

稀土 Ce 对 BT700L 钢中 TiN 夹杂物形成的热力学分析

史超^{1,2}, 刘锦文³

1. 内蒙古科技大学稀土产业学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
3. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 汽车大梁钢主要用作重卡汽车底盘上的纵梁、衬梁、横梁等结构件, 钢的综合性能对整车的行驶安全和使用寿命至关重要。大尺寸的 TiN 夹杂物严重危害 BT700L 钢的加工和使用性能, 而稀土能够改善钢中夹杂物数量、形态, 提高钢的低温冲击、耐腐蚀性能等。文章基于工业试验和热力学计算, 研究了稀土 Ce 对 BT700L 钢中 TiN 夹杂物形成的影响。研究表明, 不加 Ce 的 BT700L 钢中形成的主要是纯 TiN 夹杂物和复合 Al-O + TiN 夹杂物, 而加 Ce 后 BT700L 钢中形成的主要是纯 TiN 夹杂物和复合 Ce-Al-O(-S-Ca) + TiN 夹杂物。热力学计算结果表明 BT700L 钢中随 Ce 含量增加, TiN 夹杂物的析出温度会降低, 从而抑制了 TiN 夹杂物的析出。可采取降低钢中氮和钛含量、增大凝固速率等方式降低 TiN 夹杂物的尺寸。

关键词: BT700L 钢; 稀土 Ce; TiN; 夹杂物

中图分类号: TG133.4

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2024)04-0060-07

Thermodynamic Analysis of Rare Earth Ce on Formation of TiN Inclusions in BT700L Steel

Shi Chao^{1,2}, Liu Jin-wen³

1. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
2. Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
3. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The automobile beam steel is mainly used for such structural components as longitudinal beam, lining beam and cross beam on the chassis of heavy truck, so its comprehensive performances are vital to the driving safety and service life of the whole vehicle. The TiN inclusions with large size seriously harm the processability and usability of BT700L steel, while the amount and morphology of inclusions in steel as well as low-temperature impact and corrosion resistance of steel

收稿日期: 2024-06-01

作者简介: 史超(1983-), 男, 内蒙古包头市人, 博士, 高级工程师, 现从事中试试验工作。

could be improved by rare earth. In the paper, the effects of rare earth Ce on formation of TiN inclusions in BT700L steel are studied based on the industrial tests and thermodynamic calculations. The study results showed that pure TiN inclusions and composite inclusions of Al - O + TiN were mainly formed in the BT700L steel without Ce, while pure TiN inclusions and composite inclusions of Ce - Al - O(- S - Ca) + TiN were mainly formed in the BT700L steel with Ce. The results of thermodynamic calculations showed that precipitation temperature of TiN inclusions could be decreased with the increase of Ce content in BT700L steel so that the precipitation of TiN inclusions was restrained. Such methods as reducing contents of nitrogen and titanium in steel as well as increasing solidification rate could be taken to decrease the sizes of TiN inclusions.

Key words: BT700L steel; rare earth Ce; TiN; inclusions

汽车大梁钢主要用作重卡汽车底盘上的纵梁、衬梁、横梁以及前后车桥等结构件,这些部件在汽车行驶过程中几乎承载了货物的全部重量,其综合性能对整车的行驶安全和使用寿命至关重要^[1]。国内外生产汽车大梁板主要采用中厚连铸板坯及热连轧方式,工艺设计采用降低碳含量并加钒、铌、钛等合金的路线,选用不同的控轧控冷工艺来保证钢的强度和成形性能的有效匹配。TiN 夹杂物是具有尖利棱角的刚性夹杂物,还具有高熔点和高温硬度的特性,大尺寸、低塑性的 TiN 夹杂物会对材料的性能和表面质量等产生不利影响^[2]。当汽车大梁钢中存在大尺寸 TiN 夹杂物时,将严重危害钢的综合性能。

