

钢中外部引入 Ti_3O_5 的探索性研究

程翔, 李慧, 赵煜昊, 孔辉*

安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243002

The exploratory study on the Ti_3O_5 addition in molten steel

Cheng Xiang, Li Hui, Zhao Yuhao, Kong Hui*

School of Metallurgy, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui, 243002, P R China

1. 前言

1990 年, Mizoguchi 和 Takamura 在日本钢铁冶金国际会议上首次提出氧化物冶金的概念^[1]。该技术利用特定种类的夹杂物, 在奥氏体-铁素体相变过程中, 诱导晶内铁素体 (IGF) 形核。截止目前, 钛氧化物被认为是最有效的氧化物, 因此成为了研究的焦点。

目前利用“氧化物冶金”技术将有益夹杂物引入钢中的方式主要有两种, 即内部生成法^[2]和外部加入法^[3]。前者是在脱氧或凝固过程中形成适宜夹杂物, 需要精准的过程控制。后者是直接将制备好的氧化物通过不同方式加入到钢液中以形成有益夹杂物, 因此需要确保加入粒子的稳定、有效引入。

迄今为止, 对于钛氧化物外部加入法的研究主要集中在二氧化钛与三氧化二钛^[4-7], 对于五氧化三钛的研究未见公开报道。且对于外部加入氧化物之后, 夹杂物性质随着时间演变规律的讨论也很少。因此本文聚焦五氧化三钛的外部加入, 研究其加入后夹杂物性质的演变过程, 探讨其在氧化物冶金中应用的可行性。

2. 实验材料和步骤

2.1. 实验材料

实验采用真空感应炉, 在惰性气氛下实现加料和取样, 与之前文献报道所使用的设备相同^[8-9], 参见图一。试验钢种为某钢厂生产的 HRB400 (成分见表一), 表面抛光后放入氧化镁坩埚。实验前将 Ti_3O_5 粉末包裹放入料仓。实验中采用石英管取样, 取样时取样孔位置位于钢液的纵向高度中间。

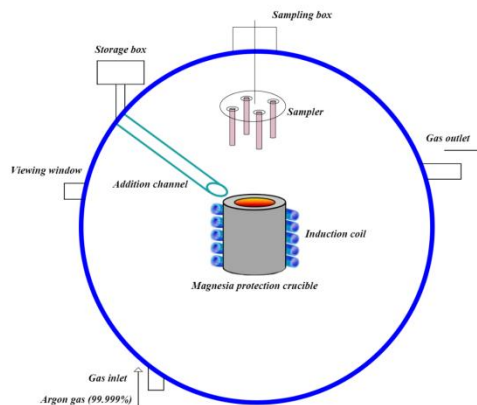


图 1 真空感应炉示意图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

表 1 实验原料成分(质量分数, %)

Table 1 Experimental steel sample composition (mass fraction, %)

Al	Mn	S	Si	P	C	Ti
0.0038	1.287	0.031	0.093	0.023	0.21	0.001

2.2. 实验步骤

实验方案如图二所示：钢样熔化后，1600°C保温五分钟，随后将料仓中的 Ti_3O_5 通过溜槽加入到钢液表面。在加料后的 1、5、10、15min 取过程样，在 20min 时刻切断电源，钢样在炉中冷却。

对于中间样，利用 ICP-MS（Agilent 5110）检测其酸溶铝和钛含量，利用扫描电镜（JSM-6510LV）以及牛津电制冷能谱仪（INCA Feature X-Max 20）进行夹杂物分析，利用 INCA Feature 软件进行夹杂物统计。

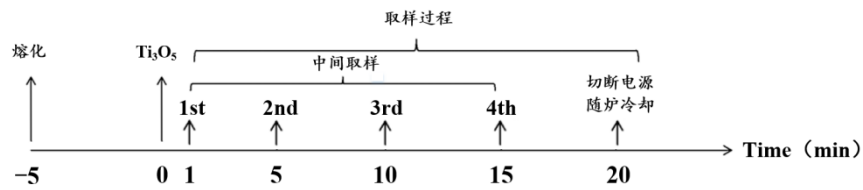


图 2 实验流程示意图

Fig. 2 Addition of alloys and sampling scheme in current experiments

3. 结果与分析

图三是中间样的酸溶铝和钛元素含量。可以看出酸溶铝基本稳定在 30ppm 左右。这表明实验过程中惰性气氛保护较好，避免了氧化现象。五氧化三钛加入后，钛含量随着时间的增加而增加，从空白样的 10ppm，逐渐增加到 145ppm。需要指出，五氧化三钛粉末是加入到钢液表面，而取样位置在钢液中部。这表明虽然钛氧化物密度 ($4.6g/cm^3$) 小于钢液密度 ($7g/cm^3$)，但依然实现了向钢液中的扩散，进而有效引入了钛元素。

