

超纯铁素体不锈钢中 Ti-Al 夹杂物形貌特征

张一民, 孙彦辉, 白雪峰, 陈瑞梅

(北京大学, 钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083)

摘 要: 针对超纯铁素体不锈钢中存在的 Ti-Al 夹杂物进行研究, 通过二维金相法和三维无水电解法来观察钢中的 Ti-Al 夹杂物, 采用钨灯丝和场发射扫描电镜观察其形貌, 并通过能谱仪分析其元素组成。结果表明, 在进行 Al 脱氧之后的超纯铁素体不锈钢中会生成多种形态的氧化铝夹杂, 这些脱氧产物会对之后的 Ti 合金化造成影响, 生成局部钛含量过高的 Ti-Al 复合夹杂。通过经典热力学计算得出超纯铁素体不锈钢中 TiN 夹杂物的平衡曲线以及 Ti-Al 平衡曲线。计算表明, 在试验温度和元素含量下, TiN 的生成应该处于不利状态, 但由于 Ti、N 元素的局部富集, 会在脱氧产物的表面或者凝固过程中生成 TiN。

关键词: 不锈钢; Ti-Al 夹杂物; 三维形貌; 三维无水电解法

中图分类号: TF76, TG115 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2020)02-0120-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.02.022

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Morphology of Ti-Al Inclusions in Ultrapure Ferritic Stainless Steel

Zhang Yimin, Sun Yanhui, Bai Xuefeng, Chen Ruimei

(Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In this paper, the Ti-Al inclusions in ultra-pure ferritic stainless steel were studied. The Ti-Al inclusions in steel were observed by two-dimensional metallographic method and three-dimensional anhydrous electrolysis. Tungsten filament and field emission scanning electron microscope were used to observe the morphology, and its elemental composition was analyzed by an energy spectrometer. The results show that various forms of alumina inclusions are formed in the ultra-pure ferritic stainless steel after Al deoxidation. These deoxidation products will affect the subsequent Ti alloying and form a Ti-Al composite with excessive local titanium content. The equilibrium curve of TiN inclusions and the Ti-Al equilibrium curve in ultrapure ferritic stainless steel were obtained by classical thermodynamic calculations. The calculations showed that the formation of TiN should be in an unfavorable state at the experimental temperature and elemental content, but due to the local enrichment of Ti and N elements, TiN formed during the deoxidation product indicating or solidification.

Key words: stainless steel, Ti-Al inclusions, three-dimensional morphology, three-dimensional anhydrous electrolysis

0 引言

超纯铁素体不锈钢是一种碳、氮含量极少(总量

小于 150×10^{-6}) 的不锈钢, 在正常使用状态下, 组织结构以铁素体为主, 具有较强的耐腐蚀性能^[1-2]。由于其优秀的性能和较为低廉的价格, 已经出现了

收稿日期: 2019-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(超纯铁素体不锈钢中 Ti-Al 系氧化物夹杂控制机理, 项目编号: 51574026)。

作者简介: 张一民(1994—), 男, 山西阳泉人, 硕士研究生, 主要从事钢铁冶金相关研究工作, E-mail: 18810948061@163.com; 通讯作者: 孙彦辉, 教授, E-mail: ustb420@126.com。

逐渐取代奥氏体不锈钢的趋势^[3]。为了进一步提高钢材性能,降低铬元素在晶界处贫化,冶炼过程中常通过钛合金化来固定钢中存在的碳、氮元素。在钛合金化的过程中,会生成一些含钛的粗大夹杂物,对工业生产造成不利影响^[4-5]。因此,研究钛合金化后夹杂物的种类、形貌、尺寸及元素分布对于提高钢材性能有着积极的作用。

目前,对夹杂物的分析方法主要是从两方面入手:二维方面和三维方面^[6-8]。二维方面为金相分析法,可以直观地看到钢中存在的夹杂物的二维形貌和元素分布,但由于制样时的随机性和夹杂物成分分析的局限性^[9],对分析结果的全面性难以保证。

而相较于二维方法,夹杂物的三维分析方法主要为电解法。根据电解液成分的不同,主要分为水溶性电解法和非水溶性电解法。在采用水溶性电解法电解提取钢中夹杂物时,容易将一些易溶于酸或水的夹杂物电解掉,导致电解提取效果变差,所以,在对某些特定夹杂物进行研究的时候,采取非水溶性电解法可以更有效地将钢基体和夹杂物进行分离。

非水溶性电解法就是指以有机溶剂为主、不含水的电解液。试验过程中,电解试样为阳极,阴极材料的选择根据电解试样的不同进行选择。采用一定比例的有机溶液^[10-11],可以成功地将钢中大于 1 μm 的非金属夹杂物提取出来,并且可以对夹杂物表面的元素分布进行判断^[12]。Karasev 和 Suito^[13]用此方法研究了 Fe-10%Ni 合金中 Ti/Mg, Ti/Zr 复合脱氧产生的细小氧化物颗粒的特性。Ito, Suito 和 Inoue^[14]也用此方法研究了含 Ti 铁素体不锈钢的脱氧产物的尺寸分布。刘赫莉^[15]等也对不锈钢中含 Ti 和 Nb 夹杂物进行了研究。