众多研究^[3-6]表明,TiN 通常是在凝固过程中析出,高温钢水中 Ti 和 N 的溶解度较高,一般不会形成 TiN,但凝固过程中随着钢水的温度下降,当 TiN 的活度积超过其饱和活度积时就会以 TiN 形式析出。稀土具有调控钢中夹杂物特性的能力。栗宏伟等^[7]研究表明稀土铈虽然不能变性 TiN 夹杂物,但铈可以通过将 Al₂O₃ 夹杂物变质为球状的 CeAlO₃ 夹杂物的方式来缩小 TiN 的形核核心,从而减小含钛复合夹杂物的尺寸。张阳阳等^[8]研究表明随着钢中稀土含量的增加,在晶界析出的稀土夹杂物数量不断增加,从而抑制了 TiC 和 Ti(C, N)在晶界的连续析出。为合理控制 TiN 夹杂物的析出与长大,

应控制原料中的 Ti 和 N 的含量^[9-10],同时还需要制定合理的冷却工艺^[4,5,11-12]。

本文以 BT700L 钢为代表钢种,研究了 RH 工艺加稀土对钢坯中 TiN 夹杂物形成的影响。

1 试验方案与检测方法

取工业试验的两炉钢做对比,生产流程为:KR 脱硫→转炉冶炼→LF 精炼→RH 真空处理→板坯连铸→轧制。其中一炉不加稀土,命名为方案 A;另一炉在 RH 加 0.002 3% 的含 30% Ce 的铈铁合金,命名为方案 B。在两炉次的铸坯(A 和 B)上分别取样,采用电感耦合等离子光谱仪(ICP)检测钢的 Ce 含量,用氧氮氢分析仪测定 T. O 和 N 含量,其他元素含量采用光谱直读仪检测。另外,在两个铸坯的宽度中心、厚度内弧侧 1/4 位置分别切取 10 mm × 10 mm × 8 mm 的金相样品,磨抛后用 Phenom Pro 扫描电镜并结合相应的 EDS 能谱仪观察 TiN 夹杂物形貌和检测其成分。

2 检测结果

2.1 化学成分

两方案铸坯的化学成分见表 1,可以看出两炉钢成分接近,生产工艺控制稳定。

表 1 铸坯的化学成分(质量分数)

方案	C	Si	Mn	P	S	Nb	Al _s	Ti	Ca	N	T. O	Ce
A	0.07	0.07	1.66	0.008	0.002	0.048	0.032	0.074	0.001 1	0.003 3	0.001 8	0
B	0.07	0.07	1.47	0.013	0.002	0.030	0.033	0.083	0.000 8	0.005 5	0.000 5	0.001

2.2 TiN 夹杂物的形貌

2.2.1 方案 A

方案 A 中的典型 TiN 夹杂物主要包含两种类型,一种是纯 TiN 夹杂物,如图 1(a)所示;一种是以

Al₂O₃ 为核心,外层附着 TiN 的复合夹杂物,如图 1(b)所示。该钢通过铝脱氧、钙处理工艺生产,在钢液中会形成 Al(-Ca) - O 型夹杂物,凝固冷却过程中 TiN 会以此为形核核心析出并附着在其周围而形

