

取向硅钢奥氏体中 AlN 沉淀析出的动力学计算

刘 磊¹, 乔家龙¹, 尹思博², 胡金文³, 项 利¹, 仇圣桃¹

(1.钢铁研究总院连铸技术国家工程研究中心,北京 100081; 2.北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083; 3.安徽工业大学冶金工程学院,安徽 马鞍山 243032)

摘 要: 利用第二相沉淀析出的理论计算了取向硅钢奥氏体中 AlN 沉淀析出的动力学。结果表明: AlN 在奥氏体中不同形核机制的临界形核尺寸相同,且临界形核尺寸随着温度的升高而增加。AlN 在晶界形核的临界形核功最小,相对形核率最大,开始析出时间最短。虽然均匀形核和位错形核的临界形核功相当,但是 AlN 均匀形核的相对形核率比位错形核大 2~3 个数量级,均匀形核的开始析出时间也比位错形核短。奥氏体中 AlN 的主要形核机制是晶界形核。

关键词: 取向硅钢; AlN; 抑制剂; 析出

中图分类号: TF76 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)02-0158-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.02.028

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Kinetics of Precipitation for AlN in Austenite of Grain-oriented Silicon Steel

Liu Lei¹, Qiao Jialong¹, Yin Sibao², Hu Jinwen³, Xiang Li¹, Qiu Shengtao¹

(1.Engineering and Research Center for Continuous Casting Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3.College of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China)

Abstract: The kinetics of precipitation of AlN in austenite of oriented silicon steel was calculated by the theory of second phase precipitation. The results show that the critical nucleation sizes of AlN in austenite under different nucleation mechanisms are identical and the critical nucleation size increases with the increase of temperature. The critical nucleation energy of AlN at grain boundary is the smallest, the relative nucleation rate is the largest and the precipitation time is the shortest. Although the critical nucleation energy of homogeneous nucleation and dislocation nucleation is equal, the relative nucleation rate of homogeneous nucleation of AlN is 2~3 orders larger than that of dislocation nucleation, and the initial precipitation time of homogeneous nucleation is also shorter than that of dislocation nucleation. The main nucleation mechanism of AlN in austenite is controlled by grain boundary nucleation.

Key words: grain-oriented silicon steel, AlN, inhibitor, precipitation

0 引言

取向硅钢是电力工业重要的软磁材料。取向硅

钢生产的关键是用细小弥散的第二相质点作为抑制剂(例如 MnS、AlN),抑制初次再结晶的晶粒长大,二次再结晶过程中具有{110}<001>位向的初次晶

收稿日期: 2019-08-28

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0300305)。

作者简介: 刘 磊(1988—),男,博士研究生,主要从事取向硅钢抑制剂的研究。E-mail: liuleicn@live.com。

粒异常长大,最终二次再结晶完成后为高斯织构,所以抑制剂的析出行为直接影响取向硅钢磁性能^[1-5]。肖丽俊等^[6]研究了取向硅钢中 MnS 和 Cu₂S 在薄板坯连铸均热以及热轧后的析出规律。安治国等^[7]通过改进 MnS 析出形核模型,研究了 MnS 的形核析出行为。孟利等^[8]计算分析了取向硅钢中 MnS 沉淀析出的动力学行为。王海军等^[9]研究了 AlN 在 Hi-B 钢的铁素体中的析出形核机制。目前关于 AlN 在取向硅钢奥氏体中的沉淀析出行为研究较少。因此,笔者通过计算 AlN 在奥氏体中不同形核机制的形核临界尺寸、临界形核功、相对形核率,分析了 AlN 在取向硅钢奥氏体中的沉淀析出行为。

1 析出计算模型

1.1 AlN 析出的相变体积自由能

AlN 在取向硅钢奥氏体中沉淀析出的反应方程式:



AlN 在奥氏体中的固溶度积公式^[10]:

$$\lg(w_{\text{Al}} \cdot w_{\text{N}}) = -\frac{7400}{T} + 1.95 \quad (2)$$

式中 w_{Al} 和 w_{N} 分别为 Al 和 N 饱和固溶的质量分数; T 为温度, K。

AlN 在奥氏体中沉淀析出的摩尔吉布斯自由能^[10]:

$$\Delta G_{\text{M}} = \ln 10 \cdot RT \left(-\frac{7400}{T} + 1.95 \right) - \ln 10 \cdot RT \cdot \ln(w_{\text{Al}} \cdot w_{\text{N}}) \quad (3)$$

