

精炼渣中 TiO_2 对含 Ti 铁素体不锈钢夹杂物的影响

冯晓霞¹, 王 旗¹, 谭 博¹, 王丽君¹, 周国治²

(1. 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083; 2. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 实验室条件下使用 Al 脱氧, 考察精炼渣中 TiO_2 对含 Ti 不锈钢中夹杂物的影响。结果表明, 精炼渣中不含 TiO_2 时, 夹杂物从 Al_2O_3 区向 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 区演变, 形成 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 的直径约 $4\ \mu\text{m}$; 精炼渣中含有 TiO_2 时, 夹杂物先向高 TiO_x 区演变, 再向 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 区演变, 最终形成 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 。分析表明, 当精炼渣中含有 TiO_2 时, 夹杂物中出现 TiO_2 , 减小了夹杂物的尺寸, 而且精炼渣中添加 TiO_2 使得渣中 TiO_2 的活度增大, 抑制了钢中 Ti 的氧化, 增加了 TiN 的析出数量与尺寸, 导致周围富集的 Nb 含量较少, 减小了 NbC 的尺寸。

关键词: 不锈钢; 精炼渣; TiO_2 ; 夹杂物; TiN

中图分类号: TF769, TF703 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)02-0108-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.02.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of TiO_2 in Refining Slag on Inclusions in Ti-Ferritic Stainless Steel

Feng Xiaoxia¹, Wang Qi¹, Tan Bo¹, Wang Lijun¹, Chou Kuochin²

(1. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of TiO_2 in the refining slag on the inclusions in Ti-containing stainless steel was investigated under laboratory conditions during Al deoxidation. The results indicate that the inclusions initial Al_2O_3 forms then change into $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ type inclusions with the dimension of $4\ \mu\text{m}$ when the top slag does not contain TiO_2 . In the case of TiO_2 -bearing slag, the inclusion composition is migrated firstly to the high TiO_x region, then to $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ types. Finally, $\text{TiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ forms in average size of $2\sim 3\ \mu\text{m}$. The inclusion size is decreased with the addition of TiO_2 . And the presence of TiO_2 in top slag can prevent the oxidation of Ti in molten steel by increasing the activity of TiO_2 in slag phase. Meanwhile, TiN precipitation is enhanced both in amount and size, which also lowers the Nb content around TiN. Thus, NbC participation becomes smaller than that participate in the sample refined by the slag without TiO_2 .

Key words: stainless steel, refining slag, TiO_2 , inclusions, TiN

0 引言

含 Ti 铁素体不锈钢由于其低成本、高强度、高

耐蚀性等优点, 广泛应用于汽车的排气系统和消声器上^[1]。通常向超纯铁素体不锈钢中添加 Ti、Nb 等合金元素固定间隙原子碳、氮, 形成非常稳定的 Ti、

收稿日期: 2019-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(U1810207); 国家自然科学基金(51734002);

作者简介: 冯晓霞(1994—), 女, 硕士研究生, 主要从事不锈钢中夹杂物控制的研究, E-mail: 1421157355@qq.com。王丽君(1979—), 女, 博士, 研究领域: 炼钢, E-mail: lijunwang@ustb.edu.cn。

Nb 的碳氮化物,从而抑制晶界碳化铬的沉淀,降低不锈钢的晶间腐蚀性^[2-3]。此外,不锈钢凝固过程中形成的 TiN 会促进铁素体的生成,从而促进等轴细晶粒结构的生成^[4]。

基于氧化物冶金思想,许多学者^[5-7]研究了促进 TiN 形核的核心,发现 Ti₂O₃、MgO-Al₂O₃、MgO 等由于较低的错配度,利于 TiN 在其周围形核并长大,因而通过控制核心夹杂物的种类、形貌、尺寸可以控制 TiN 的形成。施晓芳等人^[5]研究发现核心是 Ti₂O₃ 的 TiN 尺寸较小,若 [Ti]/[Al] 控制不当,极易形成 Al₂O₃-Ti₂O₃ 固溶体,尺寸较大。Ren Y 等人^[8]采用热力学方法预测了凝固过程中夹杂物成分,表明 Mg-Al-Ti-O 型夹杂物在 [Mg]、[Al]、[Ti] 很大浓度范围内就可以形成。肖鹏程等人^[9]研究发现从 RH 到连铸坯,Ti 的氧化使得夹杂物从 Al₂O₃ 与 MgO-Al₂O₃,演变成 Al₂O₃-Ti₂O₃ 与 MgO-Al₂O₃-Ti₂O₃。