笔者通过二维金相法和三维无水电解法来观察超纯铁素体不锈钢中的 Ti-Al 夹杂物,采用钨灯丝和场发射扫描电镜观察其形貌,并通过能谱仪分析其元素组成,以期对不锈钢生产进行指导。

1 试验方法

1.1 试验材料

本试验采用的试样为实验室自行冶炼的超纯铁素体不锈钢,冶炼过程为先加 Al 进行脱氧,再加 Ti 进行合金化。

1.2 试验装置

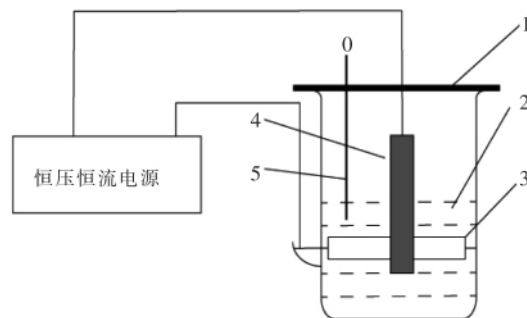
图 1 为实验室试验采用的非水溶性电解装置,主要由恒压恒流电源、保护盖、试样、阴极以及温度

计组成。电解试验过程中要通过恒压恒流电源来控制电解的电流密度,通过温度计来实时观察电解过程中的温度变化,以保证电解的高效性。

1.3 试验方法

试验采用的电解液为 10% AA 电解液^[11,16](10% 乙酰丙酮+1% 四甲基氯化铵+甲醇),在电解过程中,乙酰丙酮可以和电解液中的 Fe^{2+} 结合生成稳定的红色螯合物^[17-18]。这种螯合物在甲醇中的溶解度高,溶解速度快,并且生成这种螯合物对于之后的电解过程影响较小。电解液中的四甲基氯化铵起到提高导电性的作用^[19]。

在电解前,将试样表面磨光,通过声波清洗器将试样表面清洗干净,确保没有铁锈和油污的存在。电解过程中,电解电流与试样浸入电解液的面积有关,电流密度控制在 $40\sim 70\text{ mA/cm}^2$,电解时间为 $4\sim 6\text{ h}$,电解温度控制在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。电解完毕后,使用滤膜孔径为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的 Sartorius PTFE-FILTER 过滤膜进行电解溶液的真空抽滤。抽滤完毕后将滤膜平整地铺在 $30\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的铝锭上,并通过导电胶固定。使用 JS-1600 喷金仪对粘有滤膜的铝锭进行表面喷金,之后使用 ZEISS-SUPRA 55 场发射电镜观察,分析提取出的夹杂物的三维形貌、尺寸及成分。



1-保护盖;2-电解液;3-阴极(铂电极);4-阳极(钢样);5-温度计

图 1 电解装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the electrolysis equipment

2 结果与讨论

图 2 为电解得到的氧化铝夹杂物三维形貌和通过金相法观察得到的夹杂物二维形貌的对比,可以将其分为:球状(a)、板状(b)、多面体状(c)、聚合状(d)和簇状(e)^[20-21]。

其中,球状氧化铝夹杂的形成过程:球状氧化铝

夹杂在大驱动力(高过饱和度)下使得晶体长大的单元要素均匀供应到晶体的各个部分,使其生长成

为球状夹杂物。这类型的氧化铝夹杂物在钢中最为常见,尺寸在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。

