

外添 TiO_2 粒子对中低碳钢组织及夹杂物的影响

吴晓燕¹, 李秋平¹, 莫文玲², 张庆军^{1*}, 朱立光^{1,3}

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北省高品质钢连铸工程技术研究中心, 河北 唐山 063210; 2. 华北理工大学以升学院, 河北 唐山 063210; 3. 河北科技大学材料学院, 河北 石家庄 050000)

摘 要: 使用 HLLG1217 型高温电阻炉对中低碳钢重熔后添加 TiO_2 粒子, 利用金相显微镜、场发射扫描电镜等设备对得到的试样进行组织、夹杂物形貌和成分分析。结果表明: 添加 TiO_2 粒子后组织由块状铁素体和珠光体转变为针状铁素体、少量块状铁素体和珠光体; 球形夹杂物增多, 长条形和不规则的夹杂物减少; 夹杂物平均尺寸由 $0.29\ \mu\text{m}$ 变为 $3.06\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$ 尺寸所占比例增多达到 28.69%; 添加前后复合夹杂物主要成分均为 O-Al-Si-Ti-Mn, Ti 元素含量由 3.36% 增多到 6.53%, 表明 TiO_2 粒子加入后与原夹杂物重新聚合, 形成复合夹杂物, 并诱发晶内铁素体形核析出。

关键词: 中低碳钢; TiO_2 粒子; 晶内铁素体; 组织; 夹杂物

中图分类号: TF76 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)01-0113-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.018

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

Effect of externally added TiO_2 particles on microstructure and inclusions of medium and low carbon steel

Wu Xiaoyan¹, Li Qiuping¹, Mo Wenling², Zhang Qingjun^{1*}, Zhu Liguang^{1,3}

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Hebei High Quality Steel Continuous Casting Engineering Technology Research Center, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. College of Yisheng, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 3. College of Material, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, Hebei, China)

Abstract: TiO_2 particles was added into the medium and low carbon liquid steel remelted by aHLLG1217 type high temperature resistance furnace. The microstructure, inclusion morphology and composition analysis had been investigated by an automatic metallurgical microscope, field emission S-4 800 scanning electron microscope and other equipment. The results show that after adding TiO_2 particles, the microstructure changes from a large amount of massive ferrite and pearlite to a large amount of acicular ferrite, a small amount of massive ferrite and pearlite. Besides, more spherical inclusions appears and amount of elongated and irregular inclusions decreases. The average size of inclusions changes from $0.29\ \mu\text{m}$ to $3.06\ \mu\text{m}$, and the proportion of inclusion with around $1\ \mu\text{m}$ size increases to 28.69%. Main components of composite inclusions before and after addition are O-Al-Si-Ti-Mn, and the content of Ti element increases from 3.36% to 6.53%, which fully indicates that the TiO_2 particles re-polymerizewith the original inclusions to form composite inclusions after adding, and induce acicular ferrite nucleation and precipitation.

收稿日期: 2020-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874137); 河北省自然科学基金资助项目(E2020209044)。

作者简介: 吴晓燕 (1989—), 女, 河北保定人, 博士生, 主要从事凝固理论与铸坯质量控制研究, E-mail: 15031582910@163.com; *通讯作者: 张庆军 (1965—), 男, 河北唐山人, 教授, 博士, 从事材料结构与性能研究, E-mail: zhangqingjun@ncst.edu.cn。

Key words: medium and low carbon steel, TiO_2 particles, IGF, microstructure, inclusions

0 引言

氧化物冶金技术是利用细小弥散分布夹杂物诱发晶内铁素体(Intragranular Ferrite, IGF)优先形核析出从而使中低碳钢组织细化、性能提高。目前氧化冶金技术已经历了三代技术进步^[1]:第一代是利用钢中弥散分布的 TiN 微粒钉扎奥氏体细化焊接热影响区组织;第二代是利用 TiO_x 夹杂物促进 IGF 形核析出,细化组织晶粒。但在工业试验中发现, TiO_x 颗粒尺寸较大,容易聚集,在钢液中不易获得细小的 TiO_x 夹杂物从而阻碍细化晶粒;第三代主要是利用 Mg 、 Ca 硫化物、氧化物等复合夹杂物促进晶内铁素体形核析出,在这些复合夹杂物中同样包含大量含钛夹杂物。在大多数情况下,含钛夹杂物对诱导铁素体形核和析出有显著作用,以促进氧化物冶金技术的发展。

