

定向凝固冷速对 Ti-O 超细夹杂物析出的影响*

王利伟¹⁾ 郑少波¹⁾ 郑庆²⁾ 李慧改¹⁾ 翟启杰¹⁾

1) 上海大学上海市钢铁冶金重点实验室, 上海 200072

2) 宝钢研究院, 上海 201900

摘要 采用定向凝固法模拟了由纯铁与铁铁制备的样品在凝固过程中二次枝晶臂间溶质富集时 Ti-O 夹杂物的析出情况, 考察了冷却速率对 Ti-O 超细夹杂物尺寸、数量及分布的影响, 验证了凝固过程微观偏析和 Ti-O 夹杂生成耦合模型. 结果表明, 随着冷速增高, 夹杂尺寸减小, 数量增多, 分布更均匀. 在 10 K/min(模铸), 100 K/min(方坯), 200 K/min(中厚板) 冷速下夹杂的平均直径分别为 1.87, 1.09, 0.82 μm , 夹杂数量分别为 0.31×10^4 , 1.98×10^4 和 $3.27 \times 10^4 \text{ mm}^{-3}$. 利用凝固过程溶质富集析出 Ti-O 超细夹杂物是可行的.

关键词 定向凝固, 钛氧超细夹杂物, 冷却速率, 耦合模型, 微观偏析

中图法分类号 TG142

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)06-0595-04

EFFECT OF COOLING RATE ON SUPERFINE Ti-O INCLUSION PRECIPITATION DURING DIRECTIONAL SOLIDIFICATION

WANG Liwei¹⁾, ZHENG Shaobo¹⁾, ZHENG Qing²⁾, LI Huigai¹⁾, ZHAI Qijie¹⁾

1) Shanghai Enhanced Laboratory of Metallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072

2) Baosteel Research Institute, Shanghai 201900

Correspondent: ZHENG Shaobo, associate professor, Tel: (021)56331482,

E-mail: sbzheng@staff.shu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50334050)

Manuscript received 2006-09-11, in revised form 2007-01-16

ABSTRACT Directional solidification method was used to simulate the precipitation of Ti-O inclusions in the sample prepared by pure Fe and Ti-Fe alloy as solute enrichment among secondary dendrites, and the effects of cooling rate on the size, number and distribution of the inclusions were investigated, furthermore the coupled model describing the relationship of microsegregation and Ti-O inclusion precipitation during solidification of liquid steel has been verified. The experimental results indicate that the inclusion size was reduced, the number increased and the distribution was more homogeneous when cooling rate was enhanced. When the cooling rates were 10, 100 and 200 K/min, the average diameters of inclusions were 1.87, 1.09 and 0.82 μm , and the numbers were 0.31×10^4 , 1.98×10^4 and $3.27 \times 10^4 \text{ mm}^{-3}$, respectively. It has been proved that superfine inclusions can be precipitated during solidification by solute enrichment.

KEY WORDS directional solidification, superfine inclusion of Ti-O, cooling rate, coupled model, microsegregation

钢中非金属夹杂物通常被认为是有害的^[1-3]. 在 1990 年第六届国际钢铁会议上, 日本新日铁的学者通过借鉴焊接热影响区 (HAZ) 中氧化物夹杂的有益作用提出了氧化物冶金技术构想^[4-6]——即形成超细、均布、成

分可控的高熔点夹杂物, 以其作为针状铁素体的形核核心, 从而改善基体组织使其性能提高. 目前, 诸多夹杂物中 Ti-O 超细夹杂^[7]($<3 \mu\text{m}$) 是公认的针状铁素体的有效形核核心, 但是关于超细夹杂物的获得一直备受争议^[8], 有的认为其产生于脱氧过程, 有的认为是凝固过程中的析出产物, 但没有可靠的证据来证实. 在前人模型^[9-13]的基础上, 张会全等^[14]建立了钢液凝固过程中微观偏析和 Ti-O 夹杂生成的耦合模型, 表明钢液凝固过程中溶质偏

* 国家自然科学基金资助项目 50334050

收到初稿日期: 2006-09-11, 收到修改稿日期: 2007-01-16

作者简介: 王利伟, 男, 1981 年生, 硕士

析可以形成超细夹杂物. 为验证其准确性, 本文采用定向凝固法, 考察了冷却速率对 Ti-O 夹杂析出的影响.

