

# HSLC 钢中纳米氮化物的析出与作用

傅杰<sup>①\*</sup>, 刘阳春<sup>①②</sup>, 吴华杰<sup>①③</sup>

① 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083;

② 首钢(集团)总公司首钢技术研究院, 北京 100041;

③ 北京科技大学冶金工程研究院, 北京 100083

\* E-mail: [fujie9@263.net](mailto:fujie9@263.net)

收稿日期: 2007-06-12; 接受日期: 2007-08-20

国家自然科学基金(批准号: 50334010)和国家重点基础研究发展计划(编号: G1998061500)资助项目

**摘要** 研究了薄板坯连铸连轧 HSLC(低碳高强度)钢中 N, Al 的存在形式, AIN 析出的热力学和动力学以及 AIN 对低碳钢组织性能的影响, 研究表明: 在薄板坯连铸连轧 HSLC 钢中, 只有少量 N 形成了 AIN 以氮化物形式存在, 大部分 N 基本上以溶解态存在; 少量纳米氮化物主要是在卷取过程中热轧卷缓冷时析出的, 连轧阶段和层流冷却阶段, 钢中都不能或者很少析出氮化铝; 含酸溶铝 0.005%~0.043% 的 HSLC 钢中, 铝对晶粒度及钢力学性能无明显影响, AIN 不是薄板坯连铸连轧工艺生产的 HSLC 钢晶粒细化的主要原因, 也不是沉淀强化的主要析出相. 纳米氮化物不是纯 AIN, 具有复杂的成分.

## 关键词

薄板坯连铸连轧

HSLC 钢

AIN

纳米氮化物

沉淀强化

尽管氮在一定条件下对钢的性能具有有利作用, 但通常是将氮作为钢中的有害元素看待的, 其有害作用主要表现为: 钢中自由氮可以溶入铁基体, 导致时效作用, 使钢的塑性韧性降低, 冷加工性能下降, 焊接性能降低, 韧脆转变温度升高<sup>[1]</sup>.

为降低和消除 N 的有害影响, 对于低碳钢通常通过向钢中加入一定量的 Al 来实现, 认为除脱氧外, Al 与 N 结合成 AIN, 它们可以降低自由氮, 钉轧奥氏体晶界, 细化奥氏体晶粒, 钉轧铁素体晶界, 细化铁素体晶粒, 提高钢的强度而不降低塑性和韧性.

HSLC 钢是一类不含 Nb, V, Ti 等微合金元素的高强度低碳钢, 薄板坯连铸连轧生产的 ZJ330(珠钢牌号)和 SS330(钢号)是用量较大的 HSLC 钢, 也是用 Al 来控 N 的, 但是 Al 是否能够将 N 全部变成 AIN? AIN 与钢晶粒细化, 强度较高的关系如何? 有待进一步研究. 本文研究了薄板坯连铸连轧低碳钢中 N 和 Al 的存在形式, AIN 析出的热力学和动力学及 AIN 对钢组织性能的影响.

## 1 薄板坯连铸连轧低碳钢中 N 和 Al 的存在形式

表 1 列出了试验钢的化学成分.

表 1 试验钢的化学成分(%)

钢号	材料	编号	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al <sub>t</sub>	Al <sub>s</sub>	O	N
ZJ330	热轧板	1	0.053	0.07	0.25	0.012	0.004	0.12	0.046	0.043	0.0026	0.0068
		2	0.047	0.07	0.26	0.013	0.008	0.11	0.023	0.019	0.0042	0.0044
		3	0.062	0.08	0.24	0.017	0.004	0.10	0.013	0.008	0.0046	0.0060
		4	0.059	0.06	0.25	0.010	0.006	0.11	0.006	0.005	0.0054	0.0058
		5	0.060	0.11	0.28	0.012	0.006	0.12	0.020	0.016	0.0028	0.0044
		6	0.046	0.06	0.26	0.012	0.012	0.11	0.020	0.016	0.0033	0.0048
		7	0.055	0.08	0.25	0.014	0.008	0.10	0.020	0.016	0.0050	0.0043
	铸坯	8	0.051	0.04	0.39	0.015	0.012	0.16	0.031	0.031	0.0030	0.0044
SS330	热轧板	9	0.040	0.05	0.18	0.009	0.006	—	0.022	0.019	0.0037	0.0071
		10	0.050	0.02	0.23	0.013	0.004	—	0.013	0.012	0.0030	0.0054
	铸坯	11	0.060	0.11	0.29	0.009	0.001	—	0.032	0.030	0.0046	0.0070

### 1.1 薄板坯连铸连轧低碳钢中 AlN 的质量分数

用化学相分析方法, 测定钢中 AlN 的质量分数, 试验时, 用测量电解粉末中 Al 计算 AlN 或测量电解粉末中 N 计算 AlN, 二者结果基本相同, 得出 AlN 的质量分数. 对于薄板坯连铸连轧板材及铸坯、AlN 的质量分数及 AlN 中的 N 占钢中总 N 的比例  $N_{\text{AlN}}/N_{\text{total}}$  列于表 2.

