

水溶液电解法研究铈对含钛夹杂物的影响

吕 勇,任宏志,邢金鑫,景 强,彭 军,安胜利

(内蒙古科技大学材料与冶金学院,内蒙古 包头 014010)

摘 要:通过水溶液电解法将钛微合金钢中的含钛夹杂物完整地电解提取出来,并采用物理磁选的方法实现夹杂物的无损分离。含钛夹杂物经过超声分散、滴撒夹杂物悬浊液的方式进行制样,并结合扫描电镜研究其形貌。研究发现:随稀土加入量的增加,含钛夹杂物形貌发生不同程度的改变。不添加稀土铈时,钢中含钛夹杂物为典型的长方体形貌。加入0.003 8%稀土铈时,长方体含钛夹杂物转变为正方体含钛夹杂物。稀土加入量为0.005 4%、0.007 2%、0.009 8%时,形成 TiC-CeAlO_3 、 Ti(C,N)-CeAlO_3 ,含钛夹杂物逐步向椭球形、球形转变,从棱角分明的形状转变为具有光滑曲面的夹杂物并且含钛夹杂物的尺寸减小。随着稀土加入量的增加,钢中含钛夹杂物的析出数量增加,直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的含钛夹杂物析出比例增加,含钛夹杂物的平均尺寸逐渐减小。

关键词:含钛微合金钢;稀土铈;含钛夹杂物;水溶液电解;形貌

中图分类号:TF703,TG115 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2020)01-0131-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.01.023

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Study on Effect of Ce for Titanium Inclusion of Steel by Aqueous Electrolysis

Lü Yong, Ren Hongzhi, Xing Jinxin, Jing Qiang, Peng Jun, An Shengli

(College of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: The titanium-containing inclusions in the titanium-containing microalloyed steel were completely electrolytically extracted by an aqueous solution electrolytic method, and the non-destructive separation of the inclusions was achieved by a physical magnetic separation method. Samples of titanium-containing inclusions were prepared by ultrasonic dispersion and dripping of the suspension of the inclusions, and the morphology of titanium-containing inclusions in steel with the addition of rare earth was studied in combination with a scanning electron microscope. The study results showed that the morphology of titanium-containing inclusions changed to varying degrees with the increase in the amount of rare earth added. Without the addition of rare earth cerium, the titanium-containing inclusions in the steel had a typical cuboid morphology. When 0.003 8% rare-earth cerium was added, the rectangular parallelepiped titanium-containing inclusions were transformed into rectangular parallelepiped titanium-containing inclusions. When the amount of rare earth added was 0.005 4%, 0.007 2%, and 0.009 8%, TiC-CeAlO_3 , Ti(C,N)-CeAlO_3 formed, and the titanium-containing inclusions gradually changed into ellipsoid and sphere, and the shape changed from the angular shape into inclusions with smooth curved surfaces, and the size of titanium-containing inclusions are reduced. With the increase of the amount of rare earth added, the precipitation amount of titanium-containing inclusions in steel increased, the precipitation ratio of titanium-containing inclusions with a diameter less than $1\text{ }\mu\text{m}$ increased, and the average size of titanium-containing inclusions gradually decreased.

Key words: titanium-containing microalloyed steel; rare earth cerium; titanium inclusion; aqueous electrolysis; morphology

收稿日期: 2019-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(No.51664046); 国家自然科学基金(No.51874186)。

作者简介: 吕 勇(1994—),男,汉族,山东聊城人,主要从事冶金物理化学工作,硕士研究生, E-mail: 15332728942@163.com; 通讯作者: 彭军,男,教授,主要从事冶金物理化学相关研究, E-mail: pengjun75@163.com。

