

⑤ 801-804

微合金钢中 TiN 的析出规律研究 *

傅杰 朱剑 迪林 佟福生

(北京科技大学冶金学院, 北京 100083)

柳得槽 王元立

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

摘要 通过热力学计算及实验, 研究了含 Ti 微合金钢在液态及凝固过程中 TiN 的析出规律. 研究表明, 通过调整微合金钢中 N 和 Ti 含量, 可以控制 TiN 的析出时机和形态, 减小其对钢性能的有害影响; 还探讨了利用液态析出细小、弥散的 TiN 作为钢液结晶的形核中心, 以细化铸态组织, 得到等轴细晶的可能性.

关键词 微合金钢, TiN, 析出, 凝固过程

中图分类号 TG142.4, TG115.213.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)08-0801-04

氮化钛 · 轴承钢

STUDY ON THE PRECIPITATION BEHAVIOR OF TiN IN THE MICROALLOYED STEELS

TG142.33
TG142.41

FU Jie, ZHU Jian, DI Lin, TONG Fusheng

Metallurgy School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

LIU Delu, WANG Yuanli

Department of Material Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: FU Jie, Tel: (010)64988109(H), (010)62334001(O)

Manuscript received 1999-10-20, in revised form 2000-05-08

ABSTRACT The precipitated behavior of TiN in liquid steels and during solidification of the microalloyed steels containing Ti has been studied by experiment and thermodynamic calculation. The results show that precipitation occasion and condition of TiN in the microalloyed steels can be controlled by adjusting the content of N and Ti, that may reduce its detriment to the steel properties. The probability of utilizing the fine and disperse TiN in liquid steel as the nuclei for crystallization of the casting structure, which could obtain fine and equiaxial grains, was also discussed.

KEY WORDS microalloyed steel, TiN, precipitation, solidification process

轴承钢中的氮化物夹杂平均尺寸可达 6 μm 左右, 其对疲劳性能的危害作用与平均尺寸为 25 μm 的氧化物夹杂相当. 控制钢中的氮钛浓度积, 使之低于与固相线温度的平衡值, 可以显著减小析出 TiN 夹杂物的尺寸, 降低其有害作用^[1]. 微合金钢在液态或凝固过程中析出的氮化物(碳氮化物)对于连铸坯裂纹的产生有重要的影响, 并且析出的氮化物有些会在随后的加热及轧制过程中保留下来, 进而对钢材的加工性能和最终成品的韧性和疲劳性能产生不利影响. NbN 和 VN 在钢液中的溶解度相当大, 一般的微合金钢在液态时很难析出 NbN 和 VN; 而 TiN 的溶解度较小, 在钢中常能看到液态析出的大颗粒多边形粒子, 尺寸为微米级, 在以后的热处理中也不溶

解, 对阻止晶粒粗化及沉淀强化没有作用^[2-4]. 因此, 通过控制钢液成分和冷却速度以控制 TiN 析出相的尺寸与数量, 是含 Ti 微合金钢生产中的一项重要任务. 本文通过热力学计算和实验研究了含 Ti 高纯净微合金钢在凝固过程中 TiN 相的析出规律, 并对 TiN 析出相的控制提出了相应的措施.

1 实验方法

1.1 合金的熔炼

根据经验公式和热力学计算相结合的方法, 设计了微合金钢成分. 成分设计原则如下: C 含量(质量分数, %) < 0.06, 符合微合金钢适当降碳的趋势; Mn, Si, Nb, Ti 含量为一般微合金钢水平; O, S 与 Nb, Ti 等微合金元素有一定的亲和力, 为了便于研究, 把氧、硫含量降到很低的水平.

熔炼设备为 10 kg 真空感应炉, 原料为工业纯铁、电解 Mn、金属 Ti、铌铁、Si, 石墨. 工业纯铁 5 kg 装炉, 抽真空至 67 Pa, 然后真空室充氩至 2000 Pa, 送电

* 国家 973 重大基础项目“新一代钢铁材料重大技术基础研究”

资助 G1998.06.1500

收到初稿日期: 1999-10-20, 收到修改稿日期: 2000-05-08

作者简介: 傅杰, 男, 1937 年生, 教授

熔化, 熔清后加 Al 脱氧, 而后加入合金添加剂调整钢液成分, 待钢液成分均匀后浇注成 5 kg 的钢锭. 熔炼得到的微合金钢实际成分如表 1 所示.

