

钙处理对钢水中含 TiN 析出的影响

霍璐¹ 陈俊东¹ 李永亮² 王福明³

(1. 唐山科技职业技术学院 河北唐山 063001; 2. 河钢唐钢技术中心 河北唐山 063016; 3. 北京科技大学冶金学院, 北京 100083)

摘要: 利用光学显微镜、扫描电镜等设备研究了钙处理对钢中 TiN 第二相粒子析出行为的影响。结果发现: 经过钙处理后, TiN 多在 CaS 的界面上形核, 形成复合析出, 粗大的 TiN-CaS 较多, 1 μm 以上的第二相粒子比例多达 63%; 取消钙处理后, TiN 多以独立形核方式进行析出, 析出相尺寸显著降低, 1 μm 以上的第二相粒子降低至 42%。在此基础上, 进一步探讨了 TiN-CaS 界面形核析出的机理, 钢水中 CaS 来自于 Ca-S 反应或 CaO、Al₂O₃ 与 S 的复杂反应, 钢水中生成的高熔点 CaS 与 TiN 同属立方晶体结构, 晶格错配度较低, 界面能较低, 从而促使 TiN 在其界面上提前形核。

关键词: 钢; 钙处理; TiN; 界面形核; 晶体结构

中图分类号: TF769 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)05-0119-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.05.020

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 Ca Treatment on TiN Precipitation Behavior in Molten Steel

Huo Lu¹, Chen Jundong¹, Li Yongliang², Wang Fuming³

(1. Tangshan Vocational College of Science and Technology, Tangshan 063001, Hebei, China; 2. Technology Center of HBIS Group Tang Steel Company, Tangshan 063016, Hebei, China; 3. Metallurgical Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of calcium treatment on the precipitation of TiN secondary particles was studied using optical microscope and scanning electron microscope. The results showed that, after calcium treatment, TiN nucleated on the interface of CaS particles, forming composite precipitation. There was a large amount of coarse TiN-CaS particles, and the proportion of composite precipitation particles above 1 μm was up to 63%. Without the calcium treatment, TiN nucleated independently, the size of the precipitation particles decreased significantly, and the second phase particles above 1 μm decreased to 42%. The mechanism of nucleation and precipitation of TiN at CaS interface had been further discussed. CaS came from the reaction of Ca and S or complex reaction of CaO, Al₂O₃ and S in molten steel. The structure of the high melting temperature phases of CaS and TiN were cubic crystal with low lattice mismatch degree and low interface energy, which promoted TiN nucleation at its interface in advance.

Key words: steel; Ca treatment; TiN; interface nucleation; crystal structure

0 引言

在高温下, Ti 与 N 结合形成稳定的 TiN 第二相粒子。TiN 沿着晶界析出, 具有细化奥氏体晶粒、析

出强化的效果^[1-3]。尤其是细小的 TiN 钉扎奥氏体晶界, 阻碍晶粒长大, 可以明显提高细晶强化效果^[4]。高强钢中添加一定量的 Ti, 可以有效细化组织, 提高强度的同时改善成型性能。研究发现, 尺寸

收稿日期: 2020-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(51571019)。

作者简介: 霍璐(1983—), 女, 河北唐山人, 本科, 讲师, 主要从事钢铁冶金研究, E-mail: 349146642@qq.com。

小于 200 nm 的 TiN、Ti(C, N) 对晶界的钉扎效果最显著, 尺寸大于 500 nm 的 TiN 不仅对奥氏体晶界的钉扎效果减弱, 反而恶化钢的韧性和塑性^[5-8]。热力学计算显示, TiN 在钢水中的析出温度高达 1 530 °C, Ti、N 原子在钢液中的扩散速度比奥氏体中要快 2~3 个数量级, 导致 TiN 粒子极易长大。受界面形核理论的影响, 当钢水中存在一些其他高熔点杂质时, 会进一步促进 TiN 在更高温度下析出, 发生严重粗化, 恶化钢水的纯净度, 导致最终成型性能变差。在实际生产中发现, 钢水成分变化, 会对 TiN 的析出尺寸、数量产生一定程度的影响, 尤其是铝、钙、硫的波动、结晶器保护渣碱度的影响较为显著。TiN 会在一些脱氧产物(如 CaS、Al₂O₃、MnS)的界面形核, 并发生严重粗化。目前, 对 TiN 的研究多集中在对奥氏体晶粒的细化和 TiN 对 Nb、V 等微合金的碳氮化物复合析出等方面, 而对钢水中已存在的高温质点影响 TiN 非均质形核析出的现象和机理的研究还稍显不足。

