doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.02.014

过共析帘线钢中碳氮化钛夹杂的析出与固溶

薛正良,余晨帆,邱龙武,陈婉婷,张 京 (武汉科技大学钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室,武汉 430081)

摘 要:应用热力学方法研究了帘线钢凝固析出碳氮化钛($\mathrm{Ti}(C_x N_{1-x})$)夹杂的性质,以及钢坯加热过程碳氮化钛($\mathrm{Ti}(C_x N_{1-x})$)夹杂分解固溶的热力学条件,并通过实验研究了试样高温加热过程中碳氮化钛夹杂的固溶现象。研究表明:1)帘线钢 C 含量越高,凝固析出的碳氮化钛夹杂中的 x 值越高;2)帘线钢 C 含量越高,凝固过程碳氮化钛夹杂析出就越早,析出碳氮化钛夹杂时的凝固前沿温度越低;3)82A 铸坯加热到 1 087 $\mathbb C$ 以上时,碳氮化钛夹杂具备分解和固溶的热力学条件;4)实验验证将钢样在 1 150 $\mathbb C$ 和 1 250 $\mathbb C$ 高温加热后,5 μ m 以上的碳氮化钛夹杂分别下降了 55% 和 70.3%,而试样在 1 250 $\mathbb C$ 高温加热后缓冷到 1 000 $\mathbb C$ 时发现 2 μ m 以下的小夹杂继续在分解,而 5 μ m以上的大夹杂在增加。

关键词:帘线钢;碳氮化钛夹杂;凝固析出;固溶

中图分类号:TG142

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2015)02-0093-06

Precipitation and solid solution of titanium carbonitride inclusions in hypereutectoid tire cord steel

XUE Zhengliang, YU Chenfan, QIU Longwu, CHEN Wanting, ZHANG Jing (Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P.R.China)

Abstract: The properties of titanium carbonitride $(Ti(C_xN_{1-x}))$ inclusions precipitated during solidification of tire cord steel, as well as thermodynamic conditions of decomposition and solid solution of titanium carbonitride $(Ti(C_xN_{1-x}))$ inclusions in the billet heating process are studied by thermodynamics. The solid solution phenomenon of titanium carbonitride inclusions in the high temperature heating process is studied with lab experiment. The results show 1) The higher the carbon content in tire cord steel, the higher the value of x in titanium carbonitride inclusions; 2) The higher the carbon content in tire cord steel, the earlier the titanium carbonitride inclusions precipitated during solidification process, the lower solidification front temperature of precipitation of titanium carbonitride inclusions. 3) When heated to 1 087 °C, the titanium carbonitride inclusions of 82A billet possess the thermodynamic conditions of decomposition and solid solution; 4) When heated to 1 150 °C and 1 250 °C, the content of titanium carbonitride inclusions with size more than 5 μ m are decreased by 55% and 70.3% respectively; However the small inclusions with size less than 2 μ m continue to decompose, and the content of inclusions with size more than 5 μ m increases when the sample is heating at 1 250 °C for two hours then furnace cooling to 1 000 °C.

收稿日期:2014-11-15

基金项目:武汉市科技攻关计划资助项目(201210321098)。

Supported by Wuhan Key Technologies R&D Program(201210321098).

作者简介:薛正良(1962-),男,教授,主要从事纯净钢冶炼理论与工艺研究;(Tel)027-68862507,(E-mail)xuezhengliang@wust.edu.cn。

Key words: tire cord steel; titanium carbonitride inclusions; precipitation during solidification; solid solution

