

## 碳氮化物析出模型在 Nb 微合金船板钢连铸工艺中的应用

张小欢<sup>1</sup> 刘珂<sup>1</sup> 李阳<sup>1</sup> 张家泉<sup>1</sup> 刘兴华<sup>2</sup> 张乔英<sup>2</sup> 张建平<sup>2</sup>

(1 北京科技大学钢铁冶金系与循环冶金教育部重点实验室, 北京 100083; 2 鞍山钢铁股份有限公司, 马鞍山 243000)

**摘要** 针对含铌微合金钢 (D36 船板钢, % : 0.12 ~ 0.16C, 0.25 ~ 0.45Si, 1.25 ~ 1.45Mn, ≤ 0.020P, ≤ 0.010S, 0.015 ~ 0.040Als, 0.015 ~ 0.025Nb, ≤ 0.0090N) 连铸过程裂纹敏感性大的问题, 建立了 Nb(C, N) 和 AlN 在奥氏体中的析出模型, 以分析板坯在 850 ~ 1150 °C 矫直时 Nb(C, N) 和 AlN 析出对铸坯热塑性的影响。结果表明, 含铌微合金钢中碳氮化物的析出方式主要是晶界和位错线形核, 在 950 °C 时 Nb(C, N) 的综合析出速度和 AlN 在晶界上的析出速度最大。因此, 含铌微合金钢的矫直温度应大于 950 °C。

**关键词** 含铌微合金钢 碳氮化物 析出 连铸 矫直温度 热塑性

## Application of Carbo-nitride Precipitation Model in Concasting Process of Nb-Bearing Microalloyed Steel for Ship Plate

Zhang Xiaohuan<sup>1</sup>, Liu Ke<sup>1</sup>, Li Yang<sup>1</sup>, Zhang Jiaquan<sup>1</sup>, Liu Xuehua<sup>2</sup>, Zhang Qiaoying<sup>2</sup> and Zhang Jianping<sup>2</sup>

(1 Key Lab of Ecologic and Recycle Metallurgy, Ministry Education and Dept of Iron and Steel Metallurgy, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Ma'anshan Iron and Steel Co, Ma'anshan 243000)

**Abstract** According the trouble of large sensitivity on crack for niobium-bearing microalloying steel (ship plate steel D36, % : 0.12 ~ 0.16C, 0.25 ~ 0.45Si, 1.25 ~ 1.45Mn, ≤ 0.020P, ≤ 0.010S, 0.015 ~ 0.040Als, 0.015 ~ 0.025Nb, ≤ 0.0090N) during concasting process, the model for precipitation of Nb(C, N) and AlN in austenite has been established to analyze the effect of Nb(C, N) and AlN precipitates on hot ductility of casting slab during slab straightening at 850 ~ 1150 °C. Results show that the main precipitating model of carbo-nitrides in niobium-bearing microalloying steel mainly is nucleating at grain boundary and dislocation line, and at 950 °C the comprehensive precipitating speed of Nb(C, N) and the precipitating speed of AlN at grain boundary are maximum, therefore strengthening temperature of niobium-bearing steel should be more than 950 °C.

**Material Index** Niobium-Bearing Microalloying Steel, Carbo-nitride, Precipitation, Concasting, Strengthening Temperature, Hot Ductility

含铌微合金钢是裂纹敏感性较高的钢种。关于连铸过程中碳氮化物析出行为的研究, 目前主要有微合金钢连铸过程中的析出模型<sup>[1]</sup>、析出和固态相变模型<sup>[2]</sup>以及基于 Thermo-Calc 和 DICTRA 软件凝固冷却过程中的析出计算<sup>[3]</sup>等工作。

考虑到连铸温度特点, 本文基于碳氮化物在奥氏体中的固溶度积公式, 结合相变动力学理论, 建立了碳氮化物在奥氏体中的析出模型。基于模型在含铌高强度船板钢连铸过程中的应用, 分析 Nb(C, N) 和 AlN 的析出对钢塑性的影响, 以优化连铸工艺参数, 避免裂纹的产生。