1 实验方法

实验材料选用 99.99% 的高纯电解铁粒 (杂质含量 (10^{-6}) 为: O 65, S 5, P 3, N 5, Mn 1, Si <4, Cu 1, H 2, Sn <1) 和钛铁 (Ti 40, Fe 59, Al 1, mass fraction, %). 为了更好地控制钛铁加入量, 采用电解纯铁在真空纽扣炉中稀释高纯钛铁的方法. 为了保证夹杂物的析出数量, 确定凝固前 10×10^{-6} 氧位下钛的平衡浓度, 考虑到冷却过程钛脱氧从而确定出钛铁加入量.

实验设备由高频感应加热炉 (GP30CW7-2)、真空系统、计算机自动采温模块及 EMV 单向凝固实验台组成. 本设备结晶速率范围为 $2-96 \mu\text{m/s}$, 液淬速率为 50 mm/s , 采用 B 型双 Pt-Rh 标准热电偶与计算机自动采温模块测定出不同结晶速率下相对应的冷却速率.

本实验条件下加入质量比为 28 : 1 的高纯铁粒和钛铁可以将试样凝固前平衡氧位控制在 10×10^{-6} , 将两者均匀混合后置于高纯刚玉坩埚中, 启动真空系统待真空度达到极限时充氩气, 气压稳定后开启高频炉缓慢加热至 1873 K 后保温 10 min 确保其成分均匀, 启动下拉装置以设定结晶速率将样品拉至 40 mm 后液淬.

样品直径 8 mm 、长 60 mm (前端 40 mm 为定向凝固组织, 后端 20 mm 为液淬组织), 纵剖后用 1% 硝酸酒精腐蚀, 在光学显微镜下可以观察到试样的定向凝固组织. 利用光学显微镜观察 Ti-O 夹杂物数量、尺寸和分布情况, 用带有能谱仪的扫描电镜检测夹杂物成分并观察

其形貌. 能谱结果 (图 1) 显示夹杂成分 (原子分数, %) 为: Ti 20.69, O 30.89, Al 1.70, Fe 46.72. Ti/O 原子比为 2 : 3 (Fe 来自基体干扰, Al 来自钛铁), 即在本实验条件下生成 Ti_2O_3 , 这与文献 [15—17] 一致.

2 实验结果及讨论

图 2a—c 是不同冷速下 Ti-O 夹杂抛光态金相相图, 从中可以看出随着冷速提高, 夹杂尺寸减小, 数量增多, 分布更为均匀. 图 2d—f 是不同冷速下典型 Ti-O 夹杂的 SEM 形貌, 从中可以看出在不同冷速下试样中 Ti-O 夹杂均为 D 类球形夹杂, 夹杂尺寸和数量统计按照 GB18876 标准来评定, 即在凝固初期、中期、末期分别取 20 个光学显微镜视场利用图像分析仪进行数量、尺寸统计.

在试样检测中, 每个视场均有不同尺寸的夹杂物, 这说明凝固前沿夹杂物的推进长大与吞没是存在的. 图 3 是

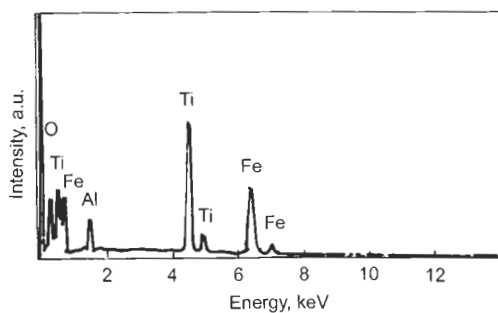


图 1 Ti-O 夹杂物能谱图

Fig.1 Energy spectrum of the Ti-O inclusion in the sample prepared by pure Fe and Ti-Fe alloy