表 2 试验钢中 AlN 的质量分数(wt%)

钢号	材料	编号	Al <sub>t</sub>	Al <sub>s</sub>	N	AlN 中各元素占合金的质量分数		AlN 占合金的质量分数	$N_{\text{AlN}}/N_{\text{total}}$	
						Al	N			
ZJ330	热轧板	1	0.046	0.043	0.0068	0.0012	0.0006	0.0018	0.09	
		2	0.023	0.019	0.0044	0.0005	0.0003	0.0008	0.07	
		3	0.013	0.008	0.0060	0.0008	0.0004	0.0012	0.07	
		4	0.006	0.005	0.0058	0.0010	0.0005	0.0015	0.09	
		5	0.020	0.016	0.0044	0.0013	0.0007	0.0020	0.16	
		铸坯	8	0.031	0.031	0.0044	0.0015	0.0008	0.0023	0.18
		SS330	热轧板	9	0.022	0.019	0.0071	0.0008	0.0004	0.0012
	10			0.013	0.012	0.0054	0.0006	0.0004	0.0010	0.07
铸坯	11		0.032	0.030	0.0070	0.0058	0.0030	0.0088	0.43	

由表 2 可见, 在薄板坯连铸连轧条件下, 钢中的 N 只有少部分被 Al 固定, 实验条件下  $N_{\text{AlN}}/N_{\text{total}} < 20\%$ .

### 1.2 薄板坯连铸连轧钢的热处理试验

考虑到薄板坯连铸连轧过程冷却速度较快, AlN 的析出量较少, 尺寸较小, 难以用电镜观察到, 进行了热处理试验, 目的是使 AlN 尺寸变大, 以便确定 AlN 析出及尺寸.

文献[2]的结果表明: AlN 的析出 PTT(析出量与温度、时间的关系)曲线, 具有 C 曲线特征, AlN 在奥氏体相区可以析出, 在铁素体相区也可以析出, 某一温度对应着 C 曲线的鼻子点. 我

们用 11 号铸坯试样, 进行了未经热处理和经  $1280 \times 2$  h 固溶, 然后分别在各温度下保持 3 h 水淬的对比试验, 结果示于表 3.

表 3 数据证明: 经  $1280^\circ\text{C} \times 2$  h 固溶处理然后经不同温度保温水淬试样, 随保温时间的延长, AlN 占合金的质量分数增加.

表 3 SS330 试验钢坯试样中 AlN 的质量分数(wt%)

试样编号	AlN 占合金的质量分数	热处理过程
11	0.0088	未处理的铸坯原始样
12	0.0013	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h $\rightarrow$ $950^\circ\text{C} \times 10$ min 水淬
13	0.0027	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h $\rightarrow$ $950^\circ\text{C} \times 30$ min 水淬
14	0.0038	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h $\rightarrow$ $950^\circ\text{C} \times 1$ h 水淬
15	0.0135	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h $\rightarrow$ $950^\circ\text{C} \times 3$ h 水淬
16	0.0051	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h $\rightarrow$ $880^\circ\text{C} \times 10$ min 水淬
17	0.0161	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h $\rightarrow$ $880^\circ\text{C} \times 30$ min 水淬
18	0.0017	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h 水淬, $650^\circ\text{C} \times 10$ min 水淬
19	0.0077	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h 水淬, $650^\circ\text{C} \times 30$ min 水淬
20	0.0121	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h 水淬, $650^\circ\text{C} \times 1$ h 水淬
21	0.0176	$1280^\circ\text{C} \times 2$ h 水淬, $650^\circ\text{C} \times 3$ h 水淬

## 2 AlN 析出的热力学与动力学

低碳钢中很难观察到纯的 AlN 颗粒, 热处理条件下可以观察到一些纳米尺寸的氮化物粒子, 其组成较复杂, 为简化计算, 假设钢中 Al 和 N 以纯 AlN 形式存在, 讨论 AlN 析出的热力学和动力学.