同时,实际生产中 Ti 的合金化过程,会有部分 Ti 氧化进入渣相,形成含 Ti 的精炼渣。对于精炼渣中 TiO₂ 对含 Ti 不锈钢夹杂物的影响规律及演变情况较少报道。因而笔者在本研究中,设计两组试验,研究精炼渣中 TiO₂ 的添加对夹杂物演变造成的影响。

1 钢样的熔炼及试样分析

试验钢化学成分见表 1,设计的两组精炼渣成分见表 2。在试验准备阶段,将 CaCO₃ 在 1 100 ℃ 下焙烧 6 h,得到 CaO,备用,并将 MgO 在 1 000 ℃ 下干燥 4 h 备用。按照表 2 成分配制好用以试验。

表 1 试验所用不锈钢的化学成分
Table 1 Chemical compositions of stainless steel used in the experiment %

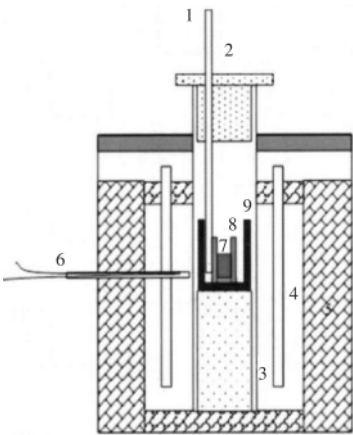
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	N	Nb
0.012	0.36	0.07	0.02	0.001	18	0.13	0.012	0.4

表 2 精炼渣的成分组成
Table 2 Chemical components of the refining slag %

编号	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaF ₂
1 [#]	45.8	6.2	35	8	0	5
2 [#]	32.6	4.4	35	8	15	5

试验所用设备为 Si-Mo 棒高温电阻炉,如图 1 所示。设定好程序,以 1 L/min 的速度通入氩气,将 400 g 的不锈钢样品放入 MgO 坩埚并套石墨坩埚置于炉内恒温带随炉升温。当温度升到 1 600 ℃ 时,

钢样完全融化,加入 0.13 g 的 Fe₂O₃ 粉(使钢中全氧质量分数达到 100×10⁻⁶),再加入 0.06% Al 进行脱氧 5 min 之后用粗石英管向钢液加入精炼渣进行平衡试验,从加入渣的时刻开始计时,分别在 15、30、45、60、90 min 时取样并水淬;90 min 平衡之后,将钢样以 10 ℃/min 的速度随炉冷却。



1-进气管; 2-耐火塞; 3-氧化铝管; 4-MoSi₂ 加热元件;
5-保温材料; 6-双铂铑热电偶; 7-钢样; 8-氧化镁坩埚; 9-石墨坩埚
图 1 试验设备
Fig.1 Schematic experimental device

对过程取样以及熔炼好的钢样使用不同目数的砂纸进行磨制,之后在抛光机上抛光,采用电子扫描电镜结合能谱仪分析样品中非金属夹杂物的形貌、大小尺寸及成分,对其进行分析,测定其化学成分如表 3 所示。

表 3 反应终点钢液的化学成分
Table 3 Chemical compositions of molten steel at the end of the reaction %

编号	Al	Mg	Ti	N	TO
1	0.006 5	0.000 5	0.009 7	0.012	0.003 5
2	0.007 6	0.000 5	0.056	0.011	0.004 1