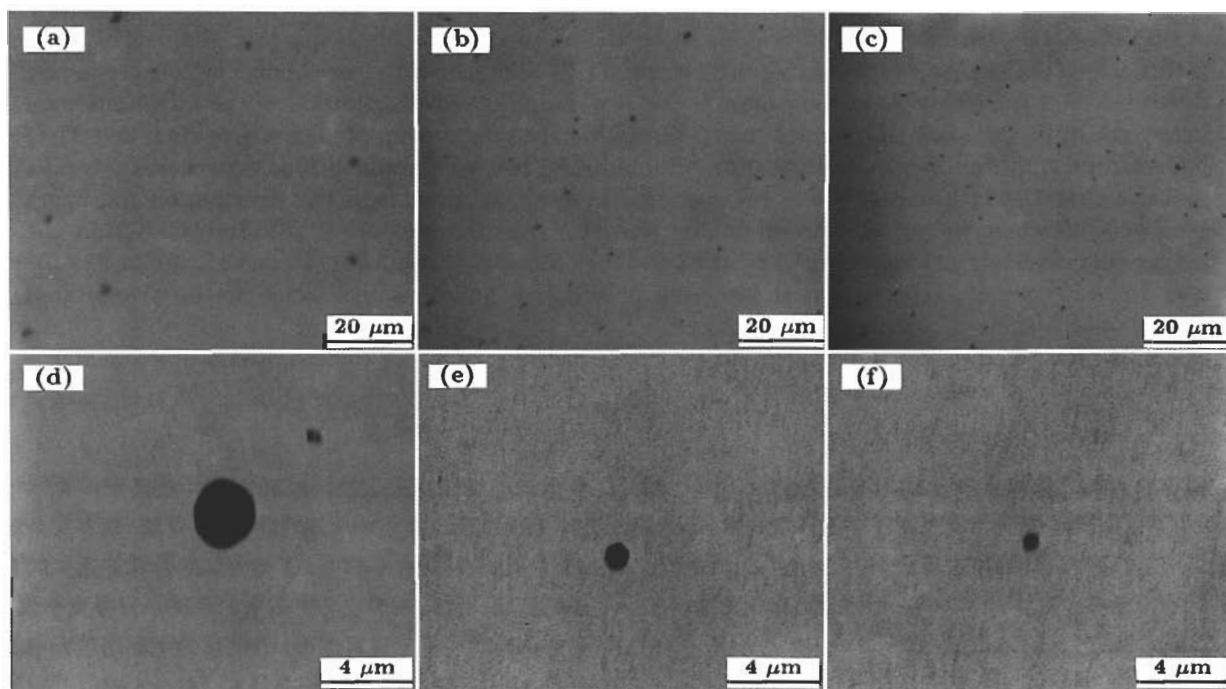


图 2 不同冷却速率下 Ti-O 夹杂的 OM 及 SEM 形貌

Fig.2 Metallographs (a—c) and typical SEM morphologies (d—f) of Ti-O inclusions at cooling rates of 10 K/min (a, d), 100 K/min (b, e), 200 K/min (c, f)

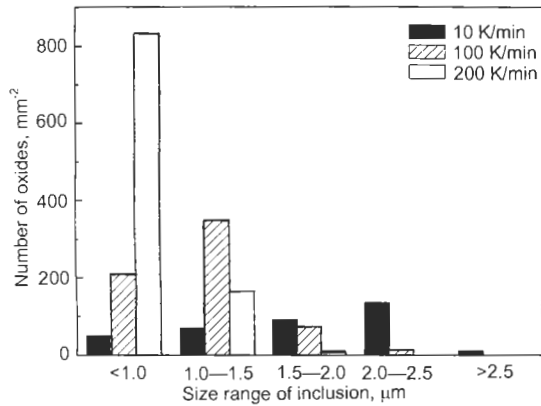


图 3 不同冷却速率下 Ti-O 夹杂的数量和尺寸分布

Fig.3 Distributions of quantity and size of Ti-O inclusions at different cooling rates