对于钛化物诱发 IGF,研究者已经开展了较多的基础研究,如 Shim^[2] 研究认为在 TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 和 Ti_3O_5 中, Ti_2O_3 是形成针状铁素体最有效的氧化物颗粒;Liu Y^[3] 发现在钢中添加 0.32% 的 Cu 元素时, Cu 元素与 MnS 、 Al-Ti 氧化物生成以 Al-Ti 氧化物为核心的 Mn-Cu-S 包裹的复合夹杂物,促进 IGF 生成;Xu L^[4] 等人在钢中加入 0.002 7% Mg 元素形成的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-MnS}$ 复合夹杂物是 IGF 的有效成核位点;李鹏^[5] 等人研究发现,非调质钢中加入 0.02% 的钛元素可以生成细小、弥散的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x\text{-SiO}_2\text{-MnS}$ 复合夹杂物,这种复合夹杂物有利于非调质钢中晶内针状铁素体析出;宝钢公司^[6] 对于镁强脱氧后的钢中夹杂物进行了研究,结果表明含有 MgO 、 TiO_x 、 MnO 、 Al_2O_3 、 MnS 、 CaS 和 TiN 的复合夹杂物,有利于诱发 IGF。

IGF 呈大角度、多维度发散生长,拥有高位错密度和互锁交织结构,能够很好地抵抗裂纹扩展延伸,显著提高钢综合性能,是具有研究意义的优良组织。根据钢化学成分和冷却速度不同,在 673 ~ 973 K 的不同温度范围内易于诱发 IGF。对于 IGF 择优形核析出的影响因素也较多,其中最主要的有钢化学成分、奥氏体晶粒尺寸、冷却方式和夹杂物的性质等。在实际冶炼过程中,钛化物诱发 IGF 形核析出大多是利用钛脱氧生成的复合夹杂物,然而实际冶炼过程中 Ti 的脱氧过程难以精确控制,很难分别确

定每个因素对于其形成的钛化物诱发 IGF 的影响,使得研究过程变得较为复杂。因此,笔者利用外部加入性质已知的 TiO_2 粒子,此种方法能够灵活处理添加粒子的种类、数量、粒子尺寸和熔炼环境,可有效避免冶炼过程中其他因素影响,能够有针对性地对其形成复合夹杂物和诱发钢中 IGF 的影响进行研究,可进一步完善夹杂物诱发 IGF 的行为规律,这对于氧化物冶金过程中进一步研究 IGF 析出行为规律具有指导意义。

1 试验材料与方法

选用尺寸为 50 mm×50 mm×50 mm、化学成分(质量分数,%)为 0.07C, 1.22Mn, 0.08S, 0.015P, 0.066Si, 0.32Als, 0.017Ti 的 DH36 钢样作为基体样品 1,将基体放入 60 mm×100 mm 的刚玉坩埚外套石墨坩埚进行保护,利用 HLLG1217 型高温电阻炉进行重熔冶炼。高温电阻炉额定电压 380 V,具体加热温度及时间如图 1 所示,试验过程中通氩气进行保护,采用转子流量计进行流量控制。当温度到达 1 680 °C 时,加入含量为 1% 的纳米级 TiO_2 粒子,为了将加入粉末与钢液充分融合,保温过程中利用刚玉棒进行搅拌。

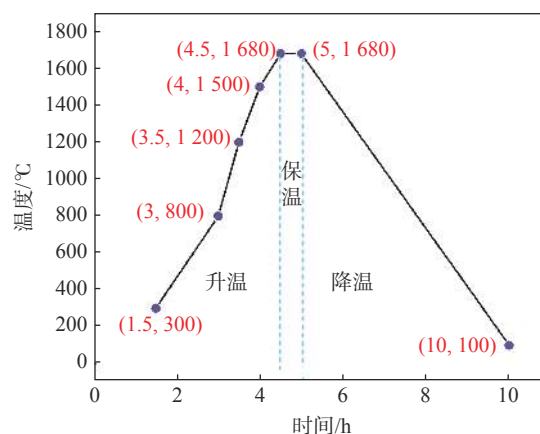


图 1 冶炼控温制度

Fig. 1 Temperature changing curve of steel during remelting

得到的样品(样品 2)使用激光原位分析仪 OPA-200 进行成分检测,样品 2 成分结果如表 1 所示。将重熔前后的样品切割、镶嵌、磨抛制成金相样品,使用德国徕卡公司的自动金相显微镜、场发射 S-4800 扫描电镜进行组织与形貌的对比检测分析。