笔者以钢水钙处理过程中的生成物 CaS 对 TiN 析出、粗化的影响为切入点, 重点研究了钙处理对高强汽车结构钢生产过程中 TiN 析出行为的影响。对比了钙处理前后, 钢水中 TiN 的析出形貌、尺寸及成分, 并对其形核析出的机理进行了探讨, 以期对炼钢工艺改进、产品质量提升提供理论指导。

1 试验材料与方法

选用国内某钢厂生产的热轧高强钢为研究对象, 其化学成分见表 1。生产工艺流程为: 铁水预处理→转炉→LF 精炼→RH 真空脱气处理→连铸

→热轧(4.0 mm), 通过检验热轧钢板中 TiN 第二相粒子数量、尺寸, 来评价钢水纯净度及 TiN 的析出行为。试样在热轧钢板宽度 1/4 处切取, 经机械切割、抛光后, 利用尼康光学显微镜对 TiN 粒子进行观察, 使用 ZEISS 热场扫描电子显微镜能谱仪 EDS 对第二相粒子形貌、化学成分进行观察和分析。并通过 ImageJ 和 Origin 软件对第二相粒子的尺寸和数量进行统计, 对钙处理的影响进行对比。

表 1 试验钢的化学成分
Table 1 Chemical compositions of the experimental steel

C	Si	Mn	S	P	Nb+Ti+Cr	Alt	N
≤0.10	≤0.20	≤2.00	0.015	≤0.035	≤0.150	≥0.020	≤0.008

2 试验结果与讨论

2.1 钙处理对夹杂物尺寸和形貌的影响

在光学显微镜(OM)下观察, TiN 第二相粒子形貌如图 1 所示。在经过钙处理的钢中, TiN 呈浅灰色方形、带尖角, 芯部有黑褐色球形核心质点存在, 如图 1(a)所示。经钙处理后, 大尺寸的 TiN 多以质点形核的形式存在, 属于典型的非均质复合形核现象, 即在球形核心质点的界面上析出 TiN。如图 1(b)所示, 当钢水取消钙处理后, TiN 芯部质点消失, 主要以独立形核方式析出, 且尺寸和数量显著下降。钙处理工艺对 TiN 析出尺寸分布的影响趋势如图 1(c)所示, 复合形核析出的 TiN 粒子尺寸大于 1 μm 的比例多达 63%, 取消钙处理后尺寸大于 1 μm 的 TiN 所占比例降低至 42%。

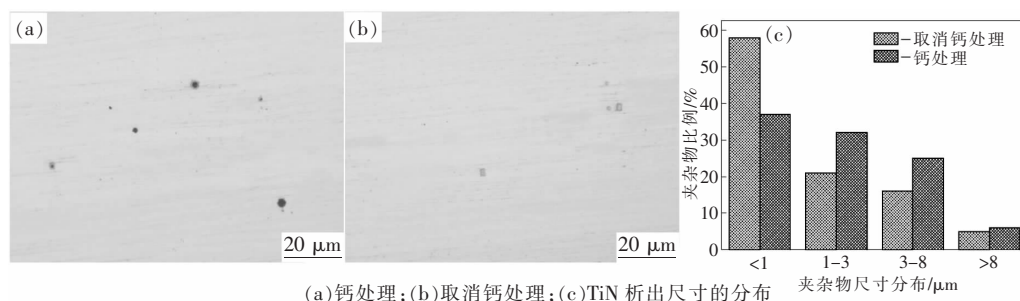


图 1 钙处理对 TiN 析出的影响
Fig. 1 Influence of Ca treatment on TiN precipitation

2.2 钙处理对 TiN 化学成分影响

经钙处理钢水中析出的粗大 TiN 粒子在扫描电镜(SEM)下的形貌如图 2(a)所示。可以清楚地看

到心部黑褐色球形质点, 球形核心外侧包裹 TiN, 经测量核心直径约为 2.3 μm。能谱(EDS)分析黑色球形质点的化学成分主要由 Ca、S 及 Ti、Fe 构成, 结

果如图 2(b) 所示,由此可以确定其主要为 CaS。

表 2 给出了 TiN-CaS 复合形核及 TiN 形核两种状态下第二相粒子的化学成分比例。TiN-CaS 复合形核相主要以 Ti、C、N、S、Ca 为主;取消钙处理 TiN 独立形核时以 Ti、N 及少量的 C 为主。通过结构分析和成分检测,可以推断 TiN 在 CaS 界面上

