

Ca 对 HG785 钢中 Ti 合金化夹杂 微观组织的影响

赵焕玲

(贵州职业技术学院, 贵州 贵阳 550023)

摘 要: 为了解析 Ti 合金化 Ca 处理高强钢中夹杂物演变规律及对微观组织的影响, 使用扫描电镜及能谱仪分析表征其夹杂物特征及夹杂物诱导铁素体的行为, 比较研究了不同类型夹杂物诱导铁素体改善微观组织的作用, 并结合热力学计算, 讨论了铝脱氧、Ti 合金化及钙处理过程中夹杂物的演变机制。试验结果表明, 随着 Al、Ti、Ca 合金的加入, 夹杂物的成分含量发生了明显变化; 随着 Al 脱氧时间的增加(5、10、15 min), 钢中溶解氧含量降低, 加 Ti 后, 夹杂物中的 TiO_x 含量也随之降低; 而足够的 Ca 含量能使钢中高熔点夹杂物 Al-Mg-Ti-O 改为低熔点的液态夹杂 Al-Ca-O, 被还原的 Ti 最终残留在夹杂物中或扩散至钢液中。本研究条件下合适的 Al-Ti 脱氧时间间隔为 10 min 以上, 可以提高 Ti 的收得率。热力学计算表明, Al_2TiO_5 比 Al_2O_3 更容易被 Ca 改性为低熔点的铝酸钙; 为了避免 CaS 和 TiN 在液相析出, 应该使 $[\text{S}] < 0.0024\%$ 和 $[\text{N}] < 0.0058\%$ 。与钢中其它类型夹杂物相比, Al-Mg-Ti-Ca-O+MnS+TiN 更容易诱导针状铁素体析出。

关键词: 高强结构钢; 钛合金化; Ca 处理; 夹杂物演变; 针状铁素体

中图分类号: TF76, TG115 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2020)06-0142-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.025

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Ca Treatment Effect on the Evolution and Microstructure of Ti Alloyed Inclusions in HG785 Steel

Zhao Huanling

(Guizhou Vocational Technology Institute, Guiyang 550023, Guizhou, China)

Abstract: To reveal the inclusion evolution and its influence on the inner microstructures of high strength steel treated by Ti alloying Ca, we used scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopy to characterize the inclusion characteristics and its induction to ferrite behaviors. We compared the effects of different types of inclusions on ferrite-induced microstructure improvement, and combined with thermodynamic calculations, discussed the evolution mechanisms of inclusions during aluminum deoxidation, Ti alloying, and calcium treatment. The experimental results show that with the addition of Al, Ti and Ca alloys, the content of inclusions have changed significantly. With the increase of deoxidation time (5 min, 10 min, 15 min), the content of dissolved oxygen in the steel decreases. After adding Ti, the content of TiO_x in the inclusion also decreases. Sufficient Ca content can change the high-melting inclusions of Al-Mg-Ti-O in the steel into the low-melting liquid inclusions of Al-Mg-Ti-O, and the reduced Ti will eventually remain in the inclusions or diffuse into the molten steel. Under the conditions of this study, the appropriate Al-Ti deoxidation time interval of is more than 10 min, which can improve the yield rate of Ti. The thermodynamic calculation shows that Al_2TiO_5 is more easily modified by Ca into low melting calcium aluminate, rather than Al_2O_3 . To avoid CaS and TiN precipitation in the liquid phase, $[\text{S}] < 0.0024\%$ and $[\text{N}] < 0.0058\%$ should be made. Compared with other types inclusions in steel, Al-Mg-Ti-Ca-O+MnS+TiN is more likely to induce acicular ferrite precipitation.

Key words: high strength structural steel, titanium alloy, Ca process, inclusion evolution, acicular ferrite

收稿日期: 2020-07-27

基金项目: 贵州职业技术学院优质校建设, 校企深度融合, 企业实践与精品课程科研成果。

作者简介: 赵焕玲(1975—), 女, 山东嘉祥人, 副教授, 研究方向: 材料成形与逆向工程, E-mail: 18522787_84@qq.com。

0 引言

钛合金的价格远比钕合金低廉,在 HG785 钢中提钛降钕有助于降低高强钢的成本,因此,钛微合金钢引起了钢铁企业及科研机构的极大兴趣^[1]。但钛在钢液中与 O、N、S 等元素结合形成尺寸较大的化合物,降低了有效钛含量,减弱了 TiC 的强化效果,最终导致产品的强度性能波动较大,限制了其工程化应用^[2]。铝作为强脱氧剂能有效控制钢中的氧含量,许多研究者对钢液中 Al 脱氧平衡进行了研究^[3-4]。为了减少钛的氧化损耗,一般会先采用铝深脱氧,并尽量提高铝含量,一定程度上可以减少 Ti 的氧化损耗^[5]。在实际工业生产过程中,由于镁质炉衬和耐火材料与钢包顶渣含有一定氧化镁,较高含量的酸溶铝与其发生反应,镁会不可避免地渗到钢中。Itoh H 等^[6]和 W. Yang 等^[7]计算了 1 873 K 下 Al-Mg-O 优势区图,当 $[Mg] > 0.1 \times 10^{-6}$ 和 $[Al] < 200 \times 10^{-6}$ 时会生成 $MgO-Al_2O_3$,说明在铝脱氧后钢中会存在大量的镁铝尖晶石。Y. Ren 等^[8]研究了不同含量 Al-Mg-Ti 脱氧钢中夹杂物类型,结果表明: (0.05%~0.08%) Al-(0.015%~0.06%) Ti-(0.001 0%~0.003 0%) Mg 钢中夹杂物类型仍是 $MgAl_2O_4$,当复合夹杂物中的 TiO_x 含量较高时,能使 $MgO-Al_2O_3$ 转变为液态夹杂,但这会增加钛的损耗,从而增加冶炼成本。