成复合 TiN 夹杂物。

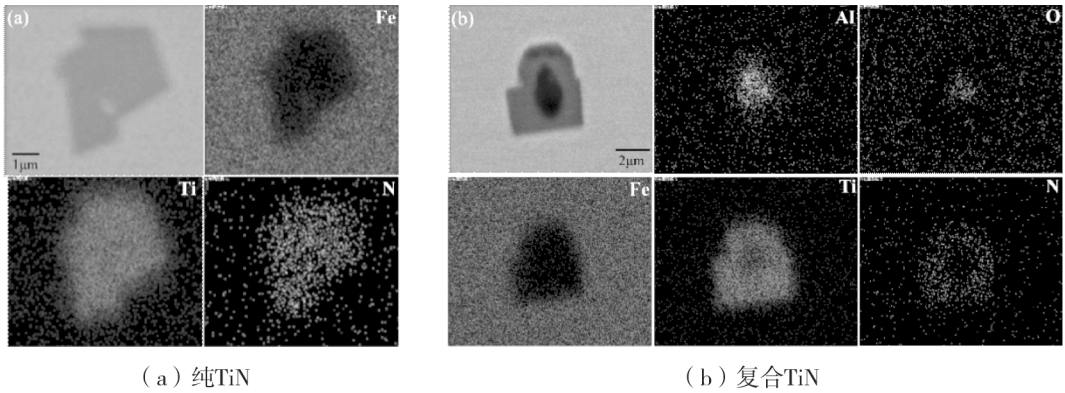


图 1 方案 A 中典型夹杂物

2.2.2 方案 B

方案 B 中的典型 TiN 夹杂物主要包含两种类型,一种是纯 TiN 夹杂物,如图 2(a)所示;一种是以 Ce-Al-O(-S-Ca)为核心,外层附着 TiN 的复合

夹杂物,如图 2(b)所示。钢中加 Ce 后会形成 Ce-Al-O(-S-Ca)型夹杂物,凝固冷却过程中 TiN 会以这些夹杂物为形核中心析出并附着在其周围而形成复合 TiN 夹杂物。

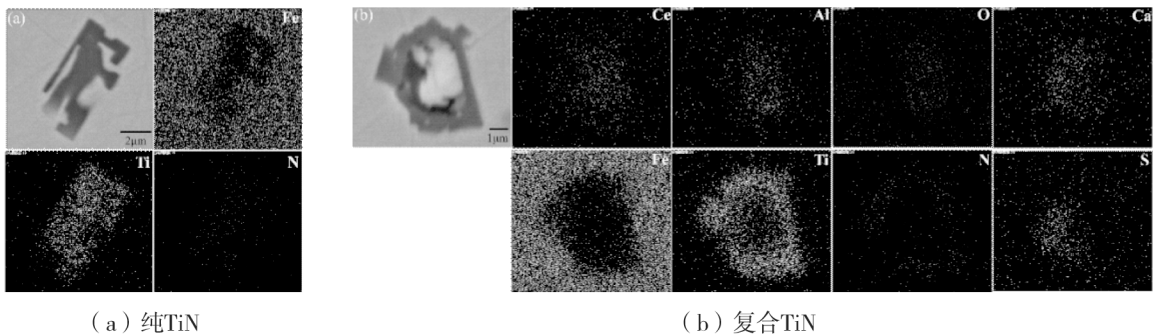
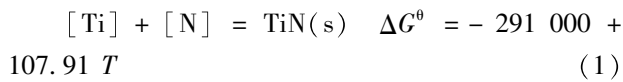


图 2 方案 B 中典型夹杂物

3 讨论

3.1 TiN 夹杂物形成的热力学计算

钢液中形成 TiN 的反应式如下:



$$K = \frac{a_{\text{TiN}}}{a_{[\text{Ti}]} \cdot a_{[\text{N}]}} = \frac{1}{f_{[\text{Ti}]} \cdot \omega([\text{Ti}]) \cdot f_{[\text{N}]} \cdot \omega([\text{N}])} \quad (2)$$

$$\lg f_i = \sum e_i^j \cdot \omega([j]) \quad (3)$$

式中: ΔG^θ 为 TiN 夹杂物吉布斯生成自由能; T 为反应时的温度; K 为平衡常数; a_{TiN} 、 $a_{[\text{Ti}]}$ 和 $a_{[\text{N}]}$ 分别为 TiN、 $[\text{Ti}]$ 和 $[\text{N}]$ 的活度; $f_{[\text{Ti}]}$ 和 $f_{[\text{N}]}$ 为钛和氮元素的活度系数; $\omega([\text{Ti}])$ 和 $\omega([\text{N}])$ 为钛和氮在钢中的质量分数; e_i^j 为一阶相互作用系数(如表 2 所示); $\omega([j])$ 为组元 j 的质量分数; i, j 为组元 i 和 j 。