2 结果及分析

2.1 精炼渣对夹杂物的影响

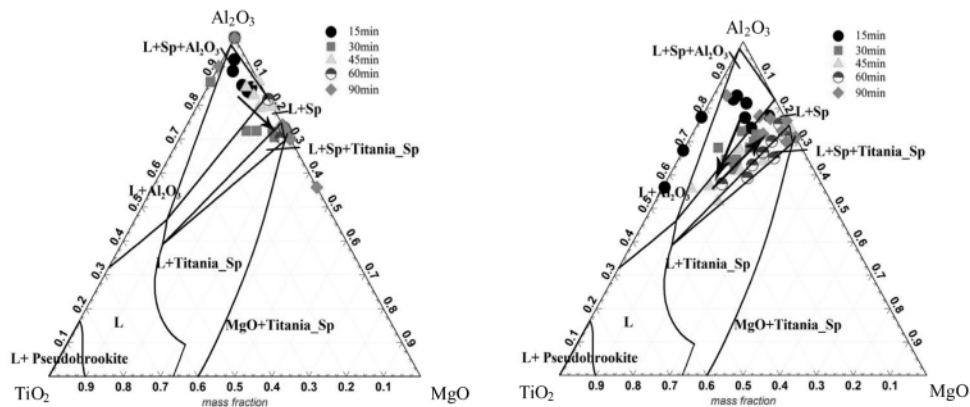
通过 Factsage7.1 软件计算和对过程样夹杂物的统计,不锈钢两组试样中夹杂物演变如图 2 所示。图 2(a) 是精炼渣中不含 TiO₂(简称试样 1),图 2(b) 是精炼渣中含 15% 的 TiO₂(简称试样 2)。

结果表明,试样 1 中的夹杂物主要是由 Al₂O₃ 区域直接向 MgO-Al₂O₃ 区演变,而试样 2 中夹杂物是先向 TiO_x 含量高的区域演变,再向 MgO-Al₂O₃ 区演变。

试样1中 TiO_x 含量呈先升高后降低趋势,可能是由于精炼渣吸收了钢中 TiO_x 。随着反应时间的延长,夹杂物向 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 演变,最终夹杂物演变成 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$;试样2中夹杂物向 TiO_x 含量高的区域演变,是由于精炼渣中含有15%的 TiO_2 。在反应最初,主要是渣-钢之间的反应,导致夹杂物中 TiO_x 升高,45 min之后主要是钢液与夹杂物的反应使得 TiO_x 含量降低。

两组试样中不同的夹杂物演变方式,导致了冶

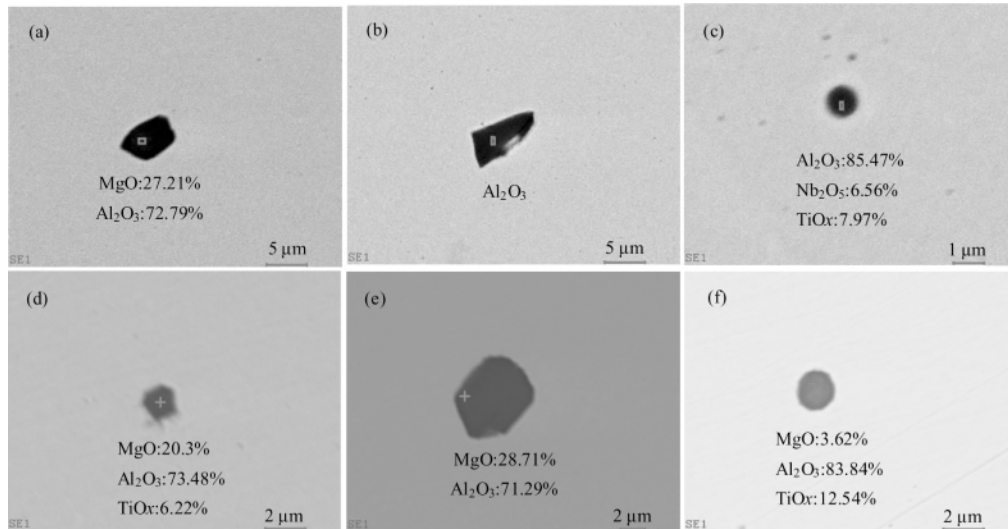
炼终点的典型夹杂物出现明显种类和尺寸差异。试样1、2的夹杂物形貌如图3所示。试样1中,钢中的夹杂物有三类:4 μm 的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (图3(a)),大于5 μm 的 Al_2O_3 (图3(b))和少量的1 μm 球形 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ (图3(c));试样2中,夹杂物主要是2 μm 的多边形 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ (图3(d)),并观察到少量的4 μm $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (图3(e))与小于2 μm 的球形 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ (图3(f))。