钙处理是铝脱氧钢常用的夹杂物改性方法,可以有效变性氧化铝夹杂。G. W. Yang 等^[11]、D. W. Zhao 等^[12]和 W. Zheng 等^[13]计算了 1 873 K 下 Al-Ca-O 系稳态相图,结果表明,少量的钙含量就能使 Al_2O_3 改性为低熔点的铝酸钙。S. F. Yang 等^[14]对 Ca 改性 $MgO-Al_2O_3$ 的研究表明,与 Al_2O_3 相比, $MgO-Al_2O_3$ 更容易被改性;当钢中的 Ca 含量超过 1×10^{-6} 时,就能使 $MgO-Al_2O_3$ 改性为液态夹杂物。可见, Ca 处理是一种提高钢的洁净度十分有效的方法。N. Verma 等^[15]在 Al 脱氧 Ca 处理钢中对不同 Al 脱氧时间的研究发现,随着 Al 脱氧时间的增加,钢中的夹杂物数量、尺寸及 T [O] 含量都明显降低。由此可推测,不同 Al 脱氧时间 Ti 合金化对钢中夹杂物演变具有重要影响。但目前很少有人对钛合金化钙处理高强钢中夹杂物的演变规律进行系统研究,也未见其夹杂物对微观组织影响的报道。可是,钢中 Ti 合金夹杂物的尺寸和形貌对 HG785 钢的综合性能影响很大。对其夹杂物形成规律以及形貌的研究具有十分重要的作用。

笔者拟研究铝脱氧—钛合金化时间间隔及钙处理对夹杂物演变规律和对微观组织的影响,为钛合金化高强钢生产工艺提供理论参考。

1 试验

以 HG785 钢为研究对象,设计 3 组不同 Al 脱氧—Ti 合金化时间间隔+Ca 处理的试验。所涉及到的试验原料包括:工业纯铁($<0.005\%$ C, 0.03% Si, 0.06% Mn, 0.015% P, 0.005% S, $<0.007\%$ Als, 0.015% T [O]), 碳粉(纯度 99.95%), 镍粉(AR), 电解锰(纯度 $>99.7\%$), 硅铁合金(0.15% C, 72.56% Si, 0.43% Mn, 0.017% S, 26.84% Fe), 铝块(纯度 $>99\%$), 钛铁合金(40% Ti, 60% Fe), 硅钙合金(1.2% C, 53% Si, 2.4% Als, 0.07% S, 0.05% P), 微碳铬铁合金(60.13% Cr, 1.96% Si, 0.23% C, 0.045% P, 0.026% S, 余量铁) and 铌铁合金(65% Nb, 1.5% Si, 0.15% C, 0.2% P, $<0.1\%$ S, 0.1% Ta, 1.2% Al, 余量铁)。

试验装置如图 1 所示,试验流程如图 2 所示。整个试验冶炼 300 g HG785 钢样品。温度上升至 1 873 K,保温一段时间后依次添加 Fe-Si 和 Mn、Al、Fe-Ti、Si-Ca, 3 组试验钢的 Al 脱氧—Ti 合金化时间间隔时间分别为 5、10、15 min,试样编号分别记为 S1、S2、S3。如图 2 所示,分别在加 Si 和 Mn 后 2 min、加 Al 后 5 min(10 min 或 15 min)、加 Ti 后 2 min 和加 Ca 后 5 min 取样,然后水冷,剩余钢样随炉冷却。表 1 给出了 3 炉铸态钢样的化学成分,下面分析所有的样品都来源于此炉钢样。

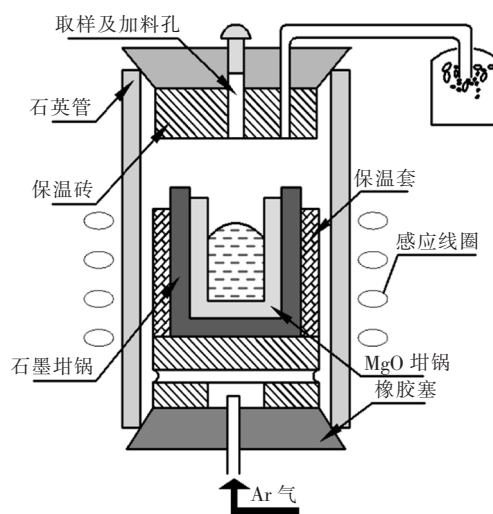


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

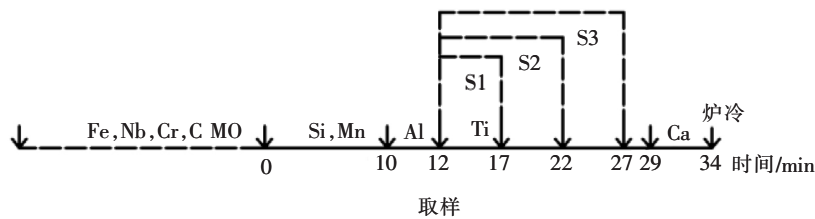


图 2 试验流程

Fig.2 The process of experiment

表 1 铸态钢样的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of as-cast steel sample(mass fraction)