表 2 组元间一阶相互作用系数表

e_i^j	C	Si	Mn	P	Al	N	Ti	O	S	Ce	Ca
Ti	-0.165	0.05	0.004 3	-0.006 4	0.004	-1.8	0.013	-1.8	-0.11	-1.23	-0.157
N	0.13	0.047	-0.021	0.045	-0.028	0	-0.53	0.05	0.007		

将式(2) 取以 10 为底的对数:

$$\lg K = - [\lg f_{[Ti]} + \lg f_{[N]} + \lg \omega([Ti]) + \lg \omega([N])] \quad (4)$$

经计算,方案 A 的 $\lg f_{[Ti]}$ 的值为 $-0.009 445 9$, $\lg f_{[N]}$ 的值为 $-0.062 122$; 方案 B 的 $\lg f_{[Ti]}$ 的值为 $-0.017 276 8$, $\lg f_{[N]}$ 的值为 $-0.041 77$ 。

反应平衡常数 K 也可表示为:

$$\lg K = - \frac{\Delta G^\theta}{2.303 RT} = \frac{15 098.09}{T} - 5.635 8 \quad (5)$$

由(4)、(5) 式可得

$$\lg f_{[Ni]} + \lg f_{[N]} + \lg \omega([Ti]) + \lg \omega([N]) = \frac{15 098.09}{T} + 5.635 8 \quad (6)$$

依上式可计算出不同稀土含量下 TiN 的析出温度如图 3 所示。结果表明,随着稀土含量的提高, TiN 的析出温度降低,这也意味着提高钢中 Ce 含量将抑制 TiN 夹杂物的析出,这与 Liu 等^[13]的研究结果相一致。

将式(6) 进一步整理可得:

方案 A 无 Ce:

$$\lg [\omega([Ti]) \cdot \omega([N])] = - \frac{15 098.09}{T} + 5.707 4 \quad (7)$$

方案 B 含 Ce:

$$\lg [\omega([Ti]) \cdot \omega([N])] = - \frac{15 098.09}{T} + 5.694 8 \quad (8)$$

则方案 A 和 B 不同温度下的 N-Ti 平衡曲线如图 4 所示,实际检测到的 Ti 和 N 含量如图中红点所示,由于两组试验中的 Ti 和 N 含量差异较大,因此其析出温度存在较大的差异。