0 引言

研究[1]表明,钢中存在的Ti(C,N)夹杂具有尖利的棱角且不易变形,经轧制与热处理也不消失,对钢材的疲劳性能和韧性均不利。试验证明,6 μm 的TiN夹杂对钢材的疲劳性能危害相当于25 μm 的氧化物夹杂^[2],可见其危害性能较大。国内外研究中针对稀土钕对钢中含钛夹杂物形貌和尺寸影响的研究较少。中国有丰富的稀土资源^[3],笔者结合稀土元素对夹杂物形态的控制作用,向钢中加入不同含量的稀土钕,研究稀土对含钛夹杂物的影响。在试验中常用的夹杂物检测手段包括:金相检测法、酸溶法、电解法^[4]。金相检测法检测的前提条件是夹杂物需要裸露在金相切面的表面上,但是三维基体内的夹杂物在钢中分布是随机任意的^[5-7]。酸溶法提取夹杂物时不稳

定的夹杂物三维形貌就会被侵蚀甚至溶解,影响对其的三维形貌观察分析^[8-9]。电解方法包括水溶液电解法和非水溶液电解法^[10],非水溶液电解通常使用有机溶剂,这对环境和人的身体造成了较大的伤害。水溶液电解液导电性强,电解效率高,价格低廉,对稳定的夹杂物可以定量提取,笔者采用水溶液电解的方法并且结合扫描电镜和能谱仪观察检测含钛夹杂物的三维形貌和成分。对于开发和应用含稀土的钛微合金钢产品的质量有着重要的指导和推进作用。

1 试验方案

试验用钢为含钛微合金钢,采用ZG-0.01型6 kg真空中频感应炉熔炼。表1为试验钢化学成分,钢样1[#]~5[#]的稀土钕含量依次为0、0.003 8%、0.005 4%、0.007 2%、0.009 8%。

表1 试验钢化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical compositions of experimental steels

编号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Ce
1 [#]	0.118 0	0.022 0	0.054 0	0.006 0	0.003 0	0.028 3	0
2 [#]	0.119 2	0.021 7	0.046 5	0.005 5	0.002 8	0.029 2	0.003 8
3 [#]	0.124 0	0.027 7	0.047 5	0.005 3	0.002 6	0.031 0	0.005 4
4 [#]	0.125 5	0.024 3	0.047 0	0.005 1	0.002 7	0.032 0	0.007 2
5 [#]	0.128 3	0.023 7	0.046 3	0.005 0	0.002 7	0.029 0	0.009 8

在五组冶炼好的试验钢相同位置上分别切取尺寸10 mm×10 mm×15 mm试块打磨抛光用作金相试样和15 mm×15 mm×75 mm的电解试验钢样。电解前,先将试样进行预处理,打磨试样表面的氧化膜并用丙酮洗去试样表面油污,再用无水乙醇冲洗试样并用吹风机吹干。

1.1 电解液的选择

为了对提取出来的夹杂物侵蚀性尽可能小,电解液的选择至关重要。

本试验水溶液电解法的电解液组成为:4%硫酸亚铁+6%氯化亚铁+5%氯化锌+1.5%柠檬酸。

该电解液在整个电解的过程中电解较快,电解后的夹杂物便于剥离、清洗。并且电解液对基体离子的络合能力强,在电解过程中不会发生金属离子水解沉淀也不会发生其它副反应。

1.2 试验内容

电解过程要保持室温在35℃左右,电解试验电流密度控制在40~100 mA/cm²。试样作为电解阳极,不锈钢片作为电解阴极,连接直流电源,阳极在

电解过程中发生溶解,阴极发生沉淀,并有氢气析出(整个试验过程在通风橱内进行)。电解过程中若有氧化膜形成和氧气的析出会导致阳极溶解速度减慢,甚至发生不溶解的现象,因此试验过程中根据电解液的变化情况需定期更换溶液。电解后所获得的阳极泥中含有大量的渗碳体、碱性铁盐、金属微粒、碳化物等。并且包覆在夹杂物周围,这就需要将渗碳体等与夹杂物进行分离以便于观察完整夹杂物的三维形貌。试验采用物理磁选的方法进行分离,先用超声波将夹杂物及渗碳体进行充分分散,充分分散后的混合物中带磁性的渗碳体使用具有较强磁性的磁铁从夹杂物中分离出来。经过磁选分离后的夹杂物中仍含有少量细微的渗碳体和铁锈,将其放入含有无水乙醇的烧杯中,进行超声震荡20~30 s后再次进行磁选分离,得到的夹杂物粉末进行多次洗涤烘干。