### 2.1 热力学

铝与氮在钢中的固溶度积与温度有关, 文献[3~7]给出的关于 AlN 在奥氏体中的平衡固溶度积公式有

$$\log([\text{Al}] \cdot [\text{N}])_\gamma = 1.79 - 7184/T, \quad (1)$$

$$\log([\text{Al}] \cdot [\text{N}])_\gamma = 1.95 - 7400/T, \quad (2)$$

$$\log([\text{Al}] \cdot [\text{N}])_\gamma = 0.73 - 6180/T, \quad (3)$$

$$\log([\text{Al}] \cdot [\text{N}])_\gamma = 1.03 - 6770/T, \quad (4)$$

$$\log([\text{Al}] \cdot [\text{N}])_\gamma = 1.48 - 7500/T, \quad (5)$$

$$\log([\text{Al}] \cdot [\text{N}])_\gamma = 6.40 - 14356/T. \quad (6)$$

试验钢的溶解析出温度列于表 4, 由表 4 可见: 根据不同研究者提出浓度积公式的计算结果, 试验钢中 AlN 的溶解析出温度, 即降温过程中 AlN 的开始析出温度, 加热过程中 AlN 的开始溶解温度为  $862 \sim 1181^\circ\text{C}$ , 波动很大, 但均低于  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1280^\circ\text{C}$  保温 2 h, 原析出的 AlN 应完全固溶. 根据实际析出量与计算析出量差别最小的原则在下面的动力学计算中, 我们选用了(3)式, 按(3)式计算的平衡析出量与实际值列于表 5.

表 4 试样钢的溶解析出温度(单位: °C)

钢号	编号	固溶度积公式(1)~(6)						Al <sub>s</sub>	N
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)		
ZJ330	1	1076	1076	1176	1210	1223	1172	0.043	0.0068
	2	951	955	1012	1052	1076	1097	0.019	0.0044
	3	903	907	951	993	1020	1066	0.008	0.0060
	4	862	868	900	943	973	1040	0.005	0.0058
SS330	9	996	998	1070	1109	1128	1124	0.019	0.0071
	10	929	932	984	1024	1050	1083	0.012	0.0054
SS330	11	1041	1041	1129	1165	1181	1152	0.030	0.0070

表 5 不同温度时 AlN 在钢中的平衡析出量与实际值

温度/°C	950	880	650
保温时间/h	3	0.5	3
固溶度积	$4.752 \times 10^{-5}$	$2.344 \times 10^{-5}$	$1.082 \times 10^{-6}$
计算的 W <sub>AlN</sub> /%	0.0138	0.0169	0.0203
实际的 W <sub>AlN</sub> /%	0.0135	0.0161	0.0176

11 号铸坯中 N 含量为 0.007%, 最多可以析出 AlN 的量为  $41 \times 0.0070\% / 14 = 0.0205\%$ 。

由表 5 可见 950°C 保温 3 h, 880°C 保温 0.5 h 钢中 N 几乎全部以 AlN 形式析出, 650°C 保温 3 h, N 以 AlN 形式实际析出的量与钢中 N 全部以 AlN 形式析出的量的比值 =  $0.0176 / 0.0205 = 0.87$ 。

根据(3)式计算结果, 基本与实际结果相符。

## 2.2 动力学

### 1) AlN 析出的形核和长大

根据不同形核机制, 先确定均匀形核及位错线上形核条件下有关 AlN 沉淀析出的参数, 求出 AlN 在奥氏体中沉淀析出时的临界形核尺寸和相对形核率, 图 1 和 2 分别示出了 0.06%C-0.003%Al-0.0070%N 钢中 AlN 在奥氏体中沉淀析出的临界核心尺寸及相对形核率与温度的关系。

