

· 产品研发 ·



冷却速率和氮含量对高锰无磁钢中 AlN 夹杂物析出和长大行为的影响

杨新龙^{1,3}, 张涛², 赵健², 陈粤², 成国光², 陈兴润³, 潘吉祥³

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2 北京科技大学绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083; 3 甘肃酒钢集团宏兴钢铁股份有限公司, 嘉峪关 735100)

摘要:研究了冷却速率和氮含量对 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢中 AlN 夹杂物析出和长大的影响。AlN 形貌主要为六边形和针状。随着冷却速率从 36.66 K/s 降低到 0.71 K/s, AlN 的等效直径从 7.56 μm 增加到 24.20 μm , AlN 的数量密度从 203.01 mm^{-2} 减少到 60.00 mm^{-2} 。冷却速率与 AlN 数量密度的关系为 $\ln N_v = 29.848 + 0.453 \ln R_c$ ($R^2 = 0.97$)。元素的显微偏析分析表明, 铝浓度在枝晶间区域较低, 而在枝晶内较高, 铝的偏析非常弱, 几乎没有氮的偏析。热力学计算表明, 当 $w[\text{N}]$ 高于 58×10^{-6} 时, AlN 可以在凝固前析出。对 AlN 长大的预测结果可以很好地揭示其长大规律。当冷却速率为 3.02、0.71 K/s 时, $w[\text{N}] \geq 58 \times 10^{-6}$ 对 AlN 的尺寸影响可忽略不计, 而冷却速率对 AlN 的尺寸有显著影响。

关键词: Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢; AlN; 冷却速率; 氮含量; 微观偏析

DOI:10.20057/j.1003-8620.2025-00076 **中图分类号:** TG111

Effect of Cooling Rate and N Content on the Precipitation and Growth of AlN Inclusions in High Manganese Non-magnetic Steel

Yang Xinlong^{1,3}, Zhang Tao², Zhao Jian², Chen Yue², Cheng Guoguang²,
Chen Xingrun³, Pan Jixiang³

(1 Metallurgical and Ecological Engineering School, University of Science and Technology Beijing 100083, China;
2 State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083,
China; 3 Hongxing Iron & Steel Jiuquan Iron and Steel Co., Ltd., Jiayuguan 735100, China)

Abstract: The effect of cooling rate and N content on the precipitation and growth of AlN inclusions in Fe-23Mn-2Al-0.08V steel was investigated. The morphology of AlN was mainly hexagonal and needle-like shapes. With the cooling rate decreasing from 36.66 K/s to 0.71 K/s, the equivalent diameters of AlN increased from 7.56 μm to 24.20 μm , and the total amount decreased from 203.01 mm^{-2} to 60.00 mm^{-2} . The relationship between cooling rate and number density was: $\ln N_v = 29.848 + 0.453 \ln R_c$ ($R^2 = 0.97$). The element segregation analyzed by EPMA showed that Al concentration was low in inter-dendritic regions but high in dendrites. Al segregation was very weak, and there was almost no N segregation. Thermodynamic calculation showed that AlN could precipitate before solidification with the nitrogen content higher than 58×10^{-6} . The predicted results of AlN growth by kinetic analysis method could well reveal the growth trend. The nitrogen content ($\geq 58 \times 10^{-6}$) had a negligible effect on the size of AlN when the cooling rates were 3.02 K/s and 0.71 K/s, while the cooling rate had a significant effect on the size of AlN.

Key Words: Fe-23Mn-2Al-0.08V Steel; AlN; Cooling Rate; N Content; Microsegregation

Fe-23Mn-2Al-0.08V 高锰无磁钢是一种具有优异无磁和力学性能的奥氏体钢, 广泛应用于电力、电子仪器 and 石化领域^[1]。Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢含有约 23% $w[\text{Mn}]$ 和 2% $w[\text{Al}]$ 。然而, 大量锰的添加显著提高了氮在钢液中的溶解度^[2-3]。在连铸过程中, 钢液不可避免地会吸收氮^[4]。因此, 在 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢的

工业生产中, 钢液中的氮含量会较高。此外, 钢中高含量的铝容易导致大量 AlN 夹杂物的形成^[5-8]。

AlN 夹杂物对钢的热塑性有不利影响^[9-11]。因此, 研究 AlN 夹杂物的析出和长大行为对于提高钢的热塑性非常必要。夹杂物的析出和长大与钢液成分^[5,7,12-13]、元素微观偏析^[14-16]和凝固过程中的冷

基金项目: 嘉峪关市科技局技术攻关类“揭榜挂帅”项目(22-01)

作者简介: 杨新龙(1986—), 男, 博士, 正高级工程师; E-mail: yxl8869@126.com; 收稿日期: 2025-03-25

通信作者: 成国光(1964—), 男, 博士, 教授; E-mail: chengguoguang@metall.ustb.edu.cn

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

却速率^[17-18]密切相关。众所周知,在含 0.04% ~ 0.05% $w[\text{Al}]$ 的普通铝镇静钢凝固过程中会析出 AlN 夹杂物^[17, 19]。许多研究人员发现^[17, 20],在高铝高氮钢凝固前 AlN 就可以析出。然而,大多数文献通过热力学计算解释了 AlN 的析出,没有直接证据表明 AlN 夹杂物可以在凝固前析出。

在凝固过程中,溶质元素的枝晶间偏析导致钢液中溶质浓度增加,促进夹杂物的析出和长大^[14, 16]。夹杂物的析出和长大反过来会消耗钢液中偏析的溶质,最终减弱元素的偏析。研究发现,在不同碳和铝含量的 Fe-Mn-C-Al TWIP 钢中,铝元素的微观偏析不同^[21-23]。氮是间隙元素,可以在固体中快速扩散^[24, 25]。氮含量的 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢中铝和氮的偏析以及偏析对 AlN 夹杂物析出和长大的影响尚未见报道。

冷却速率对氧化物的尺寸和数量密度有很大影响^[23, 26]。随着冷却速率的增加,氧化物的尺寸减小,数量密度增加。然而,冷却速率对 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢液中析出的 AlN 夹杂物长大行为的影响鲜有报道。

在本研究中,在中间包中取能充分反映钢液中夹杂物状态的球拍样^[27, 28]。在连铸坯的不同位置取了三个试样,以研究冷却速率对 AlN 夹杂物的影响。通过扫描电子显微镜和能谱仪(SEM-EDS)以及光学显微镜分析了不同试样中 AlN 夹杂物和枝晶结构的特征,确定了 AlN 的析出时间。用电子探针微区分析仪(EPMA)分析了坯中不同试样的元素偏析。根据实验和热力学计算结果,推导了不同试样钢液凝固前 AlN 的尺寸。用动力学模型计算了 AlN 在凝固过程中的长大过程。分析了氮含量和冷却速率对 AlN 夹杂物析出和长大的影响。

1 实验过程和分析方法

1.1 实验过程

通过工业试验,研究 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢液冷

却和凝固过程中 AlN 夹杂物的析出和长大行为。Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢通过氩氧脱碳炉(100 t AOD)→钢包精炼炉(LF)→连铸(CC)的炼钢工艺生产。中间包中钢液温度约为 1 448 °C。连铸坯断面为 1 260 mm×220 mm。为了确定 AlN 夹杂物是否能在钢液凝固前析出,在中间包中取球拍样,并立即水淬,如图 1(a)所示。从球拍样、连铸坯的边缘区域、1/4 厚度处和中心区域分别取了四个钢样“球拍样”、“边缘”、“1/4 厚度”和“中心”。取样示意图如图 1 所示。