### 1 碳氮化物在奥氏体中的析出模型

#### 1.1 析出热力学

根据碳氮化物在奥氏体中的平衡固溶度积公式<sup>[4]</sup>:

$$\lg\{[\text{Nb}] \cdot [\text{C}]\}_{\gamma} = 2.96 - 7510/T \quad (1)$$

$$\lg\{[\text{Nb}] \cdot [\text{N}]\}_{\gamma} = 3.70 - 10800/T \quad (2)$$

$$\lg\{[\text{Al}] \cdot [\text{N}]\}_{\gamma} = 1.79 - 7184/T \quad (3)$$

对于确定化学成分的钢, 在一定温度下达到平衡时, Nb(C, N) 应具有确定的化学组成, 其化学式可以写为  $\text{NbC}_x\text{N}_{1-x}$  ( $x$  为析出相中 NbC 所占的摩尔分数)。由此, 式(1)和式(2)可分别改写为:

$$\lg \frac{[\text{Nb}] \cdot [\text{C}]}{x} = 2.96 - 7510/T \quad (4)$$

$$\lg \frac{[\text{Nb}] \cdot [\text{N}]}{1-x} = 3.70 - 10800/T \quad (5)$$

若不考虑 Nb(C, N) 与 AlN 析出之间的交互影响, 由式(3) ~ (5) 可求出  $\text{NbC}_x\text{N}_{1-x}$  和 AlN 的全固溶温度。当温度降低到全固溶温度以下时开始析出相应的析出物。

## 1.2 形核率

微合金碳氮化物在奥氏体中的析出相变,可用经典形核长大理论来描述。根据形核位置的不同,分别研究了基体内均匀形核、位错线上形核和晶界形核这3种方式。根据经典形核理论,单位体积内的均匀形核率为<sup>[4]</sup>:

$$I = K \cdot d^{*2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q}{kT}\right) \quad (6)$$

式中: $I$ -形核率; $K$ -与温度无关的常数; $d^*$ -临界晶核尺寸; $\Delta G^*$ -临界形核功; $Q$ -单个 Nb(或 Al)原子的扩散激活能。

目前,形核理论中对于参数  $K$  尚没有准确的研究结果。考虑到  $K$  与温度无关,因此,本文采用相对形核率  $I/K$  来描述,以期获得相对形核率随温度的变化曲线。

## 1.3 析出动力学曲线

相变动力学曲线可由 Avrami 提出的经验方程来表述: $X = 1 - \exp(-Bt^n)$  (7)

$$\text{式(7)可改写为:} \lg\left[\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right] = \lg B + n \lg t$$

式中: $X$ -相变进行的程度; $B$ -主要取决于相变温度、相变自由能、界面能等参数; $n$ -时间指数。

对于在基体内均匀形核、位错线上形核和晶界形核这3种机制,分别取  $n$  为 1.5、1.0、0.5。

取 5% 转变量 ( $X = 0.05$ ) 为相变开始时间  $t_{0.05}$ , 95% 转变量 ( $X = 0.95$ ) 为相变完成时间  $t_{0.95}$ , 可绘制出相转变量-相变温度-时间曲线 (PTT 曲线)。考虑到系数  $B$  与温度无关的部分尚不能准确计算,其值为一常数,因此采用相对时间 ( $t/t_0$ ) 来描述。由此得出的曲线不会改变 PTT 曲线的形状,只是使曲线在时间轴上的位置不确定,而并不影响对析出温度的分析。

## 2 模型应用与结果分析

高强度船板钢是典型的低碳含铌微合金钢,裂纹敏感性较高。基于本文建立的 Nb(C, N) 和 AlN 在奥氏体中的析出模型,对钢厂 D36 船板钢的连铸工艺参数进行了研究。铸坯断面尺寸为 230 mm × 1 800 mm。D36 船板钢的化学成分控制见表 1。钢水的过热度控制在 18 °C, 拉速 1.15 m/min。

### 2.1 计算结果

表 1 D36 船板钢的化学成分 / %  
Table 1 Chemical composition of D36 ship plate steel / %

项目	C	Si	Mn	P	S	Als	Nb	N
内控成分	0.12 ~ 0.16	0.25 ~ 0.45	1.25 ~ 1.45	≤ 0.020	≤ 0.010	0.015 ~ 0.040	0.015 ~ 0.025	≤ 0.009
目标值	0.14	0.35	1.35	≤ 0.018	≤ 0.007	0.02	0.02	≤ 0.008

若不考虑 Nb(C, N) 与 AlN 析出之间的交互影响,基于 Nb(C, N) 和 AlN 在奥氏体中的析出模型,根据 D36 船板钢的成分计算得出: Nb(C, N) 的全固溶温度为 1 207 °C, AlN 的全固溶温度为 1 013 °C。可见 Nb(C, N) 的初始析出温度远高于 AlN。Nb(C, N) 的析出会使固溶在钢中的 N 元素含量减少,从而使 AlN 被推迟到更低的温度才开始析出。有研究证明,在低铝含铌微合金钢中, Nb(C, N) 比 AlN 优先析出,使得 AlN 在奥氏体晶界的形核变得非常困难<sup>[5]</sup>。