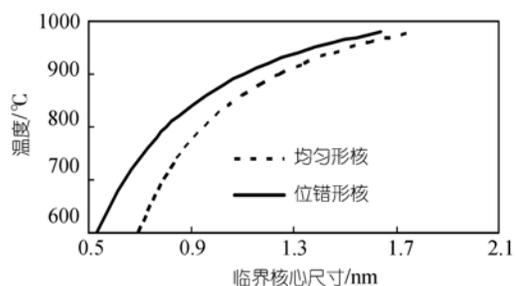


图 1 0.06%C-0.030Al<sub>s</sub>-0.0070%N 钢中 AlN 在奥氏体中沉淀析出时的临界核心尺寸

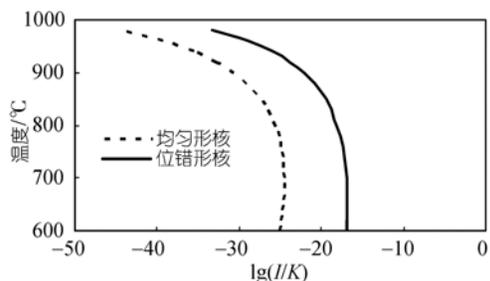


图 2 0.06%C-0.030Al<sub>s</sub>-0.0070%N 钢中 AlN 在奥氏体中沉淀析出时的相对形核率与温度的关系曲线

由图 1 和 2 可以看出, 均匀形核和位错线上形核时临界核心尺寸随着沉淀析出温度的降低而减小, 在通常的沉淀温度范围内, AlN 的临界核心尺寸约为 0.5 nm 至 1.5 nm. 1000℃时临界核心尺寸达 2 nm, 1100℃达到约 8 nm, 这样大尺寸的核心难以形成; 相对形核率随温度的降低而增大. 薄板坯连铸连轧过程冷却速度大, 析出温度低, 临界核心尺寸小, 相对形核率大.

新相核心一旦形成, 就将发生晶核的长大过程, 而且将一直持续到析出达到平衡, 不同时间沉淀析出的核心最终长大的颗粒尺寸不同, 这一过程的驱动力是相变自由能.

## 2) AlN 析出量-温度-时间(PTT)曲线的理论计算

### ① 不同形核机制条件下的 PTT 曲线

不同形核机制条件下 AlN 析出量与温度及时间的关系式为

均匀形核 [8]:

$$\lg \frac{t_{0.05}}{t_0} = \frac{2}{3} \left( -1.28994 - 2 \lg d^* + \frac{1}{\ln 10} \times \frac{\Delta G^* + 2.5Q}{kT} \right). \quad (7)$$

位错线上形核 [8]:

$$\lg \frac{t_{0.05d}}{t_{0d}} = -1.28994 - 2 \lg d_d^* + \frac{1}{\ln 10} \times \frac{(1 + \beta)^{2/3} \Delta G^* + \frac{5}{3}Q}{kT}. \quad (8)$$

本文作者计算出来的 PTT 曲线示于图 3 和 4.

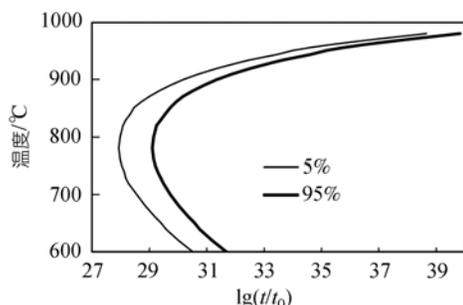


图 3 0.06%C-0.030Al<sub>5</sub>-0.0070%N 钢中 AlN 在奥氏体中形核沉淀析出时的理论计算相对 PTT 曲线(均匀形核, 形核率迅速衰减为零)

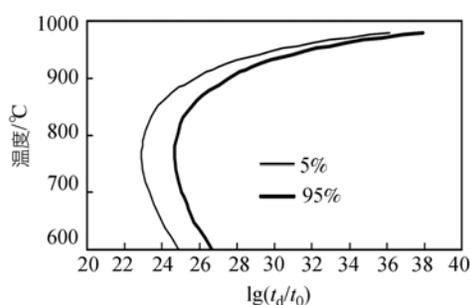


图 4 0.06%C-0.030Al<sub>5</sub>-0.0070%N 钢中 AlN 在奥氏体中形核沉淀析出时的理论计算相对 PTT 曲线(位错线上形核, 形核率迅速衰减为零)

从图 3 和 4 可以看出: 在均匀形核、位错线上形核、形核率迅速衰减为零的条件下, PTT 曲线呈现 C 曲线的形式, C 曲线鼻子点的温度即最快沉淀析出温度对均匀形核为 780℃, 对位错线上形核为 760℃.

### ② 轧制形变对 AlN 沉淀析出动力学的影响

薄板坯连铸连轧板材经过轧制变形, 产生形变储能, 可能对析出起促进作用. 一般认为形变储能主要由形变过程中大量增殖的位错能量组成, 文献 [8] 计算出的形变储能约为 10 J/mol, 相对于纳米粒子析出的化学自由能(数千至数万 J/mol), 形变储能的作用是微不足道的.

