

GCr15 轴承钢中 TiN(C) 析出行为热力学分析和研究

赵东伟^{1,2} 包燕平² 王敏² 马文俊² 苏利川³

(北京科技大学 1 钢铁冶金新技术国家重点实验室; 2 冶金与生态工程学院, 北京 100083;

3 杭州钢铁集团公司, 杭州 310022)

摘要 通过对 TiN(C) 生成热力学和动力学计算, 分析研究了 GCr15 轴承钢(0.97% C、1.45% Cr) 凝固过程中 TiN(C) 夹杂的析出规律以及夹杂物长大的影响因素。研究表明, 液相线温度以上, TiN 不会析出, 只有在液相线至固相线温度之间, 当凝固百分数 $f_s \geq 0.4 \sim 0.5$, 1 694 ~ 1 703 K 时 TiN 析出; 整个凝固过程中, TiC 在凝固末端有少量析出, 当 $f_s \geq 0.87 \sim 0.92$, 1 633 ~ 1 643 K 时, 降低 Ti、N 含量能够显著降低 TiN 的析出温度和尺寸。冷却速率不会影响 TiN 的析出温度, 但对夹杂长大也有较为明显的影响。控制析出 TiN 夹杂的条件为: $[Ti]/\% \leq 0.006$ 、 $[N]/\% \leq 0.004$ 和较大冷却速率。

关键词 GCr15 TiN(C) 热力学 动力学

Study and Analysis on Thermodynamics of TiN(C) Precipitating Behavior in Bearing Steel GCr15

Zhao Dongwei^{1,2}, Bao Yanping², Wang Min², Ma Wenjun² and Su Lichuan³

(1 State Key Lab of Advanced Metallurgy; 2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 3 Hangzhou Iron and Steel Group Co., Hangzhou 310022)

Abstract According to the thermodynamic and kinetic calculation of TiN(C), the precipitation rule of TiN(C) inclusions in solidifying process of bearing steel GCr15 (0.97% C, 1.45% Cr) and the influence factors of inclusion growing are analyzed and studied. Study results show that above liquidus there is no precipitate of TiN, only between liquidus and solid phase curve i. e. as solidification percentage $f_s \geq 0.4 \sim 0.5$ at 1 694 ~ 1 703 K the TiN precipitates, and during whole solidifying process there is minor TiC precipitating at solidified front, as $f_s \geq 0.87 \sim 0.92$ at 1 633 ~ 1 643 K, with decreasing Ti and N content in steel the precipitated temperature and size of TiN obviously decrease. The cooling rate has not influence on precipitated temperature of TiN but has more obvious influence on inclusion growing. The conditions to control TiN inclusion precipitation are $[Ti]/\% \leq 0.006$, $[N]/\% \leq 0.004$ and larger cooling rate.

Material Index GCr15, TiN(C), Thermodynamics, Kinetics

钛在高碳铬轴承钢中与溶解在钢中的氮有着极强的亲和力, 一般以氮化钛、碳氮化钛夹杂物的形式残留于钢中。氮化钛是一种具有规则外形的硬而脆的夹杂物, 对钢的疲劳寿命特别有害。在目前钢水因为精炼手段的丰富使得纯净度显著提高, 其它氧化物夹杂数量很少的情况下, 含钛的夹杂物危害尤为突出。

前人已经对 Ti-N 和 Ti-O 的生成热力学以及形成原因进行过一些分析研究^[1-3], 本文重点研究 GCr15 (/%: 0.97C、0.18Si、0.295Mn、0.013P、0.003S、1.45Cr、0.047Ni、0.028Al、0.0083Ti) 钢液凝固过程 TiN(C) 生成热力学以及 TiN 的析出长大的动力学。

1 钢液凝固过程中 Ti-N 系形成的热力学分析

1.1 温度计算式

钢液的液相线温度和固相线温度可分别用式(1)和式(2)来表示^[4]。

液相线温度:

$$T_L = 1\ 809 - 78[C]/\% - 7.6[Si]/\% - 4.9[Mn]/\% - 1.3[Cr]/\% - 34.4[P]/\% - 38[S]/\% - 3.6[Al]/\% \quad (1)$$

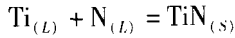
固相线温度:

$$T_S = 1\ 809 - 184.3[C]/\% - 40.8[Si]/\% - 8.6[Mn]/\% - 3.4[Cr]/\% - 76.7[P]/\% - 76.7[S]/\% - 7.8[Al]/\% \quad (2)$$