(a) 试样1; (b) 试样2

图2 冶炼过程中夹杂物的演变

Fig.2 Evolution process of inclusions in steelmaking



(a, b, c) 试样1; (d, e, f) 试样2

图3 冶炼终点典型夹杂物

Fig.3 Typical inclusions of steel at the end of smelting

精炼渣中不含 TiO_2 时,会增加钢中Ti的氧化速率。随着冶炼时间的延长,试样1夹杂物 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 中 TiO_x 的含量逐渐降低,变成直径约4 μm 的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$;精炼渣中含有 TiO_2 时,会降低钢中Ti的氧化速率,且夹杂物中含有 TiO_x 的夹杂物,

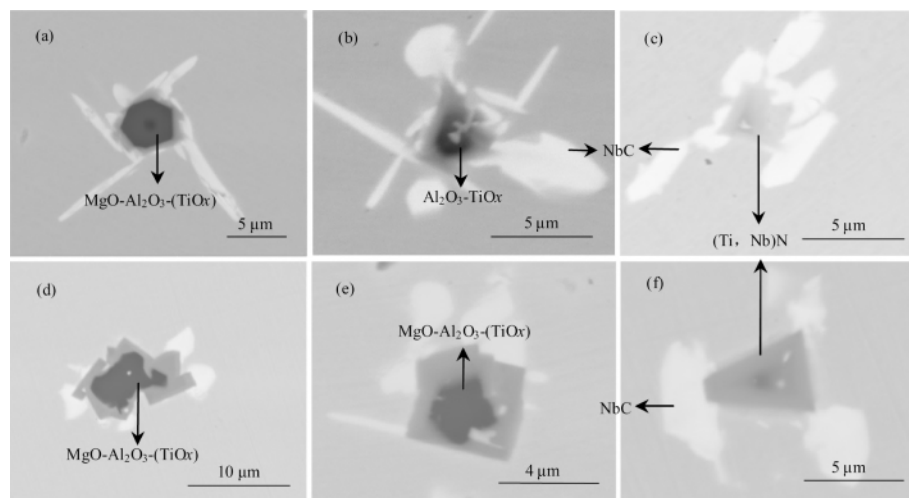
尺寸为2~3 μm 。这也表明了Ti加入时间过短会导致夹杂物中 TiO_x 含量变高,钢中Ti的利用率变低。提前进行Ti合金化,较长的冶炼时间使夹杂物 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 中 TiO_x 含量逐渐降低至0,成4 μm 的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 。因而合适的Ti合金化时间可以减

小夹杂物的尺寸,也可以减弱 Ti 的氧化。

2.2 精炼渣对析出物的影响

铁素体不锈钢中 TiN 的形貌及尺寸如图 4 所示,图 4 (a) ~ (c) 中浅灰色部分是试样 1 的 TiN, (d) ~ (f) 中浅灰色部分是试样 2 的 TiN,一般 TiN 呈立方形或者三角形,试样 1、2 中均有包裹型和单一型的 TiN。

对比发现,试样 2 中 TiN 尺寸较大。其原因为: ①钢中 Ti 含量较高,在凝固过程中 TiN 的析出温度会更高^[10],其形成的尺寸会较大; ②冶炼终点有少量的 $4\text{ }\mu\text{m}$ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物,从 TiN 的元素映射图 (图 5) 可以看出,凝固过程中夹杂物周围的 Ti 浓度较高,会部分氧化,造成夹杂物尺寸变大,致使 TiN 在其表面生长,且尺寸大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。



