

# 微合金化显著改善 414N 硬面层抗氧化和抗热震性能及其机理

吴汝飞<sup>1</sup>, 李奇<sup>1</sup>, 高安阳<sup>2</sup>, 张硕<sup>2</sup>, 先成<sup>1</sup>, 斯庭智<sup>1</sup>

(1. 安徽工业大学, 材料科学与工程学院, 安徽, 243002; 2. 安徽马钢重型机械制造有限公司技术中心, 安徽, 243000)

**摘要:** 将 Ti/Nb/V 与 Ce 联合微合金化的 MA414N 焊丝用于连铸辊硬面层的堆焊, 对比测试了 MA414N(MA 为 micro-alloying 的缩写)与未微合金化 414N 硬面层抗氧化和抗热震性能, 通过透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)/能谱仪 (energy disperse X-ray, EDX)、X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 等分析方法研究微合金化对硬面层氧化、热震性能的影响及作用机理。结果表明, MA414N 的抗氧化、抗热震性能较 414N 得到显著改善, 650 °C 氧化 360 h 时, MA414N 氧化增重和氧化速率常数较 414N 分别降低 16% 和 31%, 热震循环 300 次时, MA414N 热震表面损伤因子较 414N 显著下降 53%。热震裂纹的萌生和扩展受热应力、组织应力和氧化共同作用, MA414N 的抗热震性能显著改善主要得益于第二相析出产生的强化, 少的马氏体(M)与奥氏体(A)的组织转变, 及结构相对稳定的氧化膜。

**创新点:** (1) 成功将 Ti/Nb/V 与 Ce 联合微合金化的 MA414N 焊丝用于连铸辊硬面层的堆焊, 获得了显著改善的抗氧化和抗热震性能。

- (2) 揭示了 Ti/Nb/V 与 Ce 联合微合金化抑制硬面层氧化的机理。
- (3) 从热应力、组织应力和氧化 3 方面阐明了微合金化改善 MA414N 硬面层热震抗力的作用机制。

**关键词:** 硬面层; 微合金化; 抗氧化性能; 抗热震性能; 热震损伤机制

中图分类号: TG 422 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.20240316001

## Significantly improved oxidation and thermal shock resistances of 414N hard-faced layer by microalloying and its mechanism

WU Rufei<sup>1</sup>, LI Qi<sup>1</sup>, GAO Anyang<sup>2</sup>, ZHANG Shuo<sup>2</sup>, XIAN Cheng<sup>1</sup>, SI Tingzhi<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Anhui, 243002, China; 2. Ma Steel Heavy Machinery Manufacturing Company of Anhui, Anhui, 243000, China)

**Abstract:** The microalloying 414N (MA414N) welding wire via Ti/Nb/V and Ce was used to weld the hard-faced layer of continuous casting roller, and the oxidation and thermal shock resistance of the MA414N hard-faced layer were compared with 414N hard-faced layer without microalloying. Transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM)/energy disperse X-ray (EDX), and X-ray diffraction (XRD) techniques were used to investigate the effect of microalloying on oxidation and thermal shock resistance of the hard-faced layer and its mechanism. The results show that the oxidation and thermal shock resistance of MA414N is significantly improved, compared to that of 414N. After oxidation for 360 h at 650 °C, the oxidation weight gain and oxidation rate constant of MA414N are reduced by 16% and 31%, respectively, compared to 414N; the surface damage factor of MA414N after 300 thermal shock cycles is significantly reduced by 53% compared to 414N. The initiation and propagation of thermal shock-induced cracks are affected by thermal stress, microstructure stress, and oxidation. The significant improvement of thermal shock resistance of MA414N is mainly due to the strengthening of the second phase precipitation, less microstructure transformation between M and A, and a relatively stable oxide film structure.

**Highlights:** (1) The microalloying MA414N welding wire via Ti/Nb/V and Ce was successfully used to weld the hard-faced layer of the continuous casting roller, and the oxidation and thermal shock resistance was significantly improved.

(2) The mechanism of the suppressed oxidation of the hard-faced layer by microalloying via Ti/Nb/V and Ce was revealed.

(3) The mechanism of the improved thermal shock resistance of the MA414N hard-faced layer by microalloying was elucidated in terms of thermal stress, microstructure stress, and oxidation.

**Key words:** hard-faced layer; microalloying; oxidation resistance; thermal shock resistance; thermal shock damage mechanism

## 0 序言

连铸辊作为连铸设备的重要组成部分,起运输、传导、冷却铸坯的作用,目前,42CrMo 辊坯表面的硬面层材料主要为 414N(马氏体不锈钢),马氏体组织为辊面提供了必要的硬度,且 414N 中 13% 的 Cr 有助于辊面在高温环境中形成致密的氧化膜,有效降低辊面氧化<sup>[1]</sup>。连铸作业时,辊面不仅受高温、高湿和氧化的考验,还受到冷热循环产生的应力作用,从而导致辊面氧化膜的脱落和热震裂纹的萌生与扩展。在循环应力作用下,辊面形成的氧化膜早于热震裂纹的萌生而发生剥落,从而失去对基体的保护作用,基体的氧化将促进裂纹的萌生和扩展,热震裂纹是辊面早期失效的主要方式,因此,提高硬面层的抗氧化性和改善氧化层的性质,是提升连铸辊抗热震性能和使用寿命的重要途径。

连铸作业温度一般在 400~700 °C<sup>[2]</sup> 处于不锈钢的敏化温度区间,经长时间工作,414N 硬面层中将出现 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 沿晶析出,导致晶界附近贫铬,使氧化膜稳定性降低<sup>[3]</sup>,因此,避免贫铬区的形成是改善辊面抗氧化性能的关键。强碳化物形成元素能优先与 C 结合,有效减少 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 的析出,因此,工业上发展并大量使用 Ti/Nb/V 微合金化的不锈钢。例如,Li 等人<sup>[4]</sup>开发了 Ti/Nb 微合金化的 0Cr11 不锈钢,发现 C 优先与 Ti/Nb 结合形成 (Ti, Nb)C,从而大大减少了 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 沿晶析出,显著改善了耐蚀性和抗氧化性能,但 Ti/Nb/V 微合金化焊丝在连铸辊上的应用鲜有报道。Ti/Nb/V 微合金化还能显著细化晶粒和产生纳米粒子弥散强化,因此,微合金化的超细晶粒高强钢得到了极大的发展。Oh 等人<sup>[5]</sup>发现纳米 (Ti, Nb, V)C 在铁素体不锈钢中弥散分布,能钉扎晶界、细化晶粒,提高基体强度,减缓裂纹扩展速率,显著改善了抗热震性能。根据文献 [6-8] 可知,长时间高温作业能促进 Ti/Nb/V 的碳化物在微

合金钢中弥散析出,从而产生第二相析出强化。稀土元素是另一类改善不锈钢抗氧化和抗热震性能的元素,主要归因于两个方面:(1)稀土元素阻碍离子扩散,减缓氧化速率,并提高氧化膜与基体结合力<sup>[9]</sup>;(2)稀土元素净化晶界,提高晶界强度,增加裂纹扩展阻力,从而改善抗热震性能<sup>[10]</sup>。

为改善连铸辊硬面层的抗热震性能,文中首先设计并制备了一种 Ti/Nb/V 与稀土 Ce 联合微合金化的新型焊丝 MA414N,并成功应用于连铸辊的硬面层,研究发现微合金化显著改善了 414N 硬面层的抗氧化和抗热震性能。进一步使用 TEM、SEM/EDX、XPS 表征分析,揭示了微合金化改善抗氧化和抗热震性能的作用机制,构建了热震失效模型,为微合金化焊丝在连铸辊上的应用提供了借鉴和理论支撑。