但是考虑到形变储能分布的微区不均匀性, 那些由于位错的缠结、交割形成胞状亚结构微

区内位错分布比较紧密, 形变储能较大(例如微区尺寸 $d=10$  nm, 形变储能为 92 J/mol, 微区尺寸为 1 nm, 形变储能为 3820 J/mol), 对控制轧制工艺, 假设微区尺寸固定为 1 nm, 此时形变储能为 3820 J/mol<sup>[8]</sup>. 但即使用形变储能等于 3820 J/mol进行计算, 轧制时 AlN 也难以形变诱导析出, 计算过程见本文第 3 节.

形变储能为 3820 J/mol 时, AlN 析出的 PTT 曲线如图 5 和 6 所示.

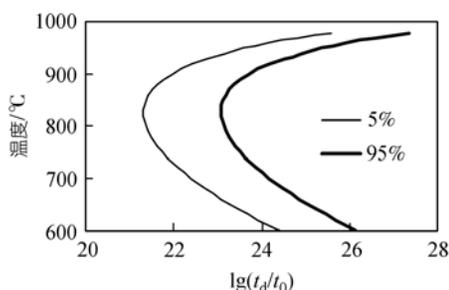


图 5 0.06%C-0.030Al<sub>s</sub>-0.0070%N 钢中 AlN 在奥氏体中形核的 PTT 曲线(位错线上形核, 形核率迅速衰减为零, 形变储能为 3820 J/mol)

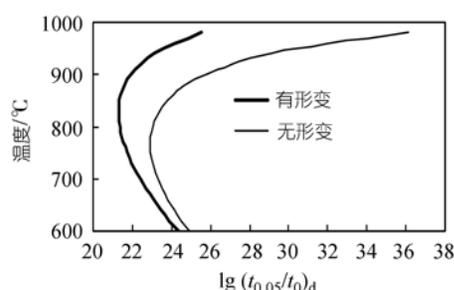


图 6 轧制形变对 0.06%C-0.030Al<sub>s</sub>-0.0070%N 钢中 AlN 在奥氏体中开始析出曲线的影响(位错线上形核, 形核率迅速衰减为零, 形变储能为 3820 J/mol)

由图 5 和 6 可见: 轧制形变使 PTT 曲线左移, 使 AlN 在奥氏体中沉淀析出的 PTT 曲线鼻子点温度明显提高, 最快沉淀析出温度由无轧制形变时的 760°C 提高到形变储能为 3820 J/mol 时的 820°C.

### ③ 不同温度下 $t_{0.05}$ 的计算

$t_{0.05}$  表示 AlN 的沉淀析出量为最大析出量的 5% 所需的时间.

根据 Avrami 方程<sup>[8]</sup>:

$$X = 1 - \exp(-Bt^n). \quad (9)$$

可以得出:  $\lg \ln \left( \frac{1}{1-X} \right) = \lg B + n \lg t$ .

公式中  $X$  为析出量与最大析出量的比值. 式中  $B$  和  $n$  为相应的系数, 时间指数  $n$  主要取决于相变及析出类型, 特别是微观形核机制和长大机制, 可以确定; 常数  $B$  尚不能准确计算. 对  $X=5\%$  和  $87\%$ , 可以分别得到:

$$\lg \ln \left( \frac{1}{1-0.05} \right) = \lg B + n \lg t_{0.05},$$

$$\lg \ln \left( \frac{1}{1-0.87} \right) = \lg B + n \lg t_{0.87}.$$

由于系数  $B$  不能准确计算, 无法计算出  $t_{0.05}$  和  $t_{0.87}$  的准确数值. 为此本文作者用两式相减得到:  $\lg \frac{t_{0.87}}{t_{0.05}} = \frac{1}{n} \lg \left( \frac{\ln 0.13}{\ln 0.95} \right) = \frac{1.5996}{n}$ , 从而消去  $B$ .

对于位错线上形核、形核率迅速衰减为零的条件下 $n=1$ <sup>[8]</sup>, 故  $\lg(t_{0.87}/t_{0.05})=1.5996$ , 即表示沉淀析出为 87%的C曲线与 5%的C曲线相差 1.5996 个时间数量级, 由试验确定的 650℃时  $t_{0.87}=3$  h, 可以计算出  $t_{0.05}=0.075$  h=4.5 min.