(a, b, c) 试样 1; (d, e, f) 试样 2

图 4 铁素体不锈钢中复合夹杂物的形貌

Fig.4 Morphology of composite inclusions in ferritic stainless steel

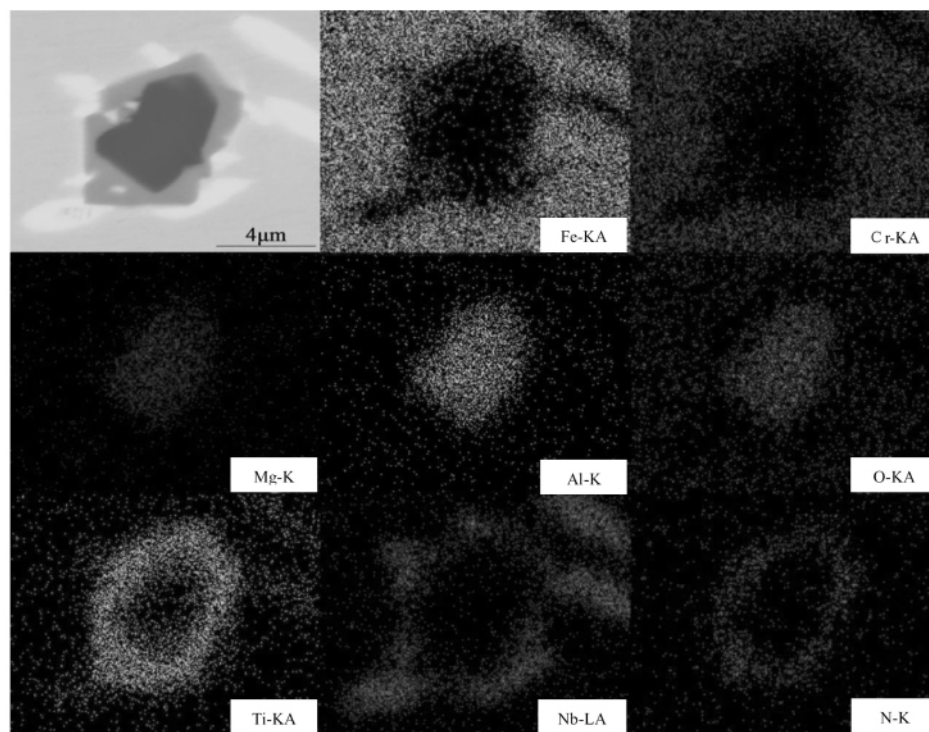


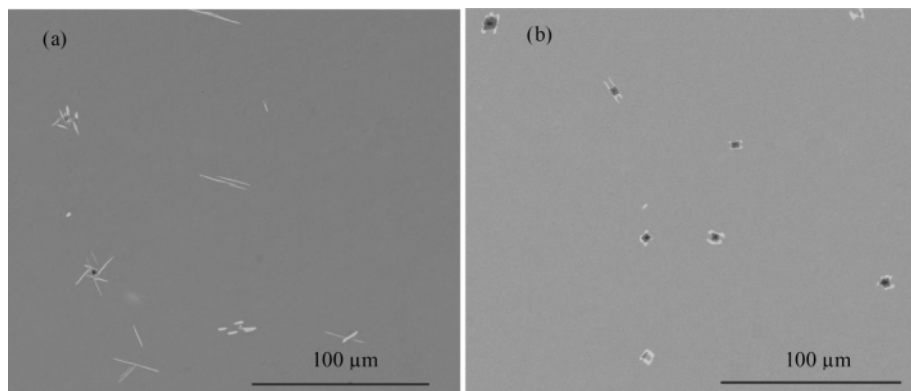
图 5 TiN 的元素映射图

Fig.5 Elemental mapping of TiN

两组试样中尺寸 $<5\text{ }\mu\text{m}$ 的包裹型TiN的核心夹杂物尺寸较小,试样1中TiN包裹的是尺寸小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$,试样2中TiN包裹的是 TiO_x 含量大于5%的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ ($2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$),与过程样的夹杂物一致。因此,通过将夹杂物控制成 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$,进而使TiN的尺寸小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。而精炼渣中添加 TiO_2 可以将夹杂物控制成 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$,进而形成较小的TiN。