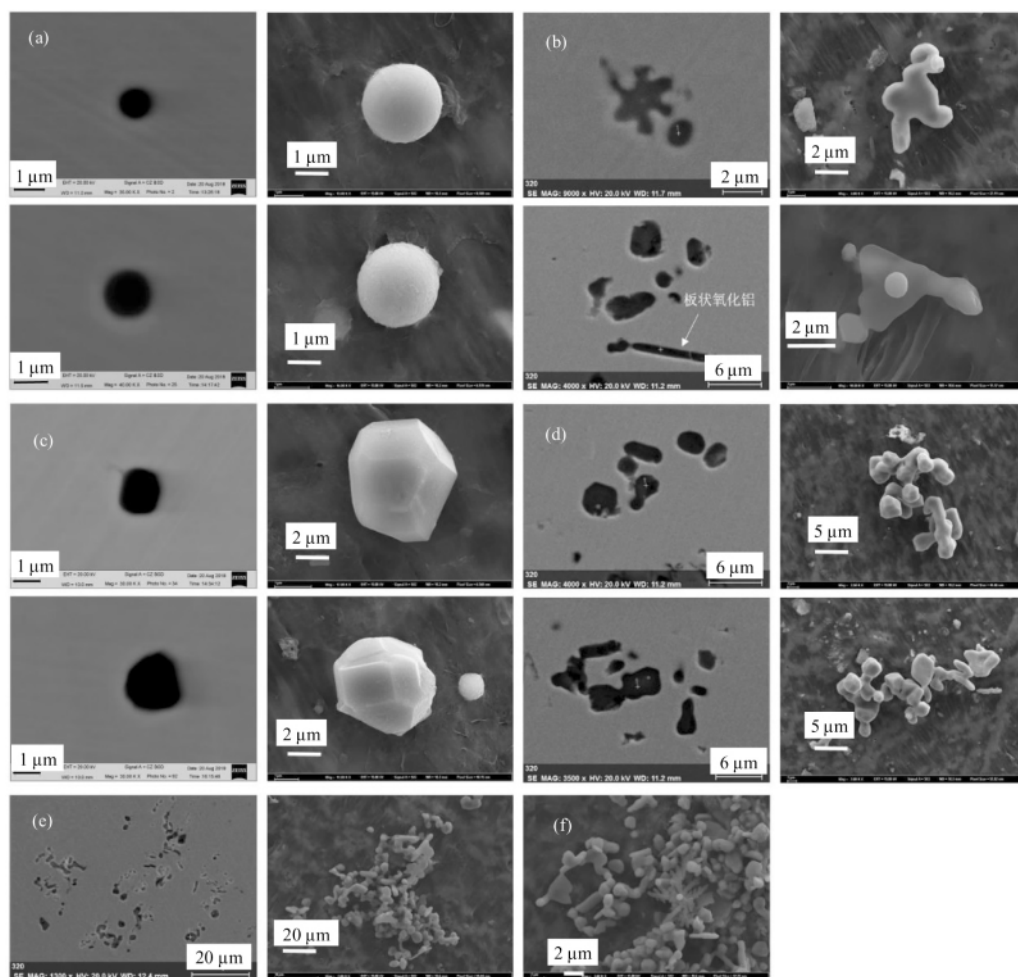


图2 氧化铝夹杂物
Fig.2 Alumina inclusions

板状氧化铝夹杂: 这种类型夹杂物的特征在于比表面积较大,并且外貌上表现为一种二维平板的样子,通过与其二维形貌的对比可以发现,这种形状的氧化铝夹杂物在三维和二维平面上观察的结果相近。它和多面体状夹杂一样,有着明显的平面。这种类型的夹杂物大多呈现三角形或六角形,也称花形或星形。

多面体状氧化铝夹杂: 由于钢液中过饱和度降低或者由于钢液中元素分布不均匀导致的局部过饱和度较低,钢液中会生成一部分多面体状的氧化铝夹杂。这是因为在过饱和度较低的情况下,驱动力降低,氧化铝夹杂的生长速度较慢,所以这时,氧化铝晶体的长大方式就成了使得其表面能最小化的方式,因此,氧化铝晶体就有了这种长出小平面的晶体特性,这种类型的夹杂物表面都具有明显的刻面状,

且尺寸多在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$,在二维形貌观察时,也能看到夹杂物边缘会出现一些较为明显的棱角。

树枝状氧化铝夹杂: 树枝状氧化铝夹杂的形成是氧化铝颗粒沿着过饱和度梯度生长的结果。高的过饱和度导致了它生长的不稳定性。在晶体长大的过程中,原先的晶体还没来得及排列整齐,之后的生长原件就已经到达,大大超过了晶体本身的适应速率,并且这种较高的供应速率集中在氧化铝颗粒的圆角处,这就导致了树枝的发展,而在这种较大的生长速度下,晶体长大的不确定性集中在尖端附近,就产生了树枝上的侧枝。

在溶液流动剧烈的情况下,液体内部产生了湍流,导致其内部过饱和度梯度方向发生了变化,使得树枝状的氧化铝夹杂开放性长大,变成了簇状的氧

化铝夹杂。这种类型的夹杂物尺寸往往都在 50 μm 以上。并且在其内部还可以看到一些多面体或者球状的小型氧化铝夹杂物(图 2f)。

聚合状氧化铝夹杂: 聚集状的氧化铝夹杂是由不同的氧化铝颗粒相互碰撞而形成的。由于氧化铝颗粒在钢液中与液态的钢水之间产生的较高的表面张力,当两个氧化铝在夹杂在接近的时候,它们之间的液态钢液膜消失,使得两个颗粒保持在一起,相互