## 1 试验方法

### 1.1 试验材料及堆焊参数

选用前期开发的新型“素化”辊坯<sup>[11]</sup>进行连铸辊的堆焊,堆焊前将辊坯车削成直径 150 mm 的待焊尺寸,确认无表面和内部缺陷后,放入电阻炉中进行 200 °C × 1 h 的焊前预热处理。根据 YB/T 4326—2013《连铸辊焊接复合制造技术规范》<sup>[12]</sup>进行连铸辊的表面堆焊,其中,打底层焊丝为 430,硬面层焊丝为 414N 和 MA414N,成分如表 1 所示,焊丝直径均为 3.5 mm,焊剂均为 SJ604。堆焊前,为减小堆焊层元素分布均匀性对性能的影响,对焊丝进行均匀化退火,同时对焊剂进行 300 °C × 1 h 的烘焙。堆焊时,先于辊坯表面堆焊一层 430 过渡层,随后堆焊 4 层硬面层,具体堆焊工艺参数如下,焊接电压为 28 V,焊接电流为 300 A,焊接速度为 600 mm/min,层间温度为 250~300 °C,层厚为 2~3 mm。待焊件完全冷却,将堆焊层车削平整,最终焊层厚度约为 9 mm。表 1 为硬面层化学成分检测

结果,MA414N硬面层成分与焊丝成分接近,意味着微合金元素将对硬面层的性能产生重要影响,随

后,使用线切割分别截取414N和MA414N硬面层显微组织观察、高温氧化、热震试验试样若干。

表1 轧坯、焊丝和硬面层的化学成分(质量分数,%)  
Table 1 Chemical compositions of the roller billet, welding wires and hard-faced layers

试样	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Ti	Nb	V	Ce	Si	N	P	S	Fe
轧坯	0.32	0.22	—	1.11	0.15	—	0.046	0.035	—	0.24	—	0.003	0.004	余量
430焊丝	0.13	20.18	0.56	0.82	—	—	—	—	—	0.21	—	0.023	0.006	余量
414N焊丝	0.08	13.35	4.00	1.30	0.70	—	—	—	—	0.55	0.10	0.030	0.030	余量
MA414N焊丝	0.08	13.35	3.50	1.30	0.70	0.15	0.150	0.300	0.02	0.60	0.10	0.030	0.030	余量
414N硬面层	0.06	13.28	4.00	1.02	0.65	—	—	—	—	0.31	0.02	0.020	0.020	余量
MA414N硬面层	0.06	13.31	3.45	1.27	0.66	0.08	0.100	0.270	0.01	0.52	0.02	0.020	0.020	余量

## 1.2 测试方法

采用HR-150A型洛氏硬度计和HV-1000TPTA型维氏硬度计分别测量堆焊硬面层试样的洛氏硬度(载荷960.4 N,加载15 s)和维氏硬度(载荷2.94 N,加载10 s),取5个测量值的平均值。将414N和MA414N硬面层金相试样打磨抛光至镜面并腐蚀(腐蚀剂为5 g FeCl<sub>3</sub>+15 ml HCl+60 ml H<sub>2</sub>O溶液),用Olympus金相显微镜观察组织形貌,观察结束后,将金相试样切割、打磨减薄至30 μm,并利用冲孔机将其制备成直径3 mm的圆片,随后在-30 °C条件下,进行电解双喷减薄,电解液为5%的高氯酸酒精溶液,使用JEM-2100F TEM进一步观察组织特征,焊接电压为200 kV。

依据国家标准GB/T 13303—91《钢的抗氧化性能测定方法》<sup>[13]</sup>进行高温氧化试验,氧化试样尺寸为10 mm×10 mm×5 mm,将试样表面打磨至无明显划痕,洗净吹干后倾斜放入坩埚,使用电子天秤(精度为0.000 1 g)称量试样与坩埚总质量,之后,将其放入马弗炉中,在650 °C下保温360 h,每12 h取出,空冷至室温后称重。采用Tescan MIRA3 XMU SEM观察累计加热360 h试样的氧化膜形貌,并通过EDX分析氧化膜成分。为进一步分析试样高温氧化产物,采用Rigaku D/Max-2500C型XRD对氧化试样进行XRD测定,测试时选用Cu-Kα辐射,工作电压为50 kV,工作电流为150 mA,扫描步长、速度和角度分别为0.01°,5.0°/min和10°~90°。为确定氧化膜中元素状态,用Thermo Nexsa XPS对试样氧化表面进行XPS测定,测试时选用Al-Kα辐射。

依照YB/T 4326—2013《连铸辊焊接复合制

造技术规范》进行热震试验,热震试样尺寸为20 mm×15 mm×3 mm,并沿20 mm边方向预制一个60°、1.5 mm深的V形缺口。将马弗炉升温至650 °C,放入试样并保温15 min,之后迅速取出并水冷至20 °C,记为一次循环。试验共循环300次,每循环20次采用金相显微镜观察记录主裂纹长度,使用SEM观察300次热震循环试样的裂纹形貌。为定量分析热震产物,通过RIETAN-2000程序<sup>[14]</sup>对300次热震循环试样进行XRD全谱Rietveld拟合,为阐明热震循环过程中硬面层组织转变,利用JMatPro13.0模拟硬面层平衡相组分图。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 显微组织和硬度

414N和MA414N微观组织,如图1所示,414N和MA414N硬面层的金相组织图见图1(a)和图1(b),组织均为板条马氏体(M板),然而,MA414N硬面层的组织明显细化,测量的M板条平均长度由414N的53 μm下降到30 μm,这表明微合金化起到了明显的细化组织的作用。硬面层的TEM见图1(c)和图1(d),MA414N硬面层M板条上分布少量弥散分布的、尺寸约为25~40 nm的第二相粒子。第二相粒子的HRTEM见图1(e),由图1(f)反傅里叶变换可知,第二相粒子晶面间距为2.070、1.473 Å。根据硬面层成分并对照标准PDF卡片发现,第二相的晶面间距分别对应(Ti,Nb,V)(C,N)的(200)和(220)面间距,由此可以确定第二相为(Ti,Nb,V)(C,N)。表明在堆焊过程中,MA414N硬面层中析出了Ti/Nb/V的碳化物、氮化

物或其碳氮化物, 这些硬质第二相质点阻碍了晶粒的长大, 从而细化 M 组织。由图 1(f) 还可以发现, 第二相和 M 基体的界面错配小, 经错配度下式<sup>[15]</sup>得出,  $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{V})(\text{C}, \text{N})(200)$  界面和  $\alpha'\text{-Fe}(110)$  界面之间的错配度仅为 2.7%, 表明两相界面呈共格关系, 这种共格关系能够最大程度地发挥第二相的强化作用<sup>[16]</sup>。

$$\delta = \frac{a_{\alpha} - a_{\beta}}{a_{\alpha}} \quad (1)$$

式中:  $\delta$  为错配度;  $a_{\alpha}$  和  $a_{\beta}$  分别表示相界两侧两相

的点阵常数, 其中  $a_{\alpha} > a_{\beta}$ 。

综上可知, 微合金化不仅使 MA414N 硬面层产生细晶强化, 而且产生了第二相共格弥散强化, 经测量, MA414N 硬面层的洛氏和维氏硬度较 414N 分别提高 4.1% 和 4.2%, 由 414N 的 45.5 HRC 和 457 HV 分别提高到 47.4 HRC 和 476 HV, 除弥散强化外, 第二相的形成能够降低 MA414N 硬面层基体中的 C 含量, 进而减轻基体贫铬的风险, 提高硬面层的抗高温氧化性能, 结合硬面层的强化, 可以预测 MA414N 硬面层抗热震性能具有改善。