式中 w_{Al} 和 w_{N} 分别为总体的 Al 和 N 的质量分数; R 为气体常数; T 为温度, K。

AlN 沉淀析出的相变体积自由能为:

$$\Delta G_{\text{V}} = \frac{\Delta G_{\text{M}}}{V_{\text{AlN}}} \quad (4)$$

式中 V_{sp} 为 AlN 的摩尔体积。

1.2 均匀形核

用经典形核理论来研究 AlN 在取向硅钢奥氏体中的沉淀析出行为,假设 AlN 均匀形核的核胚为球形,核胚形成的自由能变化为:

$$\Delta G = \frac{1}{6} \pi d^3 \Delta G_{\text{V}} + \frac{1}{6} \pi d^3 \Delta G_{\text{EV}} + \pi d^2 \sigma \quad (5)$$

式中 d 为球形核胚的直径; ΔG_{V} 为相变体积自由能; ΔG_{EV} 为体积弹性应变能; σ 为 AlN 与奥氏体的

比界面能。

因为氮化物在钢中的化学稳定性很高,弹性应变能作用相对较小,所以可以忽略弹性应变能^[11], (5) 式可简化为:

$$\Delta G = \frac{1}{6} \pi d^3 \Delta G_{\text{V}} + \pi d^2 \sigma \quad (6)$$

令 $\frac{\partial \Delta G}{\partial d} = 0$, 可以得到 AlN 均匀形核的临界核心

尺寸:

$$d^* = -\frac{4\sigma}{\Delta G_{\text{V}}} \quad (7)$$

AlN 均匀形核的临界形核功为:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_{\text{V}})^2} \quad (8)$$

AlN 均匀形核的相对形核率为:

$$\lg \frac{I_{\alpha}}{K} = 2 \lg d^* - \frac{\Delta G^* + Q}{\ln 10 \cdot k \cdot T} \quad (9)$$

式中 K 为与温度无关的常数; Q 为 Al 原子在奥氏体中的扩散激活能, J/mol; k 为玻尔兹曼常数, J/K。

AlN 的均匀形核动力学方程为:

$$\lg \frac{t_{0.05a}}{t_{0a}} = \frac{2}{3} \left(-1.28994 - 2 \lg d^* + \frac{\Delta G^* + \frac{5}{2}Q}{\ln 10 \cdot k \cdot T} \right) \quad (10)$$

1.3 晶界形核

当 AlN 在奥氏体晶界上形核时,其临界核心尺寸与均匀形核机制下的临界核心尺寸相差很小^[11],所以可以用(7)式来计算晶界形核的临界核心尺寸。

晶界形核的临界形核功比均匀形核的小很多,其与均匀形核的临界形核功之比为^[11]:

$$A_1 = \frac{1}{2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (11)$$

$$\cos \theta = \frac{1}{2} \times \frac{\sigma_B}{\sigma} \quad (12)$$

式中 σ_B 为奥氏体晶界的比界面能; σ 为 AlN 与奥氏体的比界面能。

AlN 晶界形核的相对形核率为:

$$\lg \frac{I_{\text{g}}}{k} = 2 \lg d^* + \lg \frac{\delta}{L} + \frac{1}{\ln 10} \left(-\frac{\Delta G_{\text{g}}^* + \frac{1}{2}Q}{kT} \right) \quad (13)$$

式中: $\delta = 0.5$ nm; L 为晶粒平均直径。

AlN 晶界形核动力学方程为:

$$\lg \frac{t_{0.05g}}{t_{0g}} = 2 \left(-1.28994 - 2 \lg d^* + \frac{A_1 \Delta G_{\text{g}}^* + Q}{\ln 10 \cdot kT} \right) \quad (14)$$

式中 ΔG_{g}^* 为 AlN 在奥氏体晶界形核的临界形核功。

1.4 位错形核

使用雍岐龙^[10]修正后的位错形核理论,可以得到 AlN 位错形核时的自由能变化为:

$$\Delta G_d = \frac{1}{6} \pi d^3 \Delta G_v + \pi d^2 \sigma - A d \quad (15)$$

$$A = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \quad (16)$$

式中 d 为核胚直径; ΔG_v 为 AlN 沉淀析出的相变体积自由能; σ 为 AlN 与奥氏体的比界面能; G 为切变弹性模量; ν 为泊松比; A 为单位长度位错能量; b 为柏格斯矢量。