表 1 样品 2 元素成分检测结果
Table 1 Chemical compositions of Sample 2 %

C	Mn	S	P	Si	Als	Ti
0.13	1.55	0.004	0.005	0.31	0.07	0.03

2 试验结果与讨论

2.1 外添 TiO₂ 粒子特性

根据表 2 与图 2 描述钛氧化物的类型与结构, 可以看出 Ti-O 键较短不稳定, 温度升高时容易形成羟基, 从而降低 TiO₂ 的比表面积, 增加吸附性。因此, 对于 1 600 ℃ 的钢液在吸附性方面易与 TiO₂ 结合, 并且能被有效加入到钢液当中。纳米级 TiO₂ 粒径小、表面能高, 容易在添加到钢液的过程中不稳定存在, 易发生团聚形成二次粒子。研究^[7]表明, 当其添加于基体中的含量小于 1% 时, 不易于发生团聚。为了排除其他作用力及因素的影响, 使得 TiO₂ 能够充分加入到钢液中, 选取 TiO₂ 含量为 1%。

表 2 Ti 氧化物晶体结构信息
Table 2 Ti oxide crystal structure information

名称	空间结构	空间群	晶胞参数/nm			夹角/(°)		
			a	b	c	α	β	γ
TiO	面心立方	Fm-3	4.175	4.175	4.175	90	90	90
Ti ₂ O ₃	刚玉结构	R-3c	5.148	5.148	13.636	90	90	120
Ti ₃ O ₅	黑钛石型结构	C12/m1	9.752	3.802	9.442	90	91.55	90
TiO ₂	金红石结构	P42/mnm	4.594	4.594	2.959	90	90	90

如图 3 所示, 对于加入的粉末进行扫描电镜和能谱检测, 可以观察到粉末存在部分大块团聚的大尺寸微粒, 尺寸为 10 μm 左右; 大部分为小尺寸纳米级颗粒。为了精确分析微区成分, 通过能谱分析得到该粉末主要成分为 Ti、O 和 N 元素, 其中 Ti 原子含量为 34.42%, O 原子含量为 59.50%, N 元素含

量为 6.080%。通过能谱测得原子含量, 可以判断该元素中含有少量 TiN 物质, Ti : O=1 : 2, 可以判断为 TiO₂。其中为了进一步验证该物质组成, 进行 XRD 检测, 结果见图 4。

可以看到衍射峰分布较均匀, 无其他杂乱峰值, 说明粉末纯净无其他杂质, 晶粒较为完整, 加入钢液后在晶体结构上不容易发生较大改变。衍射角 2θ 为 25.47° 处晶面衍射最高峰为 (101) 相, 这是典型的锐钛矿相特征峰值; 同时 2θ 为 38.02°、48.18°、54.18°、55.19°、62.77°、69.06°、70.50°、75.32° 和 76.02° 分别对应锐钛矿型 TiO₂ 的 (004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215) 和 (301) 晶面的特征峰。