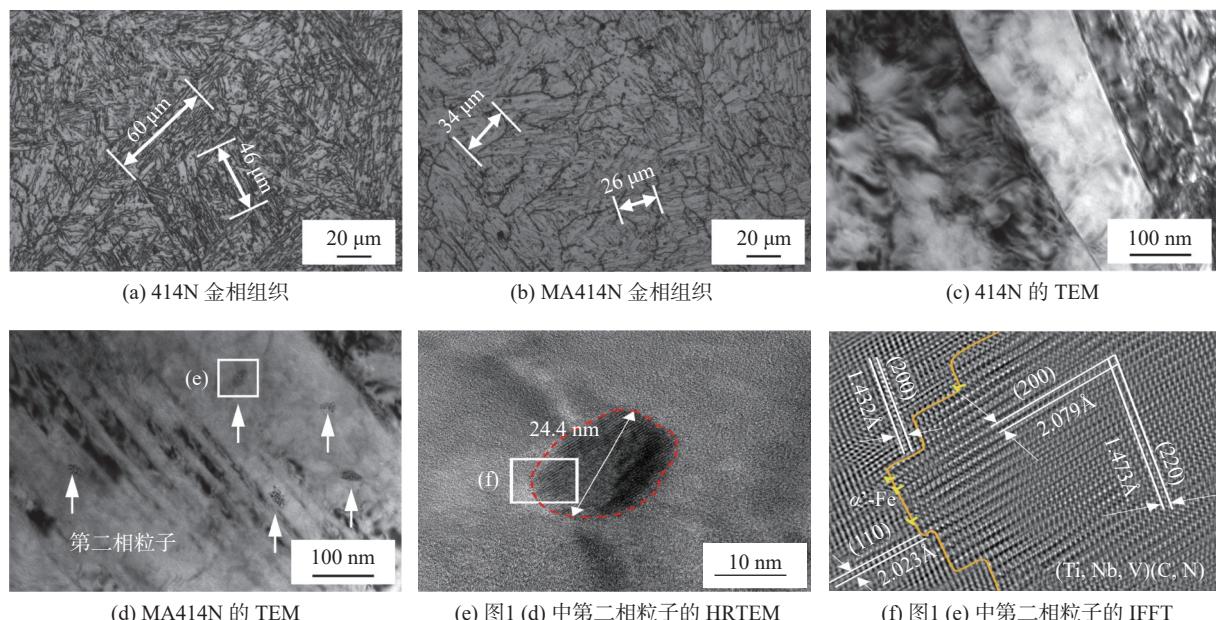


图 1 414N 和 MA414N 试样组织形貌

Fig. 1 Microstructural morphology of 414N and MA414N samples. (a) metallographic of 414N; (b) metallographic of MA414N; (c) TEM of 414N; (d) TEM of MA414N; (e) HRTEM of the secondary phase of Fig.1(d); (f) IFFT of the secondary phase of Fig.1(e)

## 2.2 抗氧化性能

414N 和 MA414N 试样氧化动力学曲线以及 360 h 氧化试样 XRD, 如图 2 所示, 414N 和 MA414N 硬面层试样在 650 °C 累计氧化 360 h 的增重及其动力学拟合曲线见图 2(a)。由图可知, 随着氧化时间的增长, 试样的重量逐渐增加, 氧化 360 h 时, 414N 和 MA414N 试样单位面积氧化增重分别为 0.80 和 0.67 mg/cm<sup>2</sup>, MA414N 的氧化增重显著降低。图中还可以发现, 试样的增重大致符合抛物线规律, 可以用 Wagner 氧化理论来解释, 即氧化过程由离子扩散主导, 并在表面生成了保护性氧化膜<sup>[17]</sup>。根据 Wagner 给出的氧化速率常数计算公式<sup>[18]</sup>拟合氧化增重动力学曲线见图 2(a), 414N 和 MA414N 试样的  $k_p$  分别为  $2.212 \times 10^{-3}$  和

$1.520 \times 10^{-3}$  mg/(cm<sup>2</sup>·h)。按照国家标准 GB/T 13303—91《钢的抗氧化性能测定方法》, 可以发现, 两种硬面层材料均达到完全抗氧化级别, 但 MA414N 的  $k_p$  在 414N 基础上显著降低了 31%, 表明微合金化起到了良好的效果, 这与氧化产物及其性质密切相关, 因此, 接着探究了氧化层的相结构与形貌特征。由氧化 360 h 试样的 XRD 谱图可以发现, 试样的氧化膜由  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  和  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  两相组成, 但 MA414N 试样中的  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  含量明显减少。 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  能形成致密的氧化膜, 减缓氧化速率, 对基体起良好的保护作用; 而  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  作为尖晶石状氧化物会破坏氧化膜稳定性, 使氧化膜易于破碎剥落<sup>[19]</sup>, MA414N 氧化膜中  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  含量的减少是其抗氧化性能得到改善重要原因之一。

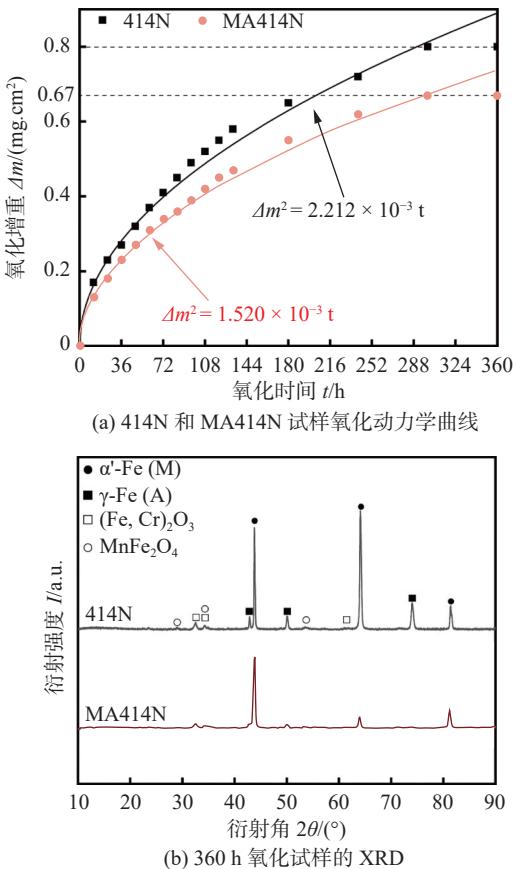


图 2 414N 和 MA414N 试样氧化动力学曲线和 XRD  
Fig. 2 Oxidation kinetics curves and XRD patterns. (a) oxidation kinetics curves; (b) XRD patterns of the oxidized samples for 360 h

$$\Delta m^n = k_p t \quad (2)$$

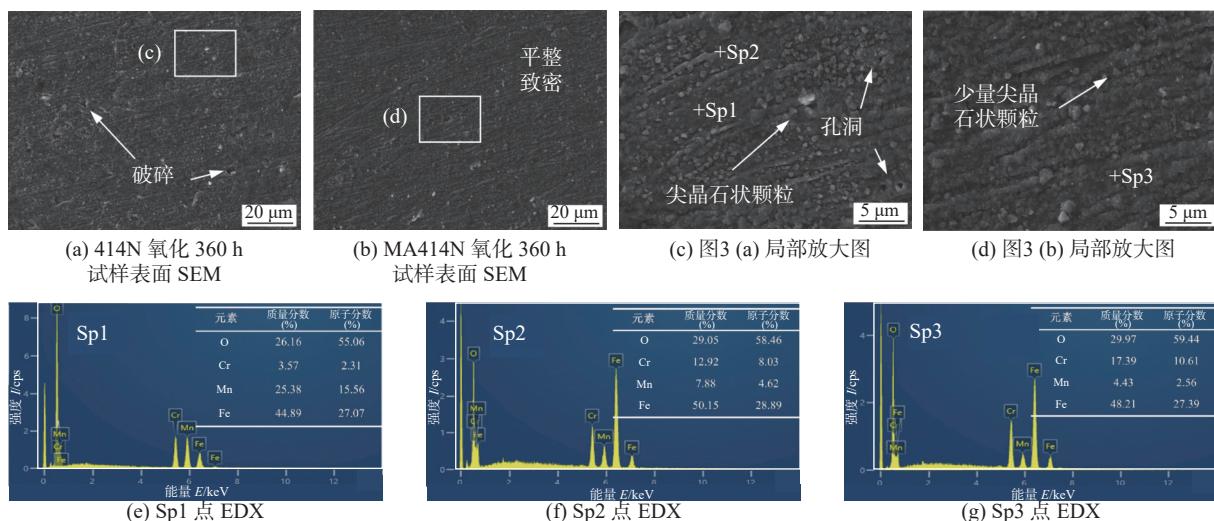


图 3 414N 和 MA414N 试样表面 SEM 形貌及氧化产物 EDX 结果

Fig. 3 SEM images and EDX spectra. (a) SEM image of the oxidized 414N sample; (b) SEM image of the oxidized MA414N sample; (c) partial magnification of Fig.3(a); (d) partial magnification of Fig.3(b); (e) EDX spectra of Sp1; (f) EDX spectra of Sp2; (g) EDX spectra of Sp3

氧化 360 h 试样表面元素的 XPS, 如图 4 所示, 根据 X 射线光电子能谱手册及相关文献 [21-24]

式中:  $\Delta m$  为单位面积氧化增重 ( $\text{mg/cm}^2$ );  $n$  为氧化速率指数;  $k_p$  为氧化速率常数 ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ );  $t$  为氧化时间 (h).