过共析帘线钢是生产汽车和飞机轮胎子午线(俗称钢帘线)的超高强度级别高碳钢。按照 GB/T 27691—2011《钢帘线用盘条》[1],过共析帘线钢钢号为 LX80B 和 LX80A,但国内帘线钢生产企业多沿用 JIS G 3506标准中的 SWRH82A 组织生产。帘线钢的开发过程经历了从低强度级别的亚共析钢到高强度和 超高强度级别的过共析钢这一过程。通过氧化物夹杂形态控制技术,基本解决了不变形氧化物夹杂对帘线 钢盘条拉拔断丝的危害问题。但对强度级别更高的过共析帘线钢而言,对高硬度不变形夹杂的敏感程度远 高于亚共析钢。因此,钢液凝固过程中析出的钛氮化碳($Ti(C_xN_{1-x})$)夹杂,尽管其颗粒尺寸仅为几个微米, 但因其硬度比氧化物夹杂更高,对盘条拉拔和捻股过程断丝产生重要影响。Ti(C,N₁₋₁)是 TiN 和 TiC 的连 续固溶体,x 代表 TiC 的摩尔比,x 值越大, $Ti(C_xN_{i-x})$ 夹杂的硬度越高[2],对拉拔断丝的危害也就越大。 $Ti(C_xN_{1-x})$ 夹杂在金相显微镜下呈砖红色^[3],TiC 含量越高,颜色就越深^[4]。钢帘线生产商根据帘线钢盘条 中检测到的 Ti(C, N₁₋₁)夹杂的尺寸和数量,建立了帘线钢盘条钛夹杂罚分体系[5],钛夹杂总罚分值超过某 一数值的帘线钢盘条将被降级使用或退货。目前,针对过共析帘线钢中碳氮化钛夹杂的析出行为及其在高 温下的固溶行为鲜有文献报道。因此,研究过共析帘线钢中 $Ti(C_xN_{1-x})$ 夹杂的凝固析出及高温加热过程中 的分解或固溶现象,对过共析帘线钢盘条的钛夹杂控制及更高强度级别(92A)帘线钢的开发具有重要意义。

帘线钢凝固过程中 $Ti(C_xN_{t-x})$ 夹杂析出热力学

82A 钢液中 C、Si、Mn、Ti、P、S、N 质量分数分别为 0.82%、0.20%、0.50%、0.000 6%、0.010%、0.010%、 0.004%,其液相线温度 T_1 和固相线温度 T_3 分别为 1.480 \mathbb{C} 和 1.368 \mathbb{C} 。钢液在凝固过程中溶质元素 \mathbb{C} 、 \mathbb{N} 、 Ti 在凝固前沿不断富集[6], 当达到 $Ti(C_xN_{1-x})$ 析出的平衡活度积时, 将按式(1)析出碳氮化钛夹杂:

$$xC + (1-x)N + Ti = Ti(C_x N_{1-x}),$$
 (1)

 $Ti(C_xN_{1-x})$ 是 TiC 和 TiN 的连续固溶体,其中 TiC 和 TiN 的溶度积可用式(2)和式(3)[7]表示:

$$w(\mathrm{Ti}) \cdot w(\mathrm{C}) = xK_{\mathrm{TiC}}, \tag{2}$$

$$w(Ti) \cdot w(N) = (1 - x) K_{TiN}, \qquad (3)$$

式(2)和式(3)中:w(C)、w(N)和 w(Ti)分别为钢液中 C、N 和 Ti 的质量分数; K_{TiC} 和 K_{TiN} 分别为形成 TiC和 TiN 的平衡常数; x 为碳氮化钛中碳化钛的物质的量之比, x 值决定于钢的初始成分和凝固前沿温度。由 式(2)和式(3)可得:

$$w(\text{Ti}) \cdot \left(\frac{w(\text{N})}{K_{\text{TiN}}} + \frac{w(\text{C})}{K_{\text{TiC}}}\right) = 1,$$
 (4)

$$x = \left(1 + \frac{w(N)}{w(C)} \cdot \frac{K_{TiC}}{K_{TiN}}\right)^{-1}.$$
 (5)

由于溶质元素凝固偏析,钢液凝固前沿 C、N 和 Ti 的实际含量[8]可表达为

$$w(j) = w(j_0)(1-g)^{k-1}, (6)$$

$$w(j) = \frac{w(j_0)}{1 - (1 - k)g},$$
(7)

式(6)用于计算凝固前沿 Ti 的质量分数(%),式(7)用于计算凝固前沿 C 和 N 的质量分数(%); $w(j_0)$ 为钢液中溶质元素 i 的初始质量分数(%),k 为各溶质元素在钢液和 γ -Fe 之间的平衡分配系数,其数值为: $k_{\rm N} = 0.48, k_{\rm C} = 0.35, k_{\rm Ti} = 0.3^{[9]}$.

