身长大也慢。体积分数由体积含量、近似的溶度积和温度确定,而质点的尺寸由自 身的长大速率决定。根据 Liftschiftz-Wagner 理论 (154, 155),质点的长大速率如下所示:

$$r^{3} - r_{o}^{3} = 8 v^{2} \gamma C D t [9kT]^{-1}$$
 (24)

式中 r 是 t 时刻的平均质点尺寸, r_o 是最初的平均质点尺寸, V 是析出物的原子体积, γ 是质点-基体 的界面能, C 一般当作溶解在质点界面处的金属原子的浓度, D 是金属原子在基体中的扩散系数, t 是 长大时刻, k 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度。式(24)表明, 当 γ、C 和 D 尽可能低时, 质点长大 的速率就降低。这三个参数由质点确定。质点-基体界面处的结构和成分决定了 γ, 它受横穿界面的晶 格匹配关系的影响。一旦质点确定下来, 晶格匹配关系就已经定了。界面越连贯, γ 越低。C 的大小 由质点的成分、质点的类型与溶度积确定。金属原子在与质点平衡的基体中的浓度低, 显然系统的 C 就低。获得低 C 的两个条件: 一是质点在奥氏体中低的溶度积, 二是存在相当高的间隙水平。这意味 着对低溶度积的系统, 质点不仅体积分数高, 而且长大速率也低(152, 156)。那些间隙元素为欠理想化 学配比的钢, 也就是图 13 右则的钢, 将有利于获得低的质点长大速率。

4.3 溶质拖曳阻止晶粒粗化

当溶质原子位于并附着在晶界上,给定驱动力产生的晶界移动速率将受溶质原子的影响。溶质拖 曳理论已成为大量的研究与展述(157-159)的主题。大部分工作是在再结晶的实验中进行的,前面已讨 论过,此时驱动力相当高。而另一方面,在很低的驱动力作用下就发生晶粒粗化。

根据 Cahn 的理论, 晶粒长大或粗化的速率可表达为:

$$G^{2} = (2 \sigma V_{M} n / t) / (\lambda + \alpha C)$$
(25)

式中 σ 是每单位体积晶面能, V_M 是奥氏体的摩尔体积, n 是晶粒等温长大指数, t 是粗化时间, λ 是 "纯"奥氏体的晶界迁移率倒数, α 是单位浓度溶质中的晶界迁移率的倒数, C 是溶质浓度。由该理 论得出 G^2 与 C 之间成线性关系, 事实上, 这已经被发现了 (159)。随着溶质量的增加, 晶粒长大速率 降低。溶质的选择将影响到 σ 、 V_M 、n 和 α 的值; 因此, 每一溶质对 G 都有特定的影响。

4.4 再结晶: 再结晶驱动力

静态再结晶的驱动力可被认为是变形或回复的基体与再结晶的基体之间的位错密度差。Keh 和 Weissmann 认为加工硬化引起的流变应力的增加与位错密度的增加是相联系的(160),采用他们的方法 可以估计驱动力的大小。表达式为:

$$\Delta \sigma = \sigma_0 + \alpha \,\mu \, b \, (\Delta \rho)^{1/2} \tag{26}$$

式中 $\Delta \sigma$ 是测出的由加工硬化引起的流变应力的增量, σ_0 是原始的屈服强度, α 是常数, μ 是剪切模量, b 是 Burgers 矢量, $\Delta \rho$ 是位错密度的改变量。则再结晶驱动力的如下:

 $F_{RXN} = \mu b^2 \Delta \rho / 2$ (27) 如上所述,采用该方法,由单个热轧道次模拟得出的驱动力为 20 MN/M² 数量级(49, 80, 145)。

4.5 再结晶: 再结晶钉扎力

当再加热的奥氏体在较低的温度(此时就析出而言奥氏体是过饱和的)下变形时,温度将被降到 某一值,在此温度下,在变形或回复的奥氏体中将形成应变诱导析出物,从而阻止了再结晶形核,不 然,在没有析出的情况下,在道次传搁时间内将发生再结晶(49,80,145,162)。开始出现抑制再结晶的 温度为图 28 的 T₉₅。在稍低的温度,形核将完全被抑制,此温度为图 28 的 T₅。在 高于 T₉₅ 温度或低 于 T₅ 轧制得到最均匀的奥氏体组织。

要抑制再结晶,由应变诱导析出物产生的钉扎力必须大于 20 MN/M² 的再结晶驱动力。钉扎力能用下式给出:

$$F_{PIN} = 4r\sigma N_s \tag{28}$$

式中 r 是质点半径, σ 是奥氏体晶界的界面能, N_s 是单位面积质点数。在计算由微合金析出物产生的 钉扎力中,已有三个模型被提出用于描述 N_s (100, 161),它们是刚性晶界模型、柔性晶界模型与亚晶 界模型。近来工作表明, Hansen 等人的亚晶界模型(100)可能是最实用的(49, 80, 145)。该模型为:

$$F_{PIN}^{S} = 3\sigma f_{V} l \left(2\pi r^{2} \right)^{-1}$$
⁽²⁹⁾

式中, σ 是奥氏体晶界能, f_v 是质点的体积分数, l 是亚晶尺寸, r 是质点半径。从式(29)看出, 测量平均 r 与测量或计算质点的 f_v相当简单。图 16 就给出了含铌钢中由析出物产生的这种钉扎作用的例子(29)。

从图 16 直接看出,质点不是随意分布的,而是在变形后回复的奥氏体的亚晶界上形成。显然, 采用平均颗粒尺寸来处理 Ns 是不合适的,因为颗粒的分布是相当局部化的。已经发现,优先形核位 置处的真实局部钉扎力比质点均匀分布时的钉扎力大得多(49,80,145)。由式(29)看出,高 f_v值及 细小的颗粒尺寸利于形成高的钉扎力。有非常高 f_v值的区域,也就是图 16 中的晶界与亚晶界位置, 将有非常高的 F_{PIN}值。

为了能在低于图 28 中 T₅ 温度下安排最大的道次数,必定要使 T₅ 处在合适的温度区间。这意味着,应变诱导析出必须开始发生于某一温度,该温度处在轧制道次确实发生的温度区间内。如果析出物在太高的温度形成,它就不能产生足够高的钉扎力来抑制在更低温度的轧制过程中发生的静态再结晶。如果析出物在太低的温度形成,则 T₅ 太接近终轧温度而不能安排足够的轧制道次。RCR 工艺的细节文中不叙述,但这些到处都有 (116, 117, 129)。

4.6 铌在热机械处理中的作用

对控制轧制,从奥氏体调节的角度来看,合金或微合金元素的加入量要达到它能产生足够大的钉 扎力来抑制晶界缺陷的运动,也就是回复和再结晶,否则回复和再结晶将降低系统的自由能。因此, 我们关心的是,给定加入量的元素能在多大程度上延迟回复和再结晶。这项工作采用著名的"double hit test"完成 (80,145,162,163),实验过程中,一系列的试样加热到给定的温度,接着冷却到实验温 度。其中一个试样连续大变形,获得的流变应力曲线为不连续变形实验提供参考。其它的试样变形到 给定的变形量,经常为一道次变形量,之后卸载,保温不同的时间,然后重新加载到卸载时的变形 量。记录每一保温时间下软化的大小,建立了某一温度下软化比率与保温时间的关系图(80,145,162, 163)。对奥氏体的早期研究工作表明,开始 25%的软化是由静态回复引起的,剩下的 75%的软化是由 再结晶引起的(80,145)。

该技术被大量的研究采用(80, 145, 162, 163),而且 Nb 被不断的证明强烈地延迟了奥氏体的回复和 再结晶过程(49, 80, 145, 164)。图 32 给出了溶质 Nb 的延迟作用的例子,这是 Yamamoto 等人的研究工作 (165)。



图 32: 变形温度对 0.002C and 0.002C-0.097Nb 的软化行为的影响, Yamamoto(165)

在得出图 32 的实验中,假设 Nb 是固溶在奥氏体中。因此,溶质 Nb 推迟了奥氏体再结晶的开始 时间,如以 10s⁻¹的速率发生 0.69 真应变,C-Mn 钢在 850℃时的再结晶开始时间为 20s,而 Nb 钢为 400s。图 33 比较了微合金化元素 Nb、Ti 和 V 的溶质延迟再结晶的作用(165),明显看出,V 的作用最 弱,Ti 位于中间,Nb 的效果最强。同时也看出图 34 中表现出的特性与 Cuddy 图有同样的趋势(161)。

溶质 Nb 与 Nb 析出物的相对延迟作用的比较见图 35(165)。图中,0.002C 钢中的 Nb 是固溶的, 而 0.019C 钢中的 Nb 以析出物存在。析出对延迟再结晶开始的时间比溶质的作用要大一个数量级, 而 在延迟再结晶的过程或速率方面的作用甚至更大。

图 36 比较了三种钢的软化特性,它(145)与以上软化特性稍有差别。溶质 Nb 和析出 Nb 作用的本质与大小明显不同,如图 36。图 36 中的箭头表示奥氏体中应变诱导析出的最初时刻。溶质 Nb 能在 短时间内抑制再结晶,而析出 Nb 能在长时间内发挥作用。因此,对于道次传搁时间短的板带轧机, 无论是溶质 Nb 还是析出 Nb 都能抑制再结晶,而对道次传搁时间长的中板可逆轧机,仅溶质 Nb 不能 起抑制作用,因而就需要析出 Nb 的参与。

当奥氏体中变形的过饱和的固溶 Nb 在不同的温度下保温,则析出、再结晶及两者相互作用的动力学方面存在竞争。几项研究试图处理这种复杂的情况(120)。图 37 给出了一个例子(145),它比较了 普碳钢与含铌钢的行为差异。

为了解释图 34 中的特性, Cuddy 试图计算由 NbC 颗粒抑制再结晶所需的钉扎力大小(161), 使再结晶的驱动力与颗粒的钉扎力相等就可以了。在 Cuddy 的研究中,用发表的溶度公式计算达到钉扎力的大小所需的质点体积分数。他发现,假定的颗粒排列能够抑制住再结晶。Palmiere 等人进行了类似的试验,但实验观察结果发现析出物排列的特征有所降低(80)。这项工作与 Cuddy 的工作有一重大的不同: Palmiere 等人的研究中,是在奥氏体的晶界、亚晶界与晶内测量真实和局部的体积分数和颗粒尺寸。由实验得到的钉扎力说明,计算的晶界处的力确实比驱动力大,该钉扎力容易地抑制再结晶的发生。图 38 对结果作了总结 (80)。

虽然现在可能解释为什么 Cuddy 图中的 Nb 有如此效果,图 34(161),换句话说,随着 Nb 含量的 增加,再结晶停止温度急剧升高;但还有待解释的是为什么元素的作用不同。一种可能的解释如图 39 所示(164),该图给出温度与析出驱动力的关系,即对不同的微合金化析出系统,绘出过饱和与温度的 关系。在所有可能的析出系统中,只有 NbC 在大部分典型的热轧温度范围内有高的过饱和度(80)。



图 33: Nb, V, 和 Ti 对 0.002C 钢软化效果的比较, Yamamoto 等人 (165).