氧化 360 h 试样表面 SEM 图像及对应的 EDX, 如图 3 所示。由图 3(a) 可以发现, 414N 试样表面完全被氧化膜覆盖, 氧化膜部分区域出现破碎剥落, 而 MA414N 试样表面氧化膜较平整致密见图 3(b)。进一步比较图 3(c) 和图 3(d) 的高分辨 SEM, 可以发现, 414N 试样表面存在较多的尖晶石状颗粒, 在某些颗粒附近产生了氧化孔洞, 而 MA414N 试样表面尖晶石状颗粒较少。图 3(e) 为尖晶石状颗粒 EDX 成分分析, 由结果可知, 除 Fe, Mn, O 外, 尖晶石状颗粒中还存在少量 Cr。杜晓洁等人<sup>[20]</sup>研究表明, 含 Cr 的合金在氧化时, 基体中少量 Cr 会扩散到表面氧化层, 可以部分取代  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  中 Fe 原子, 形成  $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 。综合 XRD、氧化物形貌和 EDX 结果可以推测, 尖晶石状氧化物为  $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ , 进一步证实了尖晶石的产生对氧化膜的稳定性不利, 此外, 由图 3(f) 和图 3(g) 氧化膜中主相  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  的 EDX 分析结果可知, MA414N 试样氧化膜中具有保护作用的 Cr 含量较 414N 的高, 而具有不利影响的 Mn 含量较 414N 的低, 表面微合金化对高温氧化环境下的离子扩散具有重要的影响。

对图谱进行了拟合分析。由图 4(a)~图 4(f) 可知, 试样表面的 Fe, Cr, Mn 元素在  $2p_{3/2}$  轨道均存在两个组

成峰, 分别为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (~712.98)、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (~711.28);  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (~577.78)、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (~576.58);  $\text{MnO}$ (~643.48)、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (~641.98)。结果表明在氧化过程中,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  向表面扩散, 并与 O 结合形成  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  等氧化产物, 与 XRD 和 EDX 分析结果相吻合。在 MA414N 试样中还发现 Ce 在  $3d_{3/2}$  轨道的  $\text{CeO}_2$ (~903.28) 峰见图 4(g), 通

过 XPS 发现堆焊层氧化物中存在  $\text{Ce}^{4+}$ , 表明 Ce 存在于堆焊层中且扩散到试样的表面形成了稀土氧化物。根据陈珮琳等人<sup>[25]</sup>的研究,  $\text{CeO}_2$  会嵌入氧化膜与硬面层界面处, 不仅提高两者间的结合力, 增加氧化膜的致密性, 减少氧化孔洞的形成, 还能阻碍  $\text{Mn}^{2+}$  向表面扩散, 降低氧化速率, 减少  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的生成。

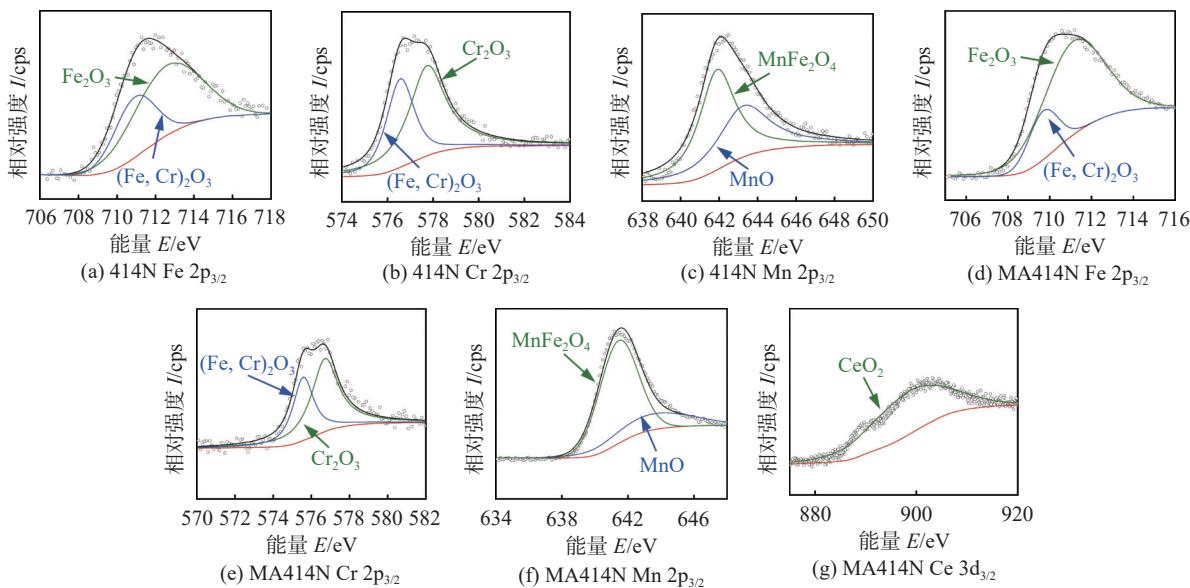


图 4 414N 和 MA414N 氧化 360 h 试样表面  $\text{Fe} 2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{Cr} 2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{Mn} 2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Ce} 3\text{d}_{3/2}$  的高分辨率 XPS

Fig. 4 High-resolution XPS spectra of the oxidized 414N and MA414N samples for 360 h. (a)  $\text{Fe} 2\text{p}_{3/2}$  of 414N; (b)  $\text{Cr} 2\text{p}_{3/2}$  of 414N; (c)  $\text{Mn} 2\text{p}_{3/2}$  of 414N; (d)  $\text{Fe} 2\text{p}_{3/2}$  of MA414N; (e)  $\text{Cr} 2\text{p}_{3/2}$  of MA414N; (f)  $\text{Mn} 2\text{p}_{3/2}$  of MA414N; (g)  $\text{Ce} 3\text{d}_{3/2}$  of MA414N

归纳 Ti/Nb/V 与 Ce 联合微合金化改善 414N 抗氧化性能的主要原因如下:① Ti/Nb/V 作为稳定化元素(碳氮化物形成元素), 能有效避免  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  的析出, 从而保证基体高 Cr 及成分均匀性, 能促进 Cr 含量相对较高的致密  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  生成;② Ce 能提高氧化膜与基体的结合力, 降低氧化膜破碎剥落的几率, 增加了氧化膜稳定性;③ Ce 能填补阳离子空位, 减缓  $\text{Mn}^{2+}$  向表面扩散速率, 降低氧化速率的同时减少有害相  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的生成, 显然, 微合金化显著改善的抗氧化性能, 将对 MA414N 抗热震性能的改善产生积极的作用。

### 2.3 抗热震性能

414N 和 MA414N 试样热震裂纹扩展曲线和循环 300 次试样表面损伤因子分析, 如图 5 所示, 图 5(a) 为测量的硬面层试样热震循环主裂纹扩展曲线, 可以看出, 随循环次数增加, 主裂纹长度逐渐增加, 循环 300 次时, 414N 和 MA414N 试样主裂纹长度分别为 416 和 253  $\mu\text{m}$ , MA414N 试样主裂

纹长度显著减小。此外, 根据裂纹扩展速率可得<sup>[26-27]</sup>, MA414N 试样的主裂纹大约在热震循环 100 次时进入快速扩展阶段, 较 414N 的 80 次明显增加。通常情况下, 随着热震循环的进行, 试样预制缺口处会萌生多条裂纹并独自扩展, 因此, 只通过热震主裂纹来评价材料热震性能具有一定的片面性, 为更加全面、准确评价材料抗热震性能, Wu 等人<sup>[28]</sup>引入裂纹表面损伤因子  $D_s$ 。

$$D_s = A\% \times W_{\max}/L \quad (3)$$

式中:  $A\%$  为表面裂纹面积占比;  $W_{\max}$  为最宽裂纹宽度( $\text{mm}$ );  $L$  为裂纹总长度( $\text{mm}$ )。