同理, 可以得到  $t_{0.95}=4.38$  h, 即 0.06%C-0.030Al<sub>s</sub>-0.0070%N 钢在 650℃保温 4.38 h 后钢中沉淀析出 95%的 AlN.

900℃时,  $\lg(t_{0.05}/t_0)_d=21.93738$ ; 650℃时,  $\lg(t_{0.05}/t_0)_d=23.2807$ .

650℃时的  $\lg(t_{0.05}/t_0)_d$  数值与 900℃时的  $\lg(t_{0.05}/t_0)_d$  数值相差:  $23.2807-21.93738=1.34332$ , 即 900℃时  $t_{0.05}=4.5$  min/ $10^{1.34332}=0.204$  min=12.25 s.

薄板坯连铸连轧过程中, ZJ330 的轧制温度范围为 1100~900℃, 前 5 道次温度高, 临界核心尺寸大, 难以形成; 终轧道次的轧制温度为 900℃, 但经过的时间 < 12.25 s; 层流冷却过程中, 水冷抑制了 AlN 的沉淀析出, 故 AlN 不是轧制和层流冷却过程中析出的, 而主要是在热轧板卷取后的缓慢冷却过程中沉淀析出的. 由于薄板坯连铸连轧的冷却特点, 析出的纳米氮化物质量分数很小.

### 3 薄板坯连铸连轧钢中纳米氮化物的作用

#### 3.1 铝对钢的力学性能及晶粒度的影响

6 炉 ZJ330 钢的化学成分、晶粒尺寸和力学性能分别见表 1, 6 和 7. 由表 1 可见, 当钢中 Al<sub>t</sub> 为 0.006%~0.046%, Al<sub>s</sub> 为 0.005~0.043%时, 随钢中 Al<sub>s</sub> 含量的增加, 板材晶粒度及力学性能变化不大, 而是上下稍有波动. 纳米氮化物不是晶粒细化的主要原因.

表 6 6 炉 ZJ330 钢的晶粒尺寸

编号	1	2	3	4	6	7
Al <sub>t</sub> /%	0.046	0.023	0.013	0.006	0.020	0.020
Al <sub>s</sub> /%	0.043	0.019	0.008	0.005	0.016	0.016
Al <sub>oxy</sub> /%	0.003	0.004	0.005	0.001	0.004	0.004
平均晶粒尺寸/ $\mu$ m	10.86	11.93	8.75	9.78	9.84	8.89

表 7 6 炉 ZJ330 钢的力学性能

炉号	厚度/mm	Al <sub>t</sub> /(%)	Al <sub>s</sub> /(%)	$\sigma_f$ /MPa		$\sigma_b$ /MPa		$\delta$ /%		$\sigma_s/\sigma_b$		冷弯 $d=1.5$ a 180°
				纵	横	纵	横	纵	横	纵	横	
1	2.45	0.046	0.043	350	350	421	418	29	32	0.83	0.84	合格
2	2.00	0.023	0.019	333	344	400	406	34	29	0.83	0.85	合格
3	1.50	0.013	0.008	363	365	424	424	29	30	0.86	0.86	合格
4	1.44	0.006	0.005	342	348	403	404	26	29	0.85	0.86	合格
6	1.88	0.020	0.016	349	357	413	420	31	30	0.84	0.85	合格
7	1.45	0.020	0.016	360	371	404	422	29	32	0.89	0.88	合格

### 3.2 650℃保温时钢力学性能的变化

表 8 列出了 3 炉不同 Al<sub>s</sub>ZJ330 钢加热到 650℃时分别保温不同时间后空冷试样的力学性能。

表 8 ZJ330 钢加热到 650℃保温处理后的力学性能

编号	1			2			4		
	保温时间/min	$\sigma_s$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\delta$ %	$\sigma_s$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\delta$ %	$\sigma_s$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa
10	285	365	45.3	275	365	45.2	260	410	35.2
20	285	365	35.9	300	370	48.7	300	405	40.5
30	300	385	43.8	310	385	41.9	315	395	42.5
60	325	385	44.4	315	375	42.1	340	405	36.0
120	290	380	44.5	320	385	39.5	330	405	38.5
180	325	385	42.6	325	385	41.9	345	405	33.3