%

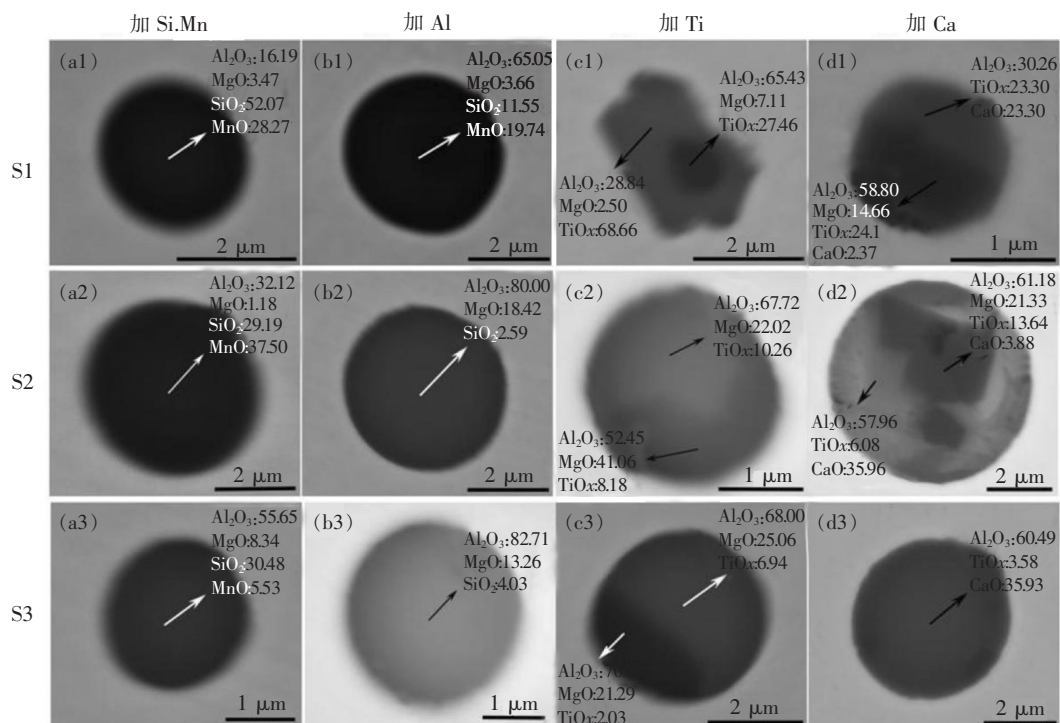
样品	C	Si	Mn	T [N]	T [I]	S	Ti	Al _s	TCa
S1	0.06	0.30	1.1	0.004 0	0.004 3	0.004 8	0.032	0.020	0.004 0
S2	0.06	0.27	1.4	0.003 0	0.005 2	0.003 3	0.045	0.022	0.004 8
S3	0.06	0.26	1.4	0.002 6	0.003 5	0.005 2	0.048	0.028	0.004 6

2 试验结果

2.1 夹杂物的成分和形貌

样品精炼及合金化过程样(水冷样)中的中夹杂物变化是通过扫描电镜及能谱仪观察的,其结果如图

3 所示。由此可知,加入铝前主要为硅锰脱氧,其中 Al_2O_3 来源于工业纯铁中的残余铝的脱氧产物, MgO 来源于氧化镁坩埚。加入铝脱氧 5 min 后, S1 中夹杂物类型仍为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-MnO}$, 其中 Al_2O_3 含量显著升高, SiO_2 、 MnO 含量明显降低。



((a)、(b)、(c)、(d)对应时间分别为加 Si-Mn 后、加 Al 后、加 Ti 后、加 Ca 后)

图 3 加入不同合金后的水冷样中典型夹杂物的形貌与组成

Fig.3 Morphology and composition of typical inclusions in water-cooled samples with different alloys

铝脱氧 10 min 或 15 min 后,夹杂物转变为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$,与 S1 相比,S2 和 S3 中 SiO_2 含量进一步降低,MnO 消失,说明加铝脱氧后时间间隔越长, SiO_2 、MnO 被铝还原更多,含量不断降低,直到消失。加 Ti 后,夹杂物主要为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_x$,少量的 SiO_2 、MnO 被钛还原而消失,且形貌出现由圆形变为不规则形和组成层状结构,核心的深色部位 Al、Mg 含量相对较高,外层的浅色部位 Ti 含量相对较高,而且,随铝脱氧—钛合金化时间间隔的延长,

夹杂物中钛氧化物的含量减少。加 Ca 后,夹杂物类型变为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_x\text{-CaO}$,夹杂物形貌几乎都转变为圆形或近圆形,部分夹杂物仍有分层现象,核心的深色部位 Al、Mg 含量相对较高,外层的浅色部位 Ti、Ca 含量相对较高,铝脱氧—钛合金化时间间隔的延长,夹杂物中钛氧化物的含量减少。