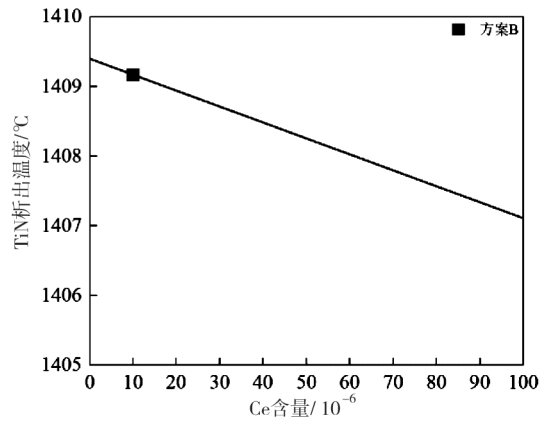


图 3 不同 Ce 含量下 TiN 的析出温度

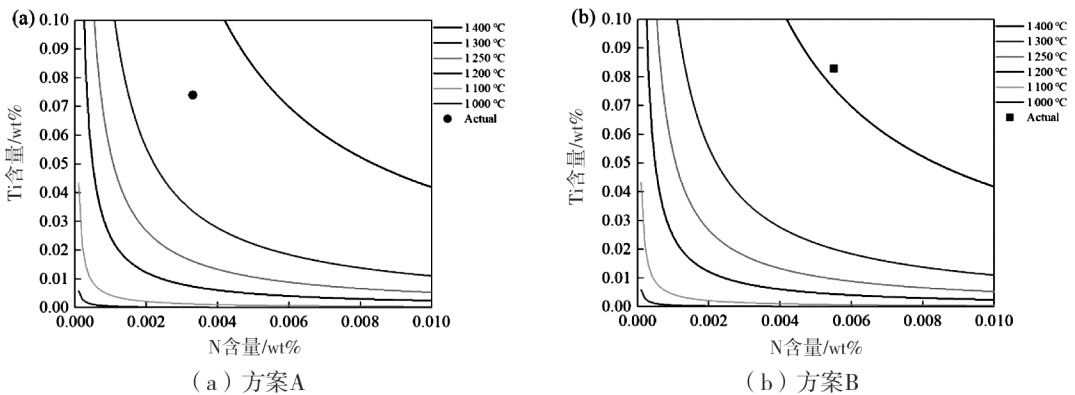


图 4 不同温度下的 Ti-N 平衡曲线

随着凝固的不断进行,Ti 和 N 元素在液相中不断富集,形成其在凝固前沿的选分结晶,从而产生偏析并导致 TiN 析出,此时,凝固前沿 Ti、N 含量与凝固分数 f_s 的关系式为^[12,14]:

$$\omega([\text{Ti}])_L = \omega([\text{Ti}])_0 \cdot (1 - f_s)^{k_{\text{Ti}}-1} \quad (9)$$

$$\omega([\text{N}])_L = \frac{\omega([\text{N}])_0}{1 - (1 - k_N) \cdot f_s} \quad (10)$$

式中: $\omega([\text{Ti}])_L$ 、 $\omega([\text{N}])_L$ 分别表示凝固前沿 Ti、N 的质量分数,% ; $\omega([\text{Ti}])_0$ 、 $\omega([\text{N}])_0$ 分别为初始条件下 Ti、N 的质量分数,% ; k_{Ti} 、 k_N 分别为 Ti、N 的平衡分配系数(如表 3 所示); f_s 为凝固分数。

则在钢液凝固前沿中的实际钛氮浓度积 Q_{TiN} 与凝固分数的关系可表示为:

$$Q_{\text{TiN}} = \omega([\text{Ti}])_L \cdot \omega([\text{N}])_L = \frac{\omega([\text{N}])_0 \cdot \omega([\text{Ti}])_0 \cdot (1 - f_s)^{k_{\text{Ti}}-1}}{1 - (1 - k_N) \cdot f_s} \quad (11)$$

凝固前沿温度 T 可用下式表示^[12]:

$$T = T_{\text{Fe}} - \frac{T_{\text{Fe}} - T_1}{1 - f_s \cdot (T_1 - T_s) / (T_{\text{Fe}} - T_s)} \quad (12)$$

式中: T_{Fe} 、 T_1 、 T_s 分别为纯铁熔化温度、BT700L 钢液相线温度、BT700L 钢液固相线温度,方案 A 的值分

别为 1 809 K、1 792. 6 K 和 1 775 K,方案 B 的值分别为 1 809 K、1 797. 9 K 和 1 784. 5 K。

$$T_1 = 1\,536 + 273 - \{78\omega([\text{C}]) + 7.6\omega([\text{Si}]) + 4.9\omega([\text{Mn}]) + 1.3\omega([\text{Cr}]) + 34.4\omega([\text{P}]) + 38\omega([\text{S}]) + 3.6\omega([\text{Al}]) + 20\omega([\text{Ti}]) + 90\omega([\text{N}])\} \quad (13)$$

$$T_s = 1\,536 + 273 - \{184.3([\text{C}]) + 3.4\omega([\text{Si}]) + 8.6\omega([\text{Mn}]) + 3.4\omega([\text{Cr}]) + 76.7\omega([\text{P}]) + 76.7\omega([\text{S}]) + 7.8\omega([\text{Al}]) + 40\omega([\text{Ti}])\} \quad (14)$$

