

# 钛脱氧钢中夹杂物的形成规律 及其对组织的影响

尚德礼, 吕春风, 康磊

(鞍钢股份有限公司技术中心, 辽宁鞍山 114009)

**摘要:** 通过试验研究了钢液在脱氧过程中氧含量和夹杂物尺寸的变化规律, 分析了夹杂物与组织的关系。结果表明, 钛脱氧后氧含量基本稳定在 0.001% (质量分数) 左右, 夹杂物尺寸在钛脱氧 4 min 后达到最小值, 平均尺寸为 1.27  $\mu\text{m}$ , 此时钢的凝固组织为均匀分布的针状铁素体。

**关键词:** 氧化物冶金; 针状铁素体; 氧含量; 夹杂物

中图分类号: TF76, TG142.1 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2013)06-0060-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2013.06.013

## Formation Pattern of Inclusions in Ti-deoxidized Steel and Their Effect on Microstructures

Shang Deli, Lv Chunfeng, Kang Lei

(Technical Center, Angang Steel Co., Ltd., Anshan 114009, Liaoning, China)

**Abstract:** The change pattern of oxygen content and inclusions in liquid steel during deoxidizing was investigated through experiments, and the relationship between inclusions and microstructures was also analyzed. The results show that the oxygen content stabilizes around 0.001% (mass fraction) after deoxidizing, and the inclusion size reaches the average minimum value of 1.27  $\mu\text{m}$  after deoxidizing for 4 minutes when acicular ferrite distributes uniformly in the steel.

**Key words:** oxide metallurgy, acicular ferrite, oxygen content, inclusion

## 0 引言

氧化物冶金技术是利用钢液在凝固过程中析出细小弥散分布的 Ti、Zr、Re 等氧化物夹杂, 这些氧化物夹杂可在奥氏体晶粒内部诱发针状铁素体组织 (晶内铁素体), 从而起到细化晶粒的作用<sup>[1-2]</sup>。在含 Ti 的钢中, 通常以 Ti 的氧化物 ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) 为核心形成相互交叉的针状铁素体, 这种针状铁素体组织能够提供高强度和高韧性相结合的细化组织<sup>[3-4]</sup>。一些文献强调氧化物冶金需要控制 Al 含量, 要求钢中

铝含量为 0.004% ~ 0.005%, 甚至更低<sup>[5]</sup>, 低 Al 的目的之一是避免使 Al 和 Ti 竞争形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 而不是  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 。另一目的则是为了在钢中维持相对较高的氧含量, 可以保证钢液中有足够的氧与 Ti 反应生成  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ <sup>[6-7]</sup>。但是, 有研究表明在高氧位时直接采用 Ti 脱氧容易形成粗大的一次夹杂对钢材使用性能不利。

笔者通过试验, 研究了不同氧含量对钢中夹杂物及组织的影响, 为氧化物冶金技术中氧含量及夹杂物的控制提供理论依据。

收稿日期: 2013-07-22

作者简介: 尚德礼 (1973—) 男, 辽宁鞍山人, 硕士, 工程师, 主要从事炼钢及夹杂物研究。

## 1 试验钢熔炼

在 50 kg 真空感应炉中进行熔炼试验,先将待熔化钢料放在感应炉中,真空状态下通电加热,待钢液温度到达 1 600 ℃,加入适量造渣料。综合考虑渣的熔点、碱度、渣对炉衬及其对钢中夹杂物的影响,确定精炼渣的成分见表 1。待渣料全部熔化后,取钢样(记为 1<sup>#</sup>样)和渣样,定氧后加入锰铁、硅铁合金,脱氧时间为 5 ~ 10 min,使钢液中的一些 Si、

Mn 氧化物有足够的时间上浮到渣中,然后取样(记为 2<sup>#</sup>样)、定氧,最后加钛铁终脱氧,在加钛铁后的 2、4、6 min 分别取钢样(依次记为 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>样),定氧。试验钢的目标成分见表 2。

表 1 精炼渣成分

Table 1 Chemical compositions of refining slag %

CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>
40	30	10	15	5

表 2 试验钢的设计成分

Table 2 Designed chemical compositions of the tested steel

C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Al <sub>s</sub>
0.14	0.30	1.50	<0.015	<0.010	0.04	0.030	<0.005

## 2 试验结果与分析

### 2.1 化学成分分析

在取各试样时钢液的氧含量变化情况为:从 1<sup>#</sup>试

样到 3<sup>#</sup>试样的氧含量一直呈下降趋势,4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>试样略有升高。在加入钛铁 2 min 后,钢液中氧含量有一个较大幅度的下降,之后氧含量略有上升但波动不大,基本上控制在 0.001% 左右。各个取样点钢液的成分见表 3。