图 4 为试验钢中典型的圆形复合夹杂物面扫描结果,其中图 4(a) 对应 S1,图 4(b)、(c) 对应 S2,图 4(d)、(e) 对应 S3。

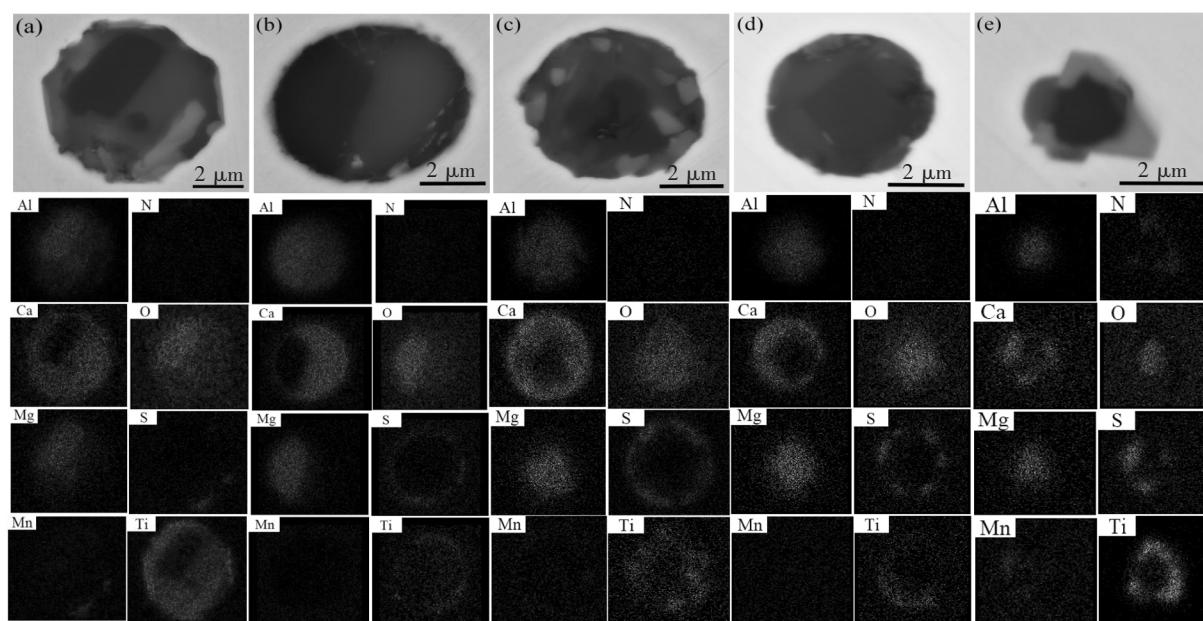


图 4 S1、S2、S3 钢铸态样中典型的圆形复合夹杂物面扫描

Fig.4 Typical round composite inclusions in as-cast samples

从图 4 可看出,钢中典型的圆形复合夹杂物类型主要为 Al-Mg-Ti-Ca-O-S-(N)。图 4(a) 中夹杂物为层状结构, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 为夹杂物核心, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_x$ 包裹 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 析出,少量(Ca,Mn)S 在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_x$ 上析出;图 4(b) 中夹杂物为层状结构,左边深色层以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 为主,右边浅色层以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 为主,外层为(Ca,Mn)S- TiO_x 的复合结构;图 4(c) 中夹杂物为层状+镶嵌状复合结构, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 为夹杂物核心, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 包裹 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 析出, TiO_x 在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 中间呈镶嵌状析出,外层为(Ca,Mn)S 包裹析出;图 4(d) 中夹杂物为层状结构, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 为夹杂物核心,(Ca,Mn)S 包裹 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 析出,在夹杂物外层局部有少量 TiO_x 析出,并与部分 CaS 重合;图 4(e) 中夹杂物为层状结构,核心层为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$,在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 表面局部有 TiN 与(Ca,Mn)S 相间镶嵌状析出。

试验钢中典型方形夹杂物如图 5 所示,由能谱仪及扫描电镜分析可知该类型夹杂物以 TiN 为主,几何形状规则,有少量 MnS 在 TiN 表面局部析出。部分夹杂物为异质形核的 TiN,其核心为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$,在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 表面可能会有少量 MnS 析出,TiN 在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 或者 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}+\text{MnS}$ 表面析出。

2.2 夹杂物诱导针状铁素体

夹杂物诱导针状铁素体如图 6 所示。层状夹杂物核心为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$;第二层是 TiN、CaO- Al_2O_3 及 TiO_x 为,它是从 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 表面析出;外层为 MnS,在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 和 CaO- Al_2O_3 、TiN 和 CaO- Al_2O_3 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 和 TiO_x 交界处析出。针状铁素体在各个夹杂物交界处及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 和 TiN 表面析出,且有二次铁素体在一次铁素体上与其呈交大角度的方向上形核生长。

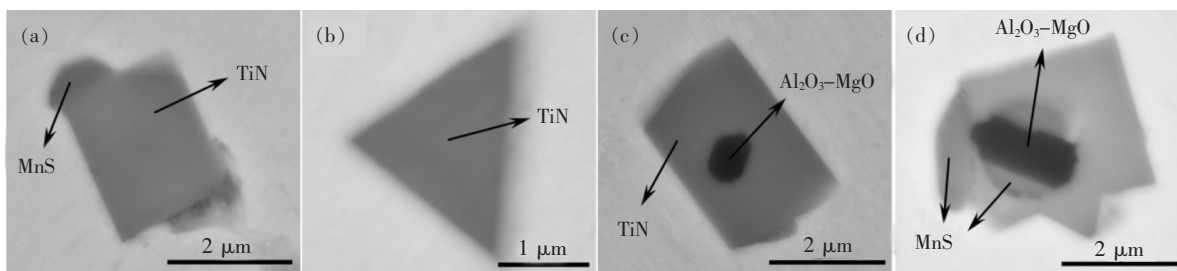


图5 铸态钢中典型的方形夹杂物
Fig.5 Typical square inclusions in as-cast steel

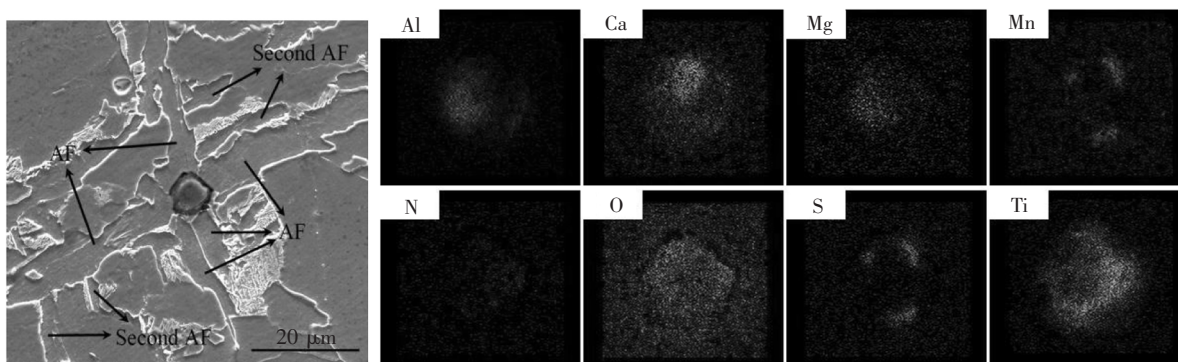


图6 钢中典型夹杂物诱导针状铁素体
Fig.6 Typical inclusions in steel induce acicular ferrite

3 讨论

3.1 氧化物夹杂形成的热力学分析

从图3可知,加Al后S1中稳定存在的夹杂物主要为 Al_2O_3 和 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,S2和S3中主要为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。图7是1873 K下Al-O平衡关系,实线和虚线分别是 Al_2O_3 和 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 作为稳定氧化物夹杂时的Al-O平衡关系线。计算结果显示S1、S2、S3中溶解氧含量分别为 $(5.4 \sim 12) \times 10^{-6}$ 、 $(5.1 \sim 11) \times 10^{-6}$ 、 $(4.6 \sim 10) \times 10^{-6}$,结合图4稳定存在的夹杂物组成,可以推测S1中的氧含量应该比较接近 12×10^{-6} ,而S2和S3中的氧含量比较接近 5×10^{-6} 。这也解释了S1中的 TiO_x 远高于S2和S3的原因。

加Ti后,夹杂物转变为Al-Mg-Ti-O系复合夹杂。而 Al_2O_3 - TiO_x - MgO 系结合产物复杂多样,如图8所示^[4]。Y. Ren等^[4]计算了1873 K下Al-Ti-0.0003%Mg-O稳态相图,如图8所示。从图8可以看出,S1、S2和S3中夹杂物主要为 MgAl_2O_4 ,与图6中的结果存在差异性,其原因是:

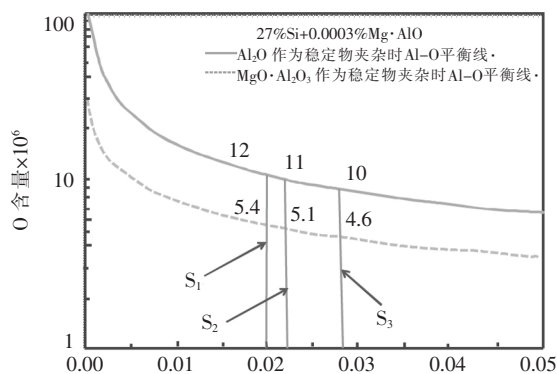


图7 1873 K下Al-O平衡关系^[4]
Fig.7 Al-O equilibrium at 1873 K

①因为S1中的氧含量较高,加Ti后先形成大量的 TiO_x ,逐步溶解 Al_2O_3 和 Al_2O_3 - MgO ,使夹杂物由固态的Al-O和Al-Mg-O向液态Al-Ti-O转变;②考虑到钢液中元素的偏析、局部成分偏聚等影响,图8中代表S1、S2和S3的点会在 Al_2O_3 生成区和 TiAl_2O_5 生成区波动。从图3可知,S1、S2和S3夹杂物中都含有一定量的 TiO_x ,其中S1的 TiO_x 含量

远高于 S2 和 S3, 结合图 3(a) 中的 Ti、Al 及 O 元素分布结果, 表明了加 Ti 后 S1 中形成了大量的 TiAl_2O_5 及少量 MgAl_2O_4 和 Al_2O_3 , 而 S2 和 S3 中形成了大量的 MgAl_2O_4 和少量 TiAl_2O_5 和 Al_2O_3 。它们都是以 MgAl_2O_4 为核心, TiAl_2O_5 或 Al_2O_3 包裹或半包裹核心析出。

加 Ti 后钢中的夹杂物转变为 MgAl_2O_4 - TiAl_2O_5 - Al_2O_3 , 所以加 Ca 后的主要任务是改性 MgAl_2O_4 、 TiAl_2O_5 或 Al_2O_3 。为了分析 Ca 处理对夹杂物演变规律的影响, 有必要对钢中的溶解钙含量进行评估。钢中的 T [O] 由溶解氧和氧化物夹杂中的氧组成, 见式 (1), 夹杂物中 CaS 与 CaO 关系见式 (2) [1]。CaO 中的不溶解氧由图 7 中计算的溶解氧和夹杂物中不同氧化物所占比例获得, 而 CaS 含量根据式 (2) 得到。由式 (3) 计算钢中的溶解钙含量, 得到 3 炉钢中的 [Ca] 分别为 26×10^{-6} 、 31×10^{-6} 、 21×10^{-6} 。W. Yang 等 [8] 计算了 1 873 K 下 Al-Mg-0.000 2% Ca-O 的稳态相图, 表明当钢液中的 Ca 含量为 0.000 2%、Al 含量小于 0.03% 和 Mg 含量小于 0.000 9% 时, 就能使 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 改性为低熔点的 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 即少量的 Ca 就能使 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 改性完全。但从图 4 中可看出, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 并没有完全被改性为低熔点的铝酸钙, 这是因为: ① 扩散到夹杂物内的钙先与外层的 TiAl_2O_5 或 Al_2O_3 反应, 消耗了大量的钙; ② 钙从钢液中扩散至夹杂物内部的过程可能成为限制性环节, 阻碍了镁铝尖晶石的改性 [8]。

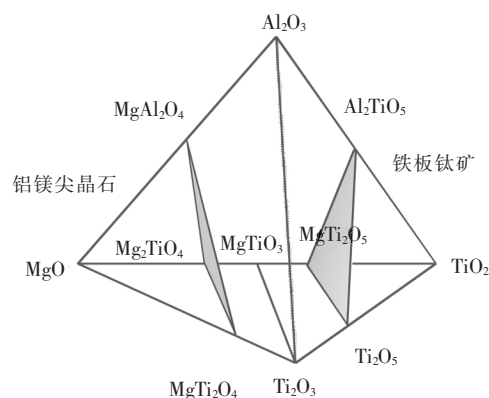


图 8 亚固相温度下 $\text{MgO-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系相图 [14]

Fig.8 Phase diagram of $\text{MgO-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system at the temperature of solid phase

$$\text{T. O} = [\text{O}] + \text{O}_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} + \text{O}_{(\text{CaO})} + \text{O}_{(\text{TiO}_2)} \quad (1)$$

$$\text{CaS/CaO} = -0.075 + 0.4 \times \text{S/T. O} \quad (2)$$

$$\text{T. Ca} = [\text{Ca}] = \text{Ca}_{(\text{CaO})} + \text{Ca}_{(\text{CaS})} \quad (3)$$

表 2~4 分别为 1 873 K 下钢液中元素活度的相互作用系数和 Al-Ti-Ca-O 系中的不同反应。

表 2 1 873 K 下钢液中元素活度相互作用系数 [17-19]

Table 2 The interaction coefficient of element activity in molten steel at 1 873 K

$e_i^j(-j)$	Ti	Al	Ca	O
Ti	0.048	0.003 7		-1.026
Al	0.004	0.038	0.043	-1.867
Ca		-0.072	-0.002	-9 000
O	-0.34	-1.105	-3 600	-0.175

表 3 Al-Ti-Ca-O 系在钢液中的反应 [19-21]