将式(6)和式(7)分别代入式(4)和式(5)可得

$$w(\mathrm{Ti_{0}})(1-g)^{k_{\mathrm{Ti}-1}} \left[\frac{w(\mathrm{C_{0}})}{1-(1-k_{\mathrm{C}})g} + \frac{w(\mathrm{N_{0}})}{1-(1-k_{\mathrm{N}})g} \right] = 1,$$

$$x = \left(1 + \frac{K_{\mathrm{TiC}}}{K_{\mathrm{TiN}}} \cdot \frac{w(\mathrm{N_{0}})(1-(1-k_{\mathrm{C}})g)}{w(\mathrm{C_{0}})(1-(1-k_{\mathrm{N}})g)} \right)^{-1}.$$
(8)

$$x = \left(1 + \frac{K_{\text{TiC}}}{K_{\text{TiN}}} \cdot \frac{w(N_0)(1 - (1 - k_{\text{C}})g)}{w(C_0)(1 - (1 - k_{\text{N}})g)}\right)^{-1}.$$
(9)

凝固率 g 与钢液凝固前沿的温度 T_{s-1}的关系[10]如下

$$g = \frac{(T_0 - T_s)(T_1 - T_{s-1})}{(T_1 - T_s)(T_0 - T_{s-1})},$$
(10)

式中: T_{\circ} 为纯铁熔点 1 538 \mathbb{C}_{\circ} TiN 和 TiC 在钢液凝固过程中析出的平衡活度积可由下式 $^{[1-12]}$ 确定:

$$\lg K_{\text{TiN}} = 5.64 - 15\ 200/T,\tag{11}$$

$$\lg K_{\text{TiC}} = 5.14 - 9 \ 393/T_{\circ} \tag{12}$$

由式(8)-(12)可计算得到 82A 钢液凝固过程中, 当凝固率 g 达到 30%时开始析出碳氮化钛 $(\text{TiC}_x N_{1-x})$,其中 x=0.118,即其组成为 $\text{Ti}(C_{0.118} N_{0.882})$ 。此时的凝固前沿温度 T_{s-1} 为 1 465 \mathbb{C} 。

用同样的方法可计算出亚共析钢 72A 和过共析钢 92A 中析出的碳氮化钛的成分、析出时的凝固率和凝固前沿温度,计算结果见图 1。由图 1 可知,帘线钢 C 含量越高,凝固过程碳氮化钛夹杂析出越早,碳氮化钛析出时的凝固前沿温度越低,析出的碳氮化钛夹杂中的 TiC 含量越高。这表明:1)由于析出碳氮化钛夹杂时的溶质平衡活度积随温度降低而下降,因此,在相同的钢水 N、Ti 含量条件下,帘线钢强度级别越高(C 含量越高),凝固前沿析出碳氮化钛夹杂的溶质过饱和度越大,碳氮化钛夹杂析出和长大的推动力越大;2)帘线钢强度级别越高,碳氮化钛夹杂析出越早,就越有更多的机会通过扩散长大;3)帘线钢强度级别越高,析出的碳氮化钛夹杂中的 TiC 含量越高。