不同冷却速率下夹杂在各尺寸范围的数量统计. 从图中可以看出随着冷却速率增大夹杂总数量明显增加. 在 10 K/min 冷却速率下, 夹杂尺寸总体相对较大, 夹杂数量随尺寸范围增大而增加, 尺寸位于 2.0—2.5 μm 的夹杂数量最多; 在 100 K/min 冷却速率下, 夹杂尺寸总体相对较小, 最大特征尺寸位于 1.0—1.5 μm 范围内; 在 200 K/min 冷却速率下, 基本以直径小于 1 μm 的夹杂为主, 夹杂数量随尺寸范围增大而显著减少.

从图 3 统计结果可以看出, 在 10—200 K/min 冷速下凝固过程析出的夹杂其尺寸均小于 3 μm, 满足氧化冶金中作为针状铁素体形核核心的尺寸要求, 由此可以论证出利用凝固过程溶质富集来析出超细夹杂物是可行的.

图 3 中单位体积夹杂数量 $N_V(\text{mm}^{-3})$ 和平均尺寸 $d(\text{mm})$ 由 Dehoff 方程计算如下:

$$N_V = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{N_a}{d} \quad (1)$$

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{n} \cdot \sum \frac{1}{d_i} \quad (2)$$

式中, N_a 为单位面积氧化物数目 (mm^{-2}), d_i 为第 i 个氧化物颗粒尺寸 (mm).

2.1 微观偏析和 Ti-O 夹杂析出耦合模型

为了更好地研究 Ti-O 夹杂实际的析出情况, 张会全等^[14]考虑到溶质在固液相的有限扩散以及夹杂在凝固前沿的推进和吞没, 建立了凝固过程微观偏析和钛氧夹杂生成的耦合模型, 计算出凝固前平衡氧位为 10×10^{-6} 时, X80 管线钢在不同冷却速率下 Ti-O 夹杂的析出数量和尺寸.

为了计算凝固中夹杂生成情况, 在糊状区取一微元, 见图 4. 该单元的始端在枝晶轴线上, 末端在枝晶间的中线上, 其长为二次枝晶臂的一半, 均匀划分为 N 格, 从图 5 中可以看出体积微元枝晶前沿生长与定向凝固 / 液界面推进情况十分相似, 当 Ti, O 达到平衡浓度积时 Ti-O 夹杂即在固 / 液界面前沿析出.

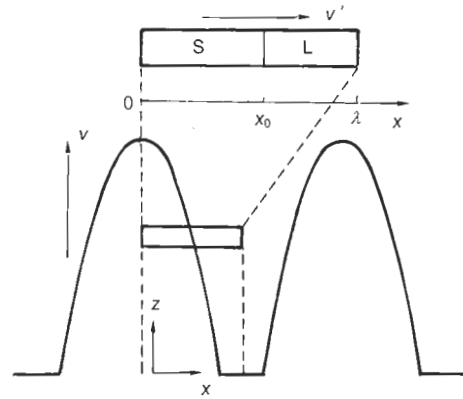


图 4 枝晶凝固计算区域示意图

Fig.4 A schematic diagram of the calculation domain of interdendritic solidification