1.2 成分分析

对球拍样和连铸坯样品进行化学分析。用高频红外碳硫分析仪测定碳和硫的含量。用碱熔酸溶法测定钢中的锰含量。用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)分析钢中的铝、硅和钒含量。用惰性气体熔融-红外吸收法测定氮和总氧含量。不同阶段钢的化学成分列于表 1。中间包中的 $w[\text{N}]$ 为 80×10^{-6} ,而坯中的 $w[\text{N}]$ 为 92×10^{-6} 。样品中的 $w[\text{O}]$ 和 $w[\text{S}]$ 分别为 4×10^{-6} 和 7×10^{-6} 。

表 1 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢在不同工序取样的化学成分(质量分数)

工序	C	Si	Mn	S	Al	V	N	O
中间包	0.18	0.33	22.68	0.000 7	2.03	0.083	0.008 0	0.000 4
连铸坯	0.19	0.35	22.94	0.000 8	1.94	0.081	0.009 2	<0.000 3

1.3 AlN 夹杂物表征和显微组织

四个钢样用 SiC 砂纸机械研磨至 2000 目,并用 2.5 μm 的抛光膏抛光。用于显示夹杂物三维形貌和测量枝晶臂间距的抛光试样用 20% 硝酸酒精溶液(体积分数)腐蚀。用配备能谱仪(EDS)(XFlash 5030; Bruker, Berlin, Germany)的扫描电子显微镜

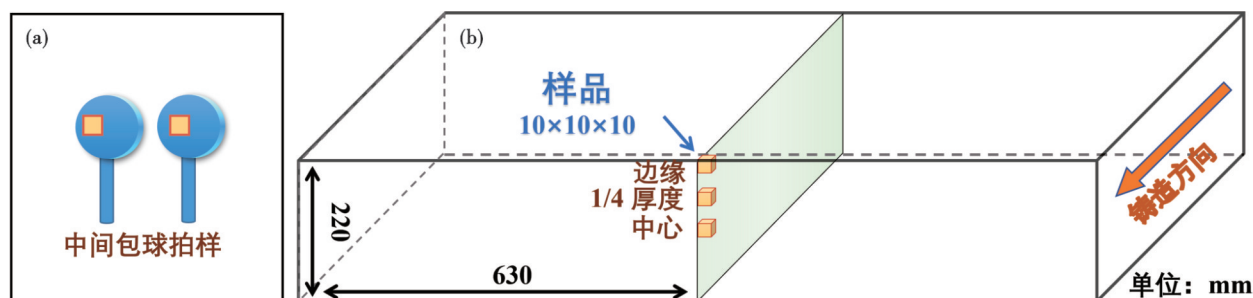


图 1 取样位置示意图:(a)中间包球拍样,(b)连铸坯

Fig. 1 Schematic illustration of sampling positions: (a) tundish lollipop steel sample, (b) continuous casting slab

(SEM) (FEI Quanta-250; FEI Co., Hillsboro, OR, USA) 分析夹杂物的形貌、成分和数量。

在一些报道中观察到的 Al_2O_3 和 MnS 夹杂物^[29, 30] 在本工作中未发现。此外, AlN 夹杂物单独存在, 因此, 只研究 AlN 夹杂物。为了充分描述中间包钢液中 AlN 夹杂物的特征, 观察了球拍样中的 231 个 AlN 夹杂物。在连铸坯的每个试样中随机统计至少 100 个 AlN 夹杂物。用 Image-Pro Plus 6.0 软件统计分析 AlN 夹杂物的面积和纵横比, 并通过式 (1) 计算等效直径 d 。

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (1)$$

式中, A 为 AlN 夹杂物的面积, μm^2 。

用光学显微镜 (DM4M, Leica Co., Wetzlar, Germany) 观察枝晶结构。在不同钢样中, 测量 30 次二次枝晶臂间距并取平均值。用电子探针微区分析仪 (EPMA) (JXA-8230, JEOL, Japan) 阐明样品中元素的微观偏析。

1.4 热力学和动力学分析方法

用 Thermo-Calc 软件 (Thermo-Calc version 2017b, TCFE 8.0 数据库) 计算凝固前钢液中 AlN 析出的热力学和凝固过程中的平衡溶质含量。

夹杂物在钢液凝固过程中主要通过溶质扩散析出和长大^[5]。 $w[\text{Al}]$ 约 2% 远高于 $w[\text{N}]$ 80×10^{-6} 或 92×10^{-6} 。因此, 溶质氮是 AlN 夹杂物扩散长大的速率控制因素。

众所周知, 固液相间的溶质再分配可能导致凝固过程中钢液中溶质含量急剧增加, 这对夹杂物的长大有显著影响。Clyne-Kurz 模型^[7, 31] 对钢液中溶质微观偏析的预测已得到广泛认可。Clyne-Kurz 模型中氮元素的公式如式 (2)。

$$C_N^f = C_N^0 \left[1 - (1 - 2\Omega k_N^f) f_s \right]^{\frac{(k_N^f - 1)}{(1 - 2\Omega k_N^f)}} \quad (2)$$

式中, C_N^f 为残余液体中溶质氮的浓度, %; C_N^0 为氮元素的初始液体浓度, %; f_s 是固相分数, 为元素氮的分配系数。

Ω 为反向扩散参数, 定义如式 (3)。

$$\Omega = \alpha \left[1 - \exp\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \right] - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \quad (3)$$

式中, α 为傅里叶参数, 计算如式 (4)。

$$\alpha = \frac{4D_N^s t_f}{(\lambda_2)^2} \quad (4)$$

式中, D_N^s 为氮在固相中的扩散系数, m^2/s ; λ_2 是二次

枝晶臂间距, μm 。氮在 δ 相和 γ 相中的扩散系数如式 (5)、式 (6)^[5, 6, 31]。

$$D_N^\delta = 8 \times 10^{-7} e^{-\frac{79078}{RT}} \quad (5)$$

$$D_N^\gamma = 9.1 \times 10^{-5} e^{-\frac{168600}{RT}} \quad (6)$$

式 (5)、式 (6) 中, R 为气体常数为 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为温度, K 。

t_f 是局部凝固时间 (s)。

$$t_f = \frac{T_L - T_s}{R_c} \quad (7)$$

式中, R_c 为冷却速率, K/s ; T_L 和 T_s 分别为液相线和固相线温度, K 。

然而, 式 (2) 中没有考虑 AlN 的析出, 这可能导致残余液体中氮含量的计算结果较大。

因此, 假设在 AlN 析出后的某个凝固时间钢液中的氮含量 (C_N^f) 等于氮的平衡浓度 ($C_{N,eq}^f$)^[16]。

$$C_N^f = C_{N,eq}^f \quad (8)$$

然后, 可以用式 (9) 预测下一个凝固时间 (从 f_s 到 $f_s + \Delta f_s$) 钢液中的氮含量^[32]。

$$C_N^{f_s + \Delta f_s} = \frac{C_N^{f_s} \left[1 - (1 - 2\Omega k_N^{f_s + \Delta f_s}) (f_s + \Delta f_s) \right]^{\frac{(k_N^{f_s + \Delta f_s} - 1)}{(1 - 2\Omega k_N^{f_s + \Delta f_s})}}}{\left[1 - (1 - 2\Omega k_N^{f_s}) f_s \right]^{\frac{(k_N^{f_s} - 1)}{(1 - 2\Omega k_N^{f_s})}}} \quad (9)$$