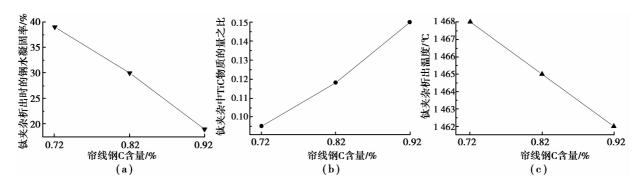


图 1 帘线钢钢水 C 含量对凝固析出碳氮化钛夹杂的影响 Fig.1 Effect of carbon content on titanium carbonitride inclusions precipitated in tire cord steel

综上所述,随着帘线钢强度级别提高,钢液凝固过程中析出的碳氮化钛夹杂的颗粒尺寸越大,硬度也越高,因而,对帘线钢拉拔成细丝的危害就越大。因此,在超高强度级别过共析帘线钢生产过程中,应该采取比冶炼亚共析帘线钢更为严格的工艺措施,比如进一步降低钢水 N 含量,强化小方坯连铸二次冷却,用大方坯浇铸时采用轻压下等技术。

2 帘线钢坯加热过程中 Ti(C, N, -,) 夹杂的固溶

2.1 Ti(C_xN_{1-x})夹杂固溶热力学

钢水凝固形成铸坯后,钢中的 C、N 和 Ti 分别以碳氮化钛夹杂形式存在和以固溶于金属基体中的原子形式存在,在一定温度下两者之间达到热力学平衡。随着温度升高,碳氮化钛分解的平衡浓度积不断增大,当其平衡浓度积大于溶解于奥氏体中的实际浓度积时,碳氮化钛夹杂发生分解及 C、N 和 Ti 原子在奥氏体中扩散(即固溶)。

82A 凝固过程中, $Ti(C_{0.118}N_{0.882})$ 夹杂开始析出的温度为 1 465 \mathbb{C} ,但轧钢加热炉温度远低于 1 465 \mathbb{C} 。那么钢坯中的碳氮化钛夹杂在高温加热过程中是否能发生分解和固溶,从而使碳氮化钛夹杂颗粒尺寸变小,甚至消失,这对提高过共析帘线钢盘条钛夹杂罚分值合格率具有重要意义。

 $Ti(C_xN_{1-x})$ 在奥氏体中的固溶反应可用式(13)表示:

$$\operatorname{Ti}(C_{x}N_{1-x})_{(s)} = (\operatorname{Ti})_{\gamma} + x(C)_{\gamma} + (1-x)(N)_{\gamma},$$

$$K_{\operatorname{Ti}(C_{x}N_{1-x})} = w(\operatorname{Ti})_{r} \cdot w(C)_{r}^{x} \cdot w(N)_{r}^{1-x},$$
(13)

该反应式可看作是由以下反应[13]组成:

$$Ti(C_x N_{1-x})_{(s)} = x TiC + (1-x) TiN,$$

$$K_a = x^x \cdot (1-x)^{1-x};$$

$$x TiC = x (Ti)_y + x (C)_y,$$
(14)

$$K_b = \frac{w(\mathrm{Ti})^x \cdot w(\mathrm{C})^x}{x^x}; \tag{15}$$

$$(1-x)\operatorname{TiN} = (1-x)(\operatorname{Ti})_{\gamma} + (1-x)(\operatorname{N})_{\gamma},$$

$$K_{c} = \frac{w(\operatorname{Ti})^{1-x} \cdot w(\operatorname{N})^{1-x}}{(1-x)^{1-x}} \,. \tag{16}$$

若 TiC 与 TiN 二元系的固溶浓度积公式仍可分别应用于 Ti($C_x N_{1-x}$)中,即有下式[14]:

96

第 38 卷

$$K_b = (K_{\text{TiC}})^x = \left\{ \frac{w(\text{Ti}) \cdot w(\text{C})}{r} \right\}^x, \tag{17}$$

$$K_{c} = (K_{TiN})^{1-x} = \left\{ \frac{w(Ti) \cdot w(N)}{1-x} \right\}^{1-x}, \tag{18}$$