由于夹杂物经过电解后大部分都是团聚在一起的,并且尺寸越小的夹杂物越容易发生团聚现象,这就影响夹杂物的观察和检测。笔者采用超声分散夹

杂物并且使用滴撒夹杂物悬浊液的方法制样。干燥后的夹杂物首先溶于无水乙醇中,将夹杂物溶液置于超声波清洗仪中超声震荡分散,待团聚的夹杂物充分分散形成悬浊液后,用移液管将含有夹杂物的悬浊液滴撒在带有导电胶的载体上,一滴干后再滴另一滴。待夹杂物全部滴在导电胶上以后,把载体放入扫描电镜中进行夹杂物的分析。

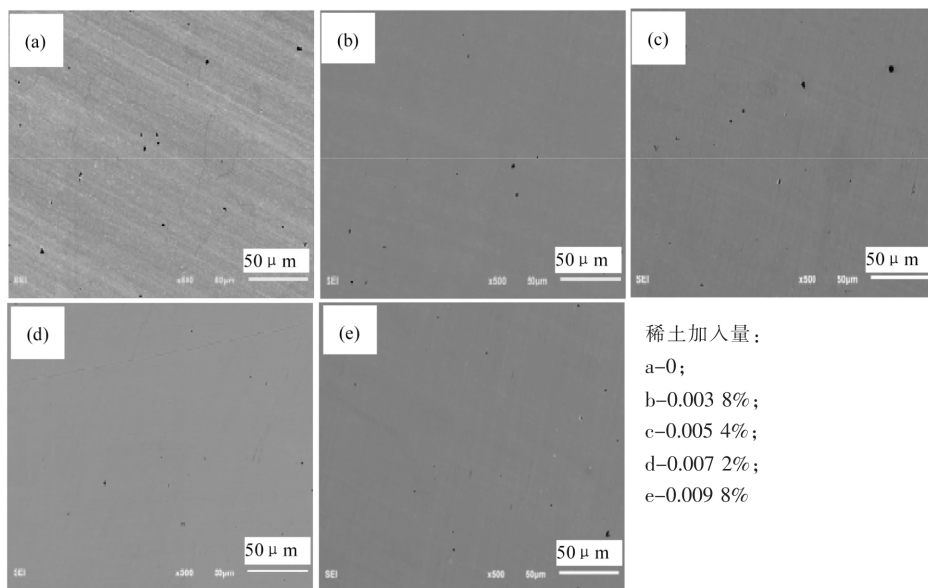


图 1 不同稀土加入量下钢中夹杂物析出形貌

Fig.1 Morphology of nclusion precipitates in steels with different addition of rare earth

表 2 钢中含钛夹杂物的析出
Table 2 The precipitation of titanium inclusions in steels with different rare earth addition

钢号	Ce 加入量 / %	析出个数 / 个	直径小于 1 μm 比例 / %	平均粒径 / μm
1 [#]	0	26.32	36.54	3.84
2 [#]	0.003 8	32.44	45.87	3.76
3 [#]	0.005 4	34.12	51.64	3.31
4 [#]	0.007 2	43.53	67.83	2.78
5 [#]	0.009 8	46.67	77.21	2.64

表 2 显示: 随着稀土加入量的增加, 钢中含钛夹杂物的析出数量增加、直径小于 1 μm 的含钛夹杂物析出比例上升、含钛夹杂物的平均尺寸逐渐减小。

2.2 钢中含钛夹杂物观察分析

图 2 为不添加稀土铈时含钛夹杂物的扫描电镜图和能谱分析, 为 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 夹杂。电解后观察到夹杂物形貌为规则的长方体。含钛夹杂物具有明显的坚硬性棱角, 并且边缘的曲率半径非常小, 这就容易在棱角处引发应力集中。