连接,发生由最小表面能驱动的烧结反应,形成聚集状的氧化铝夹杂。

图 3 为电解得到的氮化钛夹杂物的三维形貌,该类型的夹杂物多出现在氮元素浓度较高的地方,可以看到,夹杂物多为有着棱角的方形立体结构。

图 4 为观察到的二维情况下的氮化钛夹杂物形貌及其能谱,通过对比可以看到,氮化钛夹杂物在二维形貌和三维形貌上都表现出具有明显的、尖锐的棱角状。

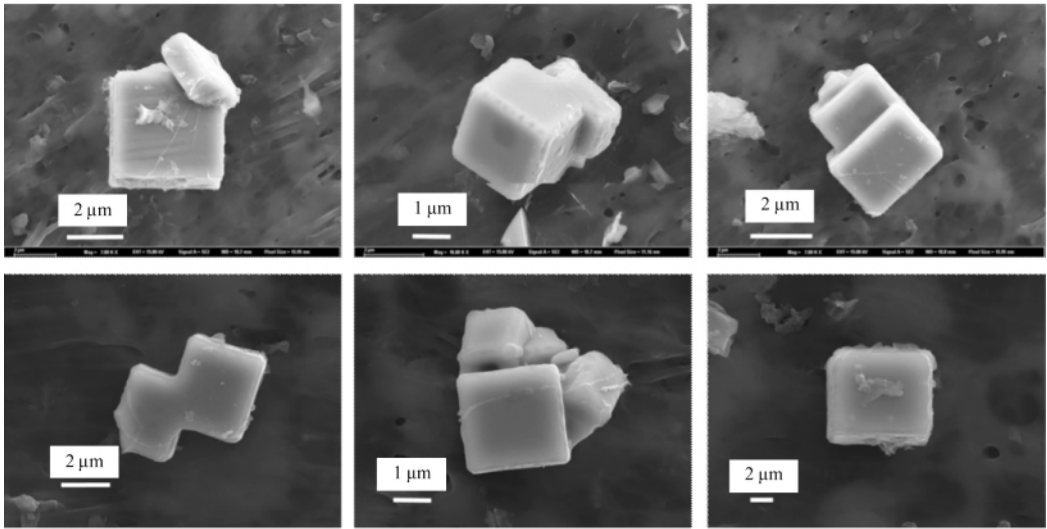


图 3 三维氮化钛夹杂物
Fig.3 Titanium nitride inclusions

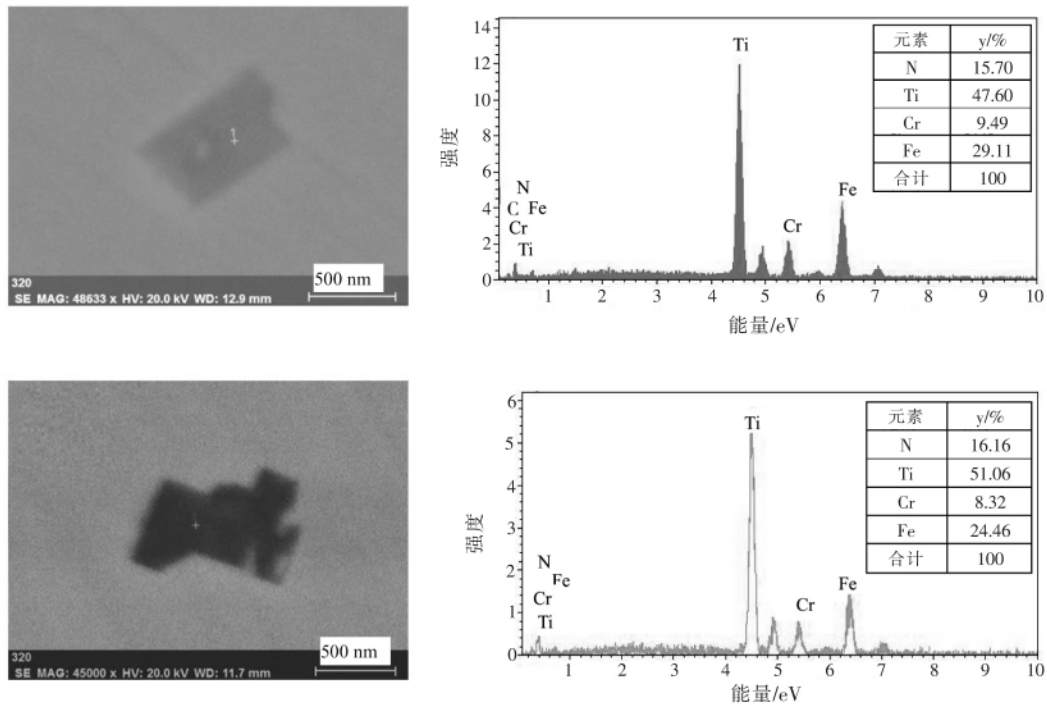


图 4 二维氮化钛夹杂物
Fig.4 Two-dimensional titanium nitride inclusions

图5为电解得到的Ti-Al复合夹杂物,由于在钢中Ti和N的亲和能力较强,因此会有一部分钛元素与钢中的氮元素反应产生氮化钛夹杂,这类型的夹杂物一部分是以单纯氮化钛形式存在(见图3),一部分是以之前生成的脱氧夹杂为核心析出,产生类似核壳状的复合夹杂物^[2]。可以看到这类型的夹杂物是通过单个的、富含钛的夹杂物与钢液脱氧过程形成的氧化铝夹杂物以碰撞的形式产生的,在整