由表 8 可以看出, 不同酸溶 Al 含量的低碳钢均随保温时间的延长, 开始时,  $\sigma_s$  比原始板材的有所降低, 这可以解释为是 650℃ 以下析出的纳米铁碳析出物溶解和 A<sub>1</sub> 温度以下析出的未溶解的铁碳析出物粗化造成的。随后  $\sigma_s$  的升高显然是钢中 AlN 的充分析出起到沉淀强化作用造成的。但是由于薄板坯连铸连轧过程中 AlN 的质量分数比相同尺寸范围的铁碳析出物的质量分数小很多, AlN 不是起沉淀强化作用的主要纳米析出相<sup>[9]</sup>。

## 4 HSLC 钢中纳米氮化物的属性

尽管有一些公式可以计算出不同温度下保温后析出物的尺寸大小, 但难以计算出准确结果。本文作者用实验观察到的氮化物粒子尺寸为纳米级, 大部分为 10 nm 左右, 最大约 40 nm。

对各种制度热处理以后的保温水淬试样进行电镜观察, 可以在视场中观察到一些纳米氮化物颗粒, 它们的能谱中含有明显的 Al 峰, 由于这时用化学相分析测得的 AlN% $\gg$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%, 加上析出物形貌特征以及能谱分析结果, 可以认为这些纳米颗粒为 (Al<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub>)N 粒子,  $x+y+z$  近似为 1,  $y$  和  $z$  可以为零。图 7 和 8 分别为经 650℃ $\times$ 3 h 和 950℃ $\times$ 3 h 保温水淬的 ZJ330 钢板和 SS330 铸坯萃取复型样品中 (Al<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub>)N 粒子的 TEM 照片。

图 7 左侧照片中所示的颗粒尺寸约为 10~20 nm。箭头所示颗粒的能谱见图 7 右侧图片, 能谱分析表明这类颗粒应为 (Al<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>)N 粒子。

经 950℃ $\times$ 3 h 保温水淬处理后的 SS330 铸坯萃取复型样品中箭头所示长条状颗粒的能谱见图 8 右侧图片, 能谱分析表明这类颗粒应为 (Al<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub>)N 粒子。

从上述结果可知: 固溶后重新析出的纳米氮化物颗粒成分比较复杂, 除铝元素外主要还含有一定量的 Ti, Fe 原子, Ti 来自于钢中的残 Ti, Fe 原子来自基体。纳米氮化物颗粒中还有其他元素的原子。