图 3 为加入 0.003 8% 稀土铈时含钛夹杂物的

2 试验结果与分析

2.1 含钛夹杂物析出统计

在 500 倍扫描电镜的视场下对五组试验钢中含钛夹杂物的数量和平均尺寸进行统计, 其形貌如图 1 所示。并且结合软件 IMAGE-J 统计了五组钢中尺寸小于 1 μm 含钛夹杂物的比例, 结果见表 2。

扫描电镜图和能谱分析, 为 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 夹杂。其尺寸相对于不加入稀土元素时含钛夹杂物尺寸减小, 说明稀土元素具有细化夹杂物的作用, 但是此时夹杂物仍为规则正方体形貌。

图 4 为添加 0.005 4% 稀土铈时夹杂物的扫描电镜图和能谱分析, 为 TiC-CeAlO_3 夹杂。从扫描电镜中可以看出含钛夹杂物的形貌进一步发生变化, 含钛夹杂物已经转变为椭球形, 部分棱角转变为弧形。

图 5 为添加 0.007 2% 稀土铈钢中含钛夹杂物的扫描电镜图和能谱分析, 为 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})-\text{CeAlO}_3$ 夹杂, 其含钛夹杂物转变为球形, 坚硬性棱角基本消除且尺寸减小。此类夹杂物有助于细化钢基组织, 提高钢材性能, 说明加入稀土元素对含钛夹杂物具有较大改性作用。