1.2 试样的制备及分析

冶炼的纯净钢铸锭在底部取样后, 加热到 1150 °C 左右锻造直径为 15 mm 的圆棒, 终锻温度约为 850 °C. 从锻造的圆棒上切取少量试样, 用线切割的方法将试样沿锻造方向切为两半, 经磨光和抛光后, 在金相显微镜和扫描电镜 (SEM) 上观察铸态试样及锻棒沿锻造方向析出物的大小、形状及分布, 并用扫描电镜和 X 射线能谱 (XEDS) 对析出物进行了观察和成分分析.

2 实验结果及讨论

2.1 TiN 析出的热力学计算

微合金钢中在液态析出的 TiN 尺寸较大, 成为降低钢性能的非金属夹杂物. 为减小 TiN 夹杂物对钢性能的影响, 必须控制 TiN 的生成条件, 最好使 TiN 在固相线温度以上不析出. TiN 夹杂物生成条件可通过如下热力学分析得到^[5-7]

$$\text{Ti}_{(s)} = \text{Ti}_{(l)}, \quad \Delta G_1^0 = 15500 - 8.0T \quad (1)$$

$$\text{Ti}_{(l)} = [\text{Ti}], \quad \Delta G_2^0 = -69500 - 27.28T \quad (2)$$

$$1/2\text{N}_{2(g)} = [\text{N}], \quad \Delta G_3^0 = 10500 + 20.37T \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Ti}_{(s)} + 1/2\text{N}_{2(g)} &= \text{TiN}_{(s)}, \\ \Delta G_4^0 &= -334500 + 93.0T \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} [\text{Ti}] + [\text{N}] &= \text{TiN}_{(s)}, \\ \Delta G^0 &= \Delta G_4^0 - \Delta G_3^0 - \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -291000 + 107.91T \quad (6)$$

反应 (5) 的平衡常数 K 由下式确定

$$K = \frac{\alpha_{\text{TiN}_{(s)}}}{\alpha_{[\text{Ti}]} \alpha_{[\text{N}]}} = \frac{1}{f_{\text{Ti}}[\% \text{Ti}] f_{\text{N}}[\% \text{N}]} \quad (7)$$

$$\lg K = -\frac{\Delta G^0}{2.3RT} = \frac{15220}{T} - 5.64 \quad (8)$$

将式 (7) 两边取对数, 整理得

$$-\frac{15220}{T} + 5.64 = \lg[\% \text{Ti}] + \lg[\% \text{N}] + \lg f_{\text{Ti}} + \lg f_{\text{N}} \quad (9)$$

由于所研究的微合金钢中各元素含量均甚少, 故 f_{Ti} 和 f_{N} 可近似取为 1, 从而得到

$$-\frac{15220}{T} + 5.64 = \lg[\% \text{Ti}] + \lg[\% \text{N}] \quad (10)$$

在熔炼或凝固过程中, 随着温度的降低, 氮和钛在钢中的溶解度逐渐降低, 当其浓度积达到一定值时即析出 TiN, 这时析出物在钢中的溶解度随温度变化的函数表达式如下^[8,9]

$$\lg K_{\text{TiN}} = \lg([\% \text{Ti}] \cdot [\% \text{N}]) = -\frac{13850}{T} + 4.01 \quad (11)$$

微合金钢的液相线温度和固相线温度的计算公式如下^[5]

$$T = 1538 - \sum \Delta T \cdot r\% \quad (12)$$

计算液相线温度和固相线温度所需的 ΔT , 如表 2 所示.

由表 1 和 2 的数据利用公式 (12) 计算得到三个炉号微合金钢的液相线温度和固相线温度如表 3 所示.

由式 (10) 和 (11) 可得到如图 1 所示的 TiN 析出相的稳定区图. 由图中可以看出, 三种微合金钢的 TiN 析出温度均距固相线温度很近.