文中采用 Image-Pro Plus 10.0 软件对 300 次循环试样 SEM 中的热震裂纹进行提取、测量并计算, 得到表面损伤因子分析结果见图 5(b) 和图 5(c)。对比图 5(b) 和图 5(c), 可以进一步发现, MA414N 试样上的热震裂纹数量、长度和宽度较 414N 的大大减小, 导致试样的  $D_s$  由 414N 试样的  $2.62 \times 10^{-4}$

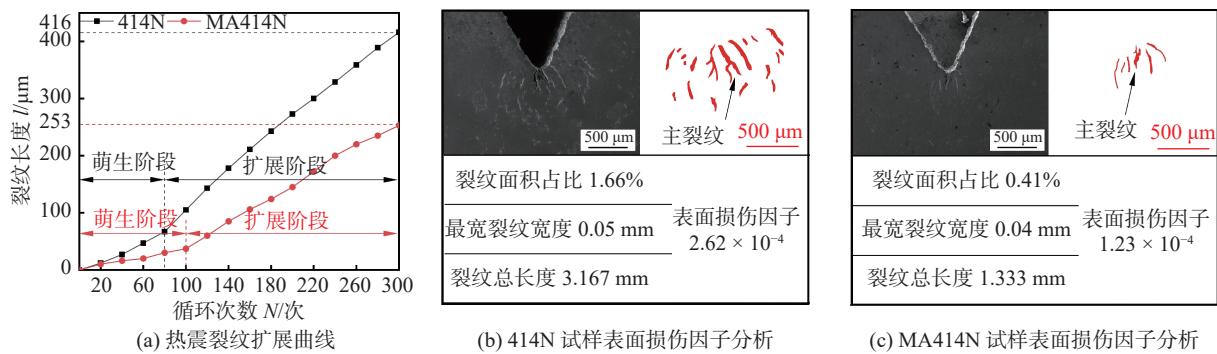


图 5 414N 和 MA414N 试样热震裂纹扩展曲线和循环 300 次试样表面损伤因子分析

Fig. 5 Crack growth curves and surface damage factor analysis of the 414N and MA414N samples. (a) crack growth curves; (b) surface damage factor analysis of the 414N after 300 thermal fatigue cycles; (c) surface damage factor analysis of the MA414N after 300 thermal fatigue cycles

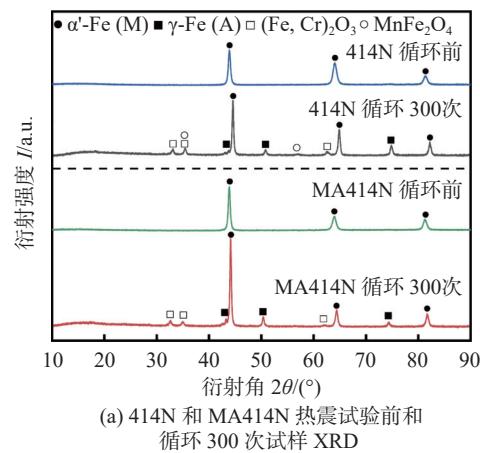
显著下降到  $1.23 \times 10^{-4}$ , 结果表明, Ti/Nb/V 与 Ce 联合微合金化显著抑制了热震裂纹的萌生和扩展, MA414N 硬面层具有优良的抗热震性能.

#### 2.4 热震机理与模型

冷热循环产生的热应力会使不锈钢发生塑性变形, 裂纹的萌生和扩展就是由于局部塑性应变在表面的积累所致<sup>[29-31]</sup>. Jiang 等人<sup>[32]</sup>对马氏体热作模具钢的研究发现, 热震循环时, 表面形成的氧化膜易在热应力作用下开裂, 热震裂纹优先在氧化膜破裂处萌生, 并沿氧化区域从表面向基体内部扩展, 表明氧化促进了热震裂纹的萌生和扩展. 此外, 根据孙淑华和王振华等人<sup>[33-34]</sup>研究可知, Cr13 型马氏体不锈钢奥氏体转变温度 ( $A_{\text{C}1}$ ) 约在 580 °C, 意味着 414N 和 MA414N 在热震过程中将发生马氏体与奥氏体的组织转变, 由此可以推测, 热震过程中的热应力、组织应力以及氧化共同决定了 414N 和 MA414N 硬面层裂纹萌生和扩展的行为.

热震试验前和循环 300 次试样 XRD 及循环 300 次试样 Rietveld 拟合图谱, 414N 和 MA414N 拟合结果的  $R_{\text{wp}}$  分别为 9.33%, 9.07%,  $S$  分别为 2.36, 2.16, 两个拟合结果的误差均在合理范围, 结果具有较高的可信度, 如图 6 所示. 由图 6(a) 可知, 循环前试样均为单一的 M 组织, 在 414N 循环 300 次试样中, 除  $\alpha'$ -Fe 主相外, 还发现少量的  $\gamma$ -Fe,  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  和  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , 表明 414N 试样在循环过程中, 不但表面形成了由  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  和  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  两相构成的氧化膜, 而且基体发生了马氏体与奥氏体的组织转变, 相似地, MA414N 试样中也有少量  $\gamma$ -Fe 形成, 不同的是, 表面氧化产物中未发现有害的  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , 这对热震性能的改善起到有益的作用. 图 6(b) 进一步给出了循环 300 次试样 XRD 图谱

Rietveld 相定量分析, 结果显示 MA414N 试样中  $\gamma$ -Fe 和  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  相含量分别由 414N 中的 17% 和 8% 下降到 10% 和 5%, 不仅再次证明了 Ti/Nb/V 与 Ce 联合微合金化减缓了氧化, 也暗示着微合金



(a) 414N 和 MA414N 热震试验前和循环 300 次试样 XRD

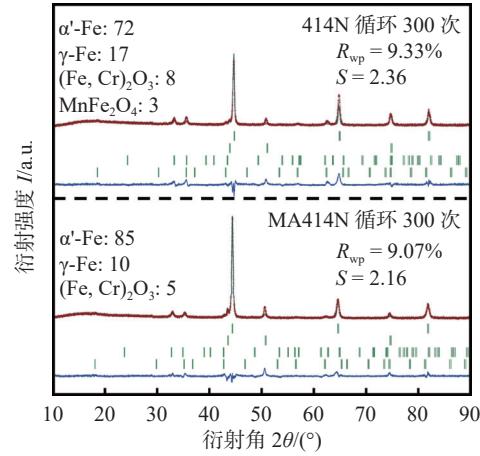


图 6 热震试验前和循环 300 次试样 XRD 图及循环 300 次试样 Rietveld 拟合图谱

Fig. 6 XRD patterns and Rietveld refinements of the 414N and MA414N samples before cycle and after 300 thermal fatigue cycles. (a) XRD patterns; (b) Rietveld refinements

元素的添加改变了 414N 的相变行为。

为探究热震过程中的相变,采用 JMatPro13.0 模拟了 414N 和 MA414N 平衡相组分图,结果如图 7 所示。MA414N 循环 300 次试样 TEM 组织形貌、第二相粒子 HRTEM 及其 IFFT 如图 8 所示。由图 7 可知, Ti/Nb/V 与 Ce 联合微合金化提高了 M 向 A 转变温度, MA414N 的  $A_{\text{Cl}}$  温度由 414N 的 490 °C 提高到 530 °C, 这与作为铁素体形成元素的 Ti/Nb/V 缩小 A 相变区相关<sup>[35]</sup>。因此, 650 °C 时 MA414N 中 A 含量 33% 较 414N 中含量 43% 明显减少, 在循环过程中, MA414N 中由马氏体与奥氏体转变产生的组织应力也较小, 表明裂纹扩展的驱动力减小; 同时, A 作为软韧相, 其含量的减少, 意味着材料强、硬度的提高, 热震过程中抵抗裂纹扩展的能力增强, 这是 MA414N 获得改善的抗热震性能的关键。除马氏体与奥氏体组织转变外, TEM 观察还发现 MA414N 热震循环 300 次试样组织中存在大量弥散分布的、尺寸约为 25~35 nm 的第二相粒子见图 8(a), 与循环前试样图 1(d) 相比较, 第二相粒子数量明显增多, 这表明热震循环促进了第二相粒子的析出。