图 6 为添加 0.009 8% 稀土铈后钢中含钛夹杂物的扫描电镜图和能谱分析。含钛夹物转变为球状夹杂物, 尺寸较小。铝酸铈作为其形核核心外层包覆含钛夹杂物。

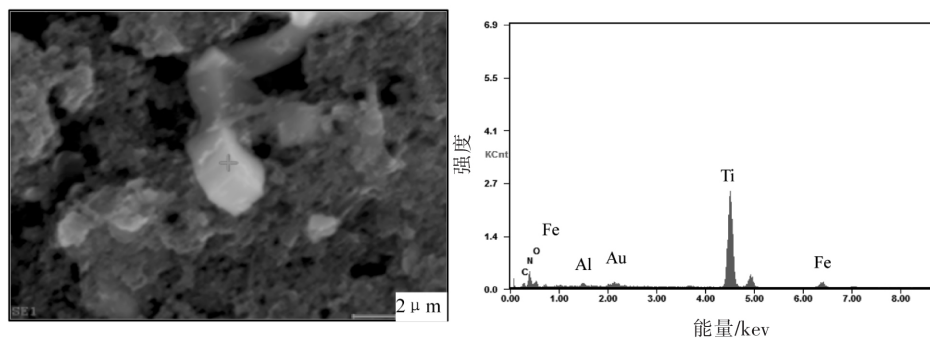


图2 1#钢中Ti(C,N)夹杂物形貌与能谱

Fig.2 Morphology and energy spectrum of Ti(C,N) inclusions in No.1 steel

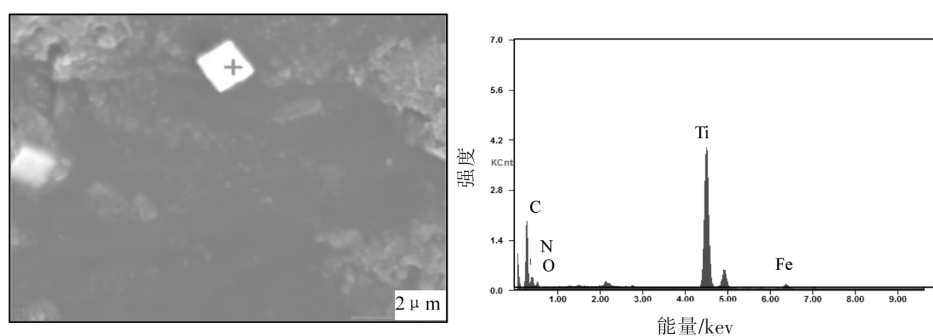
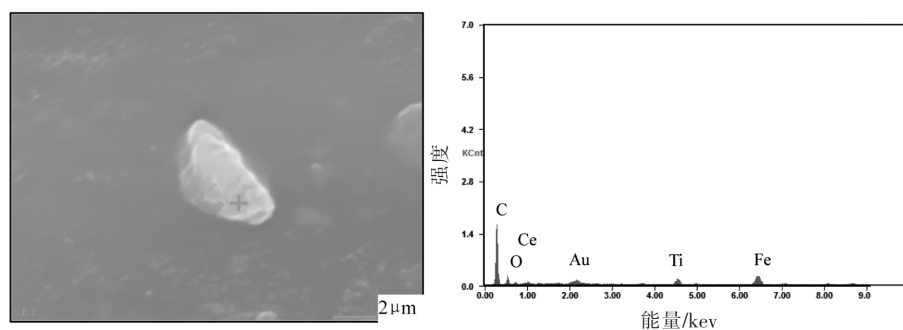
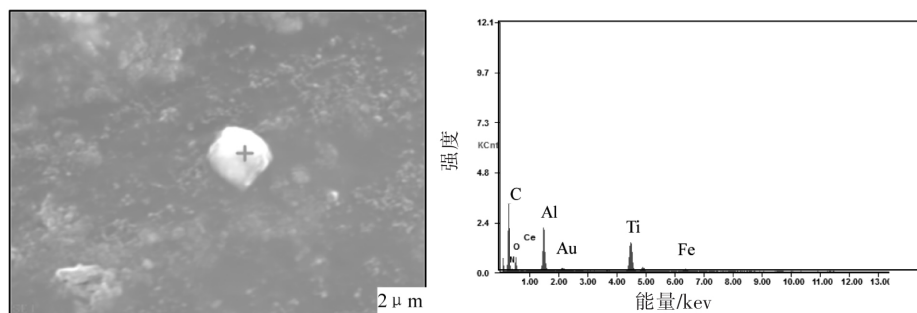
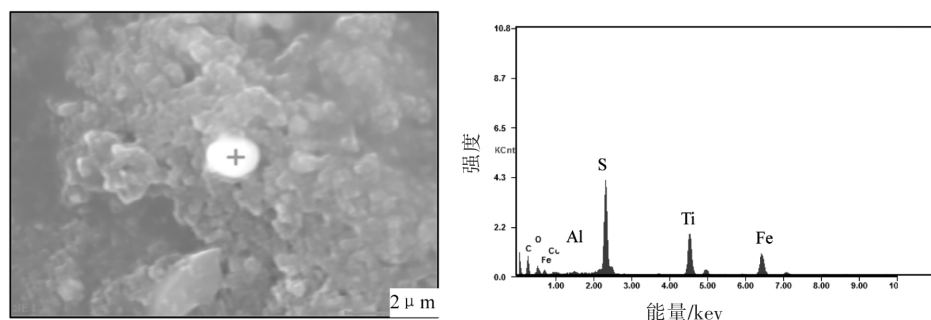


图3 2#钢中Ti(C,N)夹杂物形貌与能谱

Fig.3 Morphology and energy spectrum of Ti(C,N) inclusions in No.2 steel

图4 3#钢中TiC-CeAlO₃夹杂物形貌与能谱Fig.4 Morphology and energy spectrum of TiC-CeAlO₃ inclusions in No.3 steel图5 4#钢中Ti(C,N)-CeAlO₃夹杂物形貌与能谱Fig.5 Morphology and energy spectrum of Ti(C,N)-CeAlO₃ inclusions in No.4 steel