基于 Nb(C, N) 在奥氏体中的析出模型,分别计算了 Nb(C, N) 在基体内均匀形核、位错线上形核和晶界形核时的相对形核率,得出其相对形核率随温度的变化曲线,如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可知,这 3 种形核机制对应的最大形核率温度分别为 780、750、980 °C; 在奥氏体晶界析出时的形核率最大,且在较高温度下就已达到最大形核率;在最大形核率

温度附近的很大温度范围内都可获得较大的形核率。对于 AlN 的析出形核,可得出类似的结果。AlN 在基体内均匀形核、位错线上形核和晶界形核这 3 种形核机制对应的最大形核率温度分别为 700、710、950 °C。

微合金钢中碳氮化物的形核率一般均随时间的持续迅速衰减为 0<sup>[4]</sup>。这是因为其微合金元素的含量很少,局部区域一旦形成析出相核心后,该形核位置就不可能再形成新的核心。根据形核长大理论,单位体积内的形核率越大,则析出相的尺寸越小。因此,在最大形核率温度附近,得到的析出相尺寸较小。

图 1(b) 显示了 Nb(C, N) 在晶界形核析出时的相变动力学 PTT 曲线。由图 1(b) 可见, PTT 曲线为 C 曲线形状,鼻子点温度为最快沉淀析出温度,其对于 Nb(C, N) 在基体内均匀形核、位错线上形核和晶界形核分别为 870、850、1 020 °C。AlN 在基体内均

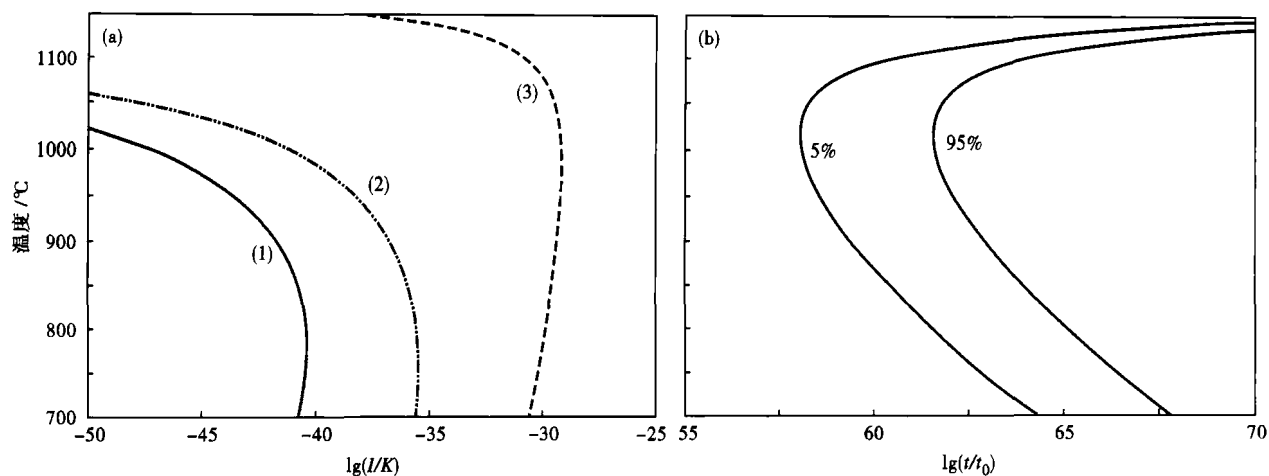


图 1 (a) Nb(C,N) 的相对形核率,成核于:(1)基体内、(2)位错线、(3)晶界;(b) Nb(C,N) 在晶界形核析出时的 PTT 曲线  
Fig. 1 (a) Relative nucleation rate of Nb (C,N), nucleated in matrix (1), at dislocation line (2) and at grain boundary (3); (b) PTT curves of Nb (C,N) precipitated at grain boundary

匀形核、位错线上形核和晶界形核时的最快沉淀析出温度分别为 740、760、960 ℃。

### 2.2 模型可靠性及结果分析

Soenen<sup>[6]</sup> 通过实验测定了 (%) 0.049 2 C-0.018 8 Nb-0.036 6 Al-0.005 3 N 钢在一定温度下析出物中 Nb 的平衡析出量。将该实验结果与通过本文所建立的模型计算得到的结果对比,模型计算结果略大于实验值,但两者基本吻合,如图 2 所示。这可能是由于模型未考虑 Nb(C,N) 与 AlN 析出之间的交互影响。