图 34: 在 0.07C, 1.40Mn, 0.25Si 钢中随着微合金化溶质量的增加再结晶温度的升高(161)



图 35: 0.10 Nb 钢 900℃时 C 含量对软化行为的影响, Yamamoto 等人 (165).



图 36: 三种钢在 900℃和 1000℃的静态回复行为。箭头为开始析出的时刻, Kwon 等 1990, (145).



图 37: RPTT 图给出析出与再结晶的交互作用。R_s与 R_f分别为 HSLA 钢的再结晶开始 与终了温度; R'_s与 R'_f分别为普碳钢的再结晶开始与终了温度。Ps'和 Ps"分别为在变 形的或未变形的奥氏体中假设的析出开始时刻。Ps 是真实析出开始时间(145).



图 38: F_{PIN} 和 F_{RXN} 对变形温度关系比较。F_{RXN} 右侧完全抑制再结晶, F_{RXN} 左侧将是部 分或完全发生再结晶的奥氏体组织 (80).



图 39: 不同微合金化系统的析出潜力 (164).

5 铌与奥氏体转变

上面叙述的是 Nb 影响奥氏体调节而造成铁素体晶粒细化的行为,现在要讲 Nb 的其他作用。控 轧自身产生的高 S_v 将降低奥氏体的淬透性。要获得更低的转变温度和低温转变产物,必须通过更高 的合金加入量和/或加速冷却来克服控轧带来的缺点。在转变温度下,当在奥氏体中有大量的 Nb 固 溶,就是有高的 Nb 含量、低 C 和高的再加热温度,固溶 Nb 通常对连续冷却过程中的 CCT 曲线与随 后的相变有重要的影响。结果是转变开始温度降低,获得非多边形铁素体组织的可能性更高,在高的 冷速下更是如此。第一种效果已有论述 (7,166,20,67,167),图 40 给出了一个很好的例子 (168)。



图 40: 修正的微合金化钢的 Ara 温度,奥氏体晶粒尺寸 100 pm (168).

最近的研究指出,溶质 Nb 改变的不仅是转变温度。淬透性的提高也意味着,对相同的一般性条件,尤其在高的冷速下,Nb 钢将有更多量的低温转变产物,如针状铁素体、Widmanstatten 铁素体和 贝氏体型铁素体(168-169)。图 41 给出了这种效果的例子(168)。



图 41: Nb, V和 Ti 对加速冷却钢中贝氏体和铁素体体积分数的影响 (168).



图 42: Nb, V和 Ti 对抗拉强度和夏比 V型冲击 50% FATT 的影响 (1) 空冷, (2) 加速冷却, (3)控轧后直接淬火(168).

关于图 41 和 42 中 Nb 的作用作用产生的效果,特别吸引人的地方是它对性能的影响,如图 42(168)。虽然确实是 Nb 的加入对铁素体晶粒尺寸有显著影响,如图 41,但主要影响的是铁素体的类型。钢中加入 0.04 Nb,结果大约 80%的铁素体是贝氏体型,图 41。从图 42 明显看出,随着贝氏体量

的增加,钢的强度直接提高。其它文献也给出了几个相似的例子 (169-174)。问题又来了:溶质 Nb 是 如何改善 FATT 的。是 20%多边形铁素体的细化结果?还是存在低碳贝氏体的结果?简单地说,溶质 Nb 对韧性的影响可能归因于 Nb 起着淬透性剂和晶粒细化剂的作用。

含溶质 Nb 的奥氏体分解产生的转变产物具有非常高的位错密度。转变产物是针状铁素体和贝氏体,它们具有很高的位错密度(171, 173)。没料到的是,含铌钢中多边形铁素体也具有相当高的位错密度(170, 171, 175-177)。这经常忽略了 Nb 钢一个特征,即 Nb 对下面讨论的力学性能有重要的影响。

6 铌与强化

毫无疑问,大多数低合金钢中加入 Nb 可提高钢的屈服强度,对中板和板带产品都是如此。但我们还不清楚 Nb 如何通过何种方式提高强度。通常是从展开的 Hall-Petch 公式开始强度分析,式中假设强度组元的贡献是线性的:

 $YS_{obs} = [YS_{P-N} + \Delta YS_{SS} + \Delta YS_{Texture} + \Delta YS_{disl}] + \Delta YS_{pptn} + k_y D_{\alpha}^{-1/2}$ (30)

式中:

YS_{obs} = 测出的屈服强度; YS_{P-N} = 晶格摩擦力;

 ΔYS_{SS} = 固溶强化的增加量;

 $\Delta YS_{texture}$ = 织构强化的增加量;

 $\Delta YS_{disl} = \hat{O}$ 错强化的增加量;

 ΔYS_{pptn} = 析出强化的增加量;

 $k_y D_{\alpha}^{-1/2} = 铁素体细晶强化的增加量。$

最近,已从几个方面对该公式的普遍适用性提出疑问。首先,该公式的精度已遭质疑,同时新类型的加和关系(178-182)被提出。看来线性加法有时高估了测出的屈服强度,其它的加法如平方根加法可能更恰当(178-182)。然而,对几种 350 级含铌钢板带的最新研究表明,线性方法相当准确(175, 176,183)。其次,如果该公式不准确,或无效,则使用它就可能错误地解释 Nb 是如何真实地强化铁素体。如在文献中,减去测得的屈服强度中所有其它的项就得到析出强化增量。显然,如果线性加法公式不准确,或不可靠,则将得到错误的析出强化值。

接下来讨论的是一些可能出现的问题,在叙述 Nb 对强度的贡献过程中会遇到。控轧含铌钢中仍 然存在有部分固溶的 Nb,加速冷却引起相变温度的不断降低,当我们将在不断降低的相变温度下形 成的组织当作是多边形铁素体时,认为强化作用是由晶粒细化引起的。随着相变温度的降低,铁素体 晶粒尺寸减少,这毋无置疑,但铁素体的类型和晶界也有细微的变化 (177)。随着相变温度降低,晶 粒的形状与晶界变得更加不规则,而且更多的晶界为小角度晶界。因此,对在高的转变温度下形成的 大的多边形铁素体中的大角度晶界和在低的转变温度下形成的细小的非多边形铁素体中的小角度晶界 而言,同样的 Hall-Petch 公式对它们都正确是最不可能的。因而将会过高估计较低转变温度下的晶粒 细化对强度的贡献。

NbC 在铁素体中析出通常认为是强化铁素体的主要因素。虽然普遍地认为确是如此,但也很少有 直接的证据说明在铌钢尤其是板带钢中 NbC 对铁素体析出强化的重大贡献确实存在。有许多理由说 明为什么缺乏这些证据。首先,正如表 4 中的晶格错配应变所示,NbC 晶格与奥氏体或铁素体都不能 很好地匹配。这意味着,所有的析出与基体要么半共格,要么非共格,而且析出需要晶体缺陷如位 错、变形带,亚晶界和晶界来提供形核位置。

前面已提到,在相变后的微合金化钢的铁素体中有两类析出:相间析出与一般析出。当相变过程 发生时,在 γ-α 界面前沿的铁素体中形成相间析出,此时析出物为薄片状分布,碳化物只可能为三种 Baker-Nutting 取向关系的一种 (64, 185)。重要的是,NbC 的相间析出通常存在于形成温度高于 700℃ 的铁素体中。而一般析出是在转变完成后的低温过饱和的针状铁素体或贝氏体中形成的。一般析出表 现出所有三种不同的 Baker-Nutting 取向关系(184, 185)。图 17 和 18 给出了相间析出与一般析出的例 子 (68)。已经研究过 Nb 钢中的相间析出的形成 (86,87),图 43 的 TTT 图(185-187)给出了 0.07C-1.07 Mn –0.033Nb 钢中的相间析出。Thillou 等人在研究 0.08C-1.3Mn-0.025Nb 钢 (175, 176)时证实了以上结 果。



图 43: Fe-0.036Nb-0.09C 与 Fe-0.036Nb-0.09C-1.07Mn 钢的 TTT 示意图, 阴影区域发生了相间析 出(IP)。该图将 Sakuma 与 Honeycombe (1985)和 V. Thillou et al. (1998, 0.28Nb-0.07C-1.1Mn, 点线)的 研究结果组合

图 43 明显地表明 (186), 只有特定的冷却方式才会与相间析出区区域相交。例如,假设板带以 30~80℃/s 喷水冷却到 650~600℃,然后卷取至室温,板带中几乎不可能出现 NbC 相间析出。因为这 种冷却方式完全避开了 TTT 图的相间析出区域,也就是温度超过 700℃。同样,中板以 10℃/s 加速冷 却到大约 600℃或以下,接着空冷,将也会避开 TTT 图的相间析出区域。然而,如果中板从终轧温度 开始以低于 1℃/s 的速度空冷,则有可能插入相间析出区。Sakuma 和 Honeycombe 指出,形成相间析 出物的前提条件是铁素体长大速度与铁素体中 NbC 的过饱和的平衡(186, 187)。低的长大速度与高的 NbC 高饱和度利于相间析出。非常重要的是,在 Sakuma 和 Honeycombe 的研究中,在温度低于 700 ℃铁素体中几乎不存在相间析出。而且,Thillou 等人也发现了类似情况 (11)。同样的,在实验室加工 的商业 350 级含铌高强度钢中也很少发现析出强化(188, 189)。这些关于板带钢中析出物的研究结果很 重要,但是必须记住的是这些钢中 Nb 含量是 0.035 或更少。对那些高 Nb 含量的钢与 Nb/C 比接近理 想化学配比的钢,NbC 析出的体积分数最大,那么情况如何。在这点上,对 0.09C-1.2Mn-0.1Nb (87) 和 0.08C-1Mn-0.065Nb (190)商业板带钢的 TEM 研究显示,钢中即便有,也是非常少的小尺寸的析出 物。而另一方面,最近研究了成分为 0.03C-1.5Mn-0.08Nb 的 HTP 中厚板轧后空冷的情况,TEM 结果 显示,铁素体中的析出强化大约为 80MPa 的 Orowan-Ashby 强化(191)。而且,在空冷的 0.04Nb 的中 厚板中也发现有接近 100MPa 的析出强化,从而使铁素体-珠光体组织的钢有 450 MPa 的屈服强度 (192)。含铌钢在正常的成分和加工条件下,最大的析出强化可能就是 80-100 MPa。