表 3 钢液的化学成分

Table 3 Chemical compositions of the liquid steel

样号	O	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Al
1 <sup>#</sup>	0.005 9								
2 <sup>#</sup>	0.002 7	0.130	0.200	1.510	0.018 0	0.006 1	0.054 0	0.003 0	<0.005 0
3 <sup>#</sup>	0.000 9	0.120	0.190	1.460	0.018 0	0.006 3	0.047 0	0.035 0	<0.005 0
4 <sup>#</sup>	0.001 0	0.120	0.190	1.560	0.018 0	0.006 1	0.046 0	0.012 0	<0.005 0
5 <sup>#</sup>	0.001 1	0.120	0.150	1.480	0.018 0	0.006 2	0.043 0	0.012 0	<0.005 0

分析表明,有精炼渣熔炼的情况下,可以把钢液的氧位控制在较低的范围,且可以保持氧位波动较小。加入钛元素后,试样的钛含量上升到最高值,然后开始下降,最终趋于稳定。

### 2.2 夹杂物尺寸及数量分析

将各个试样经磨抛后在金相显微镜下进行观

察,然后利用图像分析软件对夹杂物的数量和尺寸进行统计分析。每一个试样上取 3 个视场,分别统计,得到该试样在单位面积(0.1 mm<sup>2</sup>)上分布的夹杂物数量。其中由于 1<sup>#</sup>试样还未进行脱氧,研究其夹杂物粒径分布无实际意义,所以在此不作讨论。夹杂物统计结果见表 4。

表 4 试样中不同尺寸范围内夹杂物的数量、总数量和平均尺寸

Table 4 The amounts, total amounts and average sizes of inclusions in different size range

样号	夹杂物数量/个				夹杂物总数	夹杂物平均尺寸/μm
	$d < 1 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m} < d < 2 \mu\text{m}$	$2 \mu\text{m} < d < 3 \mu\text{m}$	$d > 3 \mu\text{m}$		
2 <sup>#</sup>	31	15	2	5	53	1.39
3 <sup>#</sup>	29	19	3	7	58	1.38
4 <sup>#</sup>	41	24	3	5	73	1.27
5 <sup>#</sup>	24	17	4	9	43	2.01

统计结果表明,夹杂物的尺寸主要集中在两个范围内,即  $d < 1 \mu\text{m}$  和  $1 \mu\text{m} < d < 2 \mu\text{m}$  这两个部分的

夹杂物占到所有夹杂物的 84% 以上。而尺寸大于 2 μm 的夹杂物只是很少的一部分。4 个试样在上述范

围内夹杂物数量的变化趋势基本相同,且在 4# 试样处达到最大值,然后开始减少。而对于  $d > 2 \mu\text{m}$  范围内夹杂物数量在 4# 试样以前的变化不是很明显。在 4# 试样之前,夹杂物的平均尺寸逐渐减小,但是在 4# 试样之后,夹杂物的平均尺寸明显增大。综合夹杂物的数量和尺寸分布的规律可以得出,在 4# 试样处,夹杂物的数量较多且夹杂物的平均尺寸最小。

对于不同试样中夹杂物的变化规律解释如下:硅锰脱氧时,由于钢液中氧含量较高(0.005 9%),硅锰很容易与氧结合生成粗大的夹杂物,硅锰脱氧后钢液中氧含量并未降到最低值,仍然含有 0.002 7% 的氧,此时加入钛铁进行脱氧,钛很容易与氧结合生成粒径较大的夹杂物,这些粒径较大的夹杂物通过上浮方式从钢液中排除需要一定时间,因此钛脱氧 2 min 后,尽管钢液氧含量降至最低值(0.000 9%),但钢中夹杂物粒径与硅锰脱氧后的夹杂物粒径相比并没有明显减少;钛脱氧 4 min 时,钢液反应趋近于平衡状态,钢液中生成了很多细小的氧化物夹杂。同时前期高氧条件下生成的大颗粒夹杂物也逐渐从钢液中排除,此时钢液中的氧化物夹杂粒径最小且数量最多;钛脱氧 6 min 时,由于炉渣中 (FeO + MnO) 的含量明显增加,导致炉渣的氧化性增加,最终导致钢中夹杂物粒径增加;另一方面,随着耐火材料与钢液接触时间的延长,耐火材料的侵蚀物被卷入钢液,使得钢液中大颗粒夹杂物数目增加。