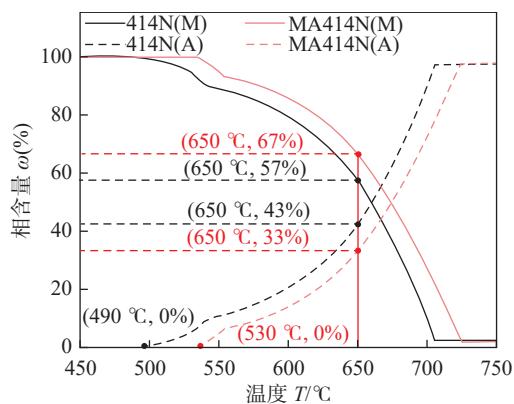


图 7 414N 和 MA414N 平衡相组分图

Fig. 7 Equilibrium phase component diagram of 414N and MA414N

图 8(b) 为第二相粒子的 HRTEM, 结合反傅里叶变换见图 8(c) 可以确定第二相粒子为  $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$ , 根据文献 [36-38] 表明, Ti/Nb/V 的碳氮化物析出温度大约为 600 °C, 在退火或长期时效加热时能导致它们的弥散析出。这部分热震过程中析出的弥散第二相粒子也起强化作用, 称为“热震过程中第二相析出强化”。由此可知, 微合金化的 MA414N 硬面层在热震加热时, 不但生成软相 A 数

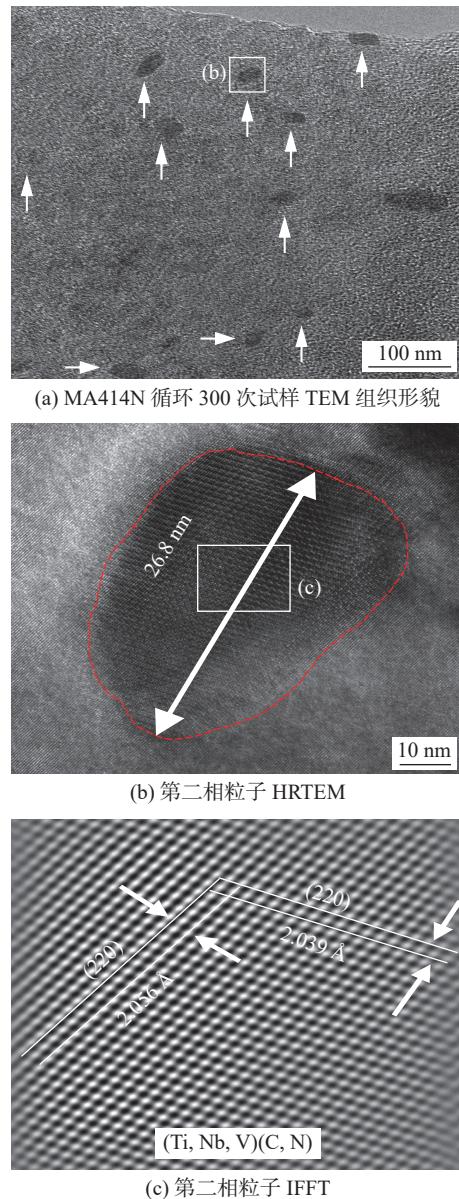


图 8 MA414N 循环 300 次试样 TEM 组织形貌、第二相粒子 HRTEM 及其 IFFT

Fig. 8 Microstructural morphology of the MA414N sample after 300 thermal fatigue cycles. (a) TEM; (b) HRTEM; (c) IFFT

量少, 而且产生了 Ti/Nb/V 的碳氮化物的弥散强化, 这些方面都有利于 MA414N 试样在热震时保持高的强度, 能够更好地抵抗热应力和组织应力的作用, 从而抑制热震裂纹的萌生和扩展。

为分析氧化膜对热震的影响, 进一步给出了循环 300 次试样表面的 SEM 形貌, 如图 9 所示。图 9(a) 可以看出, 试样缺口处萌生了多条独立扩展的热震裂纹, 在裂纹分支或部分小裂纹扩展路径上发现很多氧化孔洞(箭头所指)。与 414N 相比较, MA414N 试样表面的裂纹和氧化孔洞数量明显较少, 如图 9(b) 所示, 暗示着, 基体氧化孔

洞的形成与热震裂纹的萌生和扩展具有紧密的联系。为分析基体氧化孔洞形成原因,图9(c)和图9(d)进一步给出了试样热震裂纹末端氧化膜SEM形貌,由图可知,414N试样裂纹末端氧化膜表面存在大量孔洞,且孔洞相互连接已形成网状裂纹,而MA414N试样裂纹末端氧化膜较平整致密。这意味着基体氧化孔洞的形成与氧化膜的稳定性有关。氧化膜上的孔洞、裂纹及剥落等处失去对基体的保护,形成了氧离子扩散、进而氧化腐蚀的通道,促进基体氧化孔洞的形成,在热应力和组织应力的作用下,孔洞处易产生裂

纹萌生或相互连接构成裂纹快速扩展。微合金化改善了MA414N硬面层氧化膜的性质,导致图9(c)和图9(d)热震性能明显得到改善。为探究裂纹扩展与组织之间的关系,图9(e)和图9(f)为试样热震裂纹末端SEM组织形貌,可以发现,裂纹末端主要沿M板条扩展,这表明板条界是应力集中的主要位置之一。加热时,A易于在M板条界形核并形成薄膜状;反之,冷却时,M易于在A界面形核长大<sup>[39]</sup>。因此,冷热循环过程中的相变产生组织应力促进了裂纹主要沿M板条扩展。

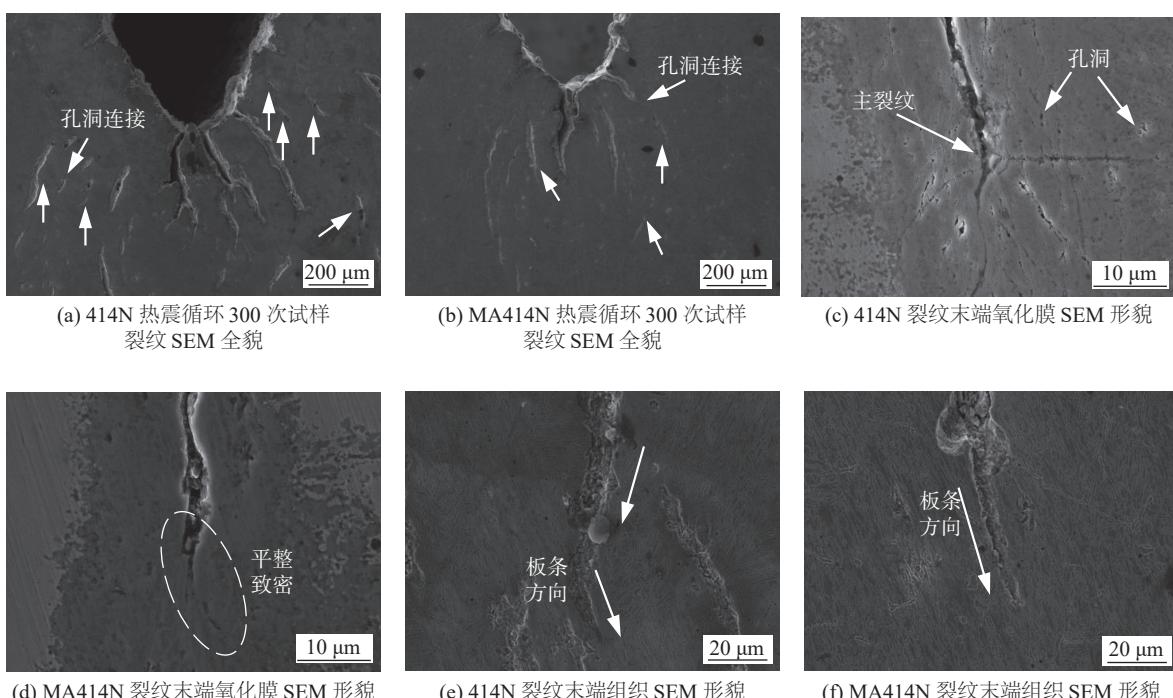


图9 414N和MA414N热震循环300次试样裂纹SEM全貌,裂纹末端氧化膜及裂纹末端组织SEM形貌图

Fig. 9 SEM of cracks, oxide film and microstructure at the end of crack. (a) SEM of 414N cracks; (b) SEM of MA414N cracks; (c) oxide film at the end of 414N cracks; (d) oxide film at the end of MA414N cracks; (e) microstructure at the end of 414N cracks; (f) microstructure at the end of MA414N cracks