值得一提的是,中厚板中 80-100MPa 的析出强化十分接近于按照 Orowan-Ashby 理论绘出的两析 出强化图的预测结果。如果假设 (i) 颗粒直径 2-3 nm (ii) 大约 50-70% 体积分数的 Nb 可用在轧后的铁 素体中析出,则 Gladman 等人 (193) 和 Gray (194)的图预测的析出强化值相当接近于空冷中板的强化 值。然而,极为重要的是,这些图预测的值是最大值,对给定的 Nb 含量,需要某些特定的加工条件 才能实现 Nb 的充分析出。仅有 Nb 的存在显然是不能保证得到任何大小的析出强化。

众所周知,在 20 世纪 80 年代早期,多边形铁素体钢的组织和性能已得到充分地优化。比方说, 含 0.04Nb- <1.5%Mn 的低碳铁素体-珠光体钢,经过析出强化、控轧和空冷,铁素体晶粒尺寸为 5μm,板带和中板的屈服强度大约为 400-420 MPa。但是,随着时间的流逝,科技的发展需要甚至更 高强度级别的钢。显然,需要采用其它的微观组织设计途径使屈服强度超过 450 MPa,而同时保持其 他重要的性能处于可接受的水平。

过去 20 年,钢的冶金方面一个最大的变化是多相组织在板带和中板中的应用。多相钢包括双相钢 (铁素体-马氏体-残余奥氏体) (195-197) 和相变诱导塑性[TRIP]钢 (铁素体-贝氏体-残余奥氏体) (198,199)。铁素体-珠光体钢的屈服强度和抗拉强度分别达到 420 与 550 MPa,而多相钢的抗拉强度却能超过 600 MPa。无论是双相钢 (DP)还是 TRIP 钢都不是新事物。DP 钢于 1975 年 (195)首次开发应用于板带或中板,在随后的 10 年间成为大量研究的对象(196, 197)。TRIP 碳钢于 20 世纪 60 年代后期首次应用到中板中(198)。在这些高碳、高合金钢中,TRIP 反应被用来获得高的强度,其中屈服强度超过 1400 MPa,总延伸率达到 30% (198)。

目前,中板钢中一般采用多相组织以获得超过铁素体-珠光体钢达到的性能。冷却工艺是以大约 10℃/s 喷水冷却控轧态的奥氏体至终点水温(WET),接着水冷至室温。显然,对给定的 CCT 图,WET 的选择给最终组织的组成提供灵活性。图 41 给出了相平衡的实例 (168)。这项研究中,经常发现 Nb 对这种类型的微观组织的演变有两个重要的作用: (i) 引起最终组织,包括多边形铁素体和低温转变产 物贝氏体或马氏体的强烈细化,(ii) 经常在间隙式加速冷却的情况下,通过溶质 Nb 对淬透性的作用, 改变最终组织的类型。因此,Nb 与间隙式加速冷却的配合能使 20mm 厚的中板的抗拉强度达到 700MPa,而同时还具有好的韧性水平,图 42 (168)。

对热轧板带和冷轧退火薄板的双相钢而言,强度、成形性与切边延展性很重要,Nb 也被证实对获得优越的性能有利。对抗拉强度达到 700MPa 的高强度级别的双相钢,这些性能也非常高。

在多相钢的早期研究中,组织细化表现出对成形性的非常重要但或许还未得到正确认识的作用, 图 44 和 45 (200)。图 44 给出所谓的含铁素体-马氏体-残余奥氏体组织的双相钢中残余奥氏体量与加工 硬化率的预期关系。可能稍微忽视的是残余奥氏体分布情况的重要性,图 45。很明显,即使残余奥氏体的量保持不变,它的弥散分布对获得更高的加工硬化率是有利的。颗粒间距与热轧奥氏体的 S_v 直接相关,所以轧制过程中 Nb 对奥氏体调节的重要性是显而易见的。



图 44: 加工硬化率随残余奥氏体体积分数变化而变化 (Rigsbee 和 VanderArend, 1979).



图 45: 加工硬化率与平均奥氏体颗粒间距的关系 (Rigsbee 与 VanderArend, 1979).

对 TRIP 钢的近期研究表明 Nb 对这些钢的显微组织、性能与加工性能有明显的好处(114, 200)。此外,加入 Nb 的好处在于它的改变热轧奥氏体的转变行为以及引起组织细化的双重能力。

组织细化对加工硬化率 (WHR) 与总延伸率的影响的研究可追溯到 Ashby 的早期工作(201, 202), 那时, Ashby 研究了塑性各向异性材料的加工硬化率。Ashby 的工作得出如下公式:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \alpha G \left[(f b) / (D \varepsilon) \right]^{\frac{1}{2}}$$
(31)

式中:

α = 常数
 G = 剪切模量
 b = Burgers 矢量
 f = 马氏体体积分数
 D = 硬相直径

当将该公式表示为 f 与硬相间的岛间距 λ 的关系时,加工硬化率 WHR 与 $\lambda^{-1/2}$ 成对应变化。因此,加工硬化率与 DP 钢中的马氏体-残余奥氏体岛和 TRIP 钢中贝氏体-残余奥氏体岛的分布成反向的 关系,分布越弥散,加工硬化率越高。对 DP 钢中的马氏体岛与加工硬化率之间关系的理论,实验证 实它已确实无疑 (203, 204)。式(31)在一定程度上解释了 Nb 在多相钢中的重要作用。Nb 的使用可使控 轧奥氏体获得非常高的 S_v。S_v 越高意味着式 (31) 中的 λ 越小,因而,加工硬化率与总延伸率也越 高。

总之,长期以来,Nb 被证实能通过不同的途径提高铁素体-珠光体钢中铁素体的强度,使钢的屈服强度接近 400 MPa。更高强度级别的钢需要多相组织,包括微观组元如铁素体和低温转变产物如贝氏体和马氏体的结合。过去 20 年的研究表明 Nb 对新开发钢获得合适的组织和最终性能也有重要的作用。除了已经认识到 Nb 对奥氏体调节,从而对组织细化的有益作用外,也已发现 Nb 对控制中板、板带和薄板的加工非常中最终组织的演变起着关键的作用。

7 铌与稳定化

过去十年间, 铌已成为一个受欢迎的添加元素, 加入到两大类钢中: 超低碳 (ULC)或无间隙 (IF) 钢和铁素体不锈钢 (FSS)。加入 Nb 的主要原因是弥补 Ti 稳定碳和氮的不足。但是, 最新工作表明, Nb 的加入不仅仅是简单的稳定化作用。在铁素体不锈钢中, 利用稳定化来消除屈服点, 并防止应变时效, 但在降低或消除敏化方面稳定化也发挥着重要的作用。敏化是指铁素体晶界处碳化铬的析出造成晶间腐蚀, 产生晶界贫铬区, 从而不能防止晶界免受腐蚀(205, 206)。在 ULC 钢中, 稳定化很重要, 主要是因为它消除了罩式或连续退火后的屈服点, 防止出现应变时效, 并利于产生有利的织构, 提高成形性(207, 208)。

7.1 铌在 IF 钢中的作用

早期的 IF 钢单独用 Ti 稳定,此时,Ti 的加入量要足够到理论上固定钢中所有的 C,N 和 S(207)。通常用下式表示达到完全稳定所需的Ti量:

$$Ti = 4C + 3.42N + 1.5S$$
(32)

随着温度的降低,首先形成的是 TiN 颗粒。Ti 的随后析出行为取决于枝晶间溶池内形成的原始硫 化物 (209)。例如,如果 Mn 含量低于 2000 ppm,则形成 TiS。TiS 是一种具有斜方六面体结构的复杂 化合物,它有许多不同的晶体结构,具体取决于六面体结构中缺陷结构。已经发现当 Ti 的含量高 (> 0.06 wt%) 而且 Ti/S 比高 (>7),则形成 9-R 斜方六面体的 TiS。如果 Ti 的含量低 (0.04),并且,Ti/S 比低 (接近 5),则形成 18-R 和 6-R 型的 TiS。在随后的冷却过程中,不同的多型 TiS 表现不同。在冷却过程中 9-R 型 TiS 发生嵌入反应, Ti 和 C 层插入到前在的 Ti 与 S 层中,形成六角形的或 H-相 Ti₄C₂S₂ (209)。这产生下面的 TiS 的 in-situ 转变 (209):

$$TiS(9-R) + Ti + S = \frac{1}{2} Ti_4 C_2 S_2$$
(33)

因此,形成 H-相是固碳的一条途径。如果钢中 Ti 和C在嵌入H-相后还有剩余,则可能会形成 TiC。当 9-R TiS 占大多数时,则析出行为如图 46(209)所示,它与钢的成分有关。



图 46: ULC 钢中的析出,以 TiS-(9R) 与 Ti₄C₂S₂(H) 为主 (Hua et al., 1997).