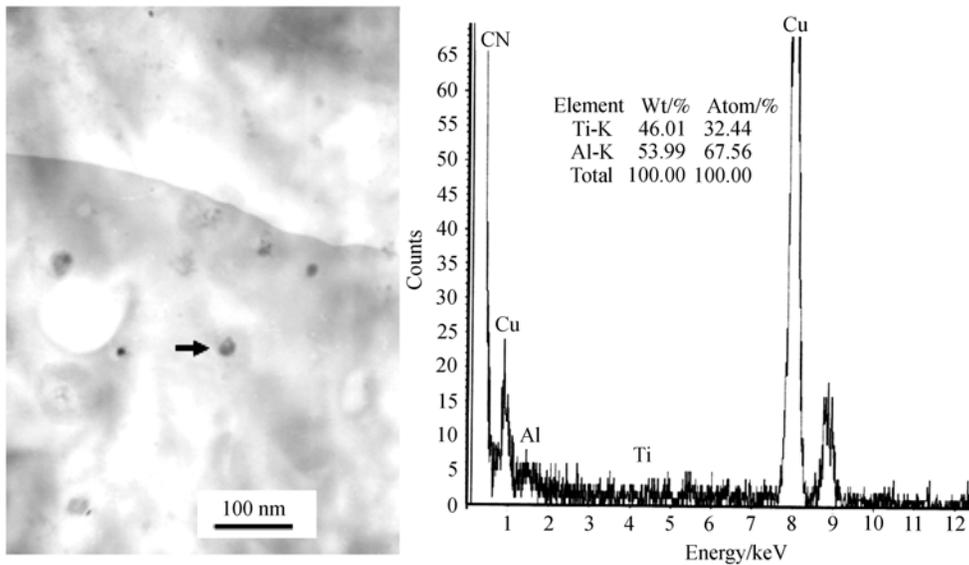


图 7 ZJ330 钢板经 650°C×3h 炉冷后析出的 $(Al_xTi_y)N$  颗粒的 TEM 照片

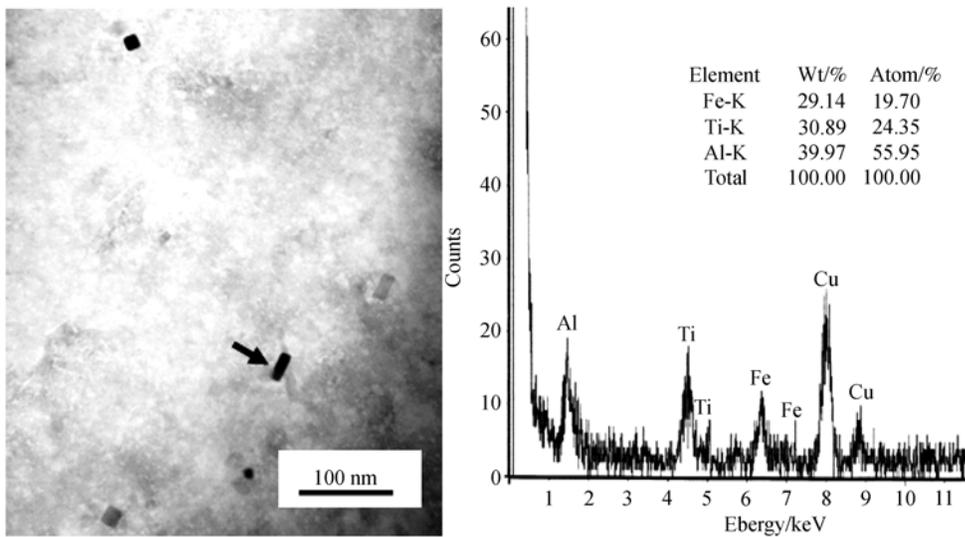


图 8 经 950°C×3 h 保温水淬处理后的 SS330 铸坯萃取复型样品中 $(Al_xTi_yFe_z)N$  的 TEM 照片

## 5 结论

1) 薄板坯连铸连轧钢中的 N 在  $Al_s$  为 0.005%~0.043% 时,基本上以溶解态存在,试验条件下结合成  $AlN$  的 N 只占钢中总氮量的 20% 以下.

2) 试验条件下,酸溶铝对钢板的晶粒尺寸和力学性能影响不大.通过试验和理论计算的 900°C 时  $AlN$  的  $t_{0.05}=12.25$  s. 在奥氏体区轧制、层流冷却过程中和卷取以前,  $AlN$  析出的动力

学条件不好,基本上不能沉淀析出,AIN不是薄板坯连铸连轧钢中晶粒细化的主要原因。

3) 结果表明: 纳米氮化物主要是在热轧板卷缓慢空冷时沉淀析出的, 它们的尺寸为纳米级, 具有一定的沉淀强化作用, 但由于其质量分数比相同尺寸范围铁碳析出物质量分数小很多, 不是起沉淀强化作用的主要纳米析出相。

4) 透射电镜观察到热处理后的颗粒的尺寸在 20 nm 以下, 实际上是不同组成的  $(Al_xTi_yFe_z)N$  粒子, 对纳米氮化物的属性、质量分数及其对钢性能的影响有待进一步研究。

---

## 参考文献

- 1 Morrison W B. Nitrogen in the steel product. *Ironmaking Steelmaking*, 1989, 16(2): 123—128
- 2 Michel J P, Jonas J J. Precipitation kinetics and solute strengthening in high temperature austenites containing Al and N. *Acta Metallurgica*, 1981, 29: 513—526 [\[DOI\]](#)
- 3 Kiichi Narita. Physical chemistry of the groups I Va(Ti, Zr), Va(V, Nb, Ta) and the rare earth elements in steel. *Trans ISIJ*, 1975, 15: 145—152
- 4 Irvine K J, Pickering F B, Gladman T. Grain-refined C-Mn steels. *J Iron Steel Institute*, 1967, 161—182
- 5 Erasmus L A. Effect of aluminum additions on forgeability, austenite grain coarsening temperature, and impact properties of steel. *J Iron Steel Institute*, 1964, 32—41
- 6 Gladman T, Pickering F B. Grain-coarsening of austenite. *J Iron Steel Institute*, 1967, 653—664
- 7 Kang Y L, Yu H, Fu J, et al. Morphology and precipitation kinetics of AIN in hot strip of low carbon steel produced by compact strip production. *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop*, 2003, 351(1-2): 265—271 [\[DOI\]](#)
- 8 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相. 北京: 冶金工业出版社, 2006
- 9 Fu J, Wu H J, Liu Y C, et al. Nano-scaled iron-carbon precipitates in HSLC and HSLA steels. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2007, 50(2): 166—176