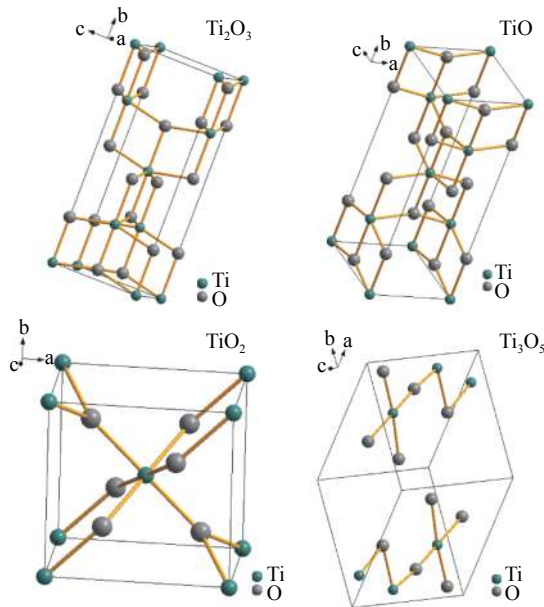


图 2 Ti 氧化物晶体结构
Fig. 2 Ti oxide crystal structure diagram

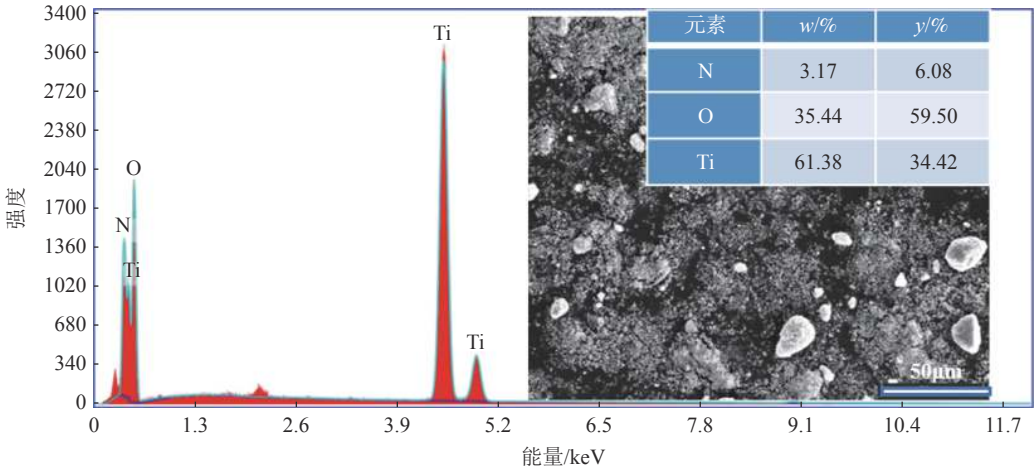
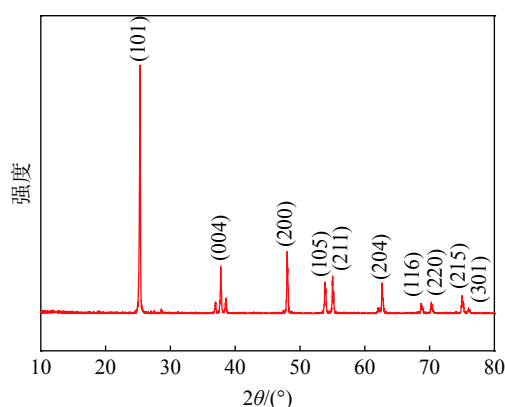


图 3 TiO₂ 粒子 SEM 和 EDS 图
Fig. 3 SEM and EDS diagram of TiO₂ powder

图4 TiO₂ 粒子 XRD 谱Fig. 4 XRD pattern of TiO₂ powder

综上检测结果,说明该粉末为纯净锐钛矿型 TiO₂,团聚大颗粒尺寸约为 10 μm,小颗粒为微米级,添加含量为 1%。

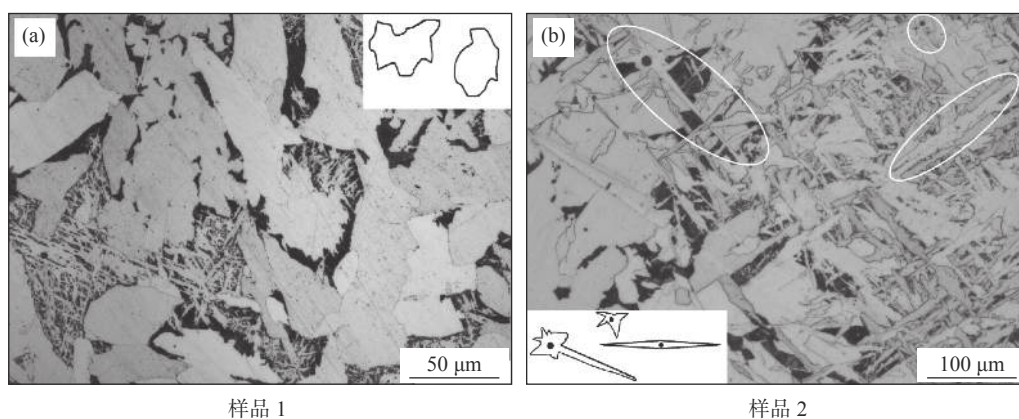
2.2 可控夹杂物 TiO₂ 对中低碳钢组织的影响

图 5 为金相显微镜下样品组织形貌,可以看出样品 1 主要为块状铁素体和珠光体,铁素体与珠光

体的比例约为 11 : 1,少量块状铁素体为夹杂物诱发产生;样品 2 中含有大量针状铁素体、少量块状铁素体和珠光体,其中针状铁素体形态和位相各不相同,大部分针状铁素体以夹杂物为核心,呈放射状生长无明确位相关系,大量交叉互锁,非常明显的大角度晶界和高位错密度。铁素体边界角度相差较大,多维度自由竞争生长,依靠扩散和切变机制形成互锁不规则非等轴状组织。