18-R 与 6-R 多型经常在冷却过程中不转变,因此,这种情况下,钢中所有的 C 将以 TiC 的形式 被固定,则热轧板带中将含有 TiN, TiS 与 TiC 的混合物。同样,当 Mn 高,超过 3000 ppm, MnS 的 形成比 TiS 有利,则室温下热轧板带中的析出物将是 TiN, MnS 与 TiC。

以上明显地说明 Nb 在这些钢中有多种作用 (209-211)。在 9-R TiS 的钢中, Nb 能 (i) 代替 TiS 向 Ti₄C₂S₂ 嵌入转变中的部分或所有的 Ti, (ii) 代替部分或所有形成 TiC 的 Ti, 净化嵌入转变消耗后剩余 的 C, (iii) 保持固溶(210)。在低 Ti 钢中,没有足够的 Ti 来固定所有的 C, Nb 就被用来形成 NbC 固定 C。当 Mn 高时也有类似的行为。

Ti 稳定的 IF 钢的一个问题是合金化热镀锌后钢的差的表现,如在这类重要的产品中出现爆裂和 粉化现象。早期的经验表明,在 Ti 处理的 IF 钢中加 Nb,也就是双稳定钢,使合金化热镀锌钢在成形 过程中整体表现和性能有显著改善(209-211)。近期工作表明,溶质 Nb 的存在,使钢获得优越的合金 化热镀锌性能,如好的附着性和抗粉化能力。当加入过量的 Nb 与 Ti 共同完全稳定钢时,溶质 Nb 显 著地偏析在铁素体晶界和亚晶界,图(209)。认为这种形式的晶界偏析与溶质 Nb 的自由面偏析共同作 用,改善了合金化热镀锌的涂层的稳定性。虽然目前对粉化现象还未完全理解,但近期工作指出,减 小 Zn-Fe 界面的Γ (gamma)相的厚度是改善抗粉化能力的关键 (212)。已经发现,随着 Nb 含量的增 加,Γ相的厚度减小(213)。

如果溶质 Nb 在铁素体晶界处的存在是改善抗爆裂现象的关键,并且如果自由面处的溶质 Nb 是 提高涂层附着力的关键,那么就带来了两个问题: (i) 需要多少溶质 Nb 才能获得以上性能的显著改 善? (ii) 如何获得这样水平的溶质 Nb? 近期工作表明,双稳定 IF 钢的合金化热镀锌性能比单用 Ti 稳 定的 IF 钢的性能要好很多(214)。在这项研究中,估计室温下大约有 150 ppm Nb 处于固溶状态。图 48 是对典型 IF 钢在不同的 C 和 S 含量的情况下,为保证室温下有 150 ppm Nb 处于固溶态,所加入的 Nb 与 Ti 的量 (215)。该图说明,例如,对 30 ppm C, 30 ppm N, 80 ppm S 和 600 ppm Ti 的 IF 钢,要保 证有 150 ppm 的溶质 Nb,就需要加入 200 ppm Nb。如果 C 变为 40 ppm,将需要 240 ppm Nb 才能保 证 150 ppm 固溶 Nb 的存在。目前正在进行一项研究,以更好地确定钢板的成分要求,从而保证优越 的合金化热镀锌性能。 最后要提一下,在铁素体晶界偏析的溶质 Nb 还有另外两个重要的作用。一是,克服 P 对冷加工 或二次加工脆性的恶化效果 (211,216,217)。

其次,铁素体晶界偏析的溶质 Nb 改善了冷轧退火 IF 钢的晶体学织构 (211, 218- 220)。



图 47:用 APFIM 测量精轧和/或卷取 IF 钢中晶界、亚晶界与基体中 Nb 的浓度



图 48: 保持 150 ppm 固溶 Nb 的合金设计

7.2 Nb 在铁素体不锈钢中的作用

1997 年,北美生产了大约 240 万吨不锈钢,其中大约 62%为奥氏体不锈钢,33%为铁素体不锈钢。在生产的奥氏体不锈钢中,T304 与由它派生的钢种是产量最大的一类钢种,约占 62%,其中T316 占 13%,T301 占 10%。在生产的铁素体不锈钢中,T409 占 67%,其中 T43X 占 12%,T 439 占 4.2%。过去 10 年内,在北美地区,Nb 铁素体不锈钢的使用增长极快,特别是用于汽车排气系统的T409,更是如此。

总之,Nb加入到铁素体不锈钢中要达到以下几个目的:

(1) 抗晶间腐蚀(稳定化)

(2) 抗蠕变

- (3) 抗麻纹 (Roping) 与起皱 (ridging)
- (4) 抗氧化
- (5) 改善表面质量
- (6) 改善成形过程中模具的磨损

在其他地方讨论并解释了 Nb 对改善以上性能的作用(221, 222)。

第一个稳定化的铁素体不锈钢是 Allegheny Ludlum 于 1961 年开发的,用于汽车排气系统。该钢 含 12% Cr,用 Ti 完全稳定化,现在名称为 UNS S40900。过去 10 年,T409 用 Ti + Nb 双稳定化,取 代早期的单 Ti 稳定。双稳定的 T409 属于 UNS S40930 类。稳定化系统的改变有好几个原因,这些 Franson 和 Fritz 也谈过 (223)。

图 49 给出用 Ti + Nb 作为稳定系统产生的效果 (223)。图 49 表明,单 Ti 或 Ti + Nb 复合稳定看起 来是一样的,但选择不同的系统产生的间接效果远不止简单的敏化与稳定化。例如,用 Ti + Nb 稳定 的 T409,即 T466,特别是在 600 ℃至 800℃之间,抗蠕边或弛垂 (sag)性能有了改善,见图 50 (221, 222)。此外,双稳定的 T466 的抗氧化性也比仅用 Ti 稳定的 T409 要好得多,图 51 (221,222)。在图 50 和 51 中,加 Nb 带来的好处可能是溶质 Nb 和析出 Nb 共同作用的结果。正如前面提到的,Nb 添加到 双稳定钢 T409 产生的其它好处包括形成有利织构形成,改善钢的成形性(224,225)、表面质量和模具 磨损(221-225)。



图 49: 热影响区抗晶间腐蚀的能力与稳定的关系, Franson & Fritz, 1995 (223).



图 51: T409, T409 HPTM (低间隙 low interstitial)和 T466TM (低间隙双稳定)钢的抗静 止空气氧化的周期



图 52: 大的立方体形的(TiNb)(CN)上带有小的附生的 NbC 颗粒的二次电子显微照片与 背散射照片

目前对单稳定(Ti) 与双稳定(Ti + Nb)的 T409 铁素体不锈钢中的析出进行了研究,试图解释这两者 行为上的一些不同。初步研究结果标明它们的析出行为存在明显的差异(226)。两种钢都有 TiN 析出, TiN 可能在高温下形成于钢液或枝晶间的溶池中,在随后的处理过程中它是稳定的。仅加 Ti 的钢中, 冷却时 TiC 的析出温度在 830℃至 780℃之间。在前在的 TiN、铁素体晶界和基体中发现了 TiC。双稳 定钢中的析出顺序也类似。这两种钢中的析出有两大不同:首先,双稳定钢中的碳化物为 (TiNb)C; 其次,冷却过程中双稳定钢中析出物的析出温度比单 Ti 稳定的钢要高很多,双稳定钢为 1200℃,而 单 Ti 稳定 T409 为 830~780℃。图 52 给出了双稳定钢中(TiNb)C 在 TiN 上附生析出的例子 (226)。析 出温度的不同使热变形过程中的行为有重大的分歧。对双稳定 T409,C 在 1200℃左右被固定,这意 味着在典型的板带轧机上,钢中铁素体的热轧是在没有溶质 C 存在的情况下进行的。而对单 Ti 稳 定,情况就不一样,因为直到 830℃,或者说板带在输出辊道或板卷中才形成 TiC。在双稳定 T409 的 铁素体热轧过程中不存在溶质 C,有利于有利织构的形成。在上面讨论的 ULC 钢中经常发现溶质 C 对织构形成的积极作用(207,208,211-220)。

8 总结

过去 20 年,Nb 在钢中的应用与我们对 Nb 如何提高钢的性能的认识都有了进步。此外,加铌是 新型高强度多相钢在板带和中板上应用的基本原则。铌的其它新的应用包括稳定 IF 钢和铁素体不锈 钢的。或许对 Nb 特性的最重要的新发现是溶质 Nb 在改善多种组织、力学性能与使用性能上发挥的 作用。自从第一个商业 Nb 钢于 1958 年生产以来,通过 Nb 微合金化元素的加入而能获得重大的益 处,使近 50 年来对 Nb 进行了的大量研究。一些研究仅在证明 Nb 对改善组织、性能和加工工艺上的 益处,而另外的工作却深入研究 Nb 是如何发挥它的强大作用的。Nb 在钢中使用的情况绝没有在 2001 年完成,也不会在今天终止,此后 20 年研究者将一定会证实这一点。

致谢

本文是在许多同事的指导与帮助下完成的。这些同事包括美国匹兹堡大学材料科学与工程系基础 金属工艺研究所过去和现在的成员。特别要感谢 C.I. Garcia 教授和 M.J. Hua 教授以及 G. Tither 博士, M.L. Santella 博士与 H. Stuart 博士的一贯帮助,鼓励与支持。同时要感谢 W. Gao, R. Nooning, C. Parish, M. Renavikar, R. Seal 和 J. Wu 在写作过程中提供的帮助。此外,作者感谢 C. Parish 先生对公式 31 的改写已经 R. Seal 先生绘出图 48。最后要感谢 K. Yobbi 女士对本文的准备工作。

参考文献

- (1) Charles Hatchett, as cited in Palache et al., ref. 2.
- (2) C. Palache, H. Berman and C. Frondel, The System of Mineralogy of J. D. Dana and E. S. Dana, 7th edition, vol. 1, (New York: J. Wiley & Sons, 1944), 1082.
- (3) O. De Souza Paraiso Filho and R. De Fuccio, Jr., "Mining, Ore Preparation and Ferroniobium Production at CBMM," Niobium, ed. H. Stuart (Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, 1984), 113-132.
- (4) Becket, et al., U.S. Patent 2158651, May 16 1939.
- (5) C.A. Beiser, "The Effect of Small Columbium additives to Semi-Killed Medium Carbon Steels," (ASM preprint no. 138, 1959).