Table 3 Reaction of Al-Ti-Ca-O in liquid steel

序号	化学反应式	平衡常数 (logK)
(4)	$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 [\text{Al}] + 3 [\text{O}]$	-13.60
(5)	$(\text{CaO}) = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	-10.22
(6)	$(\text{Al}_2\text{TiO}_5) = 2 [\text{Al}] + [\text{Ti}] + 5 [\text{O}]$	-19.14
(7)	$(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = [\text{CaO}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]$	-1.49
(8)	$(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) = 12 [\text{CaO}] + 7 [\text{Al}_2\text{O}_3]$	-12.88
(9)	$(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = 3 [\text{CaO}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]$	-1.64
(10)	$6(\text{Al}_2\text{TiO}_5) + 15 [\text{Ca}] = 5(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 6 [\text{Ti}] + 2 [\text{Al}]$	116.97
(11)	$33(\text{Al}_2\text{TiO}_5) + 4 [\text{Al}] + 60 [\text{Ca}] = 5(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 33 [\text{Ti}]$	531.17
(12)	$4(\text{Al}_2\text{TiO}_5) + 2 [\text{Al}] + 5 [\text{Ca}] = 5(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 4 [\text{Ti}]$	50.73
(13)	$(\text{Al}_2\text{TiO}_5) + 5 [\text{Ca}] = 2 [\text{Al}] + [\text{Ti}] + 5 [\text{CaO}]$	32.73

利用式 (1)~(6) 得到 Al_2TiO_5 - $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ 关系式, 见式 (7)~(10)。利用式计算了 1 873 K 下 Al_2TiO_5 - $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ 的稳态相图(其中 $w [\text{Ti}] = 0.045\%$), 见图 9。可以看出, 钢中含有极少量的 Ca 就能使 Al_2TiO_5

改性为铝酸钙。当钢中 [Al] 为 0.03% 时, 生成低熔点铝酸钙($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 需要的 [Ca] 为 $(0.1 \sim 12) \times 10^{-6}$, 说明 Al_2TiO_5 极易被改性为低熔点的铝酸钙。利用式 (4)~(5) 和表 2 和表 4 中的参数计

算了 1 873 K 下钢液中 Al-Ca-O 稳态相图(图 10), 计算结果显示: 当钢中含有少量的 Ca 就能使 Al_2O_3 改性为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 当钢中 [Al] 为 0.03% 时, 生成低熔点铝酸钙需要的 [Ca] 含量大于 23×10^{-6} 。可以看出, 与 Al_2O_3 相比, Al_2TiO_5 更容易被 Ca 改性为低熔点的铝酸钙。图 1 与图 6(c) 和 (d) 中结果差异性的原因: ①Ca 处理时间不够, 不能使反应达到平衡; ②CaS 在 Al-Mg-Ti-O 表面析出阻碍了夹杂物的改性^[14]。所以, 为了提高 Ca 处理效果, 应该适当延长 Ca 处理时间和严格控制钢中的 S 含量。

表 4 1 873 K 下不同酸溶铝中 Al_2O_3 和 CaO 的活度^[19,23]
Table 4 The activity of Al_2O_3 and CaO in different acid-soluble aluminum at 1 873 K

化合物	$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	α_{CaO}
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.773	0.01
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	0.34	0.064
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.05	0.275

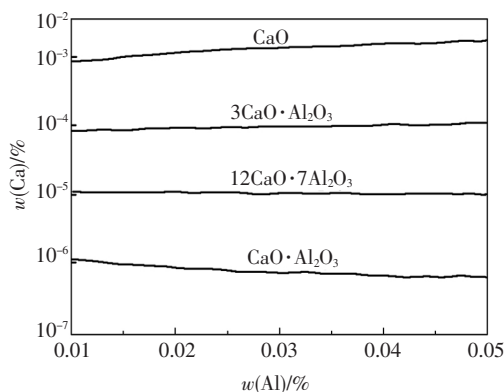


图 9 1 873 K 下 Al-0.045%Ti-Ca-O 系稳态相图^[13]
Fig.9 Steady state phase diagram of Al-0.045%Ti-Ca-O system under 1 873 K

从上面分析可知, 当夹杂物中含有较多的 TiO_x , 或者含有少量的 TiO_x 和适量的 CaO, 都能使夹杂物处于低熔点区域。说明可以通过向钛合金化钢中加入适量的 Ca, 并通过控制 Ca 处理时间和 S 含量, 使夹杂物转变为低熔点的 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CaO}$, 从而提高钢的洁净度和 Ti 的收得率。

3.2 CaS 和 TiN 析出的热力学分析

利用式(14) 计算钢的液相线温度, 利用式(15) 计算 CaS 在 1 873 K 和液相线温度下平衡析出的条件, 如图 11 所示。当温度为 1 795 K (液相线温度) 和 [Ca] 为 0.003% 时, 析出 CaS 需要的 [S] 为 0.002 4%。所以, 为了避免 CaS 在液相析出, 应该控制钢中的 S 含量小于 0.002 4%。

$$T_L = 1\,809 - 78w(\text{[C]}) - 7.6w(\text{[Si]}) - 4.9w(\text{[Mn]}) - 38w(\text{[S]}) \quad (14)^{[23]}$$

$$[\text{Ca}] + [\text{S}] = (\text{CaS}) \quad \log K = 8.91 \quad (15)^{[19]}$$

$$[\text{Ti}] + [\text{N}] = (\text{TiN}) \quad \log K = 2.79 \quad (16)^{[19]}$$

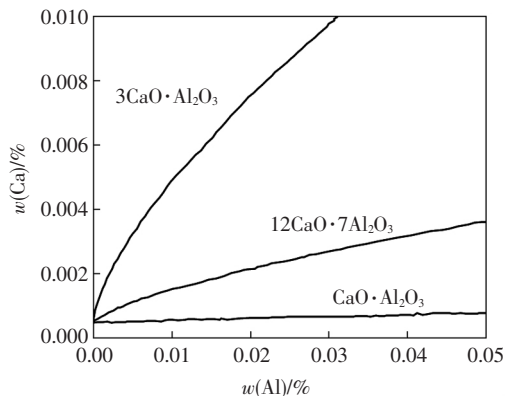


图 10 1 873 K 下 Al-Ca-O 稳态相图^[13]
Fig.10 Steady state phase diagram of Al-Ca-O at 1 873 K

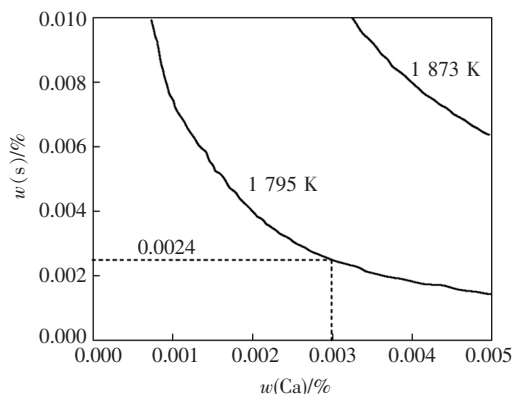


图 11 不同温度下 CaS 析出平衡曲线^[23]
Fig.11 Equilibrium curve of CaS^[23]