体上可以清晰地看到钛元素地富集区域。

图6为观察到的Ti-Al复合夹杂物二维形貌及其面扫结果,从图6a中的夹杂物元素面扫分布可以看到Ti元素分布在氧化铝夹杂的表面,呈现一种类似于壳状的存在,与三维形貌观察结果相近(图5b),而图6b中Ti元素在氧化铝夹杂表面呈现局部富集的点状分布,与三维形貌观察结果相近(图5c)。表1为图6各点的元素含量。

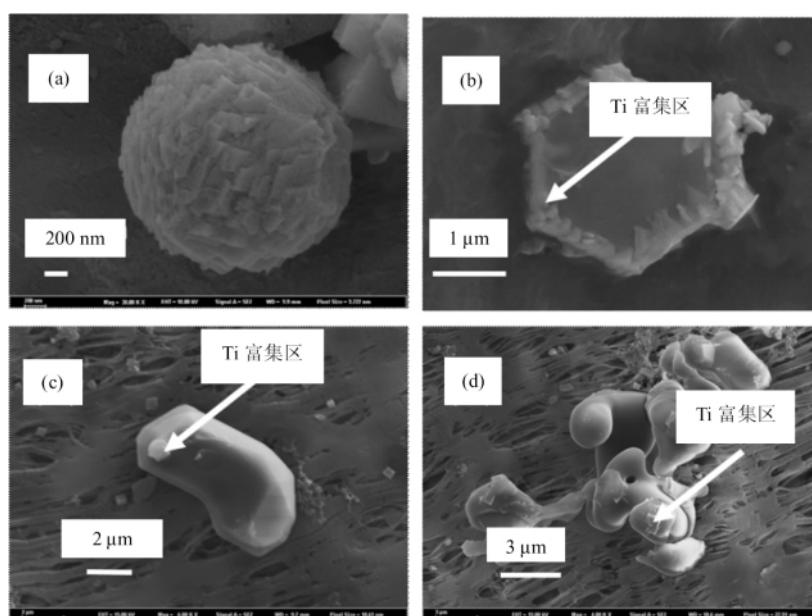


图5 不锈钢中Ti-Al复合夹杂三维形貌

Fig.5 Three-dimensional morphology of Ti-Al composite inclusions in stainless steel

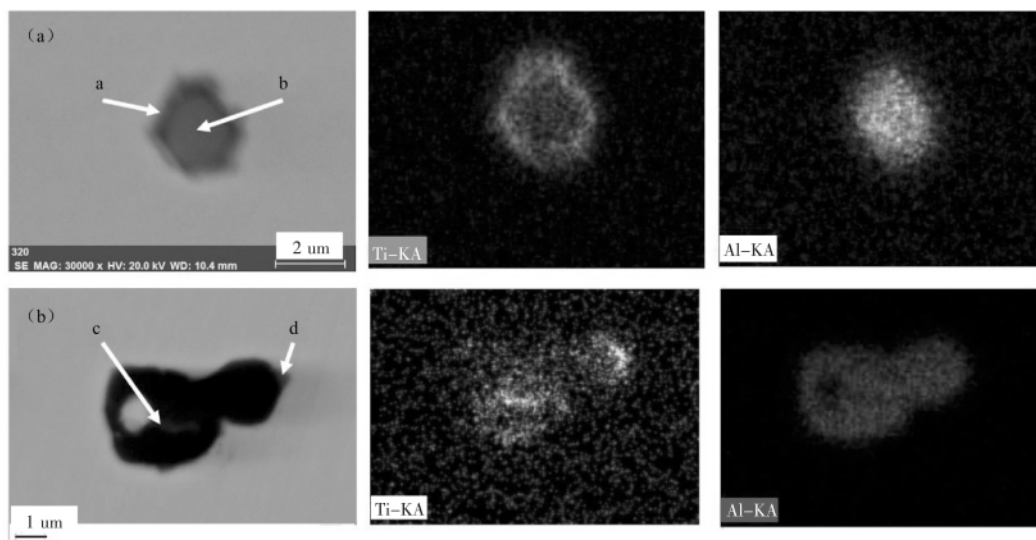


图6 不锈钢中Ti-Al复合夹杂二维形貌

Fig.6 Two-dimensional morphology of Ti-Al composite inclusions in stainless steel

表 1 图 6 各点元素含量(原子百分比)
Table 1 Element contents of each point indicated
in Figure 6 (atom fraction) %

编号	Ti	Al	O	总计
a	12.92	40.22	46.86	100
b	7.96	33.64	58.40	100
c	19.65	35.02	45.33	100
d	30.92	20.47	48.61	100

3 超纯铁素体不锈钢中复合夹杂物析出的热力学计算

试验中采用铝脱氧生成的超纯铁素体不锈钢,其脱氧效果对后续钛合金的收得率有着重要的影响,钛加入到钢中不免会和钢中 O、N 元素发生反应。因此,要通过必要的热力学计算,考察钛加入后有可能形成夹杂物的条件和种类。