图 6 5#钢中 TiC-CeAlO₃ 夹杂物形貌与能谱Fig.6 Morphology and energy spectrum of TiC-CeAlO₃ inclusions in No.5 steel

3 结论

1) 随着稀土加入量的增加,稀土与钢中有害元素硫、氧结合增加,钢中有效钛含量增加,促进小尺寸含钛夹杂物的析出。

2) 利用水溶液电解法提取得到的完整含钛夹

杂物 结合扫描电镜可知: 稀土铈具有变质钢中含钛夹杂物的作用 稀土在钢中与含钛夹杂物结合形成 TiC-CeAlO₃、Ti(C,N)-CeAlO₃,夹杂物逐步向椭球形、球形转变,从棱角分明的形状转变为具有光滑曲面的夹杂物并且尺寸减小。

参考文献

- [1] Shan Lingtian. Effect of titanium on steel [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1981, 2(2): 88-94.
(单麟天. 钛在钢中的作用 [J]. 钢铁钒钛, 1981, 2(2): 88-94.)
- [2] Zheng Wan, Qu Yong, Fu Xuehao *et al.* Study on precipitation behavior of inclusions in high strength steel containing titanium [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017(3): 99-102.
(郑万, 瞿勇, 付学好 等. 含钛高强钢中夹杂物析出行为研究 [J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2017(3): 99-102.)
- [3] Wang Longmei, Du Ting, Lu Xianli *et al.* Mechanism and application of trace rare earth elements in steel [J]. Rare Earth, 2001, 22(4): 10-15.
(王龙妹, 杜挺, 卢先利 等. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究 [J]. 稀土, 2001, 22(4): 10-15.)
- [4] Li Yang, Sun Haibo, Lan Peng *et al.* Study on extraction of non-metallic inclusions in SPHC steel by different electrolytic methods [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2015, 38(6): 112-116.
(李阳, 孙海波, 兰鹏 等. 不同电解方法萃取 SPHC 钢中非金属夹杂物的研究 [J]. 武汉科技大学学报, 2015, 38(6): 112-116.)
- [5] Zhang Xuewei, Zhang Lifeng, Yang Wen *et al.* Three-dimensional morphology of non-metallic inclusions and analysis of the source of non-inclusion particulates wrapped in them [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(11): 1-10.
(张学伟, 张立峰, 杨文 等. 非金属夹杂物三维形貌及其包裹的非夹杂物颗粒物来源分析 [J]. 冶金分析, 2016, 36(11): 1-10.)
- [6] Ye Wen, Lin Qin, Guo Shibao *et al.* Effects of rare earth on microalloying of 14MnNb steel [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1995, 17(2): 159-163.
(叶文, 林勤, 郭世宝 等. 稀土对 14MnNb 钢的微合金化作用 [J]. 北京科技大学学报, 1995, 17(2): 159-163.)
- [7] Amer A E, Min Y K, Lee K H *et al.* Effect of welding heat input on microstructure and mechanical properties of simulated HAZ in Cu containing microalloyed steel [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(5): 1248-1254.
- [8] Zhu Xingyuan, Chen Bangwen, Zeng Jing *et al.* Effect of rare earth in low sulphur steel [J]. Steelmaking, 1999, 15(6): 27-30.
(朱兴元, 陈邦文, 曾静 等. 稀土在低硫钢中的作用规律 [J]. 炼钢, 1999, 15(6): 27-30.)
- [9] Chen J, Shen X J, Ji Fengqin *et al.* Effect of annealing time on microstructure and mechanical properties of cold-rolled niobium and titanium bearing micro-alloyed steel strips [J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2013, 20(9): 86-92.
- [10] Yang Jun, Wang Xinhua, Gong Zhixiang *et al.* Precipitation thermodynamics analysis and control of titanium nitride inclusions in extra-low oxygen wheel steel [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32(9): 1138-1143.
(杨俊, 王新华, 龚志翔 等. 超低氧车轮钢中 TiN 夹杂析出的热力学分析及控制 [J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(9): 1138-1143.)