细小的 TiN 在热加工前的再加热过程中抑制奥氏体的晶粒长大, 可改善钢板韧性和焊接性^[23-24]。若氮含量过高, 在高温液态钢中形成 TiN, 这些 TiN 粗大达微米级, 既不能抑制晶粒长大又消耗了大量的 Ti^[23]。为了防止 TiN 在液相析出、长大, 应该控制好钢中的 N 含量。利用式(16) 计算 TiN 在 1 873 K 下平衡析出的条件, 如图 12 所示。当钢液中的 [Ti] 为 0.05% 时, 在 1 873 K 下析出 TiN 所需要的 [N] 为 0.012 2%, 在 1 795 K 下所需要的 [N] 为 0.005 8%。所以, 为了防止 TiN 在钢液中析出, 应该控制钢中的 [N] < 0.005 8%。

3.3 夹杂物演变机理研究

结合前人相关研究^[11-13], 本试验中脱氧/合金

化及凝固过程中的夹杂物组成/形貌及结构特征演变过程描述如下:

加 Al 前,主要是 Si-Mn 脱氧,以氧化硅+氧化锰为主的液体夹杂物呈球形,由于原料中残铝的氧化及氧化镁内衬还原后的再氧化,夹杂物中含有一定量的氧化铝与氧化镁。加强脱氧剂 Al 后,夹杂物中氧化锰被 Al 还原,铝脱氧生成的氧化铝可能与 Si-Mn 脱氧产物形成液态的 Al-Si-Mg-O 复合氧化物,或者与氧化镁生成镁铝尖晶石,为 TiN 或其它氧化物提供形核的质点。加 Ti 后,由于钛的脱氧能力比硅强,硅氧化物被钛还原,夹杂物主要变为 Al-Mg-Ti-O,并出现由圆形转变为不规则形及分层现象,深色区 Ti 含量少,浅色区 Ti 含量高。J. H. Park^[23] 根据相关试验和 Al_2O_3 -MgO-TiO_x 三元相图计算表明,加 Ca 后,夹杂物形貌几乎都转变为(近)圆形,成分变为 Al-Mg-Ti-Ca-O。

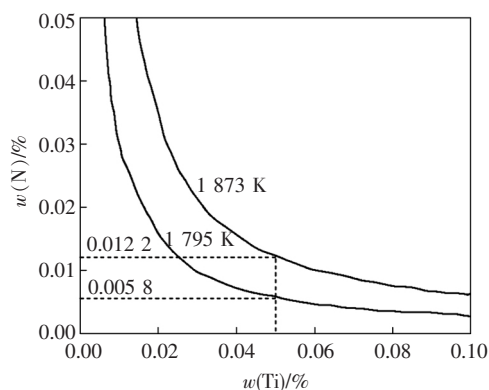


图 12 不同温度下 TiN 析出平衡曲线^[23]

Fig.12 Equilibrium curve of TiN precipitation at different temperatures^[23]

在 Al-Mg-Ti-Ca-O 系中,元素的脱氧能力为 $\text{Ca}(\text{Mg}) > \text{Al} > \text{Ti}$,生成 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Ti_3O_5 ,或者与夹杂物外层中的 Al_2O_3 反应生成 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,包裹或半包裹 MgAl_2O_4 析出。当夹杂物中的 TiO_x 较多时,Ca 只能使部分 TiAl_2O_5 改性为铝酸钙,形成 Al-Mg-Ti-Ca-O 的复合夹杂物,如图 4(a);当夹杂物中的 TiO_x 较少时,Ca 能完全使 TiAl_2O_5 改性为铝酸钙,还原的 Ti 逐渐向夹杂物外扩散。在凝固末期未扩散至钢液中的 Ti 转变为 TiO_x ,镶嵌在反应产物铝酸钙中(见图 4(c))。扩散到夹杂物外层或钢液中的 Ti 可能与钢液中的 N 反应生成 TiN(分别见图 4(e)和图 5(c)),或者被再次氧化。凝固末期,钢液中的 Ca 与 S 以氧化物为形核核心,反应生成 CaS 的

包裹或半包裹夹杂物析出。

通过上面分析,可以提出一个合理的猜想:在钛微合金化钙处理钢中,有一个合适的 Al-Ti 脱氧时间间隔以及 Ca 含量,一方面能使 Al-Ti-O 和 Al-Mg-O 改性为低熔点铝酸钙,促进夹杂物上浮去除,另一方面能还原夹杂物中的 TiO_x ,提高 Ti 的收得率。

3.4 夹杂物诱导针状铁素体

在扫描电镜及能谱仪下,随机分别选取 20 个不同类型夹杂物,统计诱导铁素体个数,作为不同类型夹杂物诱导铁素体能力大小的依据,见图 13。

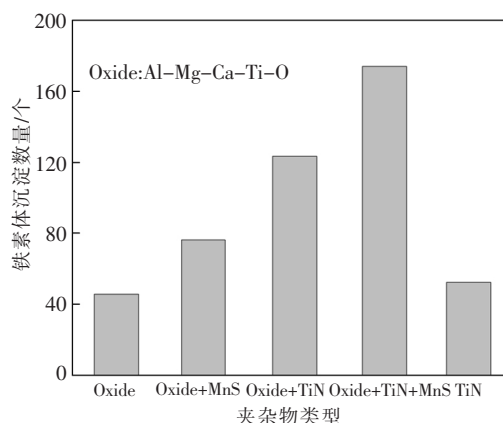


图 13 不同类型夹杂物诱导铁素体

Fig.13 Ferrite induced by different types of inclusions

从图 13 可以看出,Oxide+TiN+MnS 是铁素体最有效的形核点,钢中不同类型夹杂物诱导铁素体能力大小为: Oxide+TiN+MnS > Oxide+TiN > Oxide+MnS > TiN > Oxide。