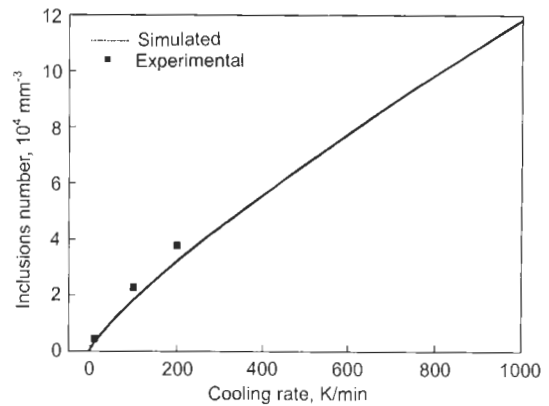


图 5 冷却速率对 Ti-O 夹杂数量的影响

Fig.5 Effect of cooling rate on Ti-O inclusions number

2.2 冷却速率对夹杂数量的影响

图 5 表征了冷却速率与夹杂析出数量的关系. 从中可以看出, 随着冷却速率的增大单位体积夹杂数量显著增加, 这是由于提高冷却速率使得夹杂析出的驱动力——过饱和度增大, 即固 / 液界面前沿溶质富集程度增加, 这导致 Ti-O 夹杂形核率提高从而使得夹杂析出数量大大增加, 此外在较高冷却速率下固 / 液界面推进速率 (结晶速率) 快, 固 / 液界面前沿生成的夹杂被固相吞没而来不及继续长大的机率大大增加, 从而使较多数量的夹杂得以保留在固相中. 从图 5 可以看出, 与耦合模型计算结果相比, 测量的夹杂数量随冷却速率的变化趋势与之相同, 但相同冷却速率下夹杂数量略高于耦合模型计算值.

2.3 冷却速率对夹杂尺寸的影响

根据图 3 统计结果, 利用 Dehoff 方程对不同冷速下夹杂物进行平均尺寸计算, 可得 10, 100 和 200 K/min 冷却速率下夹杂平均尺寸分别为 1.87, 1.09 和 0.82 μm. 由此可见随着冷却速率的增加夹杂平均尺寸减小, 这是由于高冷速下固 / 液界面推移较快, 局部凝固时间减少, 界面前沿夹杂的生长时间缩短因此尺寸减小. 从图 6 可以

看出,与耦合模型计算结果相比,相同冷却速率下本实验中夹杂平均尺寸与之基本吻合,由此可见耦合模型对钛氧夹杂平均尺寸的预测计算具有较高的准确性。

耦合模型中不同冷却速率下计算的夹杂最大尺寸变化如图7所示^[14,18]。从图中可以看出:随着冷却速率的提高,钢液在凝固前沿生成的夹杂最大尺寸逐步变小,并且长大趋势明显趋缓。在冷却速率为10 K/min时,钛氧夹杂生长尺寸可达2.26 μm ;冷却速率为100 K/min时,其长大尺寸可达1.24 μm ;冷却速率为200 K/min时,其最大尺寸仅为0.93 μm 。这与图3定向凝固实验中不同冷速下夹杂特征尺寸的统计结果基本一致,由此可以验证出考虑到固液相溶质有限扩散耦合模型的准确性。

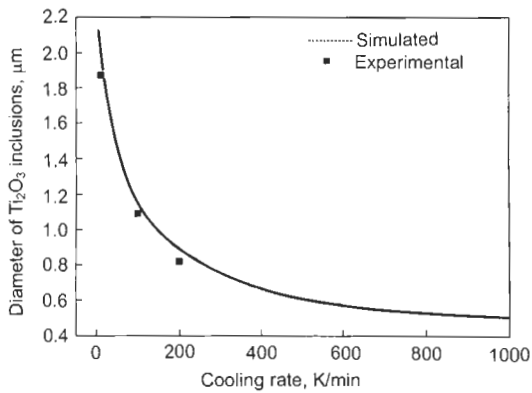


图6 冷却速率对Ti-O夹杂平均直径的影响

Fig.6 Effect of cooling rate on average diameter of Ti-O inclusions

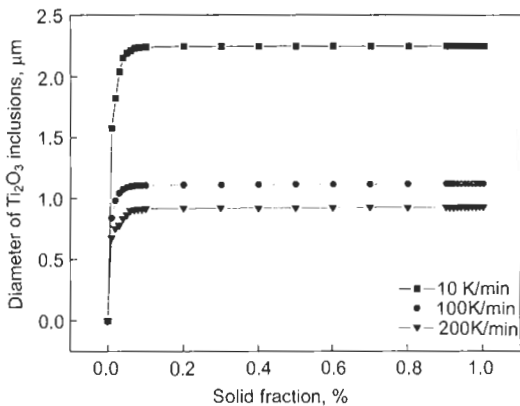


图7 耦合模型计算的不同冷速下夹杂最大尺寸随凝固分率的变化^[14,18]