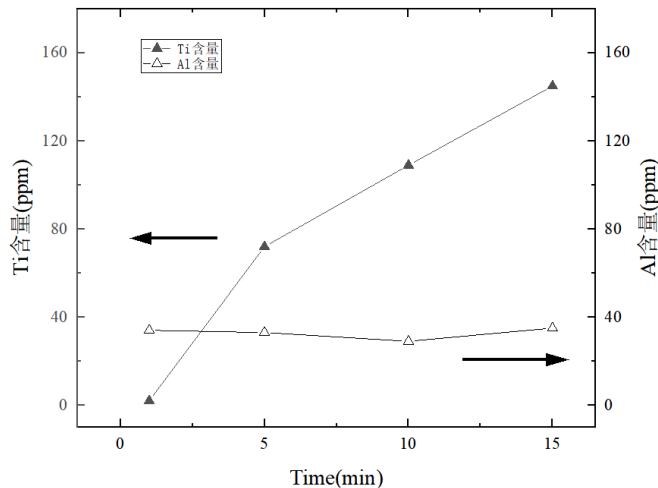


图 3 中间样的酸溶铝和钛元素含量

Fig. 3 Chemical composition of intermediate sample

通过 SEM-EDS 观测中间样中典型夹杂物，结果如图四所示：

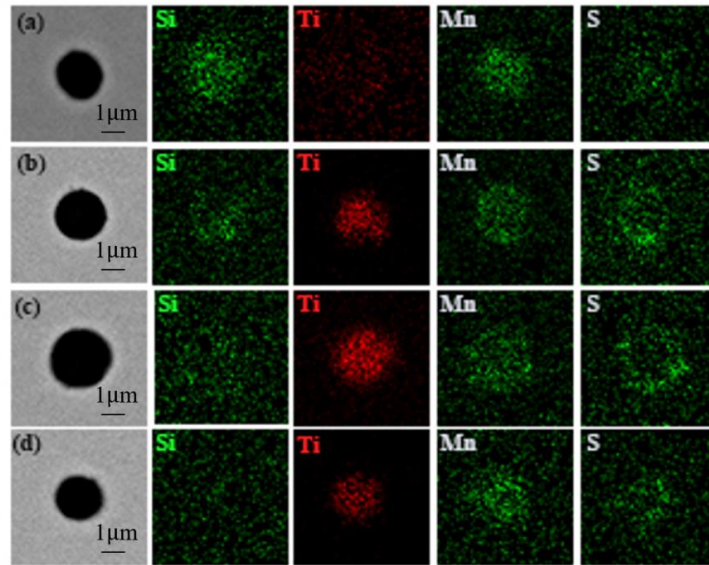


图 4 中间取样的典型夹杂物(a:1min, b:5min, c:10min, d:15min)

Fig. 4 Typical inclusions of Intermediate sample

从图四可以看出，典型氧化物的特征是边缘为硫化锰，众所周知，其在钢液中的饱和浓度积很高，因此不会在钢液中析出。但随着温度的下降，饱和浓度积下降，硫化锰会优先在氧化物表面，通过异质形核的方式析出。本实验中，中间取样的石英管没有淬火，因此凝固过程中会发生硫化锰的析出。

夹杂物的中心为钛硅氧化物，可以明显看出一分钟时钛元素含量不高，但随着处理时间的增加，钛元素含量显著增加，硅元素含量随之下降。这与五氧化三钛的加入有关。

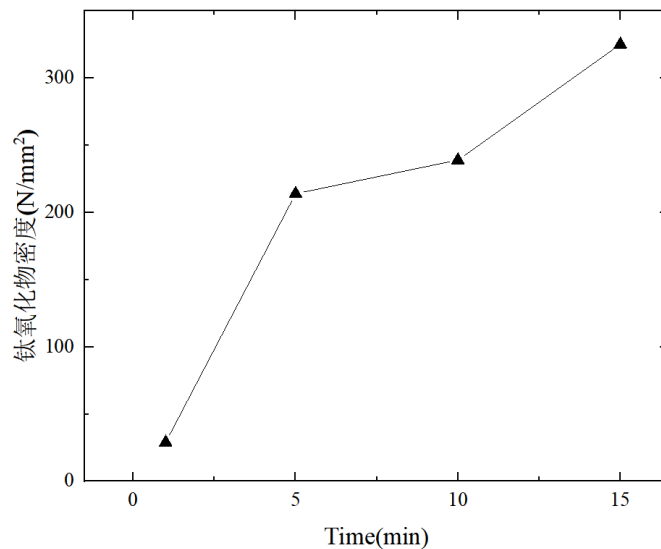


图 5 不同时刻的含钛夹杂物数密度

Fig. 5 Titanium inclusion densities at different times

上图中的典型夹杂物，其观察具有偶然性，因此需要对氧化物夹杂进行统计分析，结果如图五所示。可以明显看出，钛氧化物的面密度随着处理时间的增加而增加，这表明了五氧化三钛引入的有效性。