4 结论

1) 随着 Al、Ti、Ca 合金的添加,钢中夹杂物由 Al-Mg-Si-(Mn)-O、Al-Mg-Ti-O 演变至 Al-Ti-Ca-O。随着 Al 脱氧时间的增加(5、10、15 min),钢中溶解氧含量降低,加 Ti 后,夹杂物中的 TiO_x 含量也随之降低;被还原的 Ti 最终残留在夹杂物中或扩散至钢液中。

2) Ti 合金化 Ca 处理钢中夹杂物诱导针状铁素体能力大于为: Oxide (Al-Mg-Ti-Ca-O) + MnS + TiN > Oxide+TiN > Oxide+MnS > TiN > Oxide。

3) 热力学计算表明, Al_2TiO_5 比 Al_2O_3 更容易被 Ca 改性为低熔点的夹杂物。为了使 CaS 和 TiN 不在液相析出,应该控制钢中的 [S] 和 [N] 小于 0.002 4% 和 0.005 8%。

参考文献

- [1] Wu R M, Zheng Y F, Wu X C, *et al.* Effect of titanium on the microstructure and hardness uniformity of non-quenched and tempered prehardened steel for large-section plastic mould [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2016(1): 1–6.
- [2] Misra R D K, Nathani B H, Hartmann J E, *et al.* Microstructural evolution in a new 770 MPa hot rolled Nb-Ti microalloyed steel [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 394: 339–352.
- [3] Suito H, Inoue H, Inoue R. Aluminium-oxygen equilibrium between $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ melts and liquid iron [J]. *ISIJ International*, 1991, 31(12): 1381–1388.
- [4] Cho S W, Suito H. Assessment of aluminum-oxygen equilibrium in liquid iron and activities in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags [J]. *ISIJ International*, 1994, 34(2): 177–185.
- [5] Kang Y, Thunman M, Sichen D, *et al.* Aluminum deoxidation equilibrium of molten iron-aluminum alloy with wide aluminum composition range at 1 873 K [J]. *ISIJ International*, 2009, 49(10): 1483–1489.
- [6] Fruehan R J. Activities in liquid Fe-Al-O and Fe-Ti-O alloys [J]. *Metallurgical Transactions*, 1970, 1(12): 3403–3410.
- [7] Sun M K, Jung I H, Lee H G. Morphology and chemistry of oxide inclusions after Al and Ti complex deoxidation [J]. *Metals & Materials International*, 2008, 14(6): 791–798.
- [8] Itoh H, Hino M, Ban-Ya S. Thermodynamics on the formation of spinel nonmetallic inclusion in liquid steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28(5): 953–956.
- [9] Yang W, Zhang L, Wang X, *et al.* Characteristics of inclusions in low carbon Al-killed steel during ladle furnace refining and calcium treatment [J]. *ISIJ International*, 2013, 53(8): 1401–1410.
- [10] 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.
- [11] Yang G, Wang X, Huang F, *et al.* Influence of calcium addition on inclusions in LCAK steel with ultralow sulfur content [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(1): 145–154.
- [12] Zhao D, Li H, Bao C, *et al.* Inclusion evolution during modification of alumina inclusions by calcium in liquid steel and deformation during hot rolling process [J]. *ISIJ International*, 2015, 55(10): 2115–2124.
- [13] Zheng W, Wu Z, Li G, *et al.* Effect of Al content on the characteristics of inclusions in Al-Ti complex deoxidized steel with calcium treatment [J]. *ISIJ International*, 2014, 54(8): 1755–1764.
- [14] Yang S, Li J, Wang Z, *et al.* Modification of $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel inclusions in Al-killed steel by Ca-treatment [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2011, 18(1): 18–23.
- [15] Verma N, Pistorius P C, Fruehan R J, *et al.* Transient inclusion evolution during modification of alumina inclusions by calcium in liquid steel: Part I. background, experimental techniques and analysis methods [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2011, 42(4): 711–719.
- [16] Park S C, Jung I H, Oh K S, *et al.* Effect of Al on the evolution of non-metallic inclusions in the Mn-Si-Ti-Mg deoxidized steel during solidification: Experiments and thermodynamic calculations [J]. *ISIJ International*, 2004, 44(6): 1016–1023.
- [17] Cha W Y, Nagasaka T, Miki T, *et al.* Equilibrium between titanium and oxygen in liquid Fe-Ti alloy coexisted with titanium oxides at 1873 K [J]. *ISIJ International*, 2006, 46(7): 996–1005.
- [18] Satoh N, Taniguchi T, Mishima S, *et al.* Prediction of nonmetallic inclusion formation in Fe-40% Ni-5% Cr alloy production process [J]. *Tetsu-to-Hagane*, 2009, 95(12): 827–836.
- [19] Mitsutaka H, Kimihisa I. Thermodynamic data for steelmaking [M]. Sendai: Tohoku University Press, 2010: 10.
- [20] Wang C, Verma N, Kwon Y, *et al.* A study on the transient inclusion evolution during reoxidation of a Fe-Al-Ti-O melt [J]. *ISIJ International*, 2011, 51(3): 375–381.
- [21] Fujisawa T, Yamaguchi C, Sakao H. Inclusion modification in Al-killed steel [C] // *Proceeding of the Sixth International Iron and Steel Congress*. Nagoya: ISIJ, 1990: 201.
- [22] Ueshima Y, Mizoguchi S, Matsumiya T, *et al.* Analysis of solute distribution in dendrites of carbon steel with σ/γ transformation during solidification [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1986, 17(4): 845–859.
- [23] Michael T N, John G S, David K M. Titanium nitride precipitation behavior in thin-slab cast high-strength low-alloy steels [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2002, 33A(10): 3099–3110.
- [24] Moon J, Lee C, Uhm S, *et al.* Coarsening kinetics of TiN particle in a low alloyed steel in weld HAZ: considering critical particle size [J]. *Acta Mater.*, 2006, 54(6): 1053–1061.
- [25] Park J H. Effect of inclusions on the solidification structures of ferritic stainless steel: Computational and experimental study of inclusion evolution [J]. *Fuel & Energy Abstracts*, 2011, 35(4): 455–462.