- (6) H. Stuart, ed., Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel (Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, 1984).
- A. J. DeArdo, J. M. Gray and L. Meyer, "Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel," Niobium '81, ed. H. Stuart (Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, 1984), 685-759.
- (8) W.F. Smith, Structure and Properties of Engineering Alloys, (New York, NY: McGraw-Hill, 1981).
- (9) R.P. Elliot, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, (New York, NY: McGraw-Hill, 1965), 155.
- (10) S. Kurokawa, et al., "Niobium Diffusion in Iron and Some Iron Base Alloys," XXXVI Congresso Annual de ABM, vol. 1 (San Paulo, Brasil: Brasilian Association of Metals, 1981), 47-64.
- (11) V. Thillou, University of Pittsburgh, 1992, Unpublished Research.
- (12) J. Geise, C. Herzig, "Lattice and Grain Boundary Diffusion of Nb in Iron," Z. Metalkunde, 76 (1985), 622-626.
- K. Hulka, J.M.Gray, F. Heisterkamp, "Niobium Technical Report," (NBTR 16/90, August 1990, pages B-9 and 43).
- (14) H. Zou., J.S. Kirkaldy, "Carbonitrides Precipitation Growth in Ti/Nb Microalloyed Steels," Metall. Trans. A., 22A (6) (July 1991), 15ll-1524.
- (15) J.M. Gray, R.B.G. Yeo, "Columbium Carbonitride Precipitation in Low-Alloy Steels with Particular Emphasis on Precipitate Row Formation," ASM Transactions Quarterly, 61 (1968) 255-269.
- (16) W.C Leslie, "High Strength Low Alloy Steel," The Physical Metallurgy of Steels, (New York, NY: McGraw Hill International Company, 1982), 189-206.
- (17) G.F. Carter, "Principles of Physical And Chemical Metallurgy," Diffusion, (Metals Park, OH: American Society for Metals), 229-258.
- (18) K. Narita, "Physical Chemistry of the Groups IVB (Titanium, Zirconium), VB (Vanadium, Niobium, Tantalum) and the Rare Earth Elements in Steels," Trans. Iron Steel Inst., 15(3) (1975), 145.
- (19) A. McLean and D.A.R. Kay, "Control of Inclusions in High-Strength, Low-Alloy Steels," Microalloying '75, (New York, NY: Union Carbide Corporation, 1977), 215-231.
- (20) L. Meyer, F. Heisterkamp and W. Mueschenborn, "Columbian Titanium and Vanadium in Normalised, Thermomechanically Treated and Cold Rolled Steels," Microalloying '75, (New York, NY: Union Carbide Corporation, 1977), 153-167.
- (21) G. Bauer, H. Renner and J. Wernet, "Carbides of Niobium," Z. Anorg. u. Allgem. Chem, 277 (1954), 249-257.
- (22) E.K. Storms, N.H. Krikorian, "The Niobium-Niobium Carbide System," J. Phys.Chem., 64 (1960), 1471.
- (23) P. Schwaab et al., "Electron Diffraction Investigations on a Low-Carbon Niobium Alloy Structural Steel," Prakt. Metallogr., 9 (2) (1972), 67-75.
- (24) C. J. Smithells, Metals Reference Book, 4th Ed., (London, England: Butterworths, 1967), 155.
- (25) H. Watanabe, Y.E. Smith and R.D. Pehlke, "Precipitation Kinetics of Niobium Carbonitride in Austenite of High-Strength Low-Alloy Steels," The Hot Deformation of Austenite, ed. John B. Balance, (New York, NY: TMS-AIME, 1977), 140-168.
- (26) T. Mori, K. Fujita, M. Tokizane, K.Yamaguchi, "Basic Investigation of Steel with Niobium Additions. 1. Behavior of Niobium Carbides and Nitrides in Steel," Tetsu-to-Hagane, 50 (1964), 911-917.
- (27) W.A. Bandi, private communication with author, United States Steel Corporation Research Laboratories 1979.
- (28) L. Meyer, H.E. Bühler and F. Heisterkamp, "Metallurgical and Technological Basis for the Development and Production of Pearlite-Poor Structural Steels," Thyssenforschng, 3 (1971), 8-43.
- (29) M.L. Santella, "Grain Growth and High-Temperature Hot Rolling Behavior of Low-Alloy Steel Austenite," (Ph.D. Thesis, University of Pittsburgh, 1981).
- (30) W.B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, vol. 2 (London, England: Pergamon Press, 1958), 124.
- (31) P. Duwez and F. Odell, "Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zirconium, Columbium, Titanium and Vanadium," J. Electrochem. Soc., 97 (1950), 299-304.
- (32) G. Brauer and R. Lesser, "Carbide Phases of Niobium," Z. Metallk., 50 (1959), 8-10.
- (33) J.M. Gray, "Effect of Niobium (Columbium) on Transformation and Precipitation Processes in High Strength Low Alloy Steels," Heat Treatment 73, (Metals Society, London, 1973), 19-28.
- (34) G. Brauer and J. Jander, "The Nitrides of Niobium," Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 270 (1952), 160-178.
- (35) R.P. Elliott, "Niobium-Carbon System," Trans. Am. Soc. Metals, 53 (1961), 13-28.
- (36) S. Kanazawa, et al., "Behavior of Precipitate in Heat-Treated Niobium-Molybdenum Steel with 80 kg./mm. 2 Strength Level," Nippon Kinzoku Gakkaishi, 31(2) (1967), 171-176.

- (37) G. Krapf, et al., "Effect of Heat Treatment on the Composition of Niobium Precipitates in Steel," J. Iron Steel Inst., 211(5) (1973), 353-356.
- (38) H. Nordberg and B. Aronson, "Solubility of Niobium Carbide in Austenite," J. Iron Steel Inst., 206 (1968), 1263-1266.
- (39) P. Mandry et al., "Solubility of Precipitates of Niobium in Austenite in the Case of Low Carbon Construction Steels Containing Very Small Quantities of Niobium," C.R. Hebd. Seances, Acad. Sci. Ser. C, 263(19) (1966), 1118-1121.
- (40) C. Ouchi and H. Lizumi, The Fourth International Conference on Recrystallization on Related Phenomena, "Effects of Interstitial and Substitutional Solute Elements on the Recrystallization Temperature of High Purity," ed. T. Sakai and H.G. Suzuki (Japan: The Japan Institute of Metals, 1999), 79-88.
- (41) R. Grimaldi, et al., "Electrolytic Isolation and Identification by Means X-Ray Diffraction of Niobium Carbide and Niobium Nitride in Steels with Low contents of Niobium," Arch. Eisenhuettenwes, 38 (5) (1967), 401-406.
- (42) T. Mori and M. Tokizane, "Steel with Niobium Addition. IV. Influence of Niobium on the Mechanical Strength of Low-Carbon Steel," Tetsu-to-Hagane, 51 (1965), 2034-2036.
- (43) S. Maneschi, et al., "Separation and Identification of Nonmetallic Phases of Carbides and Nitrides in Niobium Steels," Met. Ital., 58 (1) (1966), 19-24.
- (44) Hoesch-Estel, Dortmund, Unpublished results.
- (45) W.A. Roberts, A. Sandberg and T. Siwecki, Vanadium Steels (Krakow), VANITEC, London, 1981, 19.
- (46) E.L. Brown, A.J. DeArdo and J.H. Bucher, "The Microstructure of Hot Rolled High-Strength Low Alloy Steel," The Hot Deformation of Austenite, ed. John B. Balance, (New York, NY: AIME, 1977), 250-285.
- (47) R.E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, Second Ed., (Van Nostrand, New York, 1973), 661.
- (48) R.E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, Second Ed., (Van Nostrand, New York, 1973), 480.
- (49) E.J. Palmiere, "Suppression of Recrystallization during the Hot Deformation of Microalloyed Austenite," (PhD Thesis, University of Pittsburgh, 1991).
- (50) C.H.P. Lupis, Chemical Thermodynamics of Materials, (New York, NY: Elsevier Science Publishing Co., 1983), 345.
- (51) D.R Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd Ed., (New York, NY: McGraw, 1981), 419.
- (52) H. Nordberg and B. Aronsson, "Solubility of Niobium Carbide in Austenite," J. Iron Steel Inst., 12 (1968), 1263.
- (53) J.F. Elliott et al., "Generalized Interaction Coefficients," JISI, 203 (7) (1965), 739.
- (54) C.H.P. Lupis et al., "Generalized Interaction Coefficients," Acta Metallurgica, 14 (4) (1966), 529.
- (55) C. Wagner, Thermodynamics of Alloys, (Reading, MA:Addison-Wesley, 1952), 47.
- (56) J. Chipman, "Atomic Interaction in Molten Alloy Steels," J. Iron Steel Inst., 180 (6) (1955), 97.
- (57) R.P. Smith, "The Solubility of Niobium (Columbium) Carbide in Gamma Iron," Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 236 (2) (1966), 220.
- (58) K. Narita, "Physical Chemistry of the Groups IVa (Ti, Zr), Va (V, Nb, Ta) and the Rare Earth Elements in Steel," ISIJ International, 15 (1975), 145.
- (59) T.H. Johansen et al., "The Solubility of Niobium (Columbium) Carbide in Gamma Iron," Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239 (10) (1967), 1651.
- (60) T. Mori et al., "Thermodynamic Properties of Niobium Carbides and Nitrides in Steels," Tetsu-to-Hagane, 54 (1968), 786.
- (61) H.L. Andrade, M.G. Akben, and J.J. Jonas, "Effect of Molybdenum, Niobium, and Vanadium on Static Recovery and Recrystallization and on Solute Strengthening in Microalloyed Steels," Metall. Trans., 14A, (October, 1983), 1967.
- (62) R.C. Sharma et al., "Solubility of Niobium Carbide and Niobium Carbonitride in Alloyed Austenite and Ferrite," Metall. Trans., 15A(3) (1984) 545.
- (63) V.K. Lakshmanan et al., "Solubility Product for Niobium Carbide in Austenite," Metall. Trans., 15A, (3) (1984) 541.
- (64) K. Balasubramanian and J.S. Kirkaldy, Advances in Phase Transitions, ed. J.D. Embury and G.R. Purdy, "Thermodynamics of Fe-Ti-C and Fe-Nb-C Austenites and Nonstoichiometric Titanium and Niobium Carbides," (Oxford, UK: Pergamon Press, 1988), 37.
- (65) R.P. Smith, "The Solubility of Niobium (Columbium) Nitride in Gamma Iron," Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 224 (2) (1962), 190.
- (66) J.Irvine, et al., "Grain Refined C-Mn Steels," J. Iron Steel Inst., 205 (1967), 161-182.