2.3 钛氧化物生成的热力学机制

试验钢加钛脱氧后, Ti 与钢液中 O 相互作用后,可生成的氧化物为 TiO、TiO<sub>2</sub> 或 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其平衡反应可用表 5 所示的方程表示。与热力学计算有关的元素相互作用系数见表 6,相关元素的亨利活度系数按式(1)计算,活度按式(2)计算。

表 5 不同氧化物的标准自由能表达式<sup>[8]</sup>

Table 5 The formulas of chemical reaction and  $\Delta G^0$ <sup>[8]</sup>

编号	化学反应方程式	标准自由能 $\Delta G^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$[\text{Ti}] + [\text{O}] = \text{TiO}(\text{s})$	$-367752 + 122.4T$
2	$[\text{Ti}] + 2[\text{O}] = \text{TiO}_2(\text{s})$	$-678132 + 235.0T$
3	$2[\text{Ti}] + 3[\text{O}] = \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1092504 + 358.1T$

表 6 1 873 K 时元素相互作用系数  $e_i^j$

Table 6 Element interaction coefficient  $e_i^j$  at 1 873 K

<i>i</i>	<i>j</i>						
	C	Si	Mn	P	S	Ti	O
O	-45	-13.1	-2.1	7	-13.3	-60	-20
Ti	-16.5	5	0.43	-6.4	-11	1.3	-180

$$\lg f_i = \sum_j e_i^j [j] \tag{1}$$

$$a_i = f_i \cdot [i] \tag{2}$$

式(1)和式(2)中  $f_i$  为元素  $i$  的亨利活度系数;  $e_i^j$  为元素  $j$  对  $i$  的相互作用系数;  $[i]$  和  $[j]$  分别为钢液中元素  $i$  和  $j$  的质量百分浓度。

计算各组元的亨利活度系数:

$$\lg f_o = \sum_j e_o^j [j] = e_o^C \cdot [C] + e_o^{Si} \cdot [\text{Si}] + e_o^{Mn} \cdot [\text{Mn}] + e_o^P \cdot [P] + e_o^S \cdot [S] + e_o^{Ti} \cdot [\text{Ti}] + e_o^O \cdot [O] \tag{3}$$

$$\lg f_{Ti} = \sum_j e_{Ti}^j [j] = e_{Ti}^C \cdot [C] + e_{Ti}^{Si} \cdot [\text{Si}] + e_{Ti}^{Mn} \cdot [\text{Mn}] + e_{Ti}^P \cdot [P] + e_{Ti}^S \cdot [S] + e_{Ti}^{Ti} \cdot [\text{Ti}] + e_{Ti}^O \cdot [O] \tag{4}$$

反应平衡时,其吉布斯自由能的变化为:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J \tag{5}$$

其中  $J$  为实际条件下物质的活度比,  $\Delta G^0$  为标准状态下反应吉布斯自由能的变化,  $R$  为气体常数,  $T$  为温度。因反应物 TiO、TiO<sub>2</sub> 或 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔点高不容易与其它物质共溶,所以仍当作纯物质考虑,即  $a_{\text{TiO}} = a_{\text{TiO}_2} = a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 1$ 。

根据式(1)~式(5)和表 3、表 5、表 6 中的数据可以计算出 1 873 K 时各体系反应自由能与氧含量的关系,计算结果见图 1。

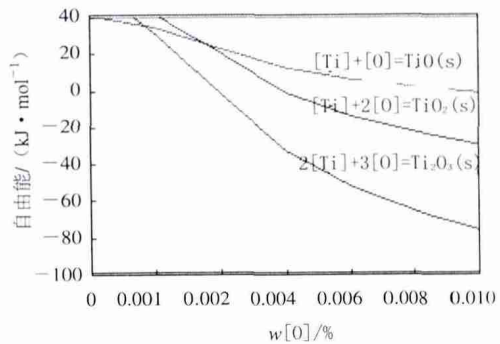


图 1 1 873 K 时 Ti 的各氧化物反应自由能与钢液中氧含量的关系

Fig. 1 The relationship between oxygen content in liquid steel and Gibbs free energy of Ti oxides at 1 873 K

图 1 表明, 1 873 K 时,对于本试验钢液,当氧含量大于 0.001% 时,在相同的钛、氧含量条件下,  $2[\text{Ti}] + 3[\text{O}] = \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$  的反应吉布斯自由能小于  $[\text{Ti}] + [\text{O}] = \text{TiO}(\text{s})$  和  $[\text{Ti}] + 2[\text{O}] = \text{TiO}_2(\text{s})$  的反应吉布斯自由能,因此本试验条件下钛与氧反应既不能生成 TiO 也不能生成 TiO<sub>2</sub>,而应该生成 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。根据文献[7]可知,此种低铝条件下生成的氧化物