凝固过程中钢液中 AlN 夹杂物的长大用式 (10) 表示^[33]。

$$r(f_s) \frac{dr}{dt} = \frac{M_{AlN}}{100M_N} \cdot \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{AlN}} D_N^{liq} (C_N^f - C_{N,eq}^f) \quad (10)$$

$$r(f_s + \Delta f_s) = \left[\frac{M_{AlN}}{50M_N} \cdot \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{AlN}} D_N^{liq} (C_N^f - C_{N,eq}^f) \cdot \tau + r(f_s)^2 \right]^{0.5} \quad (11)$$

$$\tau = \frac{T(f_s + \Delta f_s) - T(f_s)}{R_c} \quad (12)$$

式 (12) 中, $r(f_s)$ 为固相分数为 f_s 时 AlN 的半径, m ; τ 为从固相分数 f_s 到 $f_s + \Delta f_s$ (s) 的时间, s ; $T(f_s)$ 为固相分数为 f_s 时的温度, K ; M_{AlN} 为 AlN 的摩尔质量, 0.041 kg/mol ; ρ_{AlN} 为 AlN 的密度, $(3.26 \times 10^3) \text{ kg/m}^3$; ρ_{Fe} 为铁的密度 $(7.07 \times 10^3) \text{ kg/m}^3$; M_N 为氮的分子量, 0.014 kg/mol ; D_N^{liq} 为氮元素在钢液中的扩散系数, m^2/s 。

$$D_N^{liq} = 3.25 \times 10^{-7} e^{-\frac{11500}{RT}} \quad (13)$$

借助 Thermo-Calc 软件和建立的 AlN 长大动力

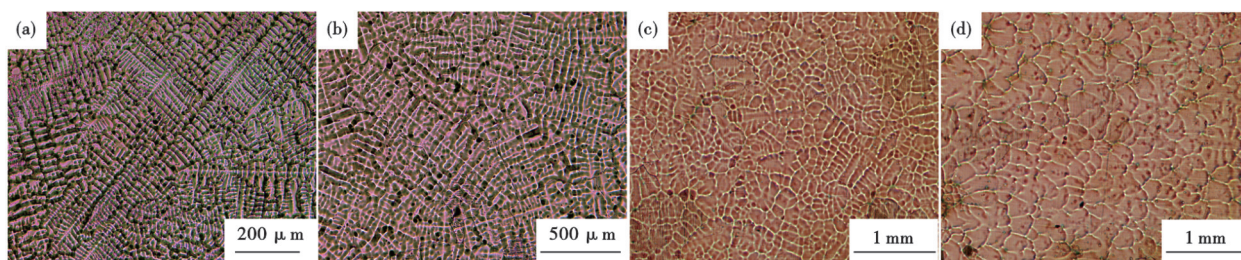


图 2 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢的凝固组织: (a) 球拍样, (b) 边缘, (c) 1/4 厚度处, (d) 中心

Fig. 2 Solidification structure of the Fe-23Mn-2Al-0.08V steel: (a) lollipop, (b) edge, (c) 1/4 thickness, (d) center

学模型,研究了 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢在钢液冷却和凝固过程中 AlN 夹杂物的析出和长大行为。

2 结果与讨论

2.1 样品的凝固特性和 AlN 夹杂物特征

2.1.1 不同样品的凝固特性

不同试样中 AlN 夹杂物的析出和长大与凝固特性密切相关。众所周知,钢的冷却速率与二次枝晶间距成反比。因此,用 20% 硝酸酒精溶液揭示了 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢的枝晶形貌,如图 2 所示。从球拍样、坯边缘到坯中心,二次枝晶间距逐渐增加,这表明钢液凝固过程中的冷却速率逐渐降低。

对二次枝晶臂间距进行统计分析。然后,可以用经验公式估计冷却速率^[31, 34-35]。

$$\lambda_2 = 143.9 \cdot R_c^{-0.3616} \cdot [C]^{(0.5501 - 1.996[C])} \quad (14)$$

$[C] > 0.15, wt\%$

式中, λ_2 为二次枝晶臂间距, μm ; R_c 为冷却速率, K/s 。

二次枝晶间距和冷却速率的计算结果如图 3 所示。球拍样的二次枝晶间距为 $16.68 \mu\text{m}$ 。相应的冷却速率为 176.83 K/s , 远高于连铸坯中的试样。可以看出,在球拍样中 AlN 难以长大。从连铸坯边缘到中心,二次枝晶间距从 $22.46 \mu\text{m}$ 增加到 $122.67 \mu\text{m}$, 而冷却速率从 36.66 K/s 降低到 0.71 K/s 。这表明,从坯边缘到中心凝固条件有利于 AlN 长大。因此,在坯中心可以形成大尺寸的 AlN 夹杂物。

2.1.2 AlN 夹杂物的形貌和尺寸分布

图 4 显示了不同试样中典型 AlN 夹杂物的主要形貌。AlN 的形貌主要分为六边形和针状/树枝状。根据 Ericsson 等^[28]报道,在球拍样冷却和凝固过程中形成的夹杂物尺寸小于 $0.6 \mu\text{m}$, 而中间包中球拍样的典型 AlN 夹杂物等效直径为 $3.82 \mu\text{m}$, 如图 4(a1) 所示, 因此, 可以确认在钢液凝固前析出。连铸坯边缘的 AlN 尺寸比球拍样中的大, 如图 4(a)

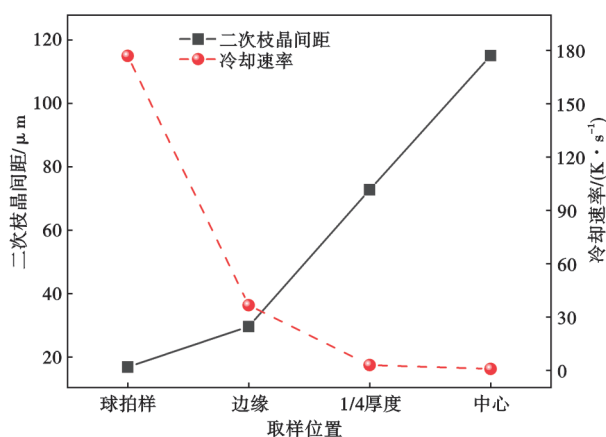


图 3 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢二次枝晶间距和冷却速率

Fig. 3 Secondary dendrite spacing and cooling rate of of Fe-23Mn-2Al-0.08V steel

(b) 所示。这是由于连铸坯中的冷却速率较小和氮含量较高。从坯边缘到中心, 典型 AlN 夹杂物的等效直径逐渐从 $7.56 \mu\text{m}$ [图 4(b1)] 增加到 $24.20 \mu\text{m}$ [图 4(d1)]。从图 4(b)~(d) 可以看出, AlN 尺寸从坯边缘到中心逐渐增加。坯中心的冷却速率最小, 最有利于 AlN 长大。根据文献研究^[29, 36-39], 针状/树枝状的 AlN 夹杂物在晶界析出, 粗六边形的 AlN 夹杂物在钢基体中析出。树枝状 AlN 夹杂物会显著降低钢的热塑性, 而六边形 AlN 对延展性影响较小。