将数据带入式(11),可得到实际钛氮浓度积 Q_{TiN} 与 f_s 的关系,将式(12)带入式(7)、(8)、(9),可得到理论钛氮浓度积 K_{TiN} 与 f_s 的关系,如图 5 所示。 $\lg K_{\text{TiN}}$ 与 $\lg Q_{\text{TiN}}$ 的交点即为在各自确定浓度下的凝固分数,其值分别为: $f_s(\text{A}) = 0.831$ 、 $f_s(\text{B}) = 0.721$,这也意味着 TiN 析出是在固液两相区靠近凝固时的位置。

表 3 Ti、N 的扩散系数与平衡分配系数

元素	k	$D_s / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Ti	0.30 ^[5]	$0.15e^{-250\,000/RT}$ ^[15]
N	0.48 ^[5]	$0.91e^{-168\,000/RT}$ ^[16]

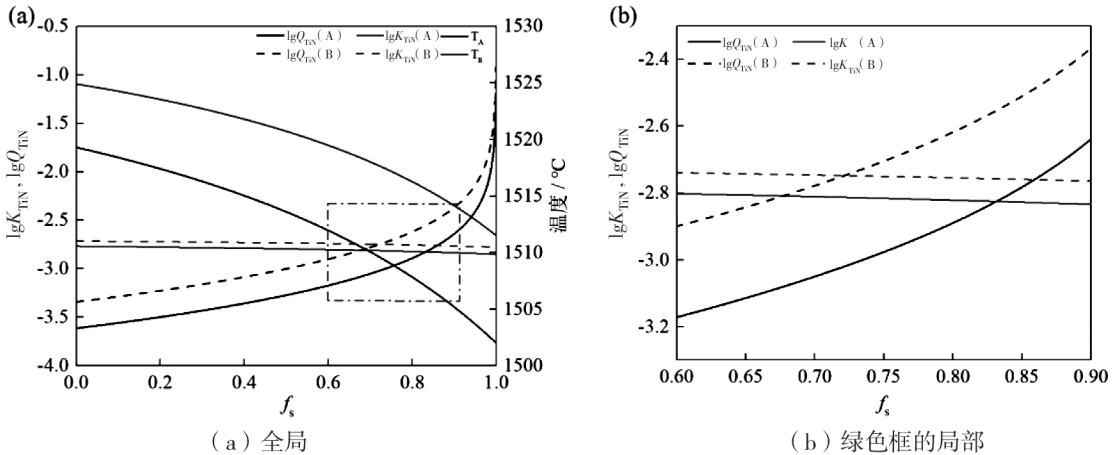


图 5 钛氮浓度积随凝固分数的变化

3.2 形成 TiN 夹杂物的尺寸

根据确定的 Ti、N 化学成分计算 TiN 夹杂物在钢中凝固前沿的理论析出尺寸 r ,可表示为^[4,12]:

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{M_s}{100M_m} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_s} \cdot D_N \cdot [\omega([\text{N}])_L - \omega([\text{N}])_e] \quad (15)$$

对上式积分可得:

$$r = \sqrt{\frac{M_s}{50M_m} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_s} \cdot D_N \cdot [\omega([\text{N}])_L - \omega([\text{N}])_e] \cdot \tau} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{T_1 - T_s}{R_c} \quad (17)$$