- (67) T.M. Hoogendorn, M.J. Spanraft, "Quantifying the Effect of Microalloying Elements on Structures During Processing," Microalloying '75, Proceedings of an International Symposium on High-Strength, Low-Alloy Steels, (New York, NY: Union Carbide Corporation, 1977), 75-85.
- (68) L. Santella, "Grain Growth and High-Temperature Hot Rolling Behavior of Low-Alloy Steel Austenite," (Ph.D. thesis, University of Pittsburgh, 1981), 49.
- (69) R.C. Hudd et al., "A Method for Calculating the Solubility and Composition of Carbonitride Precipitates in Steel with Particular Reference to Niobium Carbonitride," J. Iron Steel Inst., 209 (2) (1971), 121.
- (70) Y.D. Lee, "Dissolution of Niobium Carbonitride Particles During Reheating," TMS Technical Paper No. F88-3, (Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, 1988), 1.
- (71) R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, 2nd Ed., (New York, NY: John Wiley and Sons, 1972), 165.
- (72) R. Simoneau et al., "Progress of NbCN Precipitation in HSLA Steels as Determined by Electrical Resistivity Measurements," Metal Science, 12 (8) (1978), 381.
- (73) T. Gladman, D.Dulieu and I.D. McIvor, "Structure-Property Relationships in High Strength Microalloyed Steels," Microalloying '75, ed. M. Korchynsky, et al., (Union Carbide Corp., 1977), 32-58.
- (74) F.E. Listhuber, High Strength Micro-Alloyed Steels Symposium, "Low Alloy High Strength Steels," (1970), 29-34.
- (75) J. Wadsworth et al., "The Effect of Niobium Carbide Precipitation on the Density Changes and Creep Properties of Type 347 Austenitic Stainless Steel," Metal Science, 10 (3) (1976), 105-112.
- (76) S.R. Keown and W.G. Wilson, "Prediction of Precipitate Phases in Microalloyed SteelsContaining Nb, C, N and Al," Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, ed., A.J. DeArdo, G.A. Ratz, P.J. Wray (Pittsburgh, PA: Metallurgical Society of AIME, 1981), 343-359.
- (77) C.H.P. Lupis, "Chemical Thermodynamics of Materials," (North Holland, New York:1983), 523.
- (78) S. Koyama et al., "Effects of Manganese, Silicon, Chromium, and Nickel on the Dissolution and Precipitation of Niobium Carbide in Iron Austenite," J. Jap. Inst. Materials, 35 (11) (1979), 1089-1094.
- (79) E.J. Palmiere, C.I. Garcia, and A.J. DeArdo, "Compositional and Microstructural Changes Which Attend Reheating and Grain Coarsening in Steels Containing Niobium," Metall. Trans., 25A (1994), 277.
- (80) E.J. Palmiere et al., "The Influence of Niobium Supersaturation in Austenite on The Static Recrystallization Behavior of Low Carbon Microalloyed Steels," Metall. Trans., 27A (4) (1996), 951.
- (81) J.F. Elliott, "Physical Chemistry of Liquid Steelmaking," Electric Furnace Steelmaking: Theory and Fundamentals, vol. II, (Interscience, NY: 1963), 95-178.
- (82) W.C. Leslie, The Physical Metallurgy of Steels, (Herndon, VA: Hemisphere Publishing 1981), 68.
- (83) H. Takechi, "Metallurgical Aspects on Interstitial Free Sheet Steel from Industrial Viewpoints," ISIJ International, 34 (1) (1994),1-8.
- (84) O. Hashimoto et al., Advances in Physical Metallurgy and Applications of Steel, Book 284 (London, England: The Metals Society, 1982), 95-104.
- (85) K.A.Taylor, "Solubility Products for Ti-, V- and Nb Carbides in Ferrite," Scripta Metall., 32 (1) (1995), 7-12.
- (86) D.H. Jack et al., "Carbides and Nitrides in Steel," Materials Science and Eng., 11 (1) (1973), 1-27.
- (87) A.T. Davenport et al., "The Secondary Hardening of Tungsten Steels," Metal Science, 9 (5) (1975), 201-208.
- (88) R.W.K. Honeycombe, "Tranformation from Austenite in Alloy Steels," Metall. Trans., 7A (7) (1976), 915-936.
- (89) J. M. Silcock, "Precipitation of NbC in Niobium Stabilized Austenitic Steels Observed by Thin Foil Electron Microscopy," J. Iron Steel Inst., 201 (5) (1963), 409-421.
- (90) J.S.T. Van Aswegan et al., "Precipitation on Stacking Faults in Cr-Ni Austenitic Steels," Acta Met., (12) 1 (1964), 1-13.
- (91) J. M. Silcock et al., "Precipitation of Vanadium Carbide," Acta Met., 14 (5) (1966), 687-692.
- (92) F. H. Froes et al., "Conditions Controlling Matrix and Stacking-Fault Precipitation," Acta Met., 15 (1) (1967), 157-159.
- (93) M. Tanino et al., "Precipitation Behavior and the Strengthening Effect of Niobium Carbide During Tempering and During Continuous Cooling," Trans. Iron Steel Inst. Japan, 8 (5) (1968), 337-345.
- (94) R.G. Baker and J. Nutting, "Precipitation Processes in Steels," ISI Spec. Report No. 64, London, (1959).
- (95) G. Kurdjumov and G. Sachs, "Walz und Rekristallistationstextur von Eisenblech," (Rolling and Recrystallization Texture of Sheet Iron), Z. Physik, (62) (1930), 592.

- (96) P.L. Mangonon and W. E. Heitmann, "Subgrain and Precipitation Strengthening Effect in Hot-Rolled, Columbium Bearing Steels," Microalloying '75, (New York, NY: Union Carbide Corporation, 1977), 59-70.
- (97) G. Gauthier and A.B. Le Bon, "Discussion: On the Recrystallization of Austenite," Microalloying '75, Proceedings of an International Symposium on High-Strength, Low-Alloy Steels, (New York, NY: Union Carbide Corporation, 1977), 71-74.
- (98) A.T. Davenport, R. E. Miner and R. A. Kot, "The Recrystallization of Austenite During the Hot Rolling of a Cb-Bearing HSLA Steel," The Hot Deformation of Austenite, ed. John B. Balance, (New York, NY:TMS-AIME, 1976), 186-203.
- (99) Irvine et al., "Effect of Rolling Deformation on Niobium Carbide Particle Size Distribution in Low-Carbon Steel," Metal Science, 13 (3-4) (1979), 228-237.
- (100) S. Hansen et al., "Niobium Carbonitride Precipitation and Austenite Recrystallization in Hot-Rolled Microalloyed Steels," Metall. Trans. A, 11A (3) (1980), 387-402.
- (101) J.M. Gray et al., "Columbium Carbonitride Precipitation in Low-Alloy Steels with Particular emphasis on "Precipitate-Row" Formation," ASM (Amer. Soc. Metals) Trans. Quart., 61 (2) (1968), 255-269.
- (102) A. Mascanzoni et al., "Homogeneous Precipitation of Niobium Nitride in Alpha-Iron During Isothermal Treatment," Phil. Mag., 30 (1) (1974), 207-212.
- (103) S. Freeman, "Effect of Second Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel," ISI Special Publication No. 145, London, (1971), 152.
- (104) G. R. Speich et al., "Formation of Ferrite From Controlled Rolled Austenite," Proc.Phase Transformations in Ferrous Alloys, (Warrendale, PA : TMS-AIME, 1984), 341-390.
- (105) A.J. DeArdo, "Ferrite Formation from Thermomechanically Processed Austenite in HSLA Steels," HSLA Steels, (Port Kembla, South Coast Printers: 1985), 70-79.
- (106) A.J.DeArdo, "The Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Microalloyed Steels," Proceedings of Thermec '97, ed. T. Chandra and T. Sakai, Vol. 1 (TMS Publications, Dec. 1997), 13-30.
- (107) A.D. Wilson, et al., "Properties and Microstructures of Copper Precipitation Aged Plate Steels," Microalloyed HSLA Steels, (Materials Park, OH: ASM International, 1988), 259-276.
- (108) J.M. Rigsbee and P.J. VanderArend, "Laboratory Studies of Microstructures and Structure-Property Relationships," Dual-Phase HSLA Steels, Formable HSLA and Dual-Phase Steels, ed. A.T. Davenport, (AIME 1979), 56-86.
- (109) F.B. Pickering, "The Spectrum of Microalloyed High Strength Low Alloy Steels," HSLA Steels: Technology and Applications, (Metals Park, OH: ASM, 1984), 1-31.
- (110) C.A.N. Lanzillotto et al., "Structure-Property Relations in Dual-Phase Steels," Metal Science, 16 (8) (1982), 371-382.
- (111) N.K. Balliger, "Ductile Fracture of Dual Phase Steels," Advances in the Physical Metallurgy and Applications of Steels, (London, England: Metals Society, 1983), 73.
- (112) J.T. Barnby, "Initiation of Ductile Failure by Fractured Carbides in an Austenitic Stainless Steel," Acta Met., 15 (5) (1967), 903-909.
- (113) E. Smith, "Cleavage Fracture in Mild Steel," Int. J. of Frac. Mech, 4 (2) (June, 1968), 131.
- (114) K. Hulka et al., "Relationships Between Heat Treatment Conditions Microstructure and Properties of Niobium Microalloyed TRIP Steel," Proceedings of 41st MWSPC, 37, (Warrendale, PA: ISS-AIME, 1999), 67-78.
- (115) T.Heller et al.,"Thermomechanical Rolling of Hot-Rolled Multiphase Steels," Thermomechanical Processing of Steels, (London, England: IOM Communications Ltd., 2000), 438-445.
- (116) A.J. DeArdo, "Microalloyed Strip Steels for the 21st Century," Invited Paper for International Conference, "Microalloying in Steels: New Trends for the 21st Century," ed., J. M. Rodriguez-Ibabe, I. Gutiérrez and B. López, (San Sebastian, 7-9 September, 1998), 15-26.
- (117) A.J. DeArdo, "The Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Microalloyed Steels, "Thermec '97, eds. T. Chandra and T. Sakai, (1) (12) (TMS publications, 1997), 13-30.
- (118) A. LeBon, "Recrystallization and Precipitation During Hot Working of a Nb-Bearing HSLA Steel," Metal Science, 9 (1) (1975), 36-40.
- (119) R. Coladas, J. Masounave and J.P. Bailon, "The Influence of Niobium on the Austenite Processing of Medium and High Carbon Steels," The Hot Deformation of Austenite, ed. John B. Balance, (New York, NY: TMS-AIME, 1977), 341-378.
- (120) J.J. Jonas and I. Weiss, "Effect of Precipitation on Recrystallization in Microalloyed Steels," Metal Science, 13 (1979), 238-245.
- (121) D. Webster and J. H. Woodhead, "Effect of 0.03% Niobium on the Ferrite Grain Size of Mild Steel," J. Iron Steel Inst., 202 (1964), 987-994.