两组试样的铸态样品中析出物的形貌如图6所

示,其中白色部分是Nb的析出物,经过能谱分析为NbC,两组中NbC形貌差别比较大,图6(a)中的NbC析出物形貌主要呈棒状,尺寸较大,而图6(b)中NbC析出物形貌主要呈不规则状,尺寸较小。由于Nb(C,N)与TiN之间的错配度小于Nb(C,N)与基体之间的错配度,Nb(C,N)在析出时会优先在TiN周围析出^[11]。不锈钢中Nb的偏析较严重,随着温度的降低,TiN周围液相区中Nb偏聚严重,达到Nb析出物的溶解度时,就会析出。



(a)试样1; (b)试样2

图6 不锈钢中析出物的形貌
Fig.6 Morphology of precipitates in stainless steel

两组试样中TiN的尺寸分布如图7所示。结果表明,试样2中尺寸 $>5\text{ }\mu\text{m}$ 的包裹型TiN的数量较多,是因为除了包裹 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 的TiN尺寸大于 $5\text{ }\mu\text{m}$,还有冶炼终点 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ ($2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$)夹杂物在较高Ti含量下,周围所形成的TiN尺寸大于 $5\text{ }\mu\text{m}$,从而增多 $>5\text{ }\mu\text{m}$ TiN的数量。试样2中含有较高的Ti含量,使得TiN数量较多。

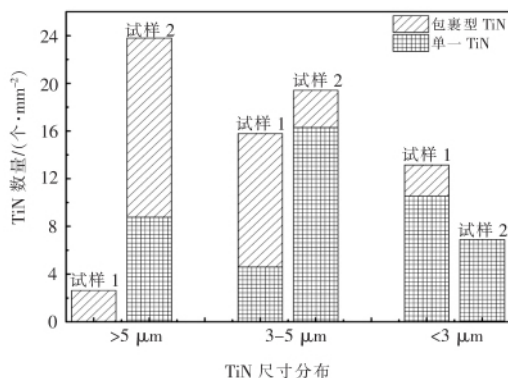


图7 铁素体不锈钢中TiN的尺寸及分布
Fig.7 Size and distribution of TiN in ferritic stainless steel

在TiN层中看到少量Nb的存在,组成复合析出物(Ti,Nb)N,即图4中灰色部分,由于TiN、TiC、NbN与NbC的结构都为面心立方结构,可以互溶^[12]。在凝固过程中TiN优先析出,Nb原子扩散到TiN上,导致TiN在钢中与Nb形成复杂的(Ti,Nb)N析出物。文献[13]表明,随着温度的降低,析出物中Nb的含量逐渐升高,最终演变成纯NbC。由于试样1中Ti的含量较低,造成TiN具有较低的析出温度,从而导致TiN层互溶的Nb含量较高。在热处理中,复合(Ti,Nb)N析出物的Nb较难回溶,由于TiN层互溶的Nb含量较高,热处理所回溶的Nb含量越少,固溶强化与沉淀强化的作用越低。当钢中Ti含量较高时,TiN析出温度越高,其互溶的Nb含量越少。

在钢凝固过程中,Nb析出物由于较低的错配度优先在TiN周围析出,钢的冷却速度较慢,为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,Nb的扩散速度较快。试样1中TiN数量较少,其周围富集Nb的含量较高,导致析出温度较高。在较高的温度下,Nb的扩散性能会升高,一次析出物就会以平衡片状的形貌不断长大,最终导致NbC

的尺寸较大;相反在试样2中TiN数量较多,最终导致NbC的尺寸较小。两组试样中渣的不同,造成了钢中Ti含量的不同,从而影响TiN的析出,TiN数量越少,NbC尺寸越大,在热处理阶段难以回溶,降低了沉淀析出的作用。

3 结论

1) 精炼渣中不含TiO₂,夹杂物从Al₂O₃区直接向MgO-Al₂O₃区演变,形成4 μm的MgO-Al₂O₃;精炼渣中添加TiO₂,夹杂物先向高TiO_x区演变,再向MgO-Al₂O₃区演变,形成含有TiO_x的夹杂物,降低

了夹杂物尺寸,且没有大尺寸的Al₂O₃夹杂物。

2) 精炼渣中添加TiO₂,增大了渣中TiO₂的活度,抑制了钢中Ti的氧化,使得TiN的数量与尺寸增大;2~3 μm的MgO-Al₂O₃-TiO_x周围所形成的TiN较小。