式中: r 为夹杂物颗粒半径,cm; M_s 为 TiN 的摩尔质

量, 62 g/mol ; M_m 为 Fe 的摩尔质量, 56 g/mol ; ρ_m 为钢液的密度, 7.07 g/cm^3 ; ρ_s 为 TiN 的密度, 5.43 g/cm^3 ; D_N 为钢中 N 元素的扩散系数(因 TiN 夹杂物析出时的 f_s 接近 1, 故选择 D_s 代替 D_N), cm^2/s ; $\omega([\text{N}])_L$ 和 $\omega([\text{N}])_0$ 分别为凝固前沿以及平衡时 N 的质量分数, 可根据式(10)和(7)、(8)、(9) 计算得到; τ 为凝固前沿局域冷却时间, s ; R_c 为冷却速率, K/s 。

计算在冷却速率为 0.5 K/s 、 1 K/s 、 5 K/s 、 10 K/s 时, 方案 A 和方案 B 中 TiN 夹杂物尺寸与 f_s 的关系, 结果如图 6 所示。由图 6 分析可知, 方案 A 的 TiN 析出凝固分数大于方案 B, 这和两组方案中的氮钛浓度积有关, 即降低钢中的氮钛浓度有助于抑制 TiN 夹杂物的析出。

相同局部凝固速率下, 随着凝固分数增加, TiN

析出尺寸增大, 因为在较低凝固分数下析出的 TiN 颗粒在逐渐长大, 并在析出之后继续生长; 相同凝固分数下, 随着局部凝固速率增加, TiN 析出尺寸降低, 在局部凝固速率为 10 K/s 、凝固分数趋近于 1 时, 析出的 TiN 尺寸最小; 在局部凝固速率为 0.5 K/s 时, TiN 析出的尺寸最大。当局部凝固速率在 $0.5 \sim 10 \text{ K/s}$ 范围内变化时, 钢液完全凝固后方案 A 的 TiN 夹杂物尺寸半径范围为 $7.06 \sim 31.60 \mu\text{m}$, 方案 B 的 TiN 夹杂物尺寸半径范围为 $8.08 \sim 36.13 \mu\text{m}$ 。由于钢中 Ti 含量高, 且是理想化计算, 未考虑 TiN 分散析出和 TiC 析出的影响, 因此计算得到的 TiN 尺寸偏大。实际生产中可借鉴以上数据计算趋势, 采取降低氮钛浓度积、增大凝固速率等方式降低 TiN 夹杂物的最终尺寸。

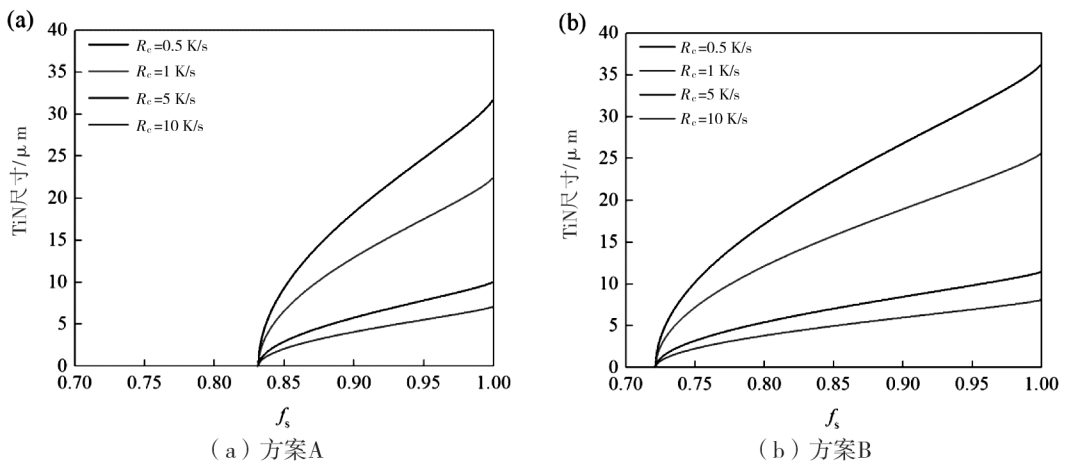


图 6 不同冷却速率下 TiN 析出尺寸与凝固分数的关系

4 结论

(1) 不加 Ce 的 BT700L 钢中形成的主要是纯 TiN 夹杂物和复合 Al - O + TiN 夹杂物, 而加 Ce 后 BT700L 钢中形成的主要是纯 TiN 夹杂物和复合 Ce - Al - O (- S - Ca) + TiN 夹杂物。