式中: K_{TiC} 和 K_{TiN} 分别为形成 TiC 和 TiN 的平衡常数。处于固溶态的 C、N 和 Ti 原子在奥氏体中的固溶度 积可由下式[15-16] 确定:

$$\lg \frac{w(\text{Ti}) \cdot w(\text{C})}{x} = \lg K_{\text{TiC}} = 2.75 - \frac{7\ 000}{T},\tag{19}$$

$$\lg \frac{w(\text{Ti}) \cdot w(\text{N})}{1 - x} = \lg K_{\text{TiN}} = 0.32 - \frac{8\ 000}{T}.$$
 (20)

 $Ti(C_xN_{1-x})$ 达到固溶平衡的条件,由式(19)和式(20)可得:

$$w(\text{Ti}) \cdot \left(\frac{w(\text{C})}{10^{2.75 - 7000/T}} + \frac{w(\text{N})}{10^{0.32 - 8000/T}} \right) = 1,$$
 (21)

式中:w(C)、w(N)和 w(Ti)分别为 82A 中 C、N 和 Ti 元素的平均质量分数(%)。由式(21)可计算得到帘线 钢 82A 在奥氏体中碳氮化钛的平衡固溶温度为 1 087 $\mathbb C$,当温度达到 1 087 $\mathbb C$ 时,碳氮化钛夹杂将开始分解。由于夹杂物的析出,固溶于奥氏体基体中的 C、N 和 Ti 的浓度小于其在钢中的平均浓度。因此,82A 铸坯中碳氮化钛的实际分解温度会低于 1 087 $\mathbb C$ 。

2.2 82A 铸坯高温加热过程中钛夹杂固溶试验研究

工业生产的帘线钢,钢中凝固析出的钛夹杂数量很少,在金相显微镜下难以获得钛夹杂尺寸的统计数据。为了便于研究帘线钢中钛夹杂的固溶现象,实验室在 25 kg 真空感应炉中,将工业生产的 82A 连铸坯在氮气气氛下重熔,钢样熔化后加入金属钛。钢液浇铸成锭后将钢锭锻造成 \$30 mm 圆棒,切头去尾后取中段钢样分析化学成分,并做夹杂物分析检测,化学成分见表 1。

表 1 实验室熔炼的钢样质量分数/%

Table 1 Chemical compositions of the steel sample melted in Lab(mass fraction/%)

w(C)	w(Si)	w(Mn)	w(P)	w(S)	w(Ti)	w(N)	w(T.O)
0.80	0.18	0.53	0.019	0.006 4	0.055	0.016 7	0.003 7

从表 1 可见,钢样中将 Ti 和 N 含量进行了放大,这样在金相显微镜下可检测到大量砖红色的钛夹杂,在图 2 中为灰色的多边形夹杂。将圆棒样在马弗炉中分别加热到 1 150~1 250℃下保温不同时间后快速冷却,将其磨成金相样后用图像分析仪对钛夹杂做统计分析,研究钢样加热前后及不同加热条件下钛夹杂的尺寸

以及数量的变化。图 3 分别给出了圆棒样在热处理前、1 150 ℃保温 2 h 后水冷、1 250 ℃保温 2 h 后水冷,以及 1 250 ℃保温 2 h 然后随炉冷却到 1 000 ℃后水冷 4 种热处理工艺条件下钢中钛夹杂尺寸的分布(放大 500 倍,依次检测 N=50 个视场,n 为 50 个视场中的钛夹杂总数)。

比较图 3(a)和(b)可以发现,在 1 150 C 保温 2 h E f, 4 μ m 以上的钛夹杂比例明显减少,而 3 μ m 以下的钛夹杂比例明显增加。表明在这一过程中因钛夹杂发生分解,大夹杂尺寸变小了,小夹杂逐渐变小直至消失。但小颗粒钛夹杂消失的速度小于大颗粒钛夹杂变小的速度,致使 2 μ m 以下的夹杂比例增加,钛夹杂平均尺寸下降。当将加热温度升高到 1 250 C f0, f1, f1, f2, f2, f3, f3, f4, f3, f4, f4, f5, f6, f7, f8, f8, f9, f