2.3 可控夹杂物 TiO₂ 对钢中夹杂物形貌影响

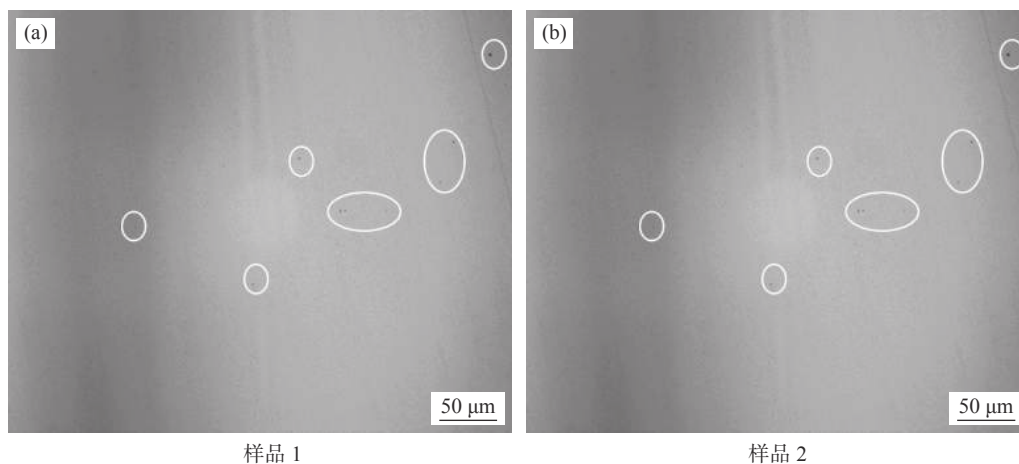
利用金相显微镜分别针对样品 1 和样品 2 进行观察,其中得到相同 50 μm 视野下样品夹杂物分布及形貌,如图 6 所示。可以看出样品 1 与样品 2 夹杂物均为圆形。为了更加精准分析夹杂物形貌变化,将随机采集的 100 张金相照片利用金相分析软件进行统计分析,得出图 7。可以看出,样品 1 与样品 2 球型夹杂物均为 95% 以上,长条状夹杂物含量分别为 3.14% 和 2.33%,不规则形状夹杂物为 1.37% 和 0.36%。其中样品 2 的球形夹杂物增多,长条形和不规则的夹杂物减少。