3.1 TiN 夹杂物平衡相图计算

根据电镜结果观察所得,在钛元素加入后,钢中会出现一些 TiN 夹杂物,为了控制这类型夹杂物对钢材性能的影响,需要对其在钢液中生成的热力学条件进行计算。

$$\text{TiN}(s) = [\text{Ti}] + [\text{N}] \quad (1)$$

表 3 本研究采用的 1 873 K 时的一次相互作用系数^[24-25]
Table 3 First interaction parameters at 1 873 K in this study

<i>i</i>	<i>j</i>							
	C	Si	Mn	Al	O	Cr	Ni	N
Ti	-0.165	-0.025 6	-0.043	0.026	-1.62	0.024	-1.23	-1.23
Al	0.091	0.056	-0.004	0.043	-1.98	0.012	-0.029	0.033
N	0.13	0.049 1	-0.02	0.017	-	-0.06	0.012	0
O	0.421	-0.066	-0.021	-1.17	-0.17	-0.052	0.006	

表 4 本研究采用的 1 873 K 时的二次相互作用系数^[25]
Table 4 Second interaction parameters employed
at 1 873 K in this study

<i>i</i>	<i>j</i>		
	Cr	Al	O
Ti	0	0	-0.355
Al	0	0	0
N	0.000 6	0	0
O	0.000 6	-0.01	0

3.2 Ti-Al 夹杂物平衡相图计算

$$2 [\text{Al}] + 3 [\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_3(s) \quad (4)$$

$$\Delta G^0 = 393.8T - 1\,225\,000 \text{ J/mol} \quad (5)$$

$$\log K = 2\lg f_{\text{Al}} = 3\lg f_{\text{O}} + 2\lg [\% \text{Al}] + 3\lg [\% \text{O}] \quad (6)$$

$$\text{Al}_2\text{TiO}_5(s) = 2 [\text{Al}] + \text{Ti} + 5 [\text{O}] \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = 302\,200 - 107.8T \text{ J} \quad (2)$$

$$\log K = \log f_{[\text{Ti}]} + \log f_{[\text{N}]} + \log [\% \text{Ti}] [\% \text{N}] \quad (3)$$

根据试验中超纯铁素体不锈钢的化学成分(见表 2),通过式(1~3)以及表 3、4 的相关数据,计算得到不同温度下 TiN 的平衡曲线(图 7)。

表 2 本研究中超纯铁素体不锈钢化学成分(质量分数)
Table 2 Chemical compositions of ultra-pure ferritic
stainless steel in this study (mass fraction) %

C	Si	Mn	Al	Ti	Cr	O	N
0.005 7	0.10	0.18	0.018	0.08	20.73	0.024 8	0.000 14

由图 7 可知,在理论上,钢液中不满足生成氮化钛夹杂物的热力学条件,但在试验中可以清楚地看到在钢中生成了氮化钛夹杂,这可能是由于钢液中元素局部浓度过高,或者在 Ti 合金化之前的脱氧工艺产生的夹杂物为氮化钛的形成提供了动力学上的便利条件。而且从图 7 中可以看到,温度的降低对于氮化钛夹杂物的生产有着很大的影响,50 ℃ 温度的变化,平衡曲线就会发生很大的改变,也就是说在试验过程中,试验的冷却速度也会对钢中氮化钛夹杂物的形成造成巨大的影响。

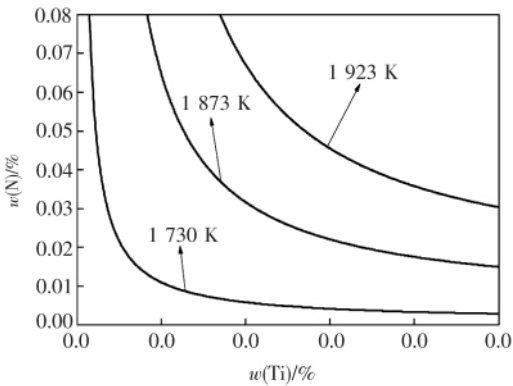
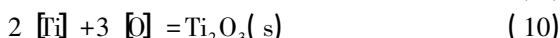


图 7 不同温度下钢中 TiN 平衡曲线
Fig.7 TiN Equilibrium curve in steel at
different temperatures

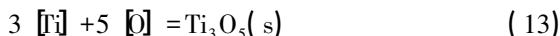
$$\Delta G^0 = 1\,435\,000 - 400.5T \quad \text{J/mol} \quad (8)$$

$$\log K = 2\lg f_{\text{Al}} + \lg f_{\text{Ti}} + 5\lg f_{\text{O}} + 2\lg [\% \text{Al}] + \lg [\% \text{Ti}] + 5\lg [\% \text{O}] \quad (9)$$



$$\Delta G^0 = -845\,928 + 248.6T \quad \text{J/mol} \quad (11)$$

$$\log K = 2\lg f_{\text{Ti}} + 3\lg f_{\text{O}} + 2\lg [\% \text{Ti}] + 3\lg [\% \text{O}] \quad (12)$$



$$\Delta G^0 = -1\,392\,344 + 407.7T \quad \text{J/mol} \quad (14)$$

$$\log K = 3\lg f_{\text{Ti}} + 5\lg f_{\text{O}} + 3\lg [\% \text{Ti}] + 5\lg [\% \text{O}] \quad (15)$$