2.2 TiN 析出相的形态、尺寸和分布

扫描电镜观察表明: 1Y、2Y 和 3Y 三个锻棒试样中析出物的尺寸在 1—3 μm 左右或 1 μm 以下, 形状为规则的方形或多边形, 如图 2 所示. 沿锻造方向未发现变形

表 1 微合金钢的化学成分

Table 1 The chemical composition of the microalloyed steels

No.	(mass fraction, %)										
	C	Mn	Si	Nb	Ti	Al _{sol}	B	N	P	S	O
1Y	0.029	1.48	0.18	0.052	0.025	0.011	0.0015	0.0070	0.0028	0.0005	0.0043
2Y	0.047	1.54	0.18	0.046	0.044	0.041	0.0016	0.0065	0.0010	0.0005	0.0037
3Y	0.043	1.54	0.14	0.044	0.042	0.046	0.0020	0.0045	0.0024	0.0005	0.0031

表 2 计算液相线和固相线温度的 ΔT 数值

Table 2 Values of ΔT used to calculate the temperatures of liquid line and solidus line

Elements	(K)										
	C	Mn	Si	Nb	Ti	Al	B	N	P	S	O
ΔT for liquid line	65	5	8		20	3	80	90	30	25	80
ΔT for solidus line	175	30	20	60	40	7.5			280	575	160

表 3 微合金钢的液相线和固相线温度
Table 3 Temperatures of the liquid line and solidus line of the microalloyed steels

No.	(K)		
	1Y	2Y	3Y
Temperature of liquid line	1799	1797	1797
Temperature of solidus line	1752	1747	1748

或拉长的夹杂物析出。由析出物的 X 射线能谱可知析出物为 Ti 的化合物, 能谱中的 Fe 峰来自周围的基体。由于分析使用的 X 射线能谱仪采用的是 Be 窗口探测器, 对于原子序数较低的 C, N, O 和 B 等元素探测不到。但从夹杂物特征及能谱结果看, 析出的含 Ti 和 Nb 的化合物应为 (Ti, Nb)N, 其中, 可能含有少量碳而形成 (Ti, Nb)(C, N)^[10]。

随钢液温度降低, 首先析出 TiN, 在实验条件下, TiN 的析出温度处于实验钢固相线温度附近很小的温度

范围内, 可以认为: 这些 TiN 粒子可能是由于钢液的成分起伏使局部 N,Ti 溶度积大于临界溶度积, 而在两相区中的液相析出的, 故析出相尺寸较小 (1—3 μm)。除了上述这些 TiN, 还观察到沿晶界有较多的析出粒子, 但晶界析出物尺寸明显小得多, 它们应是在固相析出的第二相, 对奥氏体晶粒长大会有阻碍作用^[11]。

2.3 利用 TiN 细化铸态组织的探讨

细化组织 (晶粒细化及第二相细化及其均匀分布) 是钢材诸多强化手段中唯一可以同时提高强度和韧性的方法, 目前对于微合金钢来说, 主要是通过控轧、控冷等加工热处理工艺来细化组织, 但是, 随着新型钢铁制造工艺的出现 (如薄板坯连铸、连轧技术) 和钢的高纯净化技术的发展, 现在采用的组织控制技术和原理, 如大的压下量及反复加热冷却细化晶粒的方法将难以使用, 因而细化铸态组织就显得非常重要。

