

低碳钢奥氏体中 Ti 夹杂溶解度积的分析

亓海全^{1,2} 雍岐龙² 雍兮^{2,3} 陈明昕²

(1 昆明理工大学机电学院, 昆明 650093; 2 钢铁研究总院, 北京 100081; 3 中科院计算所, 北京 100190)

摘要 对低碳钢(含无间隙原子-IF钢)奥氏体中 Ti 的各类夹杂物固溶度积进行了计算和定性比较。结果表明,在不考虑其它因素影响的情况下,在 950 ~ 1 250 °C, TiN 具有最小的固溶度积, TiC 具有最大的固溶度积,而 TiS 和 Ti₄C₂S₂ 则处其间。表明低碳钢在高温时优先析出的应该是 TiN, 其次是 TiS 和 Ti₄C₂S₂, 而 TiC 析出则处在最后。

关键词 低碳钢 奥氏体 Ti 夹杂 溶解度

An Analysis on Solubility Products for Ti Inclusions in Austenite of Low Carbon Steels

Qi Haiquan^{1,2}, Yong Qilong², Yong Xi^{2,3} and Chen Mingxin²

(1 Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093; 2 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081; 3 Institute of Computing Technology, Chinese Academy of Science, Beijing 100190)

Abstract Solubility products for Ti inclusions in austenite of low carbon steels (including interstitial free - IF steel) have been calculated and compared qualitatively. Results show that without considering effect of other factors, at 950 ~ 1 250 °C, the TiN has minimum solubility product and the TiC has maximum solubility product while that of TiS and Ti₄C₂S₂ are mediums. It indicates that at high temperature the initial precipitate should be TiN, then TiS, Ti₄C₂S₂, and last TiC.

Material Index Low Carbon Steel, Austenite, Ti Inclusions, Solubility

在低碳含 Ti 钢中, Ti 可以形成多种形式的夹杂物, 如 TiN、TiC、TiS (有文献称事实上 TiS 中 Ti/S = 2/3, 因为其中溶入了部分铁) 以及 Ti₄C₂S₂ (即 Ti₂(CS)、TiC_{0.5}S_{0.5}) 等, 这主要取决于钢材的成分。其中, TiN 热力学上最稳定, 在铸造冷却过程中析出, 而 TiC 最不稳定, 在热轧后卷取过程中析出^[1]。这些夹杂对于钢材的性能尤其是塑韧性有重要的影响, 因此对它们的固溶/析出行为进行一定的比较研究, 定性地说其析出顺序, 对于设计生产、加工工艺有重要作用。本文通过在奥氏体区不同温度下对它们固溶度积进行定性比较以研究其固溶/析出行为, Wagner 系数的影响未做考虑(文中也附出了部分 Wagner 系数对固溶度积的影响以供参考)。

1 固溶度积公式

固溶度积公式可以通过试验或热力学两种方法进行测定或推导, 目前这些夹杂物的固溶度积主要是通过试验测定^[2-13]。固溶度积一般可以表示为 $\log K = A + B/T$, 表 1 给出了各类夹杂物在奥氏体区的固溶度积公式。

2 奥氏体中固溶度积

表 1 列出的公式较多, 故对 TiN、TiC、TiS 和 Ti₄C₂S₂ 分别选取了表 1 中文献[3]、[4]、[8]、[9]、

表 1 低碳钢奥氏体中 Ti 夹杂物固溶度积公式
Table 1 Formulas of solubility products for Ti inclusion in austenite of low carbon steel

夹杂物	$\log K =$	$A + B/T$
TiN	$\lg\{[\text{Ti}][\text{N}]\}_{\gamma} =$	$3.94 - 15\,190/T^{[2]}$ $0.32 - 8\,000/T^{[3]}$
TiC	$\lg\{[\text{Ti}][\text{C}]\}_{\gamma} =$	$5.33 - 10\,475/T^{[2]}$ $2.75 - 7\,000/T^{[4]}$
TiS	$\lg\{[\text{Ti}][\text{S}]\}_{\gamma} =$	$8.20 - 17\,640/T^{[5]}$ $6.24 - 14\,559/T^{[6]}$ $6.75 - 16\,550/T^{[7]}$ $12.22 - 25\,230/T^{[7]}$ $-2.01 - 3\,252/T^{[8]}$ $5.43 - 13\,975/T^{[9]}$ $6.92 - 16\,550/T^{[10]}$ $4.28 - 12\,587/T^{[11]}$
Ti ₄ C ₂ S ₂	$\lg\{[\text{Ti}][\text{C}]^{0.5}[\text{S}]^{0.5}\}_{\gamma} =$	$6.500 - 15\,600/T^{[5]}$ $6.030 - 15\,310/T^{[6]}$ $-0.78 - 5\,208/T^{[8]}$ $7.900 - 17\,045/T^{[9]}$ $6.320 - 15\,350/T^{[10]}$ $4.093 - 12\,590/T^{[11]}$ $5.510 - 14\,646/T^{[12]}$ $7.313 - 15\,125/T^{[13]}$