- (122) J.D. Jones and A.B. Rothwell, "Controlled Rolling of Low-Carbon Niobium-Treated Mild Steels," Deformation Under Hot Working Conditions, ISI Publication No. 108, (London, England: Iron and Steel Institute, 1968), 78-82.
- (123) J.M. Gray, "Columbium as a Grain Refiner in Hot-Rolled Steels," Processing and Properties of Low Carbon Steel, ed. J.M. Gray, (New York, NY: The Metallurgical Society of AIME, 1973), 225-247.
- (124) R. Simoneau et al., "Progress of Niobium Carbonitride (NbCN) Precipitation in HSLA Steels as Determined by Electrical Resistivity Measurements," Metal Science, 12 (8) (1978), 381-386.
- (125) G. Begin and R. Simoneau, "Discussion: The Difficulties in Attempting to Quantify the Precipitation of Microalloying Elements," Microalloying '75, (New York, NY: Union Carbide Corporation, 1977), 85-87.
- (126) C. Ouchi et al., "Microstructural Changes of Austenite During Hot Rolling and Their Effects on Transformation Kinetics," The Hot Deformation of Austenite, ed. John B. Balance, (New York, NY: AIME 1977), 316-340.
- (127) R.K. Amin, G. Butterworth and F.B. Pickering, "Effects of Rolling Variables and Stoichiometry on Strain-Induced Precipitation of Niobium Cyanide (NbCN) in Carbon-Manganese-Niobium Steels," Hot Working and Forming Processes, (London, England: The Metals Society, 1979), 27-31.
- (128) M.G. Akben et al., "Dynamic Precipitation and Solute Hardening in a Vanadium Microalloyed Steel and Two Niobium Steels Containing High Levels of Manganese," Acta Met., 29 (1981), 111-121.
- (129) A.J. DeArdo, "Metallurgical Basis for the Thermomechanical Processing of Microalloyed Steels," Thermec'2000, Invited Keynote Paper at International Conference on Thermomechanical Processing of Steels (Institute of Materials, London, May 24-26, 2000), 309-322.
- (130) M. E. Fine, Phase Transformations in Condensed Systems, (New York, NY: McMillan, 1964).
- (131) D. J. Swinden et al., "Kinetics of the Nucleation and Growth of Proeutectid Ferrite in Some Iron-Carbon-Chromium Alloys," J. Iron Steel Inst., 209 (11) (1971), 883-899.
- (132) I. Kozasu et al., "Hot Rolling as a High-Temperature Thermo-Mechanical Process," Microalloying '75, (New York,NY: Union Carbide Corp., 1977), 120-135.
- (133) J. D. Grozier, "Production of Microalloyed Strip and Plate by Controlled Cooling," Microalloying '75, ed. M. Korchynsky, (New York, NY: Union Carbide Corp., 1976), 241-250.
- (134) K. Amano et al., "Moderation of Controlled-Rolling by Accelerated Cooling," Proc. Accelerated Cooling of Steel, ed. P.D. Southwick, (Warrendale, PA: The Metallurgical Society, 1986), 349-365.
- (135) A. J. DeArdo, Influence of Thermomechanical Processing and Accelerated Cooling on Ferrite Grain Refinement in Microalloyed Steels, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1986), 97.
- (136) T. Tanaka, Overview of Accelerated Cooled Steel Plate, (New York, NY: Pergamon Press, 1988), 187-208.
- (137) A. J. DeArdo, "Accelerated Cooling: A Physical Metallurgy Perspective," Can. Met Q., 27 (1988), 141.
- (138) E.E. Underwood, "Surface Area and Length in Volume," Quantitative Microscopy, eds. R.T. DeHoff and F.N. Rhines, (New York, NY: McGraw-Hill Book Company, 1968) 77-127.
- (139) L.J. Cuddy, "Grain Refinement of Nb Steels by Control of Recrystallization During Hot Rolling," Metall. Trans., 15A (1984), 87-98.
- (140) H. Sekine and T. Maruyama, "Fundamental Research on Manufacturing of High-Tough, High Tension Steel by Controlled Rolling," Seitetsu Kenkyu, 289 (1976), 43-61.
- (141) H. Sekine et al., "Grain Refinement Through Hot Rolling and Cooling After Rolling," Proc. Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1984), 141.
- (142) E.J. Palmiere, University of Pittsburgh, Unpublished Research, 1990.
- (143) D.A. Porter and K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold, (1981), 263.
- (144) P. Pouly, University of Pittsburgh, Unpublished Research, 1993.
- (145) O. Kwon and A. J. DeArdo, "Interactions Between Recrystallization and Precipitation in Hot-Deformed Microalloyed Steels," Acta Met., 39 (1991), 529.
- (146) E. J. Palmiere et al., "Suppression of Static Recrystallization in Microalloyed Steels by Strain-Induced Precipitation," Proc. Low Carbon Steels for the Nineties, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1993), 121.
- (147) O.O. Miller, "Influence of Austenitizing Time and Temperature on the Austenite Grain Size of Steel," Trans. ASM, 43 (1951), 260-289.
- (148) T. Gladman and F. B. Pickering, "Grain Coarsening of Austenite," J. Iron Steel Inst., 205 (6) (1967), 653-664.
- (149) N. E. Hannerz and F. DeKazinczy, "Kinetics of Austenite Grain Growth in Steels," J. Iron Steel Inst., 208 (1970), 475-481.
- (150) T. Gladman, "On the Theory of the Effect of Precipitate Particles on Grain Growth in Metals," Proc. Roy. Soc., 266A (1966), 298- 309.

- (151) T. Gladman, "The Effect of Second Phase Particles on Grain Growth," Recrystallization of Multiphase and Particle Containing Materials, eds., N. Hansen, A.R. Jones and T. Leffers, (Roskilde, Denmark:Riso National Laboratory, 1980), 183-192.
- (152) T. Gladman, "Grain Refinement in Multiple Microalloyed Steels," HSLA Steels, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1992), 3-14.
- (153) C. Zener, Private Communication to C. S. Smith, TAIMME., 1949, Vol. 175, 15.
- (154) I.M. Lifshiz and V.V. Slyozov, "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions," J. Phys. Chem. Solids, 19 (1961), 35-50.
- (155) C. Wagner, "Theory of Precipitate Change by Redissolution," Z. Elektrochem, (65) (1961), 581-591.
- (156) F. B. Pickering, "Titanium Nitride Technology," Microalloyed Vanadium Steels, (Krakow, Poland: Assoc. Polish Met. Eng., 1990), 79-104.
- (157) K. Lucke and K. Detert, "A Quantitative Theory of Grain-Boundary Motion and Recrystallization in Metals in the Presence of Impurities," Acta Met., 5 (1957), 628-637.
- (158) J. W. Cahn, "The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion," Acta Met., 10 (1962), 789.
- (159) P. Gordon and R. A. Vandermeer, "Grain Boundary Migration," Recrystallization, Grain Growth, and Textures, (Metals Park, OH: ASM), 205.
- (160) A S. Keh and S. Weissmann, "Deformation Substructure in Body-Centered Cubic Metals," The Impact of Transmission Electron Microscopy on Theories of the Strength of Crystals, (New York, NY: Wiley, 1963), 231.
- (161) L. J. Cuddy, "The Effect of Microalloy Concentration on the Recrystallization of Austenite During Hot Deformation," Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1984), 129-140
- (162) G.A. Wilber, J.R. Bell, J.H. Bucher and W.J. Childs, "Determination of Rapid Recrystallization Rates of Austenite at the Temperatures of Hot Deformation," Trans. Met. Soc. AIME, 242 (11) (Troy, N.Y.: Amer. Inst. Mining, Met., Petrol., Eng., 1968), 2305-2308.
- (163) J.N. Cordea, "Effect of Composition and Processing on Strength and Toughness of Nb a V treated High Strength Low Alloy Plate," Low Alloy High Strength Steels, (Frese - Druck, Dusseldorf: The Metallurgical Companies, 1970), 61-80.
- (164) A. J. DeArdo, Unpublished Research, 1985.
- (165) S. Yamamoto, C. Ouchi and T. Osuka, "Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite," The Effect of Microalloying Elements on the Recovery and Recrystallization in Deformed Austenite," ed. A.J. DeArdo, G.A. Ratz and P.J. Wray (Pittsburgh, PA: The Metallurgical Society of AIME, 1982), 613-638.
- (166) L. Meyer, Thyssen Aktiengesellschaft, Duisburg-liamborn, 1981, Private Communication.
- (167) J.M. Gray, "Weldability of Niobium-Containing High-Strength Low Alloy Steel," Welding Research Council, Bulletin No. 213, February 1976.
- (168) S. Okaguchi, T. Hashimoto and H. Ohtani, "Effect of Nb, V and Ti on Transformation Behavior of HSLA Steel in Accelerated Cooling," Thermec '88, vol. 1 (Tokyo, Japan: Iron and Steel Institute of Japan, 1988), 330-336.
- (169) H. Tamehiro et al., "Properties of Large Diameter Line Pipe Steel Produced by Accelerated Cooling After Controlled Rolling," Accelerated Cooling of Steel, ed. P.D. Southwick, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1986), 401-413.
- (170) K. Abe et al., "Metallurgical Meanings of Nb Addition in the Formation of Acicular Ferrite in Low Carbon Steel Manufactured by Accelerated Cooling Process, Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals," Thermee '88, ed., I. Tamura, vol. 1 (Tokyo, Japan: ISIJ, 1988), 322-329.
- (171) W.M. Hof et al.,"New High Strength Large-Diameter Pipe Steels," HSLA Steels: Metallurgy and Applications, (Metals Park, OH: ASM International, 1986), 467-474.
- (172) P. Bufalini et al., "Accelerated Cooling After Control Rolling of Line-Pipe Plates: Influence Process Conditions on Microstructure and Mechanical Properties," HSLA Steels: Technology and Applications, (Metals Park, OH: ASM International, 1984), 743-754.
- (173) M.K. Graf et al., "Relationship Between Microstructure and Mechanical Properties of Thermomechanically Treated Large Diameter Pipe Steels," HSLA Steels: Technology and Applications, (Metals Park, OH: ASM International, 1984), 801-807.
- (174) R.L. Bodnar and S.S. Hansen, "Effects of Composition and Processing in Hot-Rolled, Nb-Microalloyed Structural Steels," Proceedings of 38th Mechanical Working and Steel Processing Conference, (Warrendale, PA: Iron and Steel Society of AIME, 1997), 513-525.
- (175) V. Thillou et al., "Precipitation of NbC and Effect of Mn on the Strength Properties of Hot Strip HSLA Low Carbon Steel," Microalloying in Steels, eds. J.M. Rodriguez-Ibabe, I. Gutierrez, and B. Lopez, (Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1998), 311-318.