利用钢液中少量的、非常细小的析出物 (夹杂物) 来

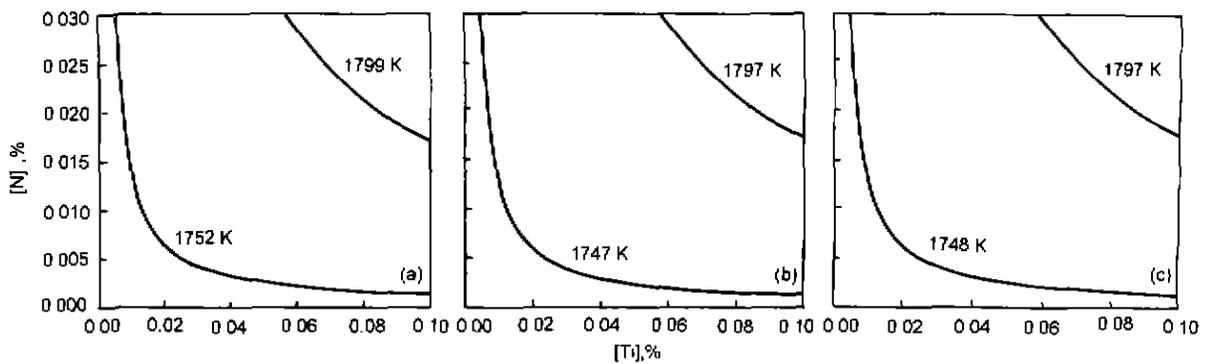


图 1 微合金钢中 TiN 析出相的稳定性图
Fig.1 Stability of the TiN precipitation in the microalloyed steels
 (a) sample 1Y (b) sample 2Y (c) sample 3Y

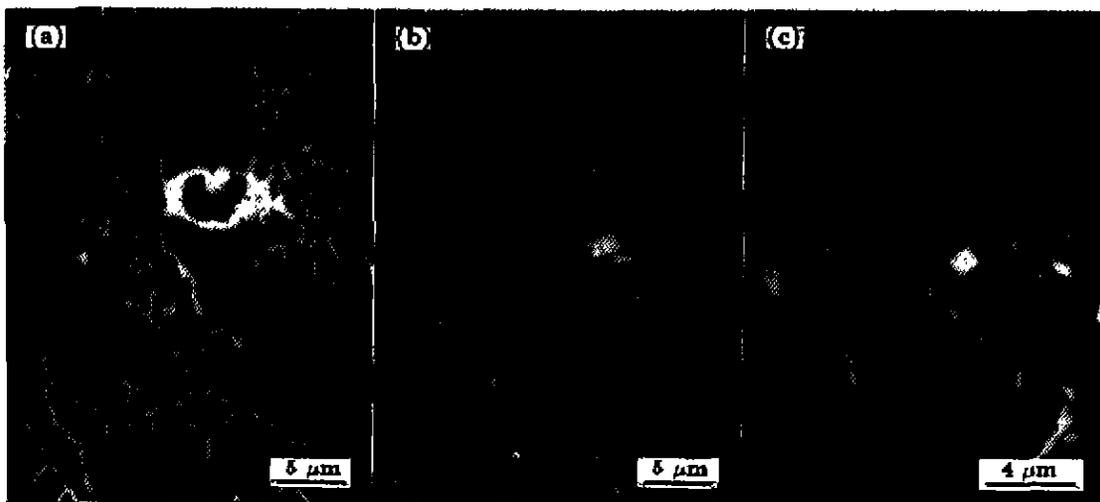


图 2 析出物的扫描电镜二次电子像
Fig.2 SEM secondary electron images of the precipitations
 (a) sample 1Y (b) sample 2Y (c) sample 3Y