从 50 个视场统计的钛夹杂总数的变化规律看(见图 4),随着加热温度升高,因小颗粒钛夹杂分解消失使钛夹杂总数不断下

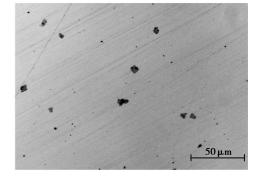


图 2 实验室熔炼钢样中的钛夹杂 Fig.2 Titanium inclusions obesrved under metallurgical microscope on the steel sample melted in laboratory

降。将 1 250 ℃保温 2 h 后随炉冷却到 1 000 ℃水冷的试样与在 1 250 ℃保温 2 h 后直接水冷的试样比较,

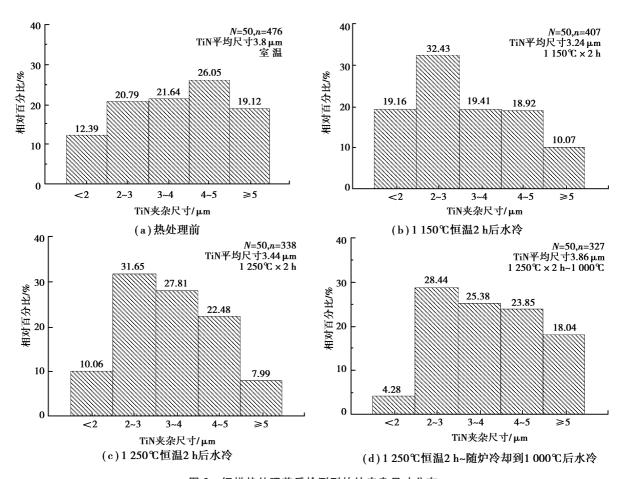


图 3 钢样热处理前后检测到的钛夹杂尺寸分布

g.3 The size distribution of Titanium inclusions before and after heat treatment

可以发现钛夹杂总数变化不大,但 $2~\mu m$ 以下的钛夹杂比例下降,而 $\geq 5~\mu m$ 钛夹杂比例明显增加。根据 Ostwald 熟化机制^[14],试样在缓冷过程中小颗粒钛夹杂周围溶质元素的浓度大于大颗粒钛夹杂周围溶质的 浓度。这样从小颗粒钛夹杂到大颗粒钛夹杂之间,存在 C、N 和 Ti 浓度由高到低的浓度梯度,小颗粒钛夹杂周围的 C、N 和 Ti 原子向大颗粒钛夹杂周围扩散,结果是小颗粒钛夹杂不断溶解,而大颗粒钛夹杂则不断长大。

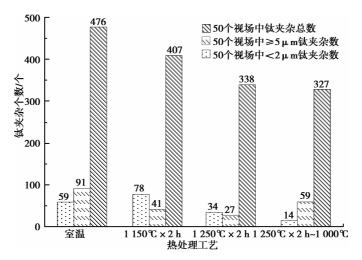


图 4 不同热处理工艺对钛夹杂数量的影响

Fig.4 Effect of different heat treatment process on quantities of Titanium inclusions