样品 1

样品 2

图 5 金相显微镜下组织形貌

Fig. 5 Microstructure of steel sample with addition of TiO₂ particles

样品 1

样品 2

图 6 金相显微镜下夹杂物形貌及分布

Fig. 6 Morphology and distribution of inclusions under metallurgical microscope

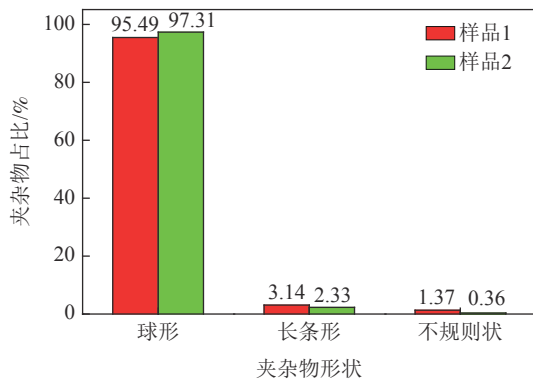


图 7 夹杂物形状统计结果

Fig. 7 Inclusion shape statistics result

2.4 可控夹杂物 TiO_2 对钢中夹杂物尺寸影响

通过图 6 可以观察到样品 1 夹杂物尺寸小、数量少; 样品 2 夹杂物数量增多且尺寸变大。对夹杂物尺寸的统计结果(图 8)可以看出: 样品 1 中夹杂物平均尺寸为 $0.29 \mu\text{m}$, 绝大多数夹杂物尺寸小于 $1 \mu\text{m}$, 所占比例为 84.35%, $1 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ 和 $3 \mu\text{m}$ 尺寸的夹杂物依次递减, 分别为 8.23%、6.74%、0.68%。对于样品 2, 夹杂物平均尺寸为 $3.06 \mu\text{m}$, 这与 Zhang C J^[8] 等人研究的低碳钢中夹杂物诱发 IGF 平均尺寸所检测到的结果类似, 均为 $3 \mu\text{m}$ 左右。纵观夹杂物尺寸变化为先增大后减小的趋势, $1 \mu\text{m}$ 尺寸所占比例最多, 达到 28.69%, 其次为 $2 \mu\text{m}$ 所占比例为 24.31%。尺寸为 $<1 \mu\text{m}$ 、 $3 \mu\text{m}$ 、 $4 \mu\text{m}$ 和 $\geq 6 \mu\text{m}$ 夹杂物数量百分比分别为: 14.78%、16.93%、9.81%、

5.43%、0.05%。通过样品 1 与样品 2 夹杂物尺寸对比, 不难发现添加 TiO_2 后夹杂物总数量和尺寸明显增多, 其中样品 1 夹杂物尺寸主要分布为 $<1 \mu\text{m}$ 区域, 而样品 2 主要为 $1 \mu\text{m}$ 区域, 同时样品 2 中大于 $4 \mu\text{m}$ 夹杂物增加明显。

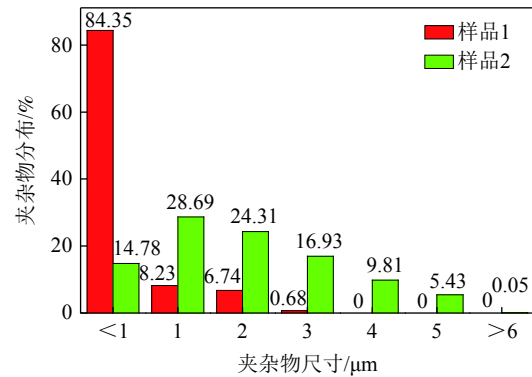


图 8 夹杂物尺寸分布结果

Fig. 8 Inclusion size distribution results

2.5 可控夹杂物 TiO_2 对复合夹杂物成分影响

图 9 和图 10 分别为样品 1 和样品 2 夹杂物与组织的形貌和能谱分析结果, 对典型能够诱发 IGF 的夹杂物能谱分析后, 可以看出二者典型的复合夹杂物主要成分均为 O-Al-Si-Ti-Mn。其中样品 1 夹杂物中 Ti 元素含量为 3.36%, 样品 2 中夹杂物 Ti 含量为 6.53%。样品 2 中夹杂物 Ti 含量明显增多。这充分证明了 TiO_2 粒子的加入, 并成功与夹杂物融合形成复合夹杂物。

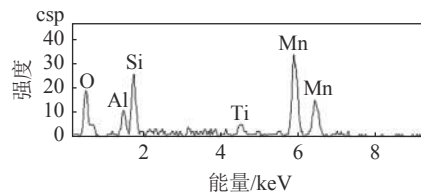
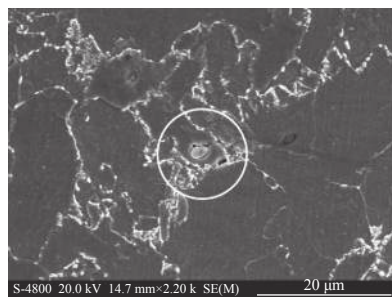


图 9 样品 1 夹杂物与组织的形貌和能谱分析结果

Fig. 9 Microstructure and inclusion in Sample 1#, energy spectrum analysis results of inclusions circled in left picture

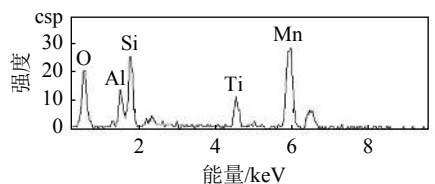
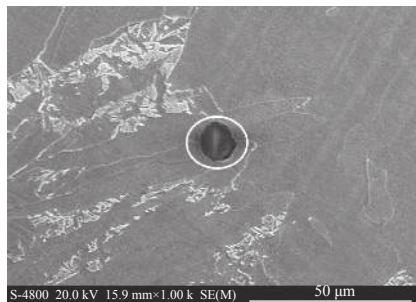