析出,对 CaS 形成包裹,最终形成粗大的 TiN-CaS 第二相复合粒子。由于 CaS 熔点约为 2 200 °C,在钢水中相对稳定,为 Ti 析出提供了形核条件。一般情况下,TiN 在具有更高熔点的 CaS 上非均质形核,比起独立形核的临界析出温度更高,因此就更容易粗化长大。

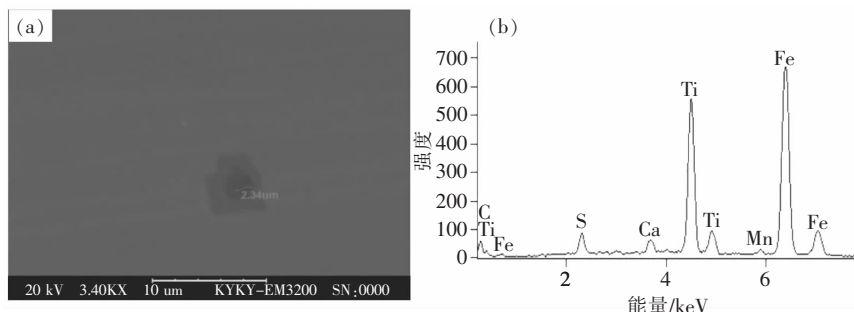


图 2 SEM 观察钙处理后 TiN 形貌

Fig. 2 SEM micrographs of the TiN (a) and (b) EDS analysis

表 2 第二相粒子化学成分

Table 2 Chemical components of TiN-CaS and TiN %

类别		C	N	S	Ca	Ti	Mn	Fe
Ca 处理	内层	5.5	23	3.8	1.6	25.2	1.2	39.8
	外层	6.1	16.3			65.7		11.9
取消 Ca 处理-		1.6	12.6			73.7		12.1

2.3 TiN 析出行为机理分析

利用 Thermo cal 热力学软件对 TiN 的析出行为进行了热力学计算。假设钢液中 N 含量为 30×10^{-6} ,图 3 为不同 Ti 含量钢水中 TiN 的析出情况。TiN 的临界析出温度在液相线以上。Ti 含量变化对 TiN 的临界析出温度影响不大。尤其是当 Ti 含量大于 0.06% ,Ti 含量对 TiN 总析出量的影响也在逐渐降低。TiN 独立形核时,其析出和长大受 Ti、N 双重影响,若钢中 N 被消耗殆尽,TiN 继续长大的物质基础将会消失。因此可以推断独立形核时,TiN 并不会随着 Ti 含量的增加而过度长大。结合图 1(b)、(c) 观察结果可以发现,取消钙处理以后,尺寸大于 8 μm 的 TiN 出现的频率明显降低,而尺寸小于 1 μm 的析出量显著增加,说明在无高温质点提供非均质形核的前提下,TiN 在高温下发生粗化的概率相对较低。尤其是在实际冶炼过程中 N、Ti 控制相对稳定,钢液中 TiN 析出和粗化的物质条件消失。

经钙处理以后,在液相或固相中具有更高熔点

的第二相质点(如 CaS)为析出温度相对较低的第二相(TiN)析出提供了形核界面,可以促使后者偏离平衡态,在更高的温度下析出,这种非均质形核现象与 TiN 对 Nb、V 析出的促进作用相似^[9-12]。同时,由于原子扩散受温度影响较为显著,即析出温度越高越容易长大,TiN 更容易聚集和粗化长大。

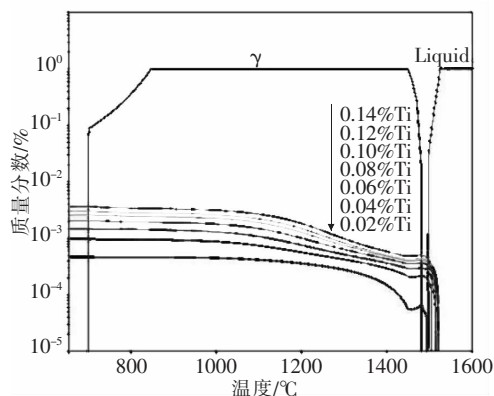
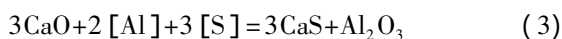


图 3 TiN 析出的热力学计算

Fig. 3 Thermodynamic calculation on TiN

对钢水进行钙处理时,钢水中的钙会与硫、铝发生如下反应^[13-14],生成 CaS:



CaS 熔点高达 2 200 °C,在钢水中可以作为非

均质形核质点,促进 TiN 在更高温度下析出和长大,是大颗粒 TiN-CaS 形成的主要原因。

然而,并非所有的高温质点均可以促进 TiN 非均质形核。研究认为,晶格错配度影响异质形核有效性^[15]。一般情况下,晶体结构越相似,形核的有效性越高^[16]。如图 4 所示,Al₂O₃ 晶体结构为 HCP 型密排六方结构,TiN、CaS 为氯化钠型立方结构,由于晶面错配度过大,TiN 在 CaS 界面形核析出的能力更强^[17-18]。钢水中的 CaS 除了 Ca、S 的直接反应,还有 CaO、Al、S 和 Al₂O₃ 平衡反应,生成的 CaS、Al₂O₃ 复合夹杂物,因此有的核心也有少量的 O、Al 等物质存在^[14,19]。综上所述,钢水经过钙处理后,通过复杂化学反应生成的高温质点 CaS 与 TiN 有相似的晶体结构,更容易促进其非均质形核,使其发生快速聚集和长大,并最终形成心部含 Ca、S、Al、O,外部含 Ti、N 的复合夹杂物。

综合上述分析可以看出,钙处理对 TiN 在钢水中析出和粗化具有促进作用。因此,对 TiN 析出比较敏感的钢种,如 FB590、700L、S700MC、CP800 等汽车结构钢应取消钙处理或适当减少喂钙线的量,以防止非均质形核的 TiN 过分长大,进而影响钢板的成型性能和使用过程中的韧性。以大梁钢为例,对产品下游用户的使用跟踪发现,取消钙处理后,折弯开裂异议明显减少。此外,客户反馈翻边扩孔性能也有所提升。

参考文献

- [1] Yang Ying, Hou Huaxing, Ma Yupu *et al.* Effect of reheating temperature on solid solution of second phase particle and grain growth in steel containing niobium and titanium[J]. Journal of Iron and Steel Research 2008, 20 (7): 38-42.
(杨颖,侯华兴,马玉璞,等.再加热温度对含 Nb、Ti 钢第二相粒子固溶及晶粒长大的影响[J].钢铁研究学报,2008,20(7):38-42.)
- [2] Fernandez J, Illescas S, Guilenany J M. Effect of microalloying elements on the austenitic grain growth in a low carbon HSLA steel[J]. Materials Letters 2007, 61: 2389-2392.
- [3] Duan L, Wang J, Liu Q *et al.* Austenite grain growth behavior of X80 pipeline steel in heating process[J]. Journal of Iron and Steel Research International 2010, 17(3): 62-66.
- [4] Ding Zhimin, Fang Jianfei, Liang Bo *et al.* Kinetics of austenite grain growth of V-Nb-(Ti) microalloyed steels[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2013, 34 (Supplement): 88-92.
(丁志敏,方建飞,梁博,等.V-Nb-(Ti)微合金化钢奥氏体晶粒长大的动力学[J].材料热处理学报,2013,34(增刊):88-92.)
- [5] Shu Wei, Wang Xuemin, Li Shurui *et al.* Influence of second-phase particles containing Ti on microstructure and properties of weld-heat-affected-zone of a microalloy steel[J]. Acta Metallurgica Sinica 2010, 46(8): 997-1103.
(舒玮,王学敏,李书瑞,等.含复合第二相粒子对微合金钢焊接热影响区组织和性能的影响[J].金属学报,2010,46(8):997-1003.)
- [6] Zhang Hui, Liu Ying, Li Jun *et al.* Effect of titanium content on microstructure and mechanical properties of Fe-C-B-Ti alloy[J].

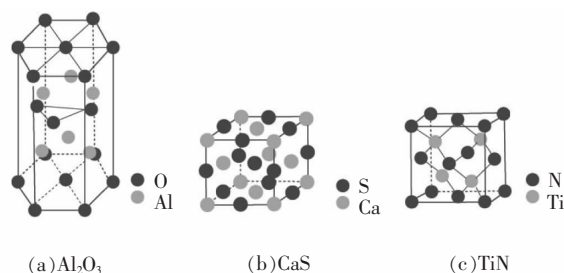


图4 Al₂O₃、CaS 和 TiN 的晶体结构

Fig. 4 Crystal structure about Al₂O₃, CaS and TiN

3 结论

系统地研究了钙处理对高强钢中 TiN 粒子析出行为的影响,并得到如下结论:

1) 钢水 LF 精炼经钙处理以后,大尺寸 TiN-CaS 复合析出现象显著增加,尤其是尺寸介于 1~8 μm 的 TiN 粒子所占比例高达 63%。

2) 取消钙处理后,TiN 主要以独立形核方式析出,尺寸大于 1 μm 的第二相粒子数量显著减少,钢水纯净度增加。

3) 钙处理后,钢水中的 Ca 通过与 Al、S 反应生成的 CaS 为 TiN 提前析出提供了形核质点,促进了 TiN 在 CaS 界面上提前析出并快速长大,形成 TiN-CaS 复合析出。