将 GCr15 钢的化学成分中的数据代入式(1)和式(2)得:

$$T_L = 1\ 728\ K, T_S = 1\ 613\ K$$

1.2.1 钢液温度至液相线温度过程 TiN 的析出行为



$$\Delta G^{\circ} = -291\,000 + 107.91 T, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

$$\text{平衡态时: } \Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (4)$$

反应平衡常数 K 由式(5)确定:

$$K = \frac{\alpha_{(\text{TiN})}}{\alpha_{[\text{Ti}]} \cdot \alpha_{[\text{N}]}} = \frac{1}{f_{[\text{Ti}]} \cdot [\text{Ti}]/\% \cdot f_{[\text{N}]} \cdot [\text{N}]/\%} \quad (5)$$

式中: $\alpha_{(\text{TiN})}$ - 渣中 TiN 的活度, 值取 1; $\alpha_{[\text{Ti}]}$ - 钢中钛的活度; $\alpha_{[\text{N}]}$ - 钢中氮的活度; $f_{[\text{N}]}$ - 钢液中氮的活度系数; $[\text{N}]$ - 钢液中氮的质量分数; $f_{[\text{Ti}]}$ - 钢液中钛的活度系数; $[\text{Ti}]$ - 钢液中钛的质量分数。

对于轴承钢, 钢液中 Ti 和 N 的含量相对于 Fe 的含量很少, 为简化计算, 忽略了 Ti 和 N 的相互作用系数的影响, 由式(3)~(5)得:

$$-15\,220/T + 5.64 = \lg([\text{Ti}]/\%) + \lg([\text{N}]/\%) \quad (6)$$

由式(6)得到钢液在液相线温度以上凝固过程 TiN 析出的 N、Ti 浓度关系图(图 1a)。

由图 1(a)可知, 在相同的 Ti 含量的条件下, 随着温度的降低, 形成 TiN 所需要的 N 含量越少, 越容易析出 TiN 夹杂。当温度降至液相线温度(1728 K)时, 此时最可能析出 TiN 夹杂, 而由于杭钢轴承钢 Ti 含量在 0.006 0% ~ 0.008 0%, 此时至少需要 N 含量为 0.085% ~ 0.110% 时才能析出 TiN 夹杂, 远高于钢液中 N 的含量, 因此在液相线温度以上不可能析出 TiN。

1.2.2 液相线温度至固相线温度过程中 TiN 的析出行为

当钢液温度降低至固液两相区时, 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

达到一定值时即可析出 TiN, 这时析出物在钢中的溶解度随温度的变化可用式(7)表示:

$$-13\,850/T + 4.01 = \lg([\text{Ti}]/\%) + \lg([\text{N}]/\%) \quad (7)$$

由式(7)可得到凝固过程中析出 TiN 夹杂时的 Ti、N 浓度关系, 如图 1(b)所示。

图 1(b)可以看出, 随着温度的降低, 在相同的 Ti 含量的条件下, 形成 TiN 所需要的 N 含量越来越低, 即 TiN 夹杂越来越容易析出。由杭钢生产 GCr15 轴承钢实际工艺可知, 钢液中 $[\text{Ti}]/\% \approx 0.008$, $[\text{N}]/\% \approx 0.005$ 。由图 1(b)可知, 温度降至 1653 K 时, $[\text{Ti}]/\% = 0.008$ 所需要的 $[\text{N}]/\% = 0.0053$, 即此时就开始析出 TiN 夹杂。因此理论上不考虑析出过程中元素偏析的影响下, 当温度降至 1653 K 时, 就开始发生 TiN 形核。

当钢液温度降低至固液两相区时, 钢中的氮和钛会发生偏析, 而通过热力学方法计算难以反映出偏析对夹杂物析出的影响。

氮和钛含量可用式(8)、(9)^[5]表示:

$$[\text{N}]/\% = \frac{[\text{N}]_0/\%}{f_s(K_N - 1) + 1} \quad (8)$$

$$[\text{Ti}]/\% = \frac{[\text{Ti}]_0/\%}{f_s(K_{\text{Ti}} - 1) + 1} \quad (9)$$

式中: $[\text{N}]$ - 凝固过程中液相氮的质量分数; $[\text{N}]_0$ - 初始液相中氮的质量分数; $[\text{Ti}]$ - 凝固过程中液相钛的质量分数; $[\text{Ti}]_0$ - 初始液相中钛的质量分数; f_s - 凝固百分数; K_{Ti} - 钛的平衡溶质分配系数; K_N - 氮的平衡溶质分配系数^[5]。