图 10 样品 2 夹杂物与组织的形貌和能谱分析结果

Fig. 10 Microstructure and inclusion in Sample 2#, energy spectrum analysis results of inclusions circled in left picture

3 结论

1) 添加 TiO_2 粒子前中低碳钢组织主要为块状铁素体和珠光体, 添加 TiO_2 粒子后组织转变为大量针状铁素体、少量块状铁素体和珠光体。其中针状铁素体形态和位相各不相同, 铁素体边界角度相差较大, 且生长方向各异。大角度、多维度自由竞争生长, 依靠扩散和切变机制形成互锁不规则非等轴状组织。

2) 未添加 TiO_2 粒子夹杂物平均尺寸为 $0.29\ \mu\text{m}$, 绝大多数夹杂物尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$, 所占比例为 84.35%, $1\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 的夹杂物尺寸依次递减。添加 TiO_2 粒子后球形夹杂物增多, 大于 95%; 夹杂物平均尺寸为 $3.06\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$ 尺寸所占比例最多, 达到 28.69%,

夹杂物总数量和尺寸明显增多, 其中大于 $4\ \mu\text{m}$ 夹杂物增加明显。

3) 复合夹杂物主要为 O-Al-Si-Ti-Mn, 添加 TiO_2 粒子后 Ti 元素含量由 3.36% 增加到 6.53%, 含量明显增多, 说明 TiO_2 粒子加入后与原夹杂物重新聚合成复合夹杂物, 并成功诱发 IGF 形核析出。

通过 TiO_2 粒子加入到中低碳钢中诱发 IGF 形核析出的研究发现, 钢中并不存在 TiO_2 夹杂, 此类夹杂物易与其他夹杂物形成复合夹杂物, 针对于该 TiO_2 粒子加入后聚合成复合夹杂物的行为和诱发 IGF 形核机理后续将作进一步研究。这均对钛化物诱发 IGF 析出行为有补充和指导意义, 能够进一步完善在炼钢过程中利用钛化物脱氧诱发 IGF 析出。

参考文献

- [1] 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 Materialia*, 2006, 54(4): 1053–1061.
- [2] Shim Jae-Hyeok, Byun Jung-Soo, Cho Young Whan, *et al.* Mn absorption characteristics of Ti_2O_3 inclusions in low carbon steels[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(1): 49–54.
- [3] Liu Y, Li G Q, Wan X L, *et al.* Quantitative analysis of microstructure and impact toughness in the simulated coarse-grained heat-affected zone of Cu-bearing steels[J]. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 2019, 26(24): 1–10.
- [4] Xu L, Yang J, Wang R Z, *et al.* Effect of Mg addition on formation of intragranular acicular ferrite in heat-affected zone of steel plate after high-heat-input welding[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2018, 25(4): 433–441.
- [5] Li Peng, Li Guangqiang, Zheng Wan. Effect of Al-Ti deoxidation on precipitation behavior and microstructure of MnS in non-quenched and tempered steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2013, 25(11): 49–56.
(李鹏, 李光强, 郑万. Al-Ti脱氧对非调质钢中MnS析出行为及组织的影响[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(11): 49–56.)
- [6] Yang Jian, Ma Zhigang, Zhu Kai, *et al.* Improvement of heat affected zone toughness of steel plate for large heat input welding with fine inclusions at Baosteel[C]//The 6th International Steelmaking Technology Conference. Shanghai: CSM, 2015.
- [7] Fang Junfei, Feng Rong, Gou Yuchun. Light absorption and light-to-heat conversion properties of TiO_2/TiN composite nanofluid[J]. *Micro-Nanoelectronic Technology*, 2019, 56(1): 20–25.
(方俊飞, 冯荣, 苟于春. TiO_2/TiN 复合纳米流体的光吸收与光热转换性能[J]. 微纳电子技术, 2019, 56(1): 20–25.)
- [8] Zhang C J, Gao L N, Zhu L G. Effect of inclusion size and type on the nucleation of acicular ferrite in high strength ship plate steel[J]. *ISIJ International*, 2018, 58(5): 965–969.

编辑 杨冬梅