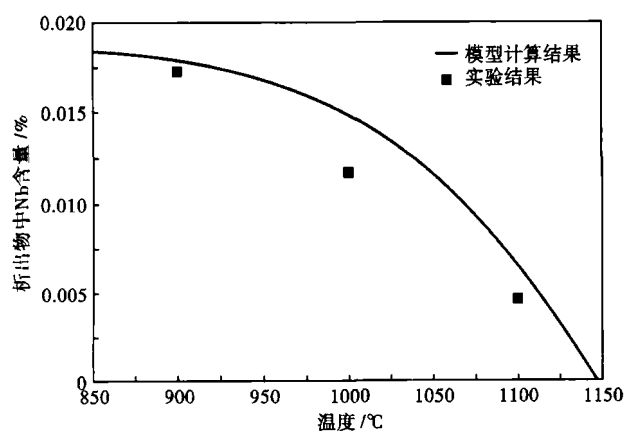


图 2 析出物中 Nb 含量模型计算及实验结果对比  
Fig. 2 Comparison of Nb content of precipitates between analyzed and calculated results

关于形核方式,由图 1(a)可知,随着温度的降低,晶界形核优先发生。但考虑到晶界的形核位置有限,且晶界形核率随时间迅速衰减为 0,因此析出过程不可能完全由晶界形核完成,剩余部分将以位错线上形核的方式析出。尤其当钢坯承受应变时,

位错密度升高,使得位错线上的形核率显著增大。另外,基体内均匀形核时的形核率最低,即使在其最快沉淀析出温度下,需要的析出时间仍较长,因此基本不可能以均匀形核的方式析出。

根据模型计算结果综合分析得出:对于 Nb(C,N),其晶界析出在 1000 ℃左右具有较大的析出速度,同时析出尺寸较小;位错线上析出 Nb(C,N) 在 850 ℃时具有最大的析出速度。对 AlN 而言,其晶界析出在 950 ℃时具有最大的析出速度,位错线上析出在 750 ℃时具有最大的析出速度。

在最大析出速度对应的温度范围内析出时,析出物颗粒较细小,析出体积分数较大。大量实验研究发现<sup>[7-10]</sup>,析出物的尺寸越小,体积分数越大,则对钢塑性的恶化效应就越大。这是因为大体积分数的细小析出物钉扎奥氏体晶界,使再结晶推迟到更高的温度才能发生;而再结晶会阻碍晶界裂纹的扩展,有助于塑性的改善。另外,析出物体积分数越大,析出颗粒越小,则析出颗粒之间连接成裂纹的可能性就越大。因此,在最大析出速度对应的温度范围内析出时,会使钢的塑性严重恶化,裂纹倾向增大。

### 2.3 连铸过程中的应用分析

结合 D36 船板钢的连铸工艺,计算获得了铸坯中心、角部表面和宽面中心表面温度随弯月面以下距离的变化曲线,如图 3 所示。由图 3 可知,铸坯出结晶器时表面温度已降到 1110 ℃,此时 Nb(C,N) 已有少量析出。在连续矫直区域内,铸坯角部表面温度约 850 ℃,宽面中心表面温度为 910 ℃,中心温度 1500 ℃。由此可见,对于该直弧形的板坯连铸机,

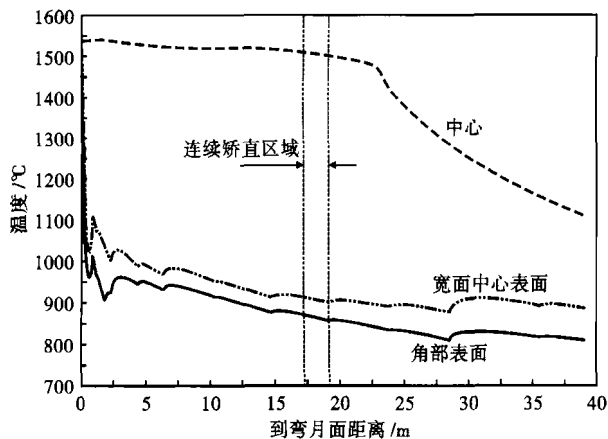


图3 弯月面以下距离-铸坯温度曲线

Fig.3 Distance from meniscus-casting slab temperature curves

在后续的弯曲矫直阶段,析出相对铸坯的热塑性及裂纹倾向都会有影响。其中,在连续矫直区内:

(1) 铸坯角部表面温度远低于 Nb(C,N) 及 AlN 在晶界上的最大析出温度,晶界析出已基本完成。位错线上析出 Nb(C,N) 在此时达到高峰,且矫直时板坯承受的应变增大了位错密度,析出加剧从而明显恶化钢的塑性,易产生角部裂纹。

(2) 铸坯宽面中心表面温度处于 Nb(C,N) 的最大析出温度附近,矫直应变促进了位错线上的析出。同时,由于 AlN 在晶界上已大量析出,导致板坯矫直时易产生表面裂纹。

(3) 矫直时的铸坯中心温度处于固液两相区内,应注意矫直应力对铸坯内部质量的影响。

可见,钢厂 D36 船板钢在矫直时铸坯表面温度

约 910 °C 是偏低的。基于上述分析,将含铌微合金钢的矫直温度提高到 950 °C 以上,这样不仅可以减少析出量,而且增大了析出尺寸,对于改善铸坯的热塑性、减少裂纹倾向有利。

在连铸工艺中,二次冷却强度对铸坯表面温度有直接的影响,其对矫直点温度的影响又与铸坯的热塑性相关。钢厂经验也表明,对于含 Nb 微合金钢,采用弱冷方式可获得较好的塑性<sup>[11]</sup>。这是因为弱冷降低了矫直变形前细小析出物的体积分数,有利于塑性的提高。为达到弱冷的效果,可适当减少二冷水量或提高拉速。

### 3 结论

(1) 连铸过程中, Nb(C,N) 和 AlN 主要是以晶界形核和位错线上形核的方式析出。其中晶界形核温度较高,但形核位置较少。

(2) 对于含铌微合金钢, 950 °C 时 Nb(C,N) 在晶界和位错线上的析出速度均较大,而此时 AlN 在晶界的析出速度也达到最大值。因此,建议将含铌微合金钢的矫直温度提高到 950 °C 以上,以减少铸坯在矫直时的析出,提高其热塑性。

(3) 基于析出脆化理论,含铌微合金钢连铸工艺的特点应该是弱冷制度。应适当减少二冷水量或提高拉速,从而提高铸坯表面温度,减少铸坯矫直乃至弯曲裂纹的产生。

(4) 为进一步降低含铌微合金钢的裂纹倾向,应尽可能降低钢液中的 Al 含量,以减少 AlN 的析出。

### 参考文献

- Pudar M, Zamberger S, Hahn K S, et al. Computational Analysis of Precipitation during Continuous Casting of Microalloyed Steel. *Steel Research International*, 2010, 81(5): 372
- Chimani C M, Resch H, Mörwald K, et al. Precipitation and Phase Transformation Modelling to Predict Surface Cracks and Slab Quality. *Ironmaking & Steelmaking*, 2005, 32(1): 75
- Ludlow V, Bain K G, Riaz S, et al. Precipitation of Nitrides and Carbides during Solidification and Cooling in Continuous Casting. *Rev Metall*, 2006, 103(1): 17
- 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相. 北京: 冶金工业出版社, 2006
- Mintz B. The Influence of Composition on the Hot Ductility of Steels and to the Problem of Transverse Cracking. *ISIJ International*, 1999, 39(9): 833
- Soenen B, Jacobs S, Klinkenberg C. Development of Precipitation Modeling Tools for Transfer of Processing Conditions to A CSP Line. *Proceedings of Materials Solutions Conference*, Columbus, OH, ASM International, 2002: 16
- Crowther D N, Green M J W, Mitchell P S, et al. The Influence of Composition on the Hot Cracking Susceptibility during Casting of Microalloyed Steels Processed to Simulate Thin Slab Casting Conditions. *Materials Science Forum*, 1998, 284-286: 469
- Mintz B, Yue S, Jonas J J. Hot Ductility of Steels and Its Relationship to the Problem of Transverse Cracking during Continuous Casting. *International Materials Reviews*, 1991, 36: 187
- Luo Haiwen, Karjalainen L P. The Influence of Ti on the Hot Ductility of Nb-bearing Steels in Simulated Continuous Casting Process. *ISIJ International*, 2002, 42(3): 273
- Mintz B. Influence of Nitrogen on Hot Ductility of Steels and Its Relationship to Problem of Transverse Cracking. *Ironmaking & Steelmaking*, 2000, 27(5): 343
- Toledo G A, Arteaga A, Laraudogoitia J J. Continuous Casting of Microalloyed Steels. Influence of Composition and Operational Parameters in Billet Surface Cracking. *Materials Science Forum*, 2005, 500-501: 163

张小欢(1986-),女,硕士研究生,连铸工艺研究。

收稿日期:2010-12-08