应为  $Ti_2O_3$ ,凝固过程中  $Ti_2O_3$  可诱导针状铁素体析出。

#### 2.4 组织形貌分析

对不同阶段用石英管吸取的试样进行横断面磨抛,采用4%的硝酸酒精溶液腐蚀,然后用金相显微镜观察其横断面组织,如图2所示。2<sup>#</sup>试样(硅锰脱氧后)组织很不均匀,除部分魏氏组织外,还有极少量针状铁素体。3<sup>#</sup>试样(钛脱氧后2 min)组织有所改善,针状铁素体的含量明显提高。说明钛脱氧后的氧化钛夹杂物开始诱导针状铁素体析出,但是针状铁素体相的含量并没有达到最佳值,而且针状铁

素体的粒径较不均匀。4<sup>#</sup>试样(钛脱氧后4 min)组织中的针状铁素体含量达到了最佳值,且分布均匀。从夹杂物的粒径分析可知,此时钢液中夹杂物数量达到最大值,粒径达到最小值,此种夹杂物为氧化物冶金所追求的最佳夹杂物类型,此时钢的组织也达到了最佳状态。5<sup>#</sup>试样(钛脱氧后6 min)中的组织变得不均匀,且针状铁素体的含量也开始下降,魏氏体组织含量有所增加。这是由于随着时间的推移,小颗粒的夹杂物数目急剧减少,且粒径不断变大,使之失去了诱导针状铁素体析出的能力,钢中再次出现了魏氏组织。

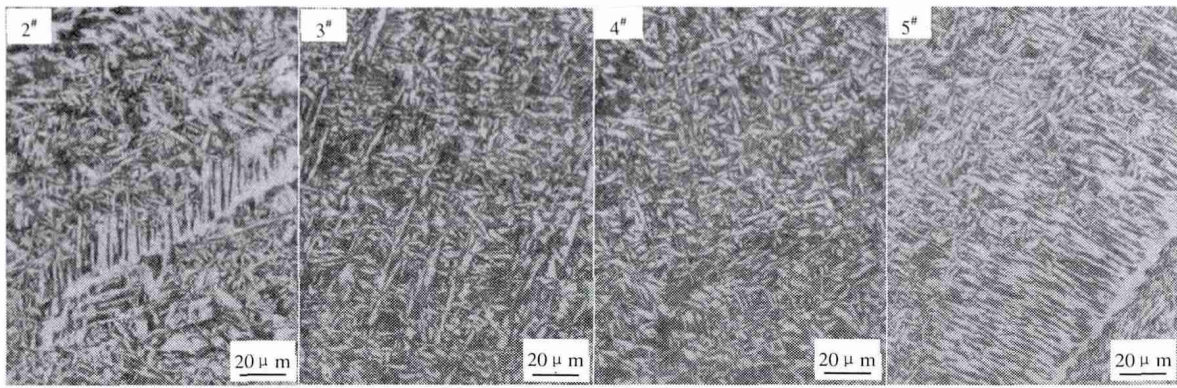


图2 不同试样的组织形貌

Fig. 2 Microstructures of different specimen

### 3 结论

1) 在钢液脱氧过程中,通过控制钢液的铝含量、氧含量以及脱氧合金的加入顺序,可得到大量尺寸较小的氧化物夹杂,夹杂物的尺寸主要集中在两个范围内,即  $d < 1 \mu m$  和  $1 \mu m < d < 2 \mu m$ ,该范围内,夹杂物数量占全部夹杂物的84%以上,夹杂物平均尺寸最小为  $1.27 \mu m$ ,  $0.1 mm^2$  面积内夹杂物平均数量为73个。

2) 为得到氧化物冶金所需要的氧化物夹杂物

的种类、数量和尺寸,合适的脱氧工艺应为:控制钢中铝浓度小于0.005%,在有保护渣的前提下,先用硅锰预脱氧,再用钛终脱氧。当氧含量大于0.001%时,可以保证钛与氧反应生成氧化物为  $Ti_2O_3$ ,凝固过程中  $Ti_2O_3$  可诱导针状铁素体析出。