图 5 显示了所有试样中 AlN 夹杂物的尺寸分布和数量密度。可以看出, 球拍样中 AlN 的等效直径最小, 小于 $5 \mu\text{m}$, 而数量密度最大, 为 810.53 mm^{-2} 。在连铸坯中, AlN 的等效直径从边缘到中心逐渐增加。箱线图中箱体的长度显著增加, 这表明 AlN 的尺寸分布从集中变为分散。在坯边缘和中心, 当冷却速率分别为 36.66 、 0.71 K/s 时, AlN 的数量密度分别为 203.01 、 60.00 mm^{-2} 。

2.1.3 凝固前 AlN 的析出

中间包中的 $w[\text{N}]$ 为 80×10^{-6} , 而连铸坯中的 $w[\text{N}]$ 为 92×10^{-6} 。在连铸过程中, 钢液不可避免地会吸收

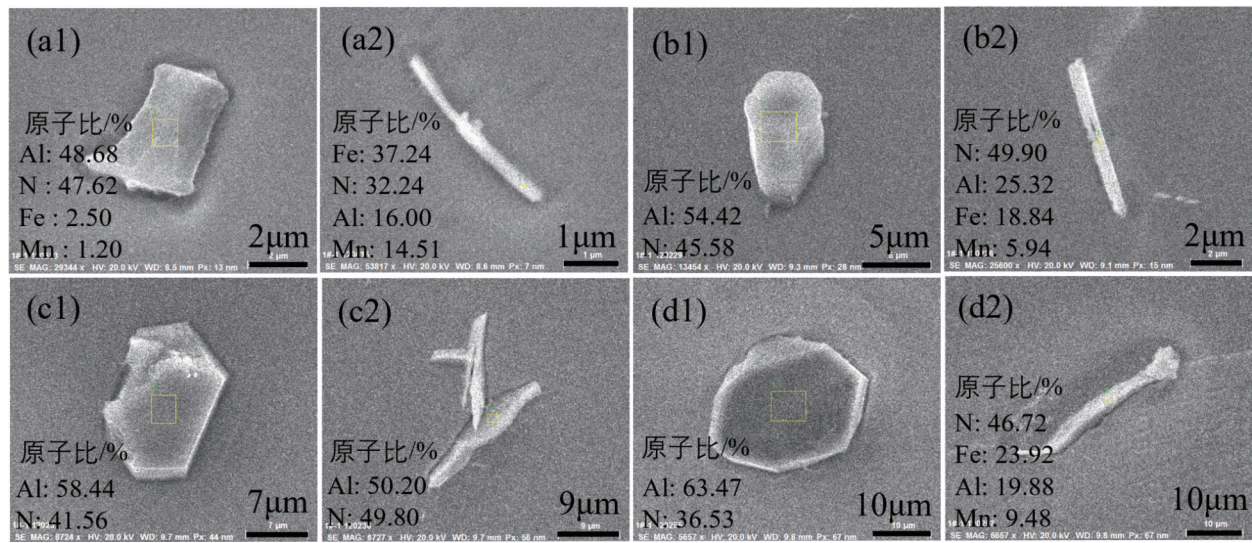


图 4 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢中典型 AlN 夹杂物的形貌:(a) 球拍样(冷却速率 $R_c = 176.83$ K/s), (b) 边缘(36.66 K/s), (c) 1/4 厚度处(3.02 K/s), (d) 中心(0.71 K/s)

Fig. 4 Morphology of typical AlN inclusions of Fe-23Mn-2Al-0.08V steel : (a) lollipop(rate of cooling $R_c=176.83$ K/s), (b) edge (36.66 K/s), (c) 1/4 thickness (3.02 K/s), (d) center (0.71 K/s)

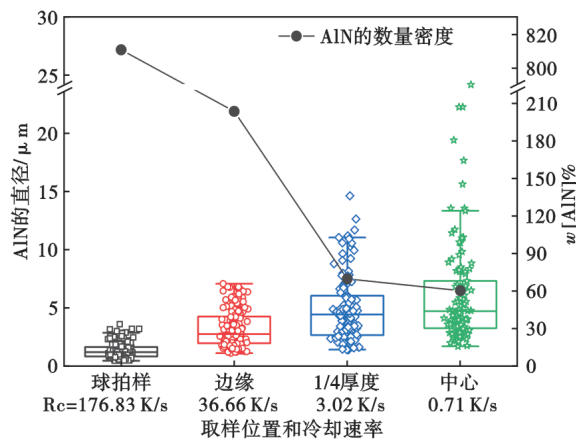


图 5 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢中夹杂物的尺寸、数量密度
Fig. 5 Size, number density of inclusions in Fe-23Mn-2Al-0.08V steel

氮^[4],这促进了 AlN 夹杂物的析出。根据表 1 中连铸坯的主要成分,用 Thermo-Calc 软件计算了不同氮含量的无磁钢的冷却和平衡凝固过程,如图 6 所示。当 $w[N]$ 为 92×10^{-6} 时,AlN 的析出温度为 1466°C 。随着 $w[N]$ 降低到 80×10^{-6} , AlN 的析出温度降低到 1452°C ,高于中间包中钢液的温度(1448°C)。这表明 AlN 在凝固前已经析出,与观察结果一致。AlN 的析出温度随着氮含量的降低而降低。当 $w[N]$ 降低到 58×10^{-6} 时,AlN 在钢液开始凝固时析出。Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢的液相线和固相线温度分别为 1418°C 、 1364°C 。凝固过程中首先形成 δ -铁素体,并在 1411°C 达到最大质量分数 13.91%。由于包晶反应

($L+\delta \rightarrow \gamma$), δ -铁素体在 1409°C 完全转变为 γ -奥氏体。

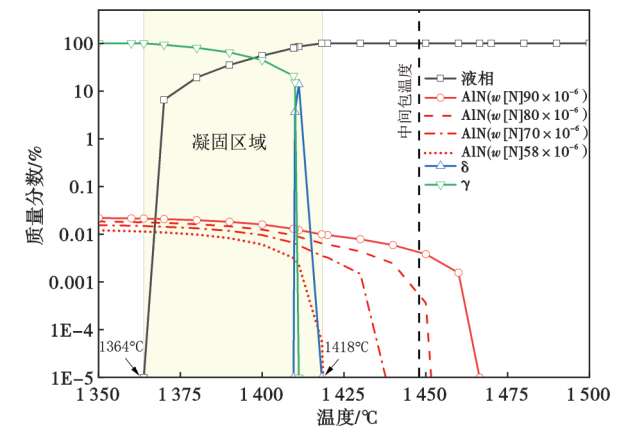


图 6 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢的 AlN 析出和凝固过程
Fig. 6 AlN precipitation and solidification process of Fe-23Mn-2Al-0.08V steel