3 结 论

98

- 1) 帘线钢凝固过程中析出的碳氮化钛 $(Ti(C_xN_{1-x}))$,其组成与钢液初始碳含量有关。帘线钢 C 含量越高,析出的碳氮化钛夹杂中的 TiC 含量越高;帘线钢 C 含量越高,凝固过程碳氮化钛夹杂析出越早,析出的碳氮化钛夹杂尺寸也越大。
 - 2) 当将 82A 铸坯加热到 1 087 ℃以上时,碳氮化钛夹杂开始分解,并通过扩散发生固溶。
- 3)实验室条件下将钢样分别加热到在 $1\ 150\$ \mathbb{C} 和 $1\ 250\$ \mathbb{C} 保温 $2\ h$ 后水冷,钛夹杂数量与热处理前相比分别下降 14.5% 和 29% ; $5\ \mu m$ 以上的钛夹杂分别下降了 55% 和 70.3% 。
- 4) 试样在 $1\ 250\$ C 保温 $2\ h$ 后随炉缓冷到 $1\ 000\$ C 后再水冷,钛夹杂总数与 $1\ 250\$ C 保温 $2\ h$ 时变化不大,但 $5\ \mu m$ 以上的夹杂数量大幅度回升, $2\ \mu m$ 以下的钛夹杂数量下降了 58.8%。表明试样在缓冷过程中小夹杂继续在分解,大夹杂在长大。

参考文献:

- 「1] GB/T27691-2011,钢帘线用盘条[S].北京:中国钢铁工业协会,2011.
- [2]潘复生,汤爱涛,李奎.碳氮化钛及其复合材料的反应合成[M].重庆:重庆大学出版社,2005:17-19.
- [3] ZHANG Jing, XUE Zhengliang, JIANG Yuedong, et al. Genetic Analysis for Large TiN Inclusions in Wire Rod for Tire Cord Steel of SWRH82A[M]. Metalurgia International, 2014, 19(1): 34-37.
- [4]姜锡山. 钢中的非金属夹杂物[M]. 北京:冶金工业出版社,2011:206.
- [5]占海涛. 帘线钢工艺技术优化及质量提升[D].武汉:武汉科技大学,2014.
- [6] LEI Jialiu, XUE Zhengliang. Study on tin precipitation during solidification for hypereutectoid tire cord steel [J]. Metalurgia International, 2012, 17(9): 10-15.
- [7] 雍岐龙,吴宝绒,孙珍宝,等. 二元微合金碳氮化物的化学组成及固溶度的理论计算[J]. 钢铁研究学报,1989,1(4):48-52.
 - YONG Qilong, WU Baorong, SUN Zhenbao, et al. Thermodynamic calculation for composition and solubility of two-constituent microalloy carbonitride [J]. Journal of Iron and Steel Research, 1989,1 (4): 48-52.
- [8] 曲英. 炼钢学原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992: 303-305.
- [9] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1984: 454-456.
- [10] Ohnaka I. Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1986, 26 (12): 1045-1051.
- [11] 傅杰,朱剑,迪林,等. 微合金钢中 TiN 的析出规律研究[J]. 金属学报, 2000,36(8): 801-804. FU Jie, ZHU Jian, DI Lin, et al. Study on the precipitation behavior of tin in the microalloyed steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000,36(8): 801-804.
- [12] 岳尔斌, 仇圣桃, 干勇.低合金高强度钢中氮化物和碳化物析出热力学[J]. 钢铁研究学报, 2007,19(1): 36-37. YUE Erbin, QIU Shengtao, GAN Yong. Thermodynamics of carbide and nitride precipitation in HSLA steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007,19 (1): 36-37.
- [13] 雍岐龙,刘正东,孙新君,等. 钛微合金钢中碳氮化钛固溶量及化学组成的计算与分析[J]. 钢铁钒钛,2005,26(3): 12-16.
 - YONG Qilong, LIU Zhengdong, SUN Xinjun, et al. Theoretical calculation for equilibrium solubilities and compositional coefficient of titanium carbonitrides in Ti-bearing microalloyed steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2005, 26 (3): 12-16.
- [14] Hudd R C, Jones A. Kale M N. A method for calculating the solubility and composition of carbonitride precipitates in steel with particular reference to niobium carbonitride [J]. Journal Of Iron and Steel Research International, 1971, 209: 121-125.
- [15] 雍岐龙,马鸣图,吴宝绒. 微合金钢—物理和力学冶金[M]. 北京: 机械工业出版社,1989: 232-423.
- [16] 雍岐龙. 钢铁结构材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 141-163.