3) 钢的组织与氧化物夹杂的数量和粒径存在一定的关系,即氧化物夹杂数量最多,且粒径最小时,钢中的针状铁素体含量达到的最大值,此时钢的组织非常均匀。

#### 参考文献

- [1] Jin-ichi Takamura, Shozo Mizoguchi. Roles of oxides in steels performance-metallurgy of oxides in steels [C]// ISIJ, eds. Proceedings of The Six International Iron and Steel Congress. Nagoya: ISIJ, 1990: 591 - 597.
- [2] Shozo Mizoguchi, Jin-ichi Takamura. Control of oxides as inoculants-metallurgy of oxides in steels [C]//ISIJ, eds. Proceedings of The Six International Iron and Steel Congress. Nagoya: ISIJ, 1990: 598 - 604.
- [3] Lee J L. Evaluation of the nucleation potential of intragranular acicular ferrite in steel weldments [J]. Acta Metall, 1994, 42: 3219.

- [4] Tomita Y , Saito N , Tsuzuki T , *et al.* Improvement in HAZ toughness of steel by TiN-MnS addition [J]. ISIJ Int , 1994 , 34: 829.
- [5] Gaye H , Rocabois P , Bobadilla M. Kinetics of inclusion precipitation during steel solidification [J]. Steel Research , 1999 , 70 ( 8 ) : 356.
- [6] Ma Z , Janke D. Characteristics of oxide precipitation and growth during solidification of deoxidized steel [J]. ISIJ , 1998 , 38 ( 1 ) : 46.
- [7] Shang Deli , Lv Chunfeng. Precipitation behavior of inclusions-induce formation nucleation of intragranular ferrite in micro-alloyed steel [J]. Journal of Beijing University of Science and Technology , 2008 , 30( 8 ) : 864 – 869.  
( 尚德礼 , 吕春风. 微合金钢中夹杂物诱导晶内铁素体析出行为 [J]. 北京科技大学学报 2008 30( 8 ) : 864 – 869. )
- [8] Babu S S , David S A , Vitek J M , *et al.* Development of macro and microstructures of carbon manganese low alloy steel welds [J]. Materials Science and Technology , 1995 , 11: 186 – 199.

编辑 杨冬梅

### 《钢铁钒钛》在“中国知网”上的读者分布统计报告( 2012 年度数据)

发行地域	用户行业	机构用户总数	学术期刊总库	CCPD	CUAD	部分典型用户		
						高端	中端	低端
中国大陆地区	高校	591	587	3	1	清华大学、北京大学、浙江大学	辽宁师范大学、首都师范大学、集美大学	黑龙江大学、北京城市学校、枣庄学院
	高职院校	459	458		1	北京工业职业学院、杭州广播电视大学	商丘科技职业学院、大连教育学院	常州轻工职业技术学院
	公图	118	118			国家图书馆、首都图书馆、天津图书馆	贵阳市图书馆、吴江市图书馆	北京顺义区图书馆、江苏溧水县图书馆
	党政机关	65	65			国家知识产权局专利局、中国环境科学研究院	中华人民共和国北京出入境检验检疫局	北京市可持续发展科技促进中心、绍兴市气象局
	企业	405	401	2	2	中国石油集团、中铁宝桥集团有限公司	中国石油青岛石油化工有限责任公司科技发展处	国电华北电力设计院工程有限公司信息部
	医院	659	659			扬子江药业集团有限公司	徐州市医药中专学校	河北维尔康制药有限公司
	科研	417	338	53	26	中国科学院、交通部公路科学研究所	河北省科学院科技管理处	北京市市政工程研究院
	军队	53	53			防化指挥工程学院、国防大学	上海航天信息研究所、91388 部队	核动力运行研究所、63961 部队
小计	2767	2679	58	30				
港澳台地区	高校	30	28	1	1	香港大学、台湾大学	香港城市大学、台湾义守大学	香港公开大学、台湾经国管理暨健康学院
	高职院校	1	1					台湾东方技术学院
	公图	2	2			香港公共图书馆、台湾汉学研究中心		
	政府	1	1			立法院国会图书馆		
	企业	3	3			台湾中国钢铁股份有限公司	台湾台塑河静钢铁兴业有限公司	
	医院							
	科研							
	军队							
外 际	北美	22	22			美国国会图书馆、代顿 IIS 公司	美国海军军事学院、伊士曼化学公司	陶氏化学、NSD 生物技术咨询
	澳洲	4	4			南澳大利亚大学		
	西欧	94	94			法国国防部、牛津大学		
	韩国							
	日本	2	2			日本国会图书馆		
	中东							
	东南亚	4	4			新加坡国家图书馆		
	非洲							
	其它							
小 计	163	161	1	1				
总 计	2930	2840	59	31				

( 本刊讯)