2.2 样品中溶质元素的微观偏析行为

2.2.1 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢坯的微观偏析

图 7 展示了连铸坯不同位置样品中锰、铝和氮的成分分布图谱。如图 7(a) 所示,坯边缘处锰的偏析尤为严重。枝晶间区域锰浓度较高,而枝晶内较低。铝的偏析非常微弱,且铝的偏析趋势与锰相反。氮几乎没有偏析。这表明氮在凝固过程中的分布接近平衡,证明了微观偏析模型的可靠性。在枝晶间区域可观察到同时显示铝和氮富集的明亮

颗粒,经鉴定为 AlN 的析出物。在坯样品中,随着冷却速率从 36.66 K/s 降低至 0.71 K/s,锰和铝的偏析逐渐增加,但氮的偏析几乎不变,如图 7(b)所示,AlN 夹杂物主要分布在枝晶间区域,而大尺寸的六方 AlN 夹杂物分布在枝晶内。大尺寸的六方 AlN 分布在锰偏析最严重的区域附近,如图 7(c)所示。这是因为该区域溶质含量高导致凝固延迟,从而使 AlN 长大时间增加,导致大尺寸夹杂物的形成。

2.2.2 凝固过程中氮元素的微观偏析

研究表明^[7, 16],钢液凝固过程中溶质的平衡分配系数是温度的函数,而非固定值。优化平衡分配系数可提高夹杂物长大模型的准确性。因此,基于 Thermo-Calc 软件的平衡计算结果如图 6 所示,计算了 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢凝固过程中氮元素的平衡分配系数。图 8(a)展示了凝固过程中钢液、 δ -铁素体和 γ -奥氏体中氮的平衡成分浓度。固相中氮浓度明显低于液相。 δ -铁素体中的氮含量低于 γ -奥氏体。随着温度降低,由于 AlN 的析出,钢液和固相中氮浓度逐渐降低。氮的平衡分配系数(k_N)定义为平衡凝固时固相中溶质成分(C_S^N)与液相中溶质成分(C_L^N)之比。

$$k_N = \frac{C_S^N}{C_L^N} \quad (15)$$

图 8(b)为通过公式 18 计算得到的凝固过程中氮的平衡分配系数。氮元素的平衡分配系数小于 1,表明氮元素在凝固过程中发生正偏析。 γ -奥氏体中氮元素的平衡分配系数($k_N^{\delta/\gamma}$)约为 0.48,大于 δ -铁素体中的约 0.25($k_N^{\delta/\delta}$),这与文献中的描述一致^[31]。

由于氮在 δ -铁素体和 γ -奥氏体中的平衡分配系数差异较大,当铁素体和奥氏体同时存在时,需要综合计算氮的分配系数。氮的分配系数通过公式(19)-(20)计算。

$$k_N^{SL} = m_\delta \cdot k_N^{\delta/L} + m_\gamma \cdot k_N^{\gamma/L} \quad (16)$$

$$m_\delta + m_\gamma = 1 \quad (17)$$

式中, k_N^{SL} 为固/液相间氮的分配系数; m_δ 和 m_γ 分别是固相中 δ -铁素体和 γ -奥氏体的质量分数,%。

k_N^{SL} 的计算结果如图 8(c)所示,随着温度降低,氮元素的平衡分配系数逐渐增加。在凝固初期,氮的分配系数相对较小,可能导致 AlN 快速析出。随着温度降低,由于分配系数增加,AlN 的析出随之减少。

图 9 展示了不同样品凝固过程中残余钢液中的

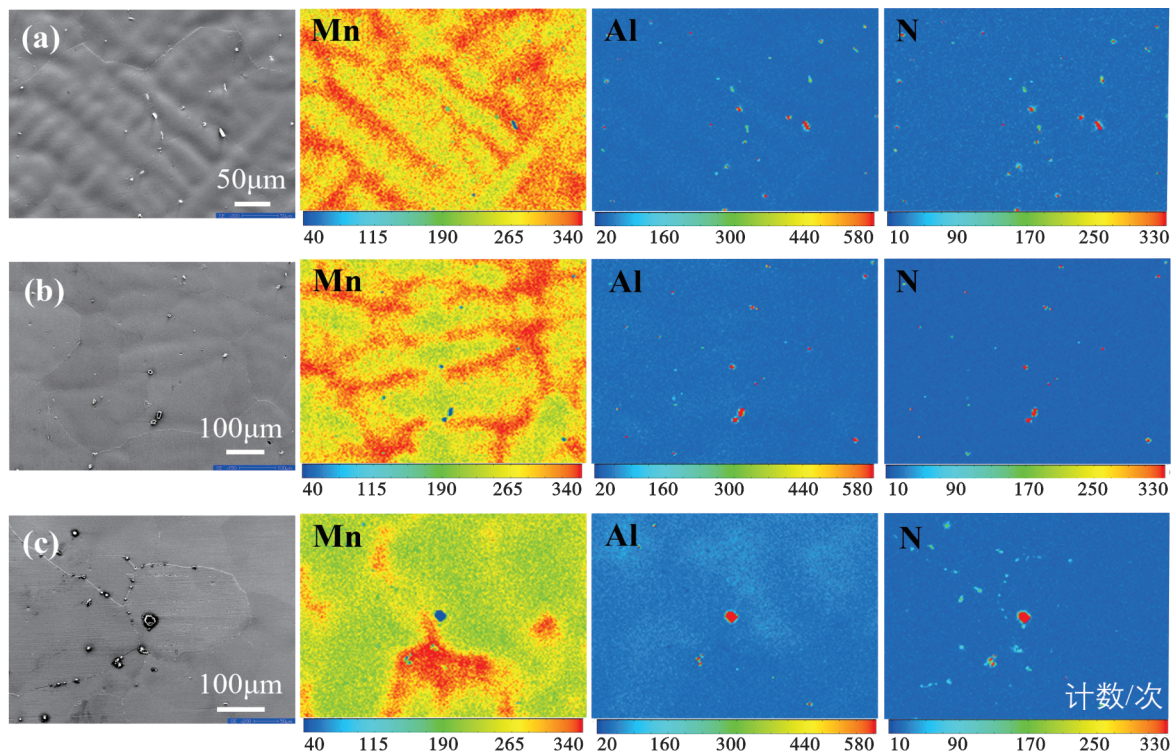


图 7 连铸坯不同位置溶质元素的成分分布图:(a)边缘(冷却速率 $R_c = 36.66$ K/s);(b)1/4 厚度处(3.02 K/s);(c)中心(0.71 K/s)

Fig. 7 EPMA compositional maps of solute elements at different positions of continuous casting slab : (a) edge (Rate of cooling $R_c = 36.66$ K/s); (b) 1/4 thickness (3.02 K/s); (c) center (0.71 K/s)

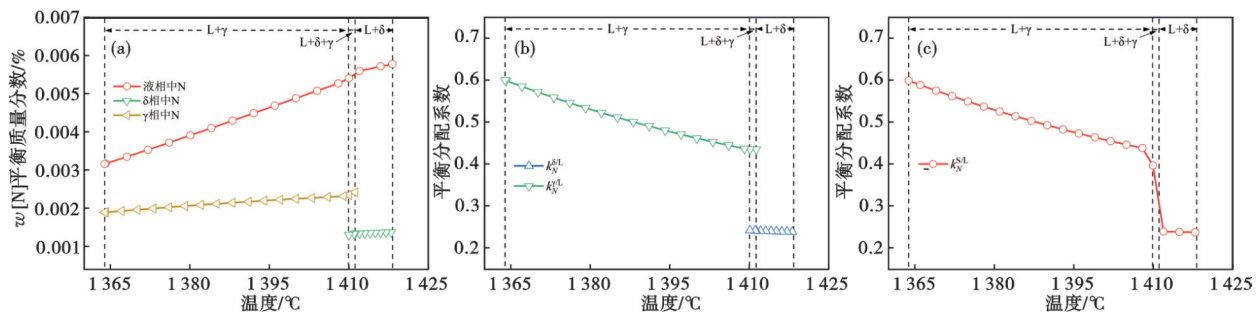


图 8 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢凝固过程中氮元素的平衡浓度和平衡分配系数: (a)平衡氮浓度, (b) $k_N^{\delta/L}$ 和 $k_N^{\gamma/L}$, (c) k_N^{SL}