令 $\Delta G_d = 0$, 可以得到 AlN 位错形核的临界核心尺寸:

$$d_d^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} [1 + (1+\beta)^{\frac{1}{2}}] \quad (17)$$

$$\text{式中 } \beta = \frac{A \Delta G_v}{2\pi\sigma^2}$$

AlN 位错形核的临界形核功为:

$$\Delta G_d^* = (1+\beta)^{\frac{3}{2}} \Delta G^* \quad (18)$$

AlN 位错形核的相对形核率为:

$$\lg \frac{I_d}{k} = \lg(\pi b^2 \rho) + 2 \lg d_d^* - \frac{\frac{2}{3} Q + \Delta G_d^*}{\ln 10 \cdot k \cdot T} \quad (19)$$

AlN 位错形核动力学方程为:

$$\lg \frac{t_{0.05d}}{t_{0d}} = -1.28994 - 2 \lg d_d^* + \frac{\Delta G_d^* + \frac{5}{3} Q}{\ln 10 \cdot k \cdot T} \quad (20)$$

1.5 计算参数

取向硅钢的主要化学成分如表 1 所示, 计算用到的参数见表 2。

表 1 取向硅钢的主要化学成分

Table 1 Chemical compositions of the grain-oriented silicon steel (mass fraction) %

C	S	Mn	Si	Al	N
0.072	0.006 5	0.079	3	0.026	0.007 2

2 结果和分析

图 1 为 AlN 在奥氏体中三种不同形核机制的临界形核尺寸。从图 1 可以看出, 不同形核机制下 AlN 的临界形核尺寸曲线重合, 随着沉淀温度从 873 K 增加到 1 213 K, 临界形核尺寸从 0.85 nm 增加到 4.06 nm。随着沉淀温度的升高, 临界形核尺寸增加。说明取向硅钢奥氏体中 AlN 在不同形核机制下的临界形核尺寸几乎相同。

表 2 计算主要参数

Table 2 Main parameters of the calculation

Al 原子在奥氏体中的扩散激活能/J	柏格斯矢量/m	AlN 摩尔体积 / ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	位错密度 / cm^{-2}	泊松比	玻尔兹曼常数 / ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
0.400 332 $\times 10^{-18}$	2.59 $\times 10^{-10}$	1.33 $\times 10^{-5}$	10 ¹²	0.32	1.38 $\times 10^{-23}$

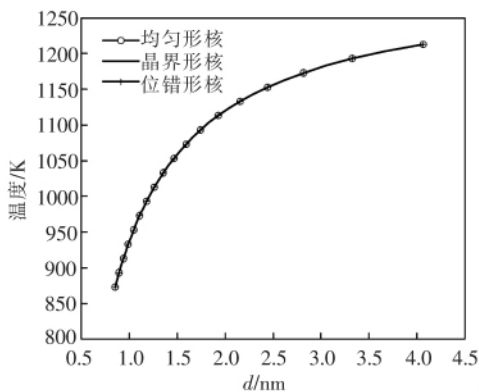


图 1 AlN 在奥氏体中沉淀析出的临界形核尺寸
Fig.1 Critical nucleation sizes of AlN in Austenite

AlN 在奥氏体中三种不同形核机制的临界形核功如图 2 所示。从图 2 可以看出, 三种形核机制在相同沉淀析出温度时, 晶界形核的临界形核功最小, 均

匀形核和位错形核的临界形核功相当。随着沉淀析出温度的增加, AlN 在奥氏体中三种不同形核机制的临界形核功增加。因为晶界形核的临界形核功最小, 所以相同条件下, AlN 更容易在晶界形核析出。

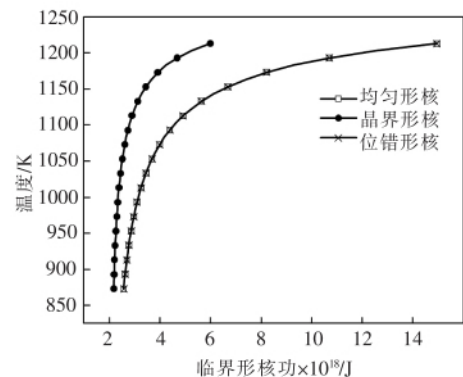


图 2 AlN 在奥氏体中沉淀析出的临界功
Fig.2 Critical nucleation energies of AlN in Austenite

因为可以通过比较不同形核机制下的相对形核率,确定AlN在奥氏体中哪种形核机制最容易析出,所以计算了AlN在奥氏体中三种不同形核机制下的相对形核率,如图3所示。从图3可以看出,AlN均匀形核的相对形核率比位错形核大2~3个数量级,而晶界形核的相对形核率远远大于均匀形核和位错形核,说明AlN在奥氏体中优先在晶界处形核析出。