通过式(4~15)进行热力学计算,得到试验所用钢在 1 873 K 的温度下,不同氧含量时的 Ti-Al 平衡相图(见图 8)。

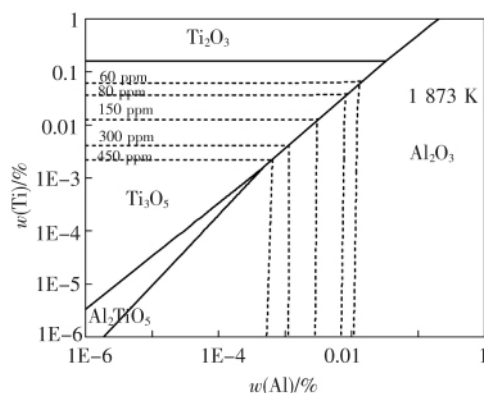


图 8 不同氧含量下钢中 Ti-Al 平衡曲线

Fig.8 Ti-Al equilibrium curve in steel under different oxygen contents

从图中可以看到四个不同的稳定区域,并且计算了钢中氧含量的不同对这四个稳定区域的影响。表明了钢中钛铝元素不同时,最终生成的夹杂物类型。通过夹杂物平衡相图,我们还可以计算得到合适的钛的加入量,使其进入到钢液中起到合金元素的作用,而不是作为脱氧剂而损耗掉。

4 结论

采用非水溶液性电解法观察含钛不锈钢中夹杂物,从二维方式和三维方式上对含钛夹杂物进行了相应表征,得到以下结论:

1) 采用的非水溶性电解法试验过程简单方便,在电流合适的情况下,这种方法对于夹杂物的形貌破坏较小,可以完整地把夹杂物其取出来,对于清晰地了解夹杂物的三维形貌,更准确地确定夹杂物的存在形式具有一定的辅助作用。

2) 在含钛不锈钢中,氧化铝夹杂物主要分为球状、簇状、聚合装、板状、多面体状等类型。

3) 在含钛不锈钢中,不仅会生成单纯的氮化钛夹杂物,也会生成一部分钛铝复合夹杂,这类型夹杂物一部分是以之前生成的脱氧夹杂为核心析出,产生类似核壳状的复合夹杂物。一部分是钛夹杂物和氧化铝夹杂物以碰撞的形式产生的,在整体上可以清晰地看到钛元素富集区域。

参考文献

- [1] You Xiangmi, Jiang Zhouhua, Li Huabing. Progress in grades and refining technology of ultra purity ferritic stainless steels [J]. Special Steel, 2006(5): 40-42.
(游香米, 姜周华, 李花兵. 超纯铁素体不锈钢品种和精炼技术的进展 [J]. 特殊钢, 2006(5): 40-42.)
- [2] You Xiangmi, Jiang Zhouhua, Li Huabing, et al. Development and application of super ferrite stainless steels [J]. China Metallurgy, 2006(11): 16-19.
(游香米, 姜周华, 李花兵, 等. 超纯铁素体不锈钢的开发与应用现状 [J]. 中国冶金, 2006(11): 16-19.)
- [3] Wang Yaolong. Application of ultra purity ferrite in stainless steel industry [J]. Inner Mongolia Science Technology & Economy, 2012(12): 84-85.
(王耀龙. 超纯铁素体在不锈钢产业中的应用 [J]. 内蒙古科技与经济, 2012(12): 84-85.)
- [4] Zhang Hejia, Chen Weiqing, Wu Difeng, et al. Study on clogging mechanism of submerged entry nozzle for continuous casting of ferritic stainless steel containing Ti [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2010, 31(2): 63-66.
(张贺佳, 陈伟庆, 吴狄峰, 等. 含钛铁素体不锈钢连铸浸入式水口结瘤机理研究 [J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(2): 63-66.)
- [5] Zheng Hongguang, Chen Weiqing, Liu Qing, et al. Investigation on clogging of submerged entry nozzle during continuous casting Ti-bearing stainless steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2005, 17(1): 14-18.
(郑宏光, 陈伟庆, 刘青, 等. 含钛不锈钢连铸浸入式水口结瘤的研究 [J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(1): 14-18.)
- [6] Shang Deli, Wang Xidong, Wang Guocheng, et al. Study on non-metallic inclusions in steel by the method of non-destructive extraction [J]. Metallurgical Standardization & Quality, 2005, 43(1): 28-30.