注: 对超低碳含钛 IF 钢而言, 考虑到 Mn 的影响, Ti₄C₂S₂ 和 TiS 的固溶度积公式为^[1]: $\lg\{[\text{Ti}][\text{C}]^{0.5}[\text{S}]^{0.5}\}_{\gamma} = 0.392 - 7\,004/T - (4.785 - 7\,401/T)[\text{Mn}]$; $\lg\{[\text{Ti}]^{2/3}[\text{S}]\}_{\gamma} = -0.021 - 5\,847/T - (3.360 - 5\,195/T)[\text{Mn}]$

[10]和[13]在 950 ~ 1 250 °C 进行数值求算, 结果如表 2 所示。

表 2 TiN、TiC、TiS 和 $Ti_4C_2S_2$ 的固溶度积数值
Table 2 Values of solubility products for TiN, TiC, TiS and $Ti_4C_2S_2$

T/K	TiN ^[3]	TiC ^[4]	TiS ^[8]	TiS ^[9]	TiS ^[10]	$Ti_4C_2S_2$ ^[8]	$Ti_4C_2S_2$ ^[9]	$Ti_4C_2S_2$ ^[10]	$Ti_4C_2S_2$ ^[13]
1 223	-6.221 3	-2.973 6	-4.678 03	-5.996 8	-6.612 3	-5.038 38	-6.037 04	-6.231 103 8	-5.054 13
1 273	-5.964 4	-2.748 8	-4.573 24	-5.548	-6.080 79	-4.871 12	-5.489 63	-5.738 130 4	-4.568 383
1 323	-5.726 9	-2.541	-4.476 36	-5.133 1	-5.589 45	-4.716 51	-4.983 6	-5.282 418 7	-4.119 351
1 373	-5.506 7	-2.348 3	-4.386 55	-4.748 4	-5.133 9	-4.573 15	-4.514 42	-4.859 898	-3.703 023
1 423	-5.301 9	-2.169 2	-4.303 04	-4.390 8	-4.710 36	-4.439 87	-4.078 22	-4.467 069 6	-3.315 953
1 473	-5.111 1	-2.002 2	-4.225 21	-4.057 4	-4.315 57	-4.315 64	-3.671 62	-4.100 909 7	-2.955 16
1 523	-4.932 8	-1.846 2	-4.152 48	-3.746	-3.946 71	-4.199 57	-3.291 73	-3.758 791 9	-2.618 057

3 讨论

图 1 给出了表 2 中数值随温度的变化情况。

从图 1 中可以看出,在 950 ~ 1 250 °C (1 223 ~ 1 523 K),基本上 TiN 具有最小的固溶度积, TiC 具有最大的固溶度积,而 TiS 和 $Ti_4C_2S_2$ 则处其间(符合文献[1]报道)。这说明,在所考虑的这种理想情况(未考虑其它因素影响)下,高温时优先析出的应该

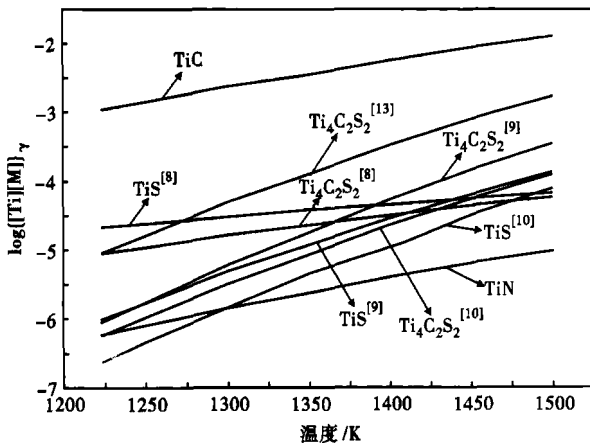


图 1 各种 Ti 夹杂物固溶度积的比较

Fig. 1 Comparison between solubility products for each Ti inclusion

是 TiN,其次是 TiS 和 $Ti_4C_2S_2$,而 TiC 则应最后析出。此外,还可以看出, TiS 和 $Ti_4C_2S_2$ 的固溶度积存在一定程度的交界,而具体应该谁先析出则要受到其它因素的影响。