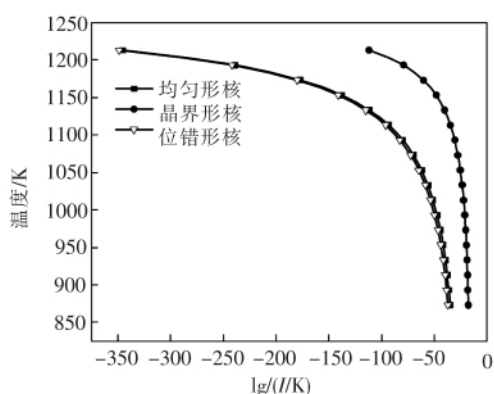


图3 AlN在奥氏体中沉淀析出的相对形核率
Fig.3 Relative nucleation rates of AlN in Austenite

图4是奥氏体中AlN在三种形核机制下的PTT曲线。从图4可以看出,相同沉淀析出温度下,AlN在位错形核的开始析出时间最长,均匀形核的开始析出时间次之,晶界形核的开始析出时间最短。

AlN开始析出时间随着温度的升高而增加。

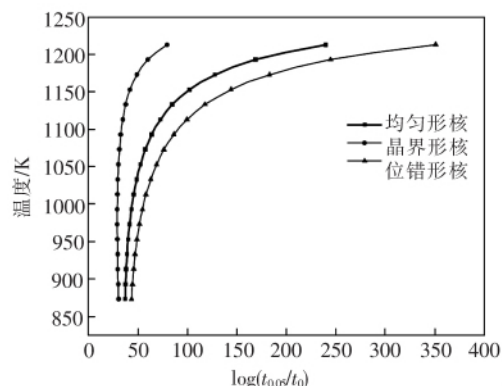


图4 AlN在奥氏体中沉淀析出的PTT曲线
Fig.4 Relative PTT curves of AlN in Austenite

3 结论

1) 三种形核机制下,AlN的临界形核尺寸相同,并且随着沉淀温度的升高,临界形核尺寸增加。

2) 在三种形核机制中,晶界形核的临界形核功最小,均匀形核和位错形核的临界形核功相当,说明AlN最容易在晶界形核。

3) AlN均匀形核的相对形核率比位错形核大2~3个数量级,而晶界形核的相对形核率远远大于其他两种形核机制,并且晶界形核的开始析出时间最短,所以奥氏体中AlN最先的晶界处形核析出。

参考文献

- [1] Zhang Wenhui, Wang Ruoping, Mao Jionghui *et al.* Property comparison of HiB steel and low temperature high permeability silicon steel [J]. Heat Treatment of Metals, 2012, 37(3): 10-13.
(张文辉,王若平,毛炯辉,等. HiB钢与低温高磁感取向硅钢性能比较[J]. 金属热处理, 2012, 37(3): 10-13.)
- [2] Fu Bing, Xiang Li, Qiu Shengtao *et al.* Research advances in inhibitors control of low-temperature high magnetic induction grain-oriented silicon steel production with acquired inhibitor method [J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2014, 14(1): 173-180.
(付兵,项利,仇圣桃,等. 获得抑制剂法生产低温高磁感取向硅钢的抑制剂控制研究进展[J]. 过程工程学报, 2014, 14(1): 173-180.)
- [3] Qiu Shengtao, Fu Bing, Xiang Li *et al.* Recent research trends and developments of production process and technology for high magnetic induction grain-oriented silicon steel [J]. Iron & Steel, 2013, 48(3): 1-8.
(仇圣桃,付兵,项利,等. 高磁感取向硅钢生产技术与工艺的研发进展及趋势[J]. 钢铁, 2013, 48(3): 1-8.)
- [4] Zhou Yijun, Xia Zhaosuo, Wang Quanli *et al.* Precipitating characteristics of inhibitors in grain-oriented electrical steel produced by low slab reheating temperature techniques during secondary recrystallization annealing [J]. Heat Treatment of Metals, 2012, 37(1): 42-48.
(周谊军,夏兆所,王全礼,等. 取向硅钢低温板坯加热高温二次再结晶退火中抑制剂的析出特点[J]. 金属热处理, 2012, 37(1): 42-48.)
- [5] Zhang Ying, Fu Yunli, Wang Ruwu *et al.* Inhibitors in high magnetic induction grain-oriented silicon steel [J]. China Metallurgy, 2008.