- (尚德礼,王习东,王国承,等.无损提取分析钢中非金属夹杂物的实验研究[J].冶金标准化与质量,2005,43(1):28-30.)
- [7] Shang Deli, Wang Guocheng, Lv Chunfeng, *et al.* Experiment Study on Inclusion in Steel by the method of electrolysis of non-aqueous solution [J]. Metallurgical Collections, 2007(6): 7-9.
- (尚德礼,王国承,吕春风,等.非水溶液电解法分析钢中夹杂物的实验研究[J].冶金丛刊,2007(6):7-9.)
- [8] Zhang Lifeng, Li Shusen, Wang Jianwei, *et al.* Observation of the 3-dimensional morphology of inclusions using partial acid extraction [J]. Iron & Steel, 2009, 44(3): 75-80.
- (张立峰,李树森,王建伟,等.酸蚀法观察钢中夹杂物的三维形貌[J].钢铁,2009,44(3):75-80.)
- [9] Chai Xiaoyan, Mi Hongwei, He Chuanxin. Scanning electron microscope and X-ray spectrometer principle and maintenance [J]. Automation & Instrumentation, 2018(3): 5-8.
- (柴晓燕,米宏伟,何传新.扫描电子显微镜及X射线能谱仪的原理与维护[J].自动化与仪器仪表,2018(3):5-8.)
- [10] Shifler D A, Moran P J, Kruger J. The effects of sulfides on the passivity of carbon steel in organic solutions [J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(4): 567-577.
- [11] Panja S, Chowdhury P, Chakravorti S. Modulation of complexation of 4 (1H-pyrrole 1-yl) benzoic acid with β -cyclodextrin in aqueous and non-aqueous environments [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 393(4-6): 409-415.
- [12] Bai X, Sun Y, Chen R, *et al.* Formation and thermodynamics of CaS-bearing inclusions during Ca treatment in oil casting steels [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2019, 26(5): 573-587.
- [13] Karasev A V, Suito H. Analysis of composition and size distribution of inclusions in Fe-10mass% Ni alloy deoxidized by Al and Mg using laser ablation ICP mass spectrometry [J]. ISIJ International, 2004, 44(2): 364-371.
- [14] Ito A, Suito H, Inoue R. Size distribution of multi-phase deoxidation particles for heterogeneous crystallization of TiN and solidification structure in Ti-added ferritic stainless steel [J]. ISIJ International, 2012, 52(7): 1196-1205.
- [15] Liu Heli, Li Guangqiang, Li Yongjun, *et al.* Non-aqueous electrolytic separation of Ti and Nb inclusions in ultrapure ferritic stainless steel and analysis of its precipitation behavior in steel [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(1): 33-40.
- (刘赫莉,李光强,李永军,等.超纯铁素体不锈钢中含Ti和Nb夹杂物的非水电解分离及其在钢中的析出行为分析[J].过程工程学报,2013,13(1):33-40.)
- [16] Shifler D A, Moran P J, Kruger J. The effects of sulfides on the passivity of carbon steel in organic solutions [J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(4): 567-577.
- [17] Vissers J P, Laven J, Claessens H A, *et al.* Sedimentation behaviour and colloidal properties of porous, chemically modified silicas in non-aqueous solvents [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 126(1): 33-44.
- [18] Fang Keming, Ni Ruiming, Li Baoshan. Research of separating rare-earth inclusions in steel by using electrolytic method [J]. Iron and Steel, 1985(2): 7-10.
- (方克明,倪瑞明,李宝山.钢中稀土夹杂物电解分离的研究[J].钢铁,1985(2):7-10.)
- [19] Wen Y, Wang X, Zhang L, *et al.* Characteristics of alumina-based inclusions in low carbon Al-killed steel under no-stirring condition [J]. Steel Research International, 2013, 84(9): 878-891.
- [20] Venkatadri A S. Formation and morphology of non-metallic inclusions in aluminium killed steels [J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1978, 18(10): 591-600.
- [21] Yuan Gang. An experimental study on silicon-aluminum complex deoxidation and the inclusions of titanium Bearing ultra-pure ferritic stainless steel [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2013.
- (袁纲.钛稳定超纯铁素体不锈钢硅铝复合脱氧及夹杂物演变实验研究[D].武汉:武汉科技大学,2013.)
- [22] Kim W, Jo J, Chung T, *et al.* Thermodynamics of titanium, nitrogen and TiN formation in liquid iron [J]. ISIJ International, 2007, 47(8): 1082-1089.
- [23] Hino M, Ito K. Thermodynamic data for Steelmaking [M]. Sendai: Tohoku University Press, 2010.
- [24] Pak J, Jo J, Kim S, *et al.* Thermodynamics of titanium and oxygen dissolved in liquid iron equilibrated with titanium oxides [J]. ISIJ International, 2007, 47(1): 16-24.
- [25] Kim W, Jo J, Lee C, *et al.* Thermodynamic relation between aluminum and titanium in liquid iron [J]. ISIJ International, 2008, 48(1): 17-22.