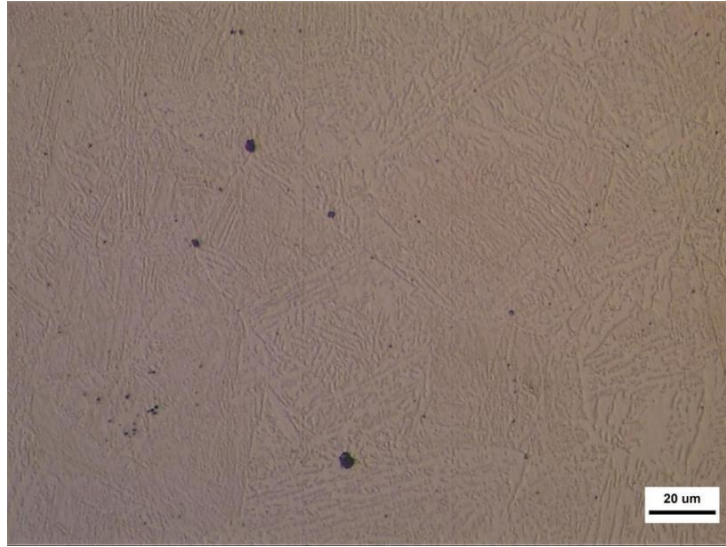


图 6 样品金相的微观组织

Fig. 6 Metallographic microstructure

通过外部加入法引入钛氧化物的目的是诱导晶内铁素体形核。因此对于铸态样，进行棒状样切割后，利用 Gleeble-3500 进行热处理，参照张等人^[9]的热处理方式，以 10K/S 升温到 1200℃，保温 5 分钟，再以 10K/S 冷却到室温。样品侵蚀后，可以发现钛氧化物诱导晶内铁素体形核现象，与钛合金加入后生成的钛氧化物效果类似，这表明通过外部加入法引入五氧化三钛方式，最终形成的钛氧化物也可以优化组织。

4. 结论

本文首次研究了 Ti_3O_5 粉末在 HRB400 钢液中的加入效果。结果表明，随着处理时间的延长，钢中含钛夹杂物密度明显上升，并且最终形成的钛氧化物可以诱导晶内铁素体形核。这实现了 Ti_3O_5 的有效加入，该结果有助于加深对外部加入法的了解。

致谢

感谢国家自然科学基金(51974004)； 2021 年安徽省重点研发项目(202104b11020007)；安徽省“特支计划”创新领军人才(T000609)；皖江学者计划和安徽省冶金流程与系统科学国际联合研究中心的支持。

参考文献

- [1] Takamura, J.; Mizoguchi, S. Roles of oxides in steel performance. In Proceedings of the Sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya, Japan, 21–26 October 1990; Iron and Steel Institute of Japan: Tokyo, Japan, 1990; Volume 1, pp. 591–597.
- [2] Kong, H.; Xu, C.; Li, J.L.; et al. The effect of TiO₂ Nanoparticle Adding on Inclusion and Microstructure. *Practical Metallography*, 2019, 56, 96-511.
- [3] Cai, Z.Y.; Kong, H. Inclusion and Microstructure Characteristics in a Steel Sample with TiO₂ Nanoparticle Addition and Mg Treatment. *Metals*, 2019, 9, 171.
- [4] Kong, H.; Xu, C.; Li, J.L.; Ran, S.L.; Zhang, M.Y.; Qiu, Y.; Shan, M.W. The effect of TiO₂ Nanoparticle Adding on Inclusion and Microstructure. *Practical Metallography*, 2019, 56, 96-511.
- [5] Mu, W.Z.; Jönsson, P.G.; Nakajima K.J. Recent Aspects on the effect of inclusion characteristics on the intragranular ferrite formation in low alloy steels: a review. *High Temp. Mater. Proc.* 2017, 36, 309-325.
- [6] Cai, Z.Y.; Kong, H. Inclusion and Microstructure Characteristics in a Steel Sample with TiO₂ Nanoparticle Addition and Mg Treatment. *Metals*, 2019, 9, 171.
- [7] 刘洋. 钢液中非金属夹杂物钙处理基础研究[D].北京科技大学,2018.
- [8] Hidesato Mabuchi, Ryuji Uemori, Masaaki Fujioka. The role of Mn depletion in intra-granular ferrite transformation in the heat affected zone of welded joints with large heat input in structural steels[J]. *ISIJ International*, 1996, 36(11): 1406-1412.
- [9] Zhang, Lifeng, Liu, et al. Transient Evolution of Nonmetallic Inclusions During Calcium Treatment of Molten Steel[J]. *Metallurgical and Materials Transactions, B. Process metallurgy and materials processing science*, 2018, 49B(4):1841-1859.
- [10] Zhang J , Feng P H , Pan Y C , et al. Effects of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Low-Carbon Steel with Magnesium-Based Inclusions[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(10):5049-5057.