事实上,上述分析具有一定的局限性。首先,上述公式的应用背景不同,对应不同体系,如 ULC 钢,低碳钢,不锈钢等体系,因此不同的公式对应于不同的体系,在分析时需要加以注意。其次,固溶度积受诸多因素的影响,且有时影响甚大,如钢材化学成分的波动(如合金元素的 Wagner 作用)、试验的过程、测试分析的方法,甚至包括夹杂物本身的活化能等。尽管如此,对于定性地以及针对特定的体系而言,该分析仍然是有重要的参考价值。

4 结论

不考虑其它因素影响的情况下,在 950 ~ 1 250 °C (1 223 ~ 1 523 K)下,低碳钢(含 IF 钢)奥氏体内 Ti 的夹杂物中, TiN 具有最小的固溶度积, TiC 具有最大的固溶度积,而 TiS 和 $Ti_4C_2S_2$ 则处其间。这说明,高温时优先析出的应该是 TiN,其次是 TiS 和 $Ti_4C_2S_2$,而 TiC 析出则处在最后。

参考文献

- Naomitsu Mizui, Toru Takayama, Kazuyoshi Sekine. Effect of Mn on Solubility of Ti-sulfide and Ti-carbosulfide in Ultra-low C Steels. The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International, 2008, 48(6): 845
- Narita K. Physical Chemistry of the Groups IV_a(Ti, Zr), V_a(V, Nb, Ta) and the Rare Earth Elements in Steel. Trans ISIJ, 1975, 15: 145
- McLean A, Kay D A R. Control of Inclusions in HSLA Steels. Korchynsky M. eds, Microalloying 75. New York: Union Carbides Corporation, 1976: 215
- Irvine K J, Pickering F B, Gladman T. Grain Refined C-Mn Steels. Journal of Iron and Steel Institute, 1967, 205: 161
- Liu W J, Yue S, Jonas J J. Characterization of Ti Carbosulfide Precipitation in Ti Microalloyed Steels. Metall. Mater. Trans. A, 1989, 20A: 1907
- Liu W J, Jonas J J, Bouchard D, et al. Gibbs Energies of Formation of TiS and $Ti_4C_2S_2$ in Austenite. The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International, 1990, 30: 985
- Swisher J H. Sulphur Solubility and Internal Sulfidation of Iron-titanium Alloys. Trans. Metall. Soc. AIME, 1968, 242: 2433
- Yoshinaga N, Ushioda K, Akamatsu S, et al. Precipitation Behavior of Sulfides in Ti-added Ultra Low-carbon Steels in Austenite. The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International, 1994, 34: 24
- Yang X, Dilewijns J, Houbaert Y, et al. Solubility Products of Titanium Sulphide and Carbosulphide in ultra-low Carbon Steels. The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International, 1996, 36: 1286
- Copreaux J, Gaye H, Henry J, et al. Relation Précipitation-propriétés Dans Les Aciers Sans Intersticiels Recuits En Continu. ECSC Report, EUR17806 FR, 1997
- Mitsui H, Oikawa K, Oonuma I, et al. Phase Stability of TiS and $Ti_4C_2S_2$ in Steel. CAMP-ISIJ, 2004, 17: 1275
- Iorio L E, Garrison M. Solubility of Titanium Carbosulfide in Austenite. The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International, 2002, 42: 545
- Yamashita T, Okuda K, Yasuhara E, et al. Thermodynamic Analysis of Precipitation Behaviors of Ti, Mn Sulfide in Hot-rolled Steels Sheets (Transformations and Microstructures. Tetsu-to-Hagané, 2007, 93: 538

亓海全(1981-),男,博士,微合金钢研究。

收稿日期:2009-08-31