Fig.7 The maximal size of inclusion at different cooling rates calculated by the coupled model^[14,18]

3 结论

(1) 通过定向凝固实验证实利用凝固过程溶质富集析出Ti-O超细夹杂物是可行的,析出的夹杂尺寸满足针状铁素体形核核心的要求,并且考察了冷却速率对Ti-O夹

杂析出的影响,从而验证出考虑到固液相有限扩散微观偏析和钛氧夹杂生成耦合模型的正确性。

(2) 冷却速率越高,Ti-O夹杂尺寸减小、数量增多、分布更为均匀。在10 K/min(模铸)冷却速率下,Ti-O夹杂最大尺寸达2—2.5 μm ,平均尺寸1.87 μm ;100 K/min(方坯)冷却速率下,夹杂尺寸基本位于1.5 μm 以下,平均尺寸1.09 μm ;200 K/min(中厚板)冷却速率下,夹杂基本位于1 μm 以下,平均尺寸0.82 μm 。单位体积夹杂数量分别为 0.31×10^4 , 1.98×10^4 和 $3.27 \times 10^4 \text{ mm}^{-3}$ 。

(3) 凝固过程中形成的Ti-O夹杂基本上都小于3 μm ,满足氧化物冶金的要求,同时通过调整冷却速率可以实现控制钢中Ti-O超细夹杂物的目标。

参考文献

- [1] Hedjazi D, Bennett F H J, Kondic V. *Br Foundryman*, 1975; 68: 305
- [2] Zhang D T. *The Identification of Non-Metal Inclusions in Steel*. Beijing: National Defence Industry Press, 1991 (张德堂. 钢中非金属夹杂物鉴别. 北京: 国防工业出版社, 1991)
- [3] Li D Z. *Non-Metal Inclusions in Steel*. Beijing: Science Press, 1983 (李代钺. 钢中的非金属夹杂物. 北京: 科学出版社, 1983)
- [4] Mizoguchi S, Takamura J. *Proc 6th Iron and Steel Congress*, Vol. 1, Tokyo: ISIJ, 1990: 598
- [5] Sawai T, Wakoh M, Ueshima Y, Mizoguchi S. *Proc 6th Iron and Steel Cong*, Vol. 1, Tokyo: ISIJ, 1990: 605
- [6] Ogibayashi S, Yamaguchi K, Hirai M, Goto H, Yamaguchi H, Tanaka K. *Proc 6th Iron and Steel Congress*, Vol. 1, Tokyo: ISIJ, 1990: 612
- [7] Babu S S, David S A, Vitek J M, Mundra K, Debroy T. *Mater Sci Technol*, 1995; 11: 187
- [8] Takamura J, Mizoguchi S. *Proc 6th Iron and Steel Cong*, Vol. 1, Tokyo: ISIJ, 1990: 591
- [9] Liu Z Z, Wei J, Cai K K. *ISIJ Int*, 2002; 42: 958
- [10] Suzuki M, Yamaguchi R, Murakami K, Nakada M. *ISIJ Int*, 2001; 41: 247
- [11] Ovtchinnikov S, Kazakov S, Janke D. *Ironmaking Steel-making*, 2003; 30: 487
- [12] Wintz M, Bobadilla M, Lehmann J, Gaye H. *ISIJ Int*, 1995; 35: 715
- [13] Ma Z T, Janke D. *ISIJ Int*, 1998; 38: 46
- [14] Zhang H Q, Zheng S B, Zheng Q, Liu Z L, Jiang G C. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 745 (张会全, 郑少波, 郑庆, 刘自立, 蒋国昌. 金属学报, 2006; 42: 745)
- [15] *Final Report of Fine Inclusions Committee*. Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan, 1995: 116
- [16] Byun J S, Shim J H, Cho Y W, Lee D N. *Acta Mater*, 2003; 51: 1593
- [17] Z G Yang. *Heat Treat Met*, 2005; 30(1): 20
- [18] Zhang H Q. *Master Thesis*, Shanghai University, 2006 (张会全. 上海大学硕士学位论文, 2006)