上述研究揭示了414N和MA414N硬面层热震裂纹萌生和扩展受热应力、组织应力和氧化共同作用,为阐明他们的作用机理,构建了热震模型,如图10所示。加热时试样表面产生压的热应力和拉的组织应力,冷却时产生拉的热应力和压的组织应力。无论加热或冷却,缺口处产生的应力集中最大,在氧化的帮助下,热震循环初期,裂纹首先在缺口处萌生;随热震的进行,裂纹在热应力和组织应力的作用下发生扩展,与此同时,表面形成具有一定保护作用的氧化膜产生孔洞、裂纹和剥落,促进基体相应位置优先产生氧化孔洞;基体氧化孔洞易于

应力集中,热震循环应力作用下形成新的裂纹源,并产生扩展与相互连接,从而导致裂纹进入快速扩展阶段;随循环次数的增加,主裂纹、裂纹分支和微裂纹相互扩展连接,逐渐形成网状裂纹。

MA414N和414N的热震机理相似,但其显著改善的抗热震性能可以归因于以下主要因素,微合金化降低氧化速率及减少有害相MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的生成,减少氧化孔洞的生成,提高氧化膜的稳定性,增强氧化膜对基体的保护作用;(Ti, Nb, V)(C, N)起细晶强化和弥散强化作用,同时,热震加热时促进其弥散析出,产生热震过程中第二相析出强化

的有益效果, 增加了裂纹扩展阻力; Ti/Nb/V 作为铁素体形成元素, 能减小奥氏体相变区间, 降低组织应力, 减小裂纹驱动力, 同时提高基体强、硬

度, 进一步增强基体抵抗裂纹扩展的能力; Ce 元素起净化晶界作用, 能提高界面强度, 延缓裂纹沿板条界扩展.

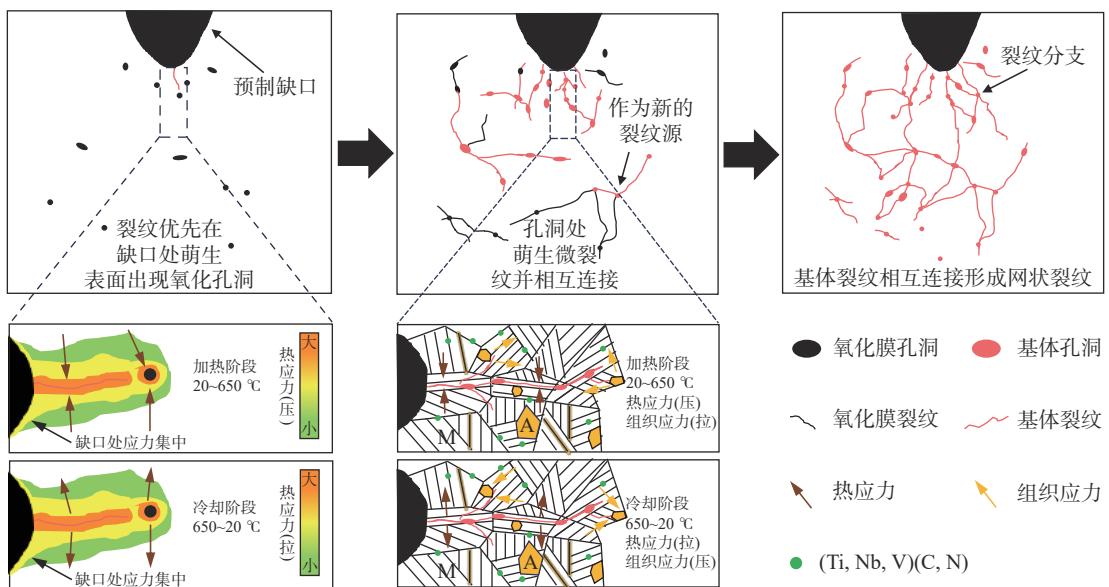


图 10 热震裂纹萌生与扩展模型

Fig. 10 Thermal fatigue crack initiation and propagation model

### 3 结论

(1) 414N 和 MA414N 硬面层组织均为板条马氏体, 微合金的引入导致 MA414N 马氏体组织细化并析出与基体共格的纳米第二相 (Ti, Nb, V)(C, N), 细晶和弥散强化致使 MA414N 硬面层的洛氏和维氏硬度分别由 414N 的 45.5 HRC 和 457 HV 提高到 47.4 HRC 和 476 HV.

(2) 414N 和 MA414N 硬面层在 650 °C 氧化 360 h 的氧化增重符合抛物线规律, 氧化过程由离子扩散主导. Ti/Nb/V 稳定化元素的添加, 促进氧化过程中, MA414N 表面形成保护性的  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  氧化膜; 稀土 Ce 的引入增加了氧化膜稳定性, 减缓了  $\text{Mn}^{2+}$  向表面扩散速率, 降低氧化速率的同时减少有害相  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的生成. 因此, 与 414N 相比较, MA414N 抗氧化性能显著改善, 氧化速率常数  $k_p$  降低 31%.

(3) Ti/Nb/V 与 Ce 联合微合金化显著抑制了热震裂纹的萌生和扩展, 650 °C 热震循环 300 次, MA414N 的裂纹表面损伤因子 ( $D_s$ ) 由 414N 的  $2.62 \times 10^{-4}$  显著下降到  $1.23 \times 10^{-4}$ .

(4) 硬面层热震裂纹首先在缺口处萌生, 并主

要沿 M 板条方向扩展. 热震过程中: MA414N 试样进一步析出第二相粒子, 少的  $\text{M} \rightleftharpoons \text{A}$  组织转变, 及氧化膜结构的相对稳定, 是其具有优良抗热震性能的主要原因.

### 参考文献

- [1] GUO P, MA S, JIAO M, et al. Effect of chromium on microstructure and oxidation wear behavior of high-boron high-speed steel at elevated temperatures[J]. Materials, 2022, 15(2): 557 – 572.
- [2] 程建国, 潘龙博, 张硕, 等. 42CrMo 连铸辊堆焊硬面层的高温磨损行为 [J]. 材料保护, 2021, 54(7): 37 – 43.  
CHENG Jianguo, PAN Longbo, ZHANG Shuo, et al. High-temperature wear behaviors of the hard-facing metal layer of 42CrMo continuous casting roller[J]. Materials Protection, 2021, 54(7): 37 – 43.
- [3] ABD RASHID M W, GAKIM M, ROSIL Z M, et al. Formation of  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  during the sensitization of AISI 304 stainless steel and its effect to pitting corrosion[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(10): 9465 – 9477.
- [4] LI X, WU Y, BI H. Study on the corrosion properties of 0Cr11 ferritic stainless steel for automotive exhaust systems[J]. Baosteel Technical Research, 2010, 4(1): 53 – 55.
- [5] OH D, HAN K, HONG S, et al. Effects of alloying elements on