- (176) V. Thillou et al., "The Strength Properties of Hot Strip HSLA Low Carbon Steel," 38th Mechanical Working and Steel Processing Conference, (Warrendale, PA: Iron and Steel Society of AIME, 1999), 471-482.
- (177) A.J. DeArdo, "Reducing the Variability of HSLA Sheet Steels," American Iron and Steel Institute/Department of Energy Technical Roadmap Program, Project No. 9807, Sixth Quarterly Report, December 31, 2000.
- (178) F.Y. Sun et al., "Hall-Petch Analyses of Nb-V Microalloyed Steels Controlled-Rolled in the Two Phase Gamma/Alpha Region," HSLA Steels: Metallurgy and Applications, (Materials Park, OH: ASM International, 1985), 277-286.
- (179) T.N. Baker, "Determination of the Friction Stress From Microstructural Measurements," Yield, Flow and Fracture of Polycrystals, ed. T.N. Baker, (Applied Science Publishers, 1983), 235-273.
- (180) E. Hornbogen, "The Yield Stress of Alloys with Complex Microstructures," Strength of Metals and Alloys, eds., P. Haasen, V. Gerold and G. Kostorz, Vol. 2, (1979), 1337-1342.
- (181) J. Irvine and T.N. Baker, "The Influence of Rolling Variables on the Strengthening Mechanisms Operating in Nb Steels," Materials Science and Engineering, 64 (1984), 123-134.
- (182) H. Kejian and T.N. Baker, "The Effect of Small Titanium Additions on the Mechanical Properties and Microstructures of Controlled Rolled Niobium Bearing HSLA Plate Steel," Materials Science and Engineering A, vol. A169 (1993), 53-65.
- (183) M. Hua et al., University of Pittsburgh, 1996, Unpublished Research.
- (184) R.W.K Honeycombe, "Carbide Precipitation in Ferrite," Phase Transformations in Ferrous Alloys, eds. A.R. Marder and J.L. Goldstein, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1988), 259-280.
- (185) R.W.K. Honeycombe, "Carbide Precipitation in HSLA Steels," Processing Microstructures and Properties of HSLA Steels, ed. A.J. DeArdo, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1988), 1-14.
- (186) T. Sakuma and R.W.K Honeycombe, "Microstructures of Isothermally Transformed Fe-Nb-C Alloys," Metal Science, 18 (1984), 449-454.
- (187) T. Sakuma and R.W.K. Honeycombe, "Effect of Manganese on Microstructure of an Isothermally Transformed Fe-Nb-C Alloy, Materials Science and Engineering, 1 (1985), 351-356.
- (188) A. Inman et al., "Quantitative Study of Carbonitride Precipitation in Niobium and Titanium Microalloyed Hot Strip Steel," Materials Science and Engineering, 13 (1997), 49-55.
- (189) M. Hua, University of Pittsburgh, Unpublished Research, 1994.
- (190) T. Parayil and G. Ludkovsky, "Influence of Accelerated Cooling on the Microstructure and Mechanical Properties of a Microalloyed Steel," Accelerated Cooling of Rolled Steel, eds. G.E. Ruddle and A.F. Crawley (New York, NY: Pergamon Press, 1988), 131-146.
- (191) M. Hua, University of Pittsburgh, Unpublished Research, 2000.
- (192) H. Gondoh and T. Osuka, "Applications of Niobium Microalloyed Ferrite Pearlite Steels to Line Pipe and Plate," Niobium, ed. H. Stuart, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1984), 833-882.
- (193) T. Gladman et al., "Structure-Property Relations in High-Strength Microalloyed Steels," Microalloying '75, (New York, NY: Union Carbide Corporation, 1977), 32-54.
- (194) J.M. Gray, "Effect of Niobium (Columbium) on Transformation and Precipitation Processes in High Strength Low Alloy Steels," Heat Treatment 73, (London, England: The Metals Society), 19-28.
- (195) S. Hayami and T. Furukawa, "A Family of High-Strength Cold-Rolled Steels," Microalloying '75 (New York, NY: Union Carbide Corporation, 1977), 311-321.
- (196) R.A. Kot and B.L. Bramfitt, Fundamentals of Dual-Phase Steels: Proceedings of a Symposium, (Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, 1981).
- (197) A.T. Davenport, Formable HSLA and Dual-Phase Steels: Proceedings of a Symposium, 244 (New York, NY: Metallurgical Society of AIME, 1979).
- (198) V.F. Zakay et al., "The Enhancement of Ductility in High-Strength Steels," Trans. ASM Quart. (60) (1967), 252-259.
- (199) A.Z. Hanzaki et al., "Retained Austenite Characteristics in Thermomechanically Professed Si-Mm Transformation-Induced Plasticity Steels," Metall. Trans., (28A) (1997), 2405-2414.
- (200) J.M. Rigsbee and P.J. Vander Arend, "Laboratory Studies of Microstructures and Structure-Property Relationships," Formable HSLA and Dual-Phase HSLA Steels, ed. A. T. Davenport, (AIME, New York, 1979), 56-86.
- (201) M.F. Ashby, "The Deformation of Plastically Non-Homogeneous Materials," Phil. Mag., 8 (21) (1970), 399-424.
- (202) K.C. Russell, "Slip in Aluminum Crystals Containing Strgon, Plate-Like Particles", Acta Met., 18 (1970), 891-901.
- (203) C.A.N. Lanzillotto and F.B. Pickering, "Structure-Property Relationships in Dual-Phase Steels," Metal Science, 16(8) (1982), 371-382.

- (204) N.K. Ballinger and T. Gladman, "Work-Hardening of Dual-Phase Steels," Metal Science, 15, (1981), 95-108.
- (205) R.P. Frankenthal and H.W. Pickering, "Intergranular Corrosion of a Ferritic Stainless Steel," J. Electrochem Soc., 120 (1) (1973), 23-26.
- (206) W.C. Leslie, The Physical Metallurgy of Steels (New York, NY: Hemisphere Publishing 1981), 343.
- (207) I. Gupta and D. Bhattacharya, "Metallurgy of Vacuum Degassed Interstitial-Free Steels," Metallurgy of Vacuum-Degassed Steel Products, ed. R. Pradhan (Warrendale, PA: AIME, 1990), 43-72.
- (208) A.J. DeArdo, "Physical Metallurgy of Interstitial Free Steels: Precipitates and Solutes," IF Steels 2000 (Warrendale, PA: ISS-AIME, 2000), 125-136.
- (209) M. Hua et al., "Precipitation Behavior in Ultra-Low-Carbon Steels Containing Titanium and Niobium," Metall. Trans. A, 28A (9) (1997), 1769-1780.
- (210) M.J. Hua et al., "The Rational Design of High Performance Ultra-Low Carbon Sheet Steels," Modern L.C. and ULC Sheet Steels for Cold Forming: Processing and Properties, ed., W. Bleck, (Verlag Mainz: Wissenschaftsverlag Aachen, 1998), 145-156.
- (211) G. Tither et al., "Precipitation Behavior and Solute Effects in Interstitial Free Steels," Physical Metallurgy of IF Steels, (Tokyo, ISIJ, 1994), 292-322.
- (212) M.F. Shi et al., "Galvannealed Coating Optimized for Coating Adhesion Through Dies," Zinc Based Coatings Systems, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1990), 387-398.
- (213) G. Jenkins, Welsh Technology Centre, Corus Group, 1999, Unpublished Research.
- (214) C.C. Cheng, "Galvannealing Behavior and Coating Performance of Ti-IF and Nb-Ti-IF Steels," 42nd MWSP Conf. Proc., (ISS, 2000), 255-263.
- (215) A.J. DeArdo, University of Pittsburgh, 1999, unpublished research.
- (216) N. Kino, et al., "Production of Nb-Ti-Added Ultra-Low Carbon Steel for Galvannealed Application," Metallurgy of Vacuum Degassed Steel Products, ed. R. Pradhan, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1990), 197-213.
- (217) J.S. Rege, C.I. Garcia and A.J. DeArdo, "The Segregation Behavior of Phosphorus and its Role in the Cold Work Embrittlement and Annealing Behavior of Ti-Stabilized Interstitial-Free Steels," 39th Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings, Vol.XXV, (Indianapolis, IN, Iron and Steel Society, 1998), 149-158.
- (218) Y. Tukanaga and M. Yamada, "Method for Production of Cold Rolled Sheet Steel Having Super Deep Drawability," U.S. Patent No. 4, 504, 326.
- (219) Rollin E. Hook, "Effect of Cb on the Development of Recrystallization Textures in Cb-Treated Interstitial-Free Steels", "Metallurgy of Vacuum Degassed Interstitial-Free Steels," Metallurgy of Vacuum-Degassed Steel Products, ed. R. Pradhan, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1990), 263-287.
- (220) Luis J. Ruiz-Aparicio, C.I. Garcia and A.J. DeArdo, "Development of {111} Texture in Interstitial-Free Steels" Metall. Trans. A, 32A (2) (2001), 417-423.
- (221) A.J. DeArdo, "Influence of Niobium and Tantalum on Stainless Steels," Tantalum and Niobium, (Brussels: Tantalum-Niobium International Study Center, 1998), 435-464.
- (222) A.J. DeArdo, "The Role of Niobium in Modern Ferritic Stainless Steels," Proceedings of the International Symposium on Tantalum and Niobium, (Goslar, Germany: Sept. 24-28, 1995), 113-127.
- (223) I.A. Franson and J.D. Fritz, "Stabilization Requirements for Type 409 (UNS S40900) Ferritic Stainless Steel," SAE Technical Paper 971005, (Warrendale, PA: SAE, 1997), 155-161.
- (224) Y. Xu et al., "Annealing Behavior and Formability of Ferritic Stainless Steels," Low Carbon Steels for the Nineties, (Warrendale, PA: TMS-AIME, 1993), 397-404.
- (225) A.J. DeArdo, C.I. Garcia, J.S. Rege, "Study of Restoration Process and Texture Evolution in Ferritic Stainless Steels," 37th MWSP Conference and International Symposium on Recovery and Recrystallization in Steel Proceedings, Vol. XXXIII, (Hamilton, Ontario: ISS 1996), 871.
- (226) Robert G. Nooning, Jr., C. Isaac Garcia, M. Hua and A.J. DeArdo, "Role of Stabilization in Improving the Microstructure and Properties of Hot Band in Type 409 Ferritic Stainless Steels," Stainless Steel World, (paper SSW-PO165, KCI Publishing BV, Zutphen, The Netherlands, 2001).

(中信微合金化技术中心 杨雄飞译)