钢中实际氮、钛的浓度积 Q_{TiN} 可表示为:

$$Q_{\text{TiN}} = [\text{Ti}]/\% \cdot [\text{N}]/\% \quad (10)$$

钢液中氮、钛的平衡浓度积 K_{TiN} 可表示为:

$$K_{\text{TiN}} = \alpha_{[\text{Ti}]} \cdot \alpha_{[\text{N}]} = 10^{-\frac{13\,850}{T} + 4.01} \quad (11)$$

温度 (T) 与固相分率 (f_s) 的关系^[5]:

$$T = T_m - \frac{T_m - T_l}{1 - f_s \frac{T_l - T_s}{T_m - T_s}} \quad (12)$$

式中: T - 凝固过程中液相温度/K; T_m - 纯铁的熔点(1809 K); T_l - 液相线温度(1728 K); T_s - 固相线温度(1613 K); f_s - 凝

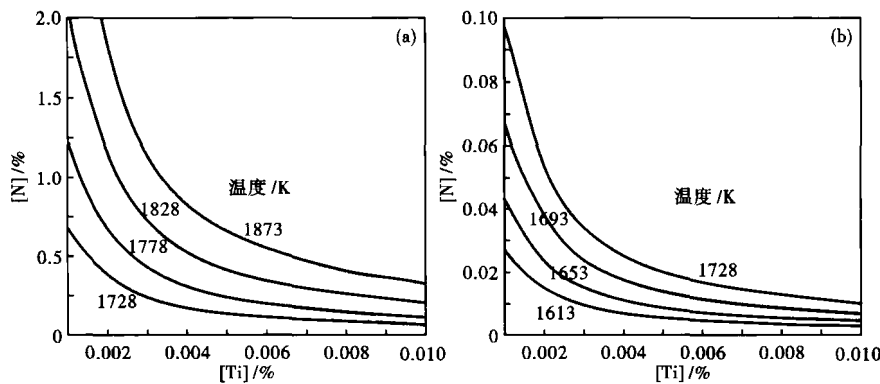


图 1 钢液 (a) 和凝固过程 (b) 氮化钛形成的 N 和 Ti 浓度关系

Fig. 1 Relation between concentration of N and Ti for titanium nitride forming in liquid (a) and solidification process (b)

固百分数。

由以上各式可计算得到 $\lg Q_{TiN}$ 、 $\lg K_{TiN}$ 与 f_s 关系,由 $\lg Q_{TiN}-f_s$ 、 $\lg K_{TiN}-f_s$ 曲线可计算氮化钛的开始析出点,计算结果如图 2 所示。

图 2 为不同初始 Ti、N 含量条件下 TiN 的析出情况。其中虚线 $\lg K$ 表示凝固过程中析出物析出时所需的元素平衡浓度积,它的大小由凝固过程的温度决定。随着凝固过程的进行,温度逐渐下降, $\lg K$ 值也会逐渐降低。 $\lg Q$ 表示钢液凝固过程中实际析出元素的实际浓度积。

当实际浓度积 $\lg Q$ 大于平衡浓度积 $\lg K$ 时,就具备在凝固前沿液相中析出析出物的热力学条件。

从图 2 可见, Ti 初始含量一定时,随着 N 含量的逐渐降低,实际浓度线向右移动,析出物所需要的凝固百分数就越高,即越难以析出夹杂物。而当 $[Ti]_0/\%$ 由 0.008 降低到 0.004 时,发现 $\lg K-f_s$ 曲线没有发生变化,因为 $\lg K$ 只是温度的函数;而 $\lg Q-f_s$ 曲线整体下移,即: $\lg K-f_s$ 曲线与 $\lg Q-f_s$ 曲线的交点整体向右移动,说明钛含量的降低导致需要更大的凝固百分数 f_s 才能析出 TiN 夹杂。

根据杭钢轴承钢的生产数据,钢液中 $[Ti]/\% \approx 0.0080$, $[N]/\% \approx 0.0050$,从图 2 可见,此时析出 TiN 夹杂的凝固百分数 $f_s \approx 0.4$,由式(12)可计算出,析出温度为 1703 K。因此考虑到元素偏析情况,要比未考虑偏析的情况提前,即元素的偏析将会导致夹杂物更容易析出。

2 Ti-N-C 系钢液凝固过程中 TiN、TiC 的析出热力学

2.1 钢液降至液相线温度过程中 TiN、TiC 的析出

轴承钢属于中高碳钢,碳含量为 1%,因此碳含量要远高于 N 的含量,钢液中同时存在 Ti、N、C 的条件下,不但能发生氮化钛的反应,还可能同时存在生成 TiC 的可能。形成 TiC 的反应可表示为:

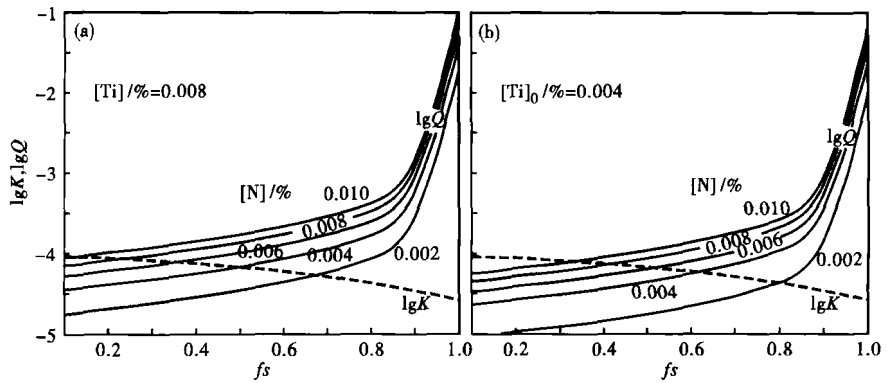
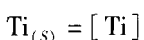
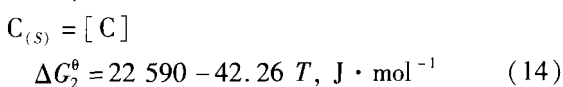
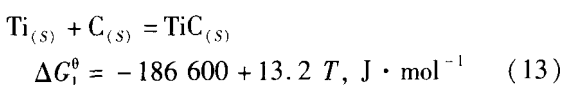
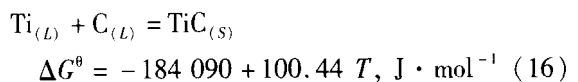


图 2 钛、氮含量和凝固百分数 f_s 对氮-钛实际浓度积 (Q_{TiN}) 和平衡浓度积 (K_{TiN}) 的影响:(a) $[Ti]_0/\% = 0.008$; (b) $[Ti]_0/\% = 0.004$

Fig. 2 Effect of titanium, nitrogen content and solidification percentage f_s on nitrogen-titanium real concentration product (Q_{TiN}) and equilibrium concentration product (K_{TiN}): (a) $[Ti]_0/\% = 0.008$; (b) $[Ti]_0/\% = 0.004$

$$\Delta G_3^0 = -25\,100 - 44.98 T, \text{ J} \cdot \text{ mol}^{-1} \quad (15)$$

将式(13)~(15)整理得:



将式(16)进行变换整理:

$$\lg K = -\Delta G^0 / (2.3 RT) = 9\,627/T - 5.25 \quad (17)$$

其中平衡常数 K 可由式(18)得到:

$$K = \frac{\alpha_{TiC}}{\alpha_{Ti} \cdot \alpha_{C}} = \frac{1}{f_{Ti} \cdot [Ti]/\% \cdot f_{C} \cdot [C]/\%} \quad (18)$$

式中: α_{TiC} - 渣中 TiC 的活度,值取 1; α_{Ti} - 钢中钛的活度; α_{C} - 钢中碳的活度; $[Ti]$ - 钢液中钛的质量分数; f_{Ti} - 钢液中钛的活度系数; $[C]$ - 钢液中碳的质量分数; f_{C} - 钢液中碳的活度系数。

轴承钢钢液中 Ti 和 C 的含量相对于 Fe 的含量很少,因此为了简化计算,忽略了 Ti 和 C 的相互作用系数的影响,将式(16)~(18)整理化简得到:

$$\Delta G_{TiN} = -291\,000 + 107.91 T - RT \ln([Ti]/\% \cdot [N]/\%) \quad (19)$$

$$\Delta G_{TiC} = -184\,090 + 100.44 T - RT \ln([Ti]/\% \cdot [C]/\%) \quad (20)$$

取液相线温度 $T_L = 1723 \text{ K}$, $[Ti]/\% = 0.0080$,由式(19)、(20)可以得到 $\Delta G_{TiN}-[N]/\%$ 曲线和 $\Delta G_{TiC}-[Ti]/\%$ 曲线,如图 3 所示。

图 3 反映了在液相线温度以上,钢液析出 TiN 和 TiC 的可能性。从图 3(a)中可知, $[Ti]/\% = 0.008$ 时,若想析出 TiN 夹杂,大约需要 0.081% 的