- the thermal fatigue properties of the 15% Cr ferritic stainless steel weld HAZ[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 555: 44 – 51.
- [6] YU X F, ZHENG D Y, YANG X F, et al. Effect of carbide precipitation behavior at high temperatures on microstructure and mechanical properties of M50 steel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 1155 – 1165.
- [7] 曾邦兴, 胡永俊, 邹晓东, 等. 保护气体对(Nb, Ti)C 增强铁基复合堆焊层组织与性能的影响 [J]. 焊接, 2022, 6: 33 – 41.  
ZENG Bangxing, HU Yongjun, ZOU Xiaodong, et al. Influence of shielding gas on microstructure and properties of (Nb, Ti)C reinforced Fe-based composite surfacing layer[J]. *Welding & Joining*, 2022, 6: 33 – 41.
- [8] ABE F, MURATA M, MIYAZAKI H. Effect of TiC and NbC carbides on creep life of stainless steels[J]. *Materials at High Temperatures*, 2019, 36(1): 35 – 47.
- [9] 解传滨. Ni-Cr-Al-Sc 系合金高温抗氧化性能研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2022.  
XIE Chuanbin. Effect of high temperature corrosion resistance of Ni-Cr-Al-Sc superalloy[D]. Nanning: Guangxi University, 2022.
- [10] WANG S, ZHENG Z, ZHENG K, et al. High temperature oxidation behavior of heat resistant steel with rare earth element Ce[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(1): 1 – 11.
- [11] 高安阳, 蔡忠贤, 王飞, 等. 一种“素化”连铸辊坯材料体系及其制备方法: 中国, 202211663335.2[P]. 2023.  
GAN Anyang, CAI Zhongxian, WANG Fei, et al. A "plain" continuous casting roll billet material system and its preparation method: China, 202211663335.2[P]. 2023.
- [12] 全国钢标准化技术委员会. 连铸辊焊接复合制造技术规范: YB/T 4326-2013[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.  
Technical Committee on Steel of Standardization Committee of China. Welding manufacture technical criterion for continuous casting roll: YB/T 4326-2013[S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.
- [13] 全国钢标准化技术委员会. 钢的抗氧化性能测定方法: GB/T 13303-1991 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.  
Technical Committee on Steel of Standardization Committee of China. Steels-determination method of oxidation resistance: GB/T 13303-1991[S]. Beijing: Standards Press of China, 1991.
- [14] IZUMI F, IKEDA T. A rietveld-analysis programm RIETAN-98 and its applications to zeolites[J]. *Materials Science Forum*, 2000, 321: 198-205.
- [15] LI Z M, LI X N, YUAN J H, et al. Strong elemental interaction enhances the thermal stability of coherent precipitation strengthened Cu-Ni-Al alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2021, 827: 1 – 16.
- [16] 段志英, 张芊芊, 方舟, 等. 添加 Yb 对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr 合金组织性能的影响 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2023, 28(5): 413 – 426.  
DUAN Zhiying, ZHANG Qianqian, FANG Zhou, et al. Effects of Yb addition on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr alloy[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2023, 28(5): 413 – 426.
- [17] 李宁, 马赛, 秦春, 等. 水蒸气对 GH3600 合金高温氧化行为的影响 [J]. 热加工工艺, 2023, 52(8): 113 – 116.  
LI Ning, MA Sai, QIN Chun, et al. Effects of water vapor on high temperature oxidation behavior of GH3600 alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2023, 52(8): 113 – 116.
- [18] ZHENG Z, WANG S, LONG J, et al. Effect of rare earth elements on high temperature oxidation behaviour of austenitic steel[J]. *Corrosion Science*, 2020, 164: 1 – 13.
- [19] ZHAO Y, LIU H L, WEI L L, et al. An overview on the novel heat-resistant ferritic stainless steels[J]. *Tungsten*, 2023, 50(4): 467 – 480.
- [20] 杜晓洁, 丁骁, 马新元, 等. 耐高温氧化 Fe-Cr-Ni 中熵合金氧化层的微结构与力学性能分布 [J]. 表面技术, 2022, 51(8): 363 – 374.  
DU Xiaojie, DING Xiao, MA Xinyuan, et al. Microstructure and micro-mechanical distribution of oxide layer formed on Fe-Cr-Ni medium entropy alloy with excellent high-temperature oxidation resistance[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(8): 363 – 374.
- [21] LIU T, ZHENG K, WANG J, et al. Effect of Ce on oxidation behaviour and microstructure evolution of a nickel-saving austenitic heat-resistant cast steel[J]. *Corrosion Science*, 2020, 166: 1 – 14.
- [22] DU X, MA X, DING X, et al. Enhanced high-temperature oxidation resistance of low-cost Fe - Cr - Ni medium entropy alloy by Ce-adulterated[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 16: 1466 – 1477.
- [23] DESHMUKH P R, SOHN Y, SHIN W G. Flexible solid-state symmetric supercapacitor based on (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide layer developed on the stainless steel mesh[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 300 – 310.
- [24] REN Y, LI N, FENG J, et al. Adsorption of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solution on magnetic porous ferrospinel MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 367(1): 415 – 421.
- [25] 陈珮琳, 赵艳君, 李平珍, 等. 316L 不锈钢高温氧化及高温拉伸性能 [J]. 材料热处理学报, 2023, 43(11): 103 – 110.  
CHEN Pinglin, ZHAO Yanjun, LI Pingzhen, et al. High temperature oxidation and high temperature tensile properties of 316L stainless steel[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2023, 43(11): 103 – 110.
- [26] 姜来合格, 邓玉春, 赵娇玉, 等. Q345E 钢激光-电弧复合焊 T 形接头疲劳性能 [J]. *焊接学报*, 2024, 45(5): 1 – 7.

- JANG Laihege, DENG Yuchun, ZHAO Jiaoyu, *et al.* Fatigue properties of laser-arc hybrid welded Q345E steel T-joints[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2024, 45(5): 1 – 7.
- [27] JIN Y H, CHEN Y S, MA Y M, *et al.* Fatigue crack propagation of 7050 aluminum alloy FSW joints after surface peening[J]. *China Welding*, 2023, 32(1): 18-26.
- [28] WU X, XU L. Computer aided evaluation of thermal fatigue cracks on hot-work tool steel[C]//The 6th International Tooling Conference, September 10-13, 2002, Karlstad University, Karlstad, Sweden. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd. 2002: 657-666.
- [29] ZHAN J, LI M, HUANG J, *et al.* Thermal fatigue characteristics of type 309 austenitic stainless steel for automotive manifolds[J]. *Metals*, 2019, 9(2): 129 – 137.
- [30] ZHAN J M, BI H Y, LI M C. Thermal fatigue behavior of 441 ferritic stainless steel in air and synthetic automotive exhaust gas[J]. *Science China Technological Sciences*, 2022, 65(1): 169 – 178.
- [31] CHOI J, CHOI J, LEE K, *et al.* Fatigue life prediction methodology of hot work tool steel dies for high-pressure die casting based on thermal stress analysis[J]. *Metals*, 2022, 12(10): 1744 – 1761.
- [32] JIANG Q C, ZHAO X M, QIU F, *et al.* The relationship between oxidation and thermal fatigue of martensitic hot-work die steels[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2018, 31: 692 – 698.
- [33] 孙淑华, 傅万堂, 王振华, 等. 一种微合金化马氏体不锈钢的连续冷却转变研究 [J]. *燕山大学学报*, 2011, 35(2): 102 – 104. SUN Shuhua, Fu Wantang, WANG Zhenhua, *et al.* Study on continuous cooling transformation of a micro-alloyed martensitic stainless steel[J]. *Journal of Yanshan University*, 2011, 35(2): 102 – 104.
- [34] 王振华, 孙淑华, 张亚才, 等. 一种微合金化 0Cr13Ni4Mo 不锈钢的相图及临界转变温度研究 [J]. *大型铸锻件*, 2011(2): 1 – 3.
- [35] 刘同华, 强文江, 王伟. 不锈钢中合金元素的作用及其研究现状 [J]. *热加工工艺*, 2018, 47(4): 17 – 21.
- [36] LIU Tonghua, QIANG Wenjiang, WANG Wei. Function and research status of alloying elements in stainless steel[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(4): 17 – 21.
- [37] HASHEMI S G, EGHBALI B. Analysis of the formation conditions and characteristics of interphase and random vanadium precipitation in a low-carbon steel during isothermal heat treatment[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2018, 25: 339 – 349.
- [38] KARMAKARA A, MUKHERJEE S, KUNDU S, *et al.* Effect of composition and isothermal holding temperature on the precipitation hardening in Vanadium-microalloyed steels[J]. *Materials Characterization*, 2017, 132(10): 31 – 40.
- [39] MEHRABI A, MCDERMID J R, WANG X, *et al.* Austenite nucleation and growth as a function of starting microstructure for a Fe-0.15C-5.56Mn-1.1Si-1.89Al medium-Mn steel[J]. *Steel Research International*, 2023, 94: 1 – 10.

**第一作者:** 吴汝飞, 硕士; 主要从事钢铁材料方面的研究;  
Email: [15056494040@163.com](mailto:15056494040@163.com).

**通信作者:** 斯庭智, 博士, 教授; Email: [tzsiahut@163.com](mailto:tzsiahut@163.com).

(编辑: 刘启明)