Fig. 8 Equilibrium concentration and equilibrium partition coefficient of nitrogen element during solidification of Fe-23Mn-2Al-0.08V steel: (a) equilibrium nitrogen concentration, (b) $k_N^{\delta/L}$ and $k_N^{\gamma/L}$, (c) k_N^{SL}

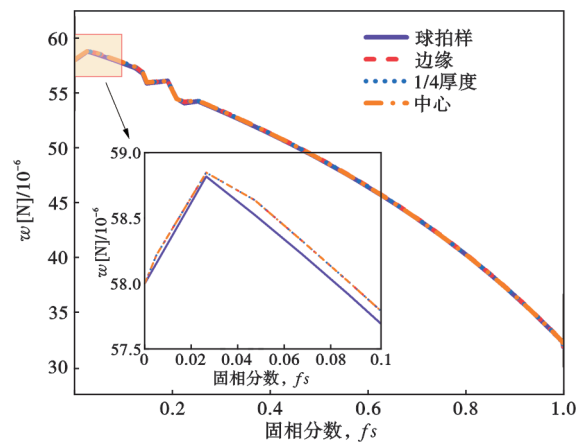


图 9 凝固过程中残余钢液中的氮含量: (a) 球拍样 (冷却速率 $R_c = 176.83$ K/s), (b) 边缘 (36.66 K/s), (c) 1/4 厚度处 (3.02 K/s), (d) 中心 (0.71 K/s)

Fig. 9 The nitrogen content in the residual liquid steel during solidification process: (a) lollipop (Rate of cooling $R_c = 176.83$ K/s), (b) edge (36.66 K/s), (c) 1/4 thickness (3.02 K/s), (d) center (0.71 K/s)

氮含量。球拍样凝固过程中残余钢液中的氮含量低于连铸坯样品。边缘、1/4厚度和中心样品残余钢液中的氮含量差异很小。因此,冷却速率对凝固过程中氮的微观偏析影响很小,这与 EPMA 的结果一致。

2.3 凝固过程中氮含量和冷却速率对 AIN 长大的影响

2.3.1 凝固过程中 AIN 的长大

基于氮的微观偏析,借助公式(10)预测了 AIN 夹杂物的尺寸,并与观察结果进行比较,如图 10 所示。球拍样和边缘样品中 AIN 的平均尺寸可被准确预测。然而,对于 1/4厚度和中心样品,预测的 AIN 夹杂物尺寸接近样品中观察到的 AIN 最大尺寸。这可能是由于 1/4厚度和中心样品在凝固后期析出了大量小尺寸的 AIN 夹杂物^[33, 41]导致夹杂物平均值较

低。然而,预测结果能很好地揭示不同样品中 AIN 夹杂物的长大趋势。此外,预测的 AIN 夹杂物尺寸在观察到的夹杂物尺寸范围内。

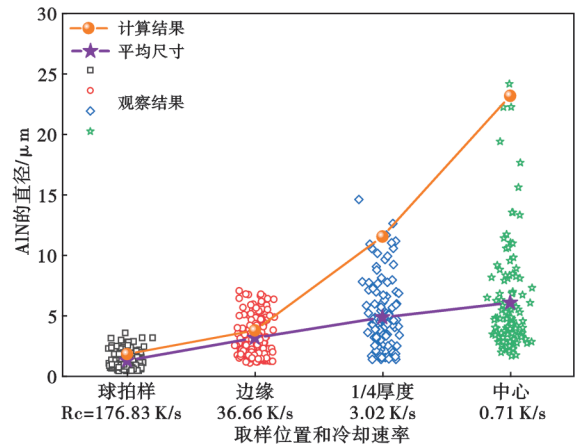


图 10 AIN 夹杂物预测尺寸与观察结果的对比

Fig. 10 Comparison of the predicted size of AIN inclusions with the observed results.

2.3.2 氮含量和冷却速率对凝固过程中 AIN 夹杂物长大的影响

在凝固过程中,Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢液不可避免地会吸收氮。钢液中氮含量的增加促进了 AIN 夹杂物的析出和长大。因此,计算了不同冷却速率下氮含量对凝固过程中 AIN 夹杂物长大的影响,如图 11 所示。当 $w[N]$ 为 58×10^{-6} 时,凝固开始时 AIN 没有析出。在凝固结束时,冷却速率为 36.66 K/s 时,AIN 直径增加到 $3.18 \mu\text{m}$,如图 11(a)所示。然而,当氮含量增加时,凝固过程中 AIN 直径的变化变小。这是因为凝固过程中 AIN 的长大量与凝固前 AIN 的量相比很小^[40]。可以发现,钢液中的氮含量对凝固过程中 AIN 的长大有显著影响。然而,当冷却速率为 3.02、0.71 K/s 时,不同氮含量下凝固后 AIN 尺寸

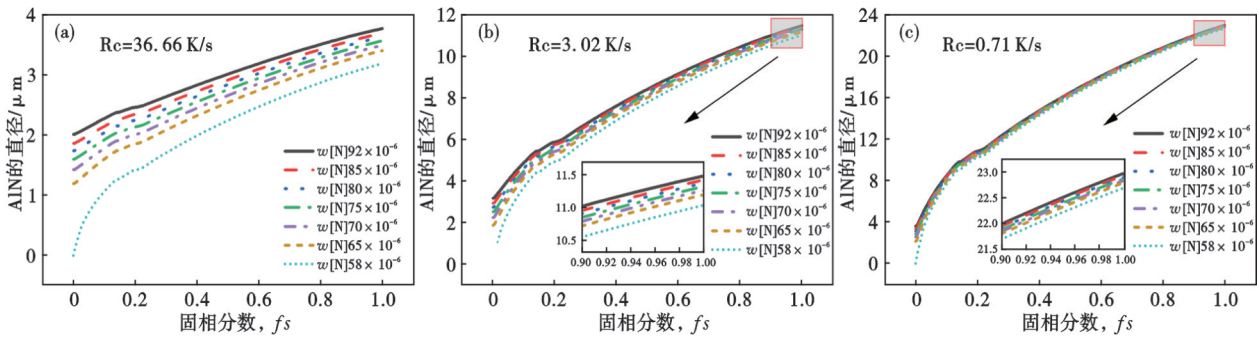


图 11 不同冷却速率下氮含量对凝固过程中 AlN 夹杂物长大的影响: (a) 36.66 K/s, (b) 3.02 K/s, (c) 0.71 K/s

Fig. 11 Effect of nitrogen content on the growth of AlN inclusions during solidification under different cooling rates: (a) 36.66 K/s, (b) 3.02 K/s, (c) 0.71 K/s