- Iron Steel Vanadium Titanium 2014 35(1): 48–53.
(张辉, 刘颖, 李军, 等. 钛含量对 Fe-C-B-Ti 合金微观组织和力学性能的影响[J]. 钢铁钒钛 2014 35(1): 48–53.)
- [7] Hui Yajun, Pan Hui, Li Wenyan *et al.* Study on heating schedule of 1 000 MPa grade Nb-Ti microalloyed ultra-high strength steel[J]. Acta Metallurgica Sinica 2017 53(2): 129–139.
(惠亚军, 潘辉, 李文远, 等. 1 000 MPa 级 Nb-Ti 微合金化超高强度钢加热制度研究[J]. 金属学报 2017 53(2): 129–139.)
- [8] Moon J, Lee J, Lee C. Prediction for the austenite grain size in the presence of growing particles in the weld HAZ of Ti-microalloyed steel[J]. Materials Science and Engineering: A 2007 459(1–2): 40–46.
- [9] Jung J, Park J, Kim J *et al.* Carbide precipitation kinetics in austenite of a Nb-Ti-V microalloyed steel[J]. Materials Science and Engineering: A 2011 528(16–17): 5529–5535.
- [10] Sha Q, Huang G, Guan J *et al.* A new route for identification of precipitation on austenite grain boundary in an Nb-V-Ti microalloyed steel[J]. Journal of Iron and Steel Research International 2011 18(8): 53–57.
- [11] Yang G, Sun X, Yong Q *et al.* Austenite grain refinement and isothermal growth behavior in a low carbon vanadium microalloyed steel[J]. Journal of Iron and Steel Research International 2014 21(8): 757–764.
- [12] Dong Yi, Han Bin, Shi Xiaoguang *et al.* Effects of Si and Nb on the microstructure and properties of high strength hot-rolled steel with high hole expansion ration[J]. Materials Science & Technology 2016 24(2): 53–57.
(董毅, 韩斌, 时晓光, 等. Si 和 Nb 对高强热轧高扩孔钢组织和性能的影响[J]. 材料科学与工艺 2016 24(2): 53–57.)
- [13] Ge Yunzong, Yan Huicheng, Wang Jianjun *et al.* Formation and control of CaS inclusion in gear steel 20CrMnTiH1 [J]. Steel-making 2013(3): 23–27.
(葛允宗, 颜慧成, 王建军, 等. 20CrMnTiH1 齿轮钢中 CaS 夹杂的形成与控制[J]. 炼钢 2013(3): 23–27.)
- [14] Wu Junping, Jin Xing, Long Mujun *et al.* Cause analysis and improvement of undulation of low temperature impact property for Ti microalloyed steel[J]. China Metallurgy 2017 27(12): 59–65.
(吴俊平, 靳星, 龙木军, 等. 含钛微合金钢低温冲击韧性波动的原因与改进[J]. 中国冶金 2017 27(12): 59–65.)
- [15] Sun Jie. Heterogeneous nucleation mechanism of aluminum on substrates [D]. Shanghai: Shanghai University 2018.
(孙杰. 铝异质形核机理研究[D]. 上海: 上海大学 2018.)
- [16] Zheng Haoyong, Wang Meng, Wang Xiuxing *et al.* Analysis of heterogeneous nucleation on rough surfaces based on Wenzel model[J]. Acta Phys. Sin. 2011 60(6): 664021–664025.
(郑浩勇, 王猛, 王修星, 等. 基于 Wenzel 模型的粗糙界面异质形核分析[J]. 物理学报 2011 60(6): 664021–664025.)
- [17] Yang Zhanbing, Wang Fuming, Song Bo *et al.* Effect of Ti-containing complex inclusion on the microstructure and mechanical properties of medium carbon non-quenched and tempered steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007 29(11): 1096–1100.
(杨占兵, 王福明, 宋波, 等. 含 Ti 复合夹杂物对中碳非调质钢组织和力学性能的影响[J]. 北京科技大学学报 2007 29(11): 1096–1100.)
- [18] Wang Z, Sun X, Yang Z *et al.* Carbide precipitation in austenite of a Ti-Mo-containing low-carbon steel during stress relaxation [J]. Materials Science and Engineering: A 2013 573: 84–91.
- [19] Ghosh A, Ray A, Chakrabarti D *et al.* Cleavage initiation in steel: Competition between large grains and large particles[J]. Materials Science and Engineering: A 2013 561: 126–135.

编辑 杨冬梅