3) 精炼渣中添加TiO₂,在凝固过程中,TiN数量的增多,使其周围富集的Nb含量较少,导致NbC的析出温度较低,尺寸较小,呈不规则状;相反,精炼渣中不添加TiO₂,会使得NbC尺寸较大,呈棒状,如若在热处理过程中无法回溶,就会影响其固溶强化与析出强化作用。

参考文献

- [1] You X G, Jiang Z H, Li H B. Ultra-pure ferritic stainless steels-grade refining operation and application [J]. Journal of Iron and Steel Research International 2007, 14(4): 24-30.
- [2] Kim J M, Lee H W. Study for corrosion characteristics of ferritic stainless steel weld metal with respect to added contents of Ti and Nb [J]. Metals and Materials International 2014, 20(2): 329-335.
- [3] Aneesh Kumar P, Kumares Babu S P, Varghese A S. Comparative study on intergranular corrosion characteristics of cast duplex stainless steel stabilized with zirconium [J]. Metallography, Microstructure and Analysis 2017, 6(4): 324-331.
- [4] Koseki T, Inoue H. Equiaxed solidification of steel nucleating on titanium nitride [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2001, 65(7): 644-651.
- [5] Shi Xiaofang, Cheng Guoguang, Zhao Pei. Effect of Al on inclusions in 430 stainless steel containing titanium [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2011, 32(1): 57-61.
(施晓芳, 成国光, 赵沛. Al对含钛430不锈钢夹杂物的影响 [J]. 钢铁钒钛 2011, 32(1): 57-61.)
- [6] Park J H. Effect of inclusions on the solidification structures of ferritic stainless steel: Computational and experimental study of inclusion evolution [J]. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry 2011, 35(4): 455-462.
- [7] Fujimura H, Tsuge S, Komizo Y et al. Effect of oxide composition on solidification structure of Ti added ferritic stainless steel [J]. Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan 2001, 87(11): 707-712.
- [8] Ren Y, Zhang L, Yang W et al. Formation and thermodynamics of Mg-Al-Ti-O complex inclusions in Mg-Al-Ti-deoxidized steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions B 2014, 45(6): 2057-2071.
- [9] Xiao Pengcheng, Zhang Shijun, Liu Zengxun et al. Evolution behavior of Al-Ti-Mg-O inclusions in IF steel production process [J]. Steelmaking 2018, 34(1): 44-50.
(肖鹏程, 张仕俊, 刘增勋等. IF钢生产过程中Al-Ti-Mg-O类夹杂物的演变行为 [J]. 炼钢 2018, 34(1): 44-50.)
- [10] Li Liming, Feng Yunli, Yang Lina. Thermodynamic calculation of Ti-containing second phase in Ti microalloyed high strength steel [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2019, 40(1): 118-122.
(李立铭, 冯运莉, 杨丽娜. 钛微合金化高强钢含Ti第二相的热力学计算 [J]. 钢铁钒钛 2019, 40(1): 118-122.)
- [11] Han Yi, Shang Yan, Han Qingsheng et al. Precipitation in low carbon steel microalloyed with Nb for automotive wheel [J]. Metal Heat Treatment 2009, 34(8): 52-56.
(韩毅, 商艳, 韩庆生等. 汽车车轮用低碳Nb微合金钢中的析出行为研究 [J]. 金属热处理 2009, 34(8): 52-56.)
- [12] Pandit A, Murugaiyan A, Podder A S et al. Strain induced precipitation of complex carbonitrides in Nb-V and Ti-V microalloyed steels [J]. Scripta Materialia 2005, 53(11): 1309-1314.
- [13] Luo Yanzhao, Zhang Jiongming, Xiao Chao et al. Evolution of precipitates in Nb-Ti binary low-carbon microalloyed steels [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2012, 34(7): 775-782.
(罗衍昭, 张炯明, 肖超等. 低碳Nb-Ti二元微合金钢析出过程的演变 [J]. 北京科技大学学报 2012, 34(7): 775-782.)