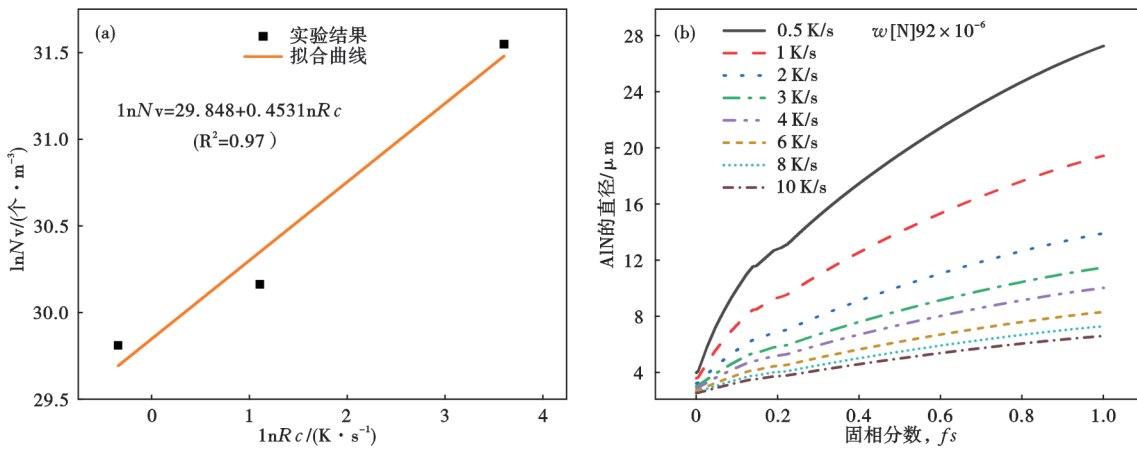


图 12 冷却速率对 AlN 夹杂物的影响: (a) 数量密度, (b) 尺寸

Fig. 12 The influence of cooling rate on AlN inclusions: (a) quantity density, (b) size

的最大差异分别为 0.5、0.25 μm , 很小且可忽略不计, 如图 11(b) 和图 11(c) 所示。这可能是由于小冷却速率为凝固过程中的 AlN 夹杂物提供了足够的长大时间。然而, 在工业生产中, 通过真空处理 $w[\text{N}]$ 只能降低到约 50×10^{-6} [33, 42]。因此, 通过真空处理降低氮含量来抑制连铸坯中 AlN 的长大可能效果不佳。

从图 11 中还可以发现, 随着冷却速率的增加, AlN 夹杂物的尺寸显著减小。因此, 专门研究了冷却速率对凝固过程中 AlN 长大的影响。首先, 需要获得 AlN 夹杂物的数量密度 (N_v), 以便计算凝固前夹杂物的尺寸。

MA 等 [26] 研究了氧化物的析出和长大, 得到了氧化物数量密度与冷却速率的关系: $\ln N_v = 23.195 + 0.817 R_c$ 。根据连铸坯样品的实验结果, 得到了 Fe-23Mn-2Al-0.08V 钢中 AlN 夹杂物数量密度与冷却速率的关系, 如图 12(a) 所示。

$$\ln N_v = 29.848 + 0.453 \ln R_c \quad (R^2 = 0.97) \quad (18)$$

基于 $w[\text{N}]92 \times 10^{-6}$, 计算了不同冷却速率下凝固过程中 AlN 的长大行为, 如图 12(b) 所示。当冷却速率为 0.5 K/s 时, 凝固后 AlN 的直径为 27.29 μm 。然而, 当冷却速率增加到 2 K/s 时, AlN 的尺寸减小到 13.91 μm 。可以看出, 增加冷却速率可以显著减小 AlN 夹杂物的尺寸。此外, 当冷却速率较大 (>3 K/s) 时, 不同冷却速率对 AlN 尺寸的影响变小。

总之, 基于目前的工业生产水平, 通过真空处理降低钢液中的氮含量对 AlN 的尺寸可能影响不大。然而, 通过降低过热度和凝固速度或增加二次冷却强度 [43, 44] 来提高坯的冷却速率, 可以有效减小 AlN 夹杂物的尺寸。

3 结论

基于工业实验, 通过热力学和动力学分析研究了冷却速率和氮含量对 Fe-23Mn-2Al-0.08V 高锰无磁钢中 AlN 夹杂物析出和长大的影响, 得出以下结论:

1) 在中间包的球拍样中, 典型 AlN 夹杂物的等

效直径为 $3.82\ \mu\text{m}$, 冷却速率极高 ($176.83\ \text{K/s}$), 这表明 AlN 夹杂物可在凝固前析出。热力学计算表明, 当 $w[\text{N}]$ 高于 58×10^{-6} 时, AlN 可在凝固前析出。

2) 随着冷却速率从 $36.66\ \text{K/s}$ 降低至 $0.71\ \text{K/s}$, 典型 AlN 夹杂物的等效直径从 $7.56\ \mu\text{m}$ 逐渐增加至 $24.20\ \mu\text{m}$, 而 AlN 夹杂物的数量密度从 $203.01\ \text{mm}^{-2}$ 减少至 $60.00\ \text{mm}^{-2}$ 。在不同冷却速率下, 铝的偏析非常微弱。枝晶间区域铝浓度低, 枝晶内高。氮几乎没有偏析。冷却速率对氮偏析的影响可忽略不

计, 这与微观偏析模型的计算结果一致。

3) 预测结果能很好地揭示 AlN 夹杂物的长大趋势。动力学分析表明, AlN 在凝固前和凝固过程中的长大时间决定了 AlN 夹杂物的最终尺寸。随着冷却速率从 $0.5\ \text{K/s}$ 增加到 $2\ \text{K/s}$, 凝固后 AlN 的直径从 $27.29\ \mu\text{m}$ 减小到 $13.91\ \mu\text{m}$ 。因此, 冷却速率对 AlN 的尺寸有显著影响。当冷却速率为 3.02 、 $0.71\ \text{K/s}$ 时, $w[\text{N}]$ ($\geq 58 \times 10^{-6}$) 对 AlN 夹杂物的尺寸影响可忽略不计。