(2) 热力学计算结果表明钢中随 Ce 含量增加, BT700L 钢中 TiN 夹杂物的析出温度降低, 从而抑制了 TiN 夹杂物的析出。

(3) 可采取降低氮钛浓度积、增大凝固速率等方式降低 TiN 夹杂物的最终尺寸。

参 考 文 献

- [1] 张嘉华, 魏晓东, 王金超. 稀土大梁钢 BT700L 生产实践[J]. 包钢科技, 2022, 48(3): 31 - 34, 47.
- [2] Zhou M, Yu H. Effects of Precipitates and Inclusions on the Fracture Toughness of Hot Rolling X70 Pipeline Steel Plates[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2012, 19(9): 805 - 811.
- [3] 朱晴, 许佳丽, 肖海涛, 等. 耐蚀合金中 TiN 析出机制[J]. 钢铁研究学报, 2019, 31(11): 1023 - 1030.

- [4] Ma W, Bao Y, Zhao L, et al. Control of the Precipitation of TiN Inclusions in Gear Steels [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2014, 21 (3) : 234 - 239.
- [5] Liu H Y, Wang H L, Li L, et al. Investigation of Ti Inclusions in Wire Cord Steel [J]. Iron-making & Steelmaking, 2011, 38 (1) : 53 - 58.
- [6] 傅杰,朱剑,迪林,等.微合金钢中 TiN 的析出规律研究[J].金属学报,2000(8):801 - 804.
- [7] 栗宏伟,杨吉春,张剑,等.含铈 IF 钢中含钛夹杂物的析出行为[J].钢铁研究学报,2015, 27(9):49 - 52.
- [8] 张阳阳,彭军,张芳,等.稀土铈对钛微合金钢中 TiC 和 Ti(C,N)析出的影响[J].钢铁研究学报,2022,34(10):1160 - 1168.
- [9] 郝广御,袁康,高静,等.含钛齿轮钢中 CaO - Al₂O₃ - TiO_x + TiN 系夹杂物形成机理[J].钢铁,2020,55(10):37 - 42,49.
- [10] 卢春光,张国磊,成国光,等. GCr15SiMn 轴承钢中大尺寸 TiN 生成与控制[J].钢铁, 2022, 57(12):88 - 96.
- [11] Tian Q, Wang G, Shang D, et al. In Situ Observation of the Precipitation, Aggregation, and Dissolution Behaviors of TiN Inclusion on the Surface of Liquid GCr15 Bearing Steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6):3137 - 3150.
- [12] Tian Q, Wang G, Zhao Y, et al. Precipitation Behaviors of TiN Inclusion in GCr15 Bearing Steel Billet [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(3):1149 - 1164.
- [13] Liu J, Tang H, Li G, et al. Effect of RE Content on TiN Inclusions Formation in P110 - grade Casing Steel [C] // TMS 2024 153rd Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024:1040 - 1051.
- [14] You D, Michelic S K, Presoly P, et al. Modeling Inclusion Formation during Solidification of Steel: A Review [J]. Metals, 2017, 7 (11) : 460.
- [15] Liu W J, Yue S, Jonas J J. Characterization of Ti Carbosulfide Precipitation in Ti Microalloyed Steels [J]. Metallurgical Transactions A, 1989, 20(10):1907 - 1915.
- [16] Maugis P, Gouné M. Kinetics of Vanadium Carbonitride Precipitation in steel: A Computer Model [J]. Acta Materialia, 2005, 53(12):3359 - 3367.