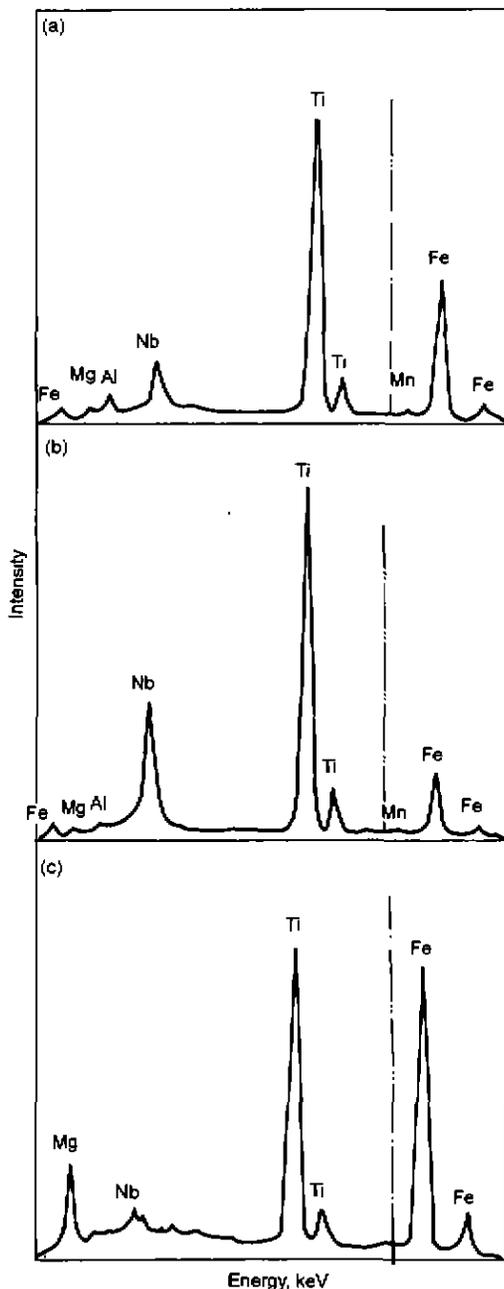


图3 析出物的X射线能谱图

Fig.3 X-ray energy spectrum analysis of the precipitations
(a) sample 1Y (b) sample 2Y (c) sample 3Y

细化铸态晶粒,是晶粒细化技术的一个重要发展。近几年国外提出了“氧化物冶金”的概念,其实质是通过在熔融钢液中造成弥散分布的氧化物细小质点作为钢液结晶的形核核心来细化晶粒,这一设想为促进钢的强韧化提供了新的手段。

液态析出的TiN一般比较粗大,尺寸为微米级。如果要利用TiN作为钢液形核核心,TiN的析出颗粒必须细小、弥散。其工艺的关键首先是钢液浇注时过热度要小、

例如控制在液相线以上10—15℃范围内;此外,N,Ti浓度积应控制在该温度的平衡浓度积以上;另外需要控制冷却速度,增加冷却速度有利于晶粒细化和减小TiN对钢性能的不利影响。通过控制钢液浇注温度、N,Ti浓度积及冷却速度,使微合金钢液中弥散析出TiN,有可能得到等轴细晶的铸态组织,这一点有待实验证明。

3 结论

(1)为减小TiN夹杂物对合金钢性能有害作用,应保证N,Ti浓度积低于钢固相线温度下的平衡浓度积。

(2)热力学计算结果指出,实验钢中TiN夹杂的析出温度在固相线以上很小的温度范围内;金相观察表明,TiN析出相的尺寸较小,最大为1—3μm左右,形状为规则的方形或多边形。

参考文献

- [1] Zhou D G, Fu J, Wang P, Xu J H, Li Z. *Iron Steel*, 1999; 34 (Suppl.): 586
(周德光,傅杰,王平,徐君浩,李铮.钢铁,1999;34(增刊):586)
- [2] Liu J H. *Fundamental Research on the Microalloyed Elements of Vanadium, Titanium, Niobium etc. in Lowalloyed Steel*. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1992: 254
(刘嘉禾.钒钛铌等微合金化元素在低合金钢中的基础研究,北京:科学技术出版社,1992:254)
- [3] Turkdogan E T. *Steelmaking Conference Proceedings (AIME)*, 1987; 70: 399
- [4] Maehara Y, Yotsumoto K, Tomono H, Nagamichi T, Ohmiori Y. *Mater Sci Technol*, 1990; 8: 793
- [5] Chen J X. *Manual of Chart and Data in Common Use of Steel Making*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 567
(陈家祥.炼钢常用图表数据手册.北京:冶金工业出版社,1984:567)
- [6] Huang X G. *Principle of Ferrous Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 138
(黄希祜.钢铁冶金原理.北京:冶金工业出版社,1990:138)
- [7] Гиторян В А. *Физикохимические Расчеты Электростале Плавильных Процессов*. *Металлургия*, 1989: 103
- [8] Bale G W, Liu W J, Jonas J J. *Metall Trans*. 1989; A20: 1371
- [9] Bale G W, Liu W J, Jonas J J. *Metall Trans*, 1989; A20: 1371
- [9] Liu W J, Yue S, Jonas J J. *Metall Trans*, 1989; A20: 1907
- [10] Zhang D T, Shi B D. *Atlas of Non-Metallic Inclusion in Steel*. Beijing: Defence Industry Press, 1980: 106
(张德堂,施炳弟.钢中非金属夹杂物图谱.北京:国防工业出版社,1980:106)
- [11] Kobayashi H, Kasamatu Y. *Tetsu-to-Hagane*, 1981; (11): 124
(小林洋,笠松裕.铁と钢,1981;(11):124)