参考文献

- [1] 张福成, 陈晨, 刘帅, 等. 高锰钢研究进展: 成分、组织和性能调控[J]. 钢铁, 2024, 59(3): 1-18+78.
- [2] Jang J M, Paek M K, Pak J J. Thermodynamics of nitrogen solubility and AlN formation in multi-component high Mn steel melts[J]. ISIJ International, 2017, 57(10): 1821-1830.
- [3] Paek M K, Jang J M, Do K H, et al. Nitrogen solubility in high manganese-aluminum alloyed liquid steels[J]. Metals and Materials International, 2013, 19(5): 1077-1081.
- [4] Tamamoto S, Sasaki K, Ichikawa H, et al. The casting method in a non-oxidizing atmosphere[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1976, 16(7): 351-358.
- [5] Wang Y N, Yang J, Xin X L, et al. The effect of cooling conditions on the evolution of non-metallic inclusions in high manganese TWIP steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(2): 1378-1389.
- [6] Deng Z Q, He Y, Liu J H, et al. Effect of cooling rate on AlN precipitation in FeCrAl stainless steel during solidification[J]. Metals, 2019, 9(10): 1091.
- [7] Lu P C, Li H B, Feng H, et al. Formation mechanism of AlN inclusion in high-nitrogen stainless bearing steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(4): 2210-2223.
- [8] 曹磊, 郭宇航, 王国承, 等. Fe-Mn-Al-C 低密度钢中的脱氧合金化夹杂物[J/OL]. 中国冶金, 2023, 33(10): 42-49.
- [9] Mintz B. Influence of nitrogen on hot ductility of steels and its relationship to problem of transverse cracking[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2000, 27(5): 343-347.
- [10] Jang J M, Seo S H, Kim Y D, et al. Effect of carbon on nitrogen solubility and AlN formation in high Al alloyed liquid steels[J]. ISIJ International, 2014, 54(7): 1578-1583.
- [11] 杨飞飞, 徐海卫, 耿豪, 等. AlN 和 Zr 微合金化对齿轮钢热塑性及渗碳处理晶粒度的影响[J/OL]. 特殊钢, 2023, 44(4): 94-101.
- [12] Suzuki M, Yamaguchi R, Murakami K, et al. Inclusion particle growth during solidification of stainless steel[J]. ISIJ International, 2001, 41(3): 247-256.
- [13] Alba M, Nabeel M, Dogan N. Effect of nitrogen content on the formation of inclusions in Fe-5Mn-3Al steels[J]. Crystals, 2020, 10(9): 836.
- [14] Gui L T, Long M J, Huang Y W, et al. Effects of inclusion precipitation, partition coefficient, and phase transition on microsegregation for high-sulfur steel solidification[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6): 3280-3292.
- [15] Liu Z, Wei J, Cai K. A coupled mathematical model of microsegregation and inclusion precipitation during solidification of silicon steel[J]. ISIJ International, 2002, 42(9): 958-963.
- [16] Gui L T, Long M J, Zhang H H, et al. Study on the precipitation and coarsening of TiN inclusions in Ti-microalloyed steel by a modified coupling model[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 5499-5514.
- [17] Zhuang C L, Liu J H, Mi Z L, et al. Non-metallic inclusions in TWIP steel[J]. Steel Research International, 2014, 85(10): 1432-1439.
- [18] Wang Y, Yang W, Zhang L F. Effect of cooling rate on oxide inclusions during solidification of 304 stainless steel[J]. Steel Research International, 2019, 90(7): 1900027.
- [19] Wilson F G, Gladman T. Aluminium nitride in steel[J]. International Materials Reviews, 1988, 33(1): 221-286.
- [20] Liu H, Liu J, Michelic S, et al. Characteristics of AlN inclusions in low carbon Fe-Mn-Si-Al TWIP steel produced by AOD-ESR method[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2016, 43(3): 171-179.
- [21] Shen Y Z, Liu J H, Xu H, et al. Micro-segregation study of directional solidified Fe-Mn-C-Al TWIP steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(6): 2963-2975.
- [22] Kwon M H, Kim J K, Bian J, et al. Solidification microsegregation and hot ductility of Fe-Mn-C-Al-xNb TWIP steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49(11): 5509-5523.
- [23] Liu H B, Liu J H, Wu B W, et al. Effect of Mn and Al contents on hot ductility of high alloy Fe-xMn-C-yAl austenite TWIP steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 708: 360-374.
- [24] Zheng S G, Davis C, Strangwood M. Elemental segregation and subsequent precipitation during solidification of continuous cast Nb-V-Ti high-strength low-alloy steels[J]. Materials Characterization, 2014, 95: 94-104.
- [25] Schaffnit P, Stallybrass C, Konrad J, et al. A Scheil-Gulliver model dedicated to the solidification of steel[J]. Calphad, 2015, 48: 184-188.

- [26] Ma Z T, Janke D. Characteristics of oxide precipitation and growth during solidification of deoxidized steel [J]. *ISIJ International*, 1998, 38(1): 46-52.
- [27] Li J Y, Cheng G G, Li L Y, et al. The formation mechanism of Mn-Al-O inclusions in Fe-Cr-Mn stainless steel during continuous casting [J]. *Steel Research International*, 2018, 89 (5) : 1700461.
- [28] ERICSSON O T, LIONET M, KARASEV A V, et al. Changes in inclusion characteristics during sampling of liquid steel [J]. *Iron-making & steelmaking*, 2012, 39(1): 67-75.
- [29] KANG S E, BANERJEE J R, MINTZ B. Influence of S and AlN on hot ductility of high Al, TWIP steels [J]. *Materials Science and Technology*, 2012, 28(5): 589-596.
- [30] Park J H, Kim D J, Min D J. Characterization of nonmetallic inclusions in high-manganese and aluminum-alloyed austenitic steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43 (7): 2316-2324.
- [31] Choudhary S K, Ghosh A. Mathematical model for prediction of composition of inclusions formed during solidification of liquid steel [J]. *ISIJ International*, 2009, 49(12): 1819-1827.
- [32] You D L, Bernhard C, Wieser G, et al. Microsegregation model with local equilibrium partition coefficients during solidification of steels [J]. *Steel Research International*, 2016, 87(7): 840-849.
- [33] Li B, Shi X, Guo H J, et al. Study on precipitation and growth of TiN in GCr15 bearing steel during solidification [J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1463.
- [34] Won Y M, Thomas B G. Simple model of microsegregation during solidification of steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32(7): 1755-1767.
- [35] Diederichs R, Bleck W. Modelling of manganese sulphide formation during solidification, part I: Description of MnS formation parameters [J]. *Steel Research International*, 2006, 77 (3) : 202-209.
- [36] Nabeel M, Alba M, Karasev A, et al. Characterization of inclusions in 3rd generation advanced high-strength steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2019, 50(4): 1674-1685.
- [37] Kang S E, Tuling A, Banerjee J R, et al. Hot ductility of TWIP steels [J]. *Materials Science and Technology*, 2011, 27 (1) : 95-100.
- [38] Tuling A, Mintz B. Crystallographic and morphological aspects of AlN precipitation in high Al, TRIP steels [J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(6): 568-575.
- [39] Wang Y N, Yang J, Wang R Z, et al. Effects of non-metallic inclusions on hot ductility of high manganese TWIP steels containing different aluminum contents [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, 47(3): 1697-1712.
- [40] Goto H, Miyazawa K I, Yamada W, et al. Effect of cooling rate on composition of oxides precipitated during solidification of steels [J]. *ISIJ International*, 1995, 35(6): 708-714.
- [41] Kim W Y, Kang J G, Park C H, et al. Thermodynamics of aluminum, nitrogen and AlN formation in liquid iron [J]. *ISIJ International*, 2007, 47(7): 945-954.
- [42] Yoshioka T, Ideguchi T, Karasev A, et al. The effect of a high Al content on the variation of the total oxygen content in the steel melt during a secondary refining process [J]. *Steel Research International*, 2018, 89(2): 1700287.
- [43] Gao X Z, Yang S F, Li J S, et al. Numerical simulation on optimization of center segregation for 50CrMo structural alloy steel [J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2016, 35 (6) : 583-589.
- [44] Li J M, Jiang M F, Ning J X, et al. Effect of casting speed on dendrite arm spacing of Mn13 steel continuous casting slab [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2020, 27(6) : 665-672.