- (张颖,傅耘力,汪汝武,等.高磁感取向硅钢中的抑制剂[J].中国冶金,2008,18(11):4-8.)
- [6] Xiao Lijun, Xiang Li, Yue Erbin *et al.* MnS and Cu₂S precipitation in grain-oriented silicon steel produced by low slab reheating temperature process[J]. Journal of Iron & Steel Research, 2010, 22(4): 48-51.
- (肖丽俊,项利,岳尔斌,等.低温加热生产取向硅钢中 MnS 和 Cu₂S 的竞相析出[J].钢铁研究学报,2010,22(4):48-51.)
- [7] An Zhiguo, Mao Weimin. Precipitation nucleation behaviors of MnS particles in a grain-oriented electrical steel[J]. Transactions of Materials & Heat Treatment, 2010, 31(2): 45-50.
- (安治国,毛卫民.取向电工钢中 MnS 粒子析出形核行为[J].材料热处理学报,2010,31(2):45-50.)
- [8] Meng Li, Ji Jiajun, He Chengxu *et al.* Kinetics calculation and analysis of MnS particles nucleation precipitation in grain-oriented silicon steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(3): 11-14 and 15.
- (孟利,汲家骏,何承绪,等.取向硅钢中 MnS 粒子形核析出的动力学计算与分析[J].金属热处理,2015,40(3):11-15.)
- [9] Wang Haijun, Fu Bing, Xiang Li *et al.* Nucleation mechanism of precipitate of AlN in ferrite phase of Hi-B steel[J]. Journal of Iron & Steel Research, 2015.
- (王海军,付兵,项利,等.AlN 在 Hi-B 钢铁素体相中析出的形核机制[J].钢铁研究学报,2015,27(10):40-45.)
- [10] Darken L S, Smith R P, Filer E W. Solubility of gaseous nitrogen in gamma-iron and the effect of alloying constituents-aluminum nitride precipitation[J]. JOM, 1951, 3(12): 1174-1179.
- [11] Yong Qilong. Secondary phases in steels[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- (雍岐龙.钢铁材料中的第二相[M].冶金工业出版社,2006.)

编辑 邓淑惠

攀枝花钒钛新城 17 个新基建项目进入国家盘子

4月26日,攀枝花钒钛高新区(钒钛新城)传来好消息:钒钛新城包装储备的17个、总投资237亿元的新基建项目已纳入国家重大建设项目库储备。“目前,这17个项目已开展前期工作,并完善了立项等前期手续,争取年内开工建设一批。”钒钛高新区(钒钛新城)经济发展局负责人说。

3月16日,攀枝花市委书记贾瑞云在钒钛新城调研时指出,要提高认识,把握机遇,认真抓好全市新基建特别是“两城”建设的项目谋划、包装和上报工作。按照中央和省委、省政府的要求,抓紧梳理一批新基建项目,争取政策支持。

对此,钒钛高新区(钒钛新城)党工委、管委会高度重视,主要领导亲自指挥,分管领导具体抓落实,从各部门调集精兵强将,通力合作,先后召开5次会议专题研究,对照新基建的要求,结合钒钛高新区(钒钛新城)进行研究梳理,共敲定了17个、投资总额237亿元的新基建项目。各相关局(室)积极衔接省、市业务单位对项目包装储备进行帮助和指导,并加班加点编制项目建议方案。

“我们将通过这些项目打造,以技术创新为驱动,以信息网络为基础,面向高质量发展需要,提供数字转型、智能升级、融合创新等服务的基础设施体系。”钒钛高新区(钒钛新城)经济发展局负责人介绍,钒钛高新区(钒钛新城)首批新基建项目主要包括3个方面内容:信息基础设施,如攀西大数据中心、攀西钒钛产业大数据平台、钒钛“智慧眼”平台等项目;融合基础设施,如物流云系统大数据中心、智慧园区综合能源大数据平台、智慧化污水处理枢纽等项目;创新基础设施,如国家级钒钛新材料产业创新中心、国家技术转移(西南)中心攀西分中心、成都海关技术中心钒钛检测实验室(国家级)等项目。

(摘自 http://www.pzhnews.org/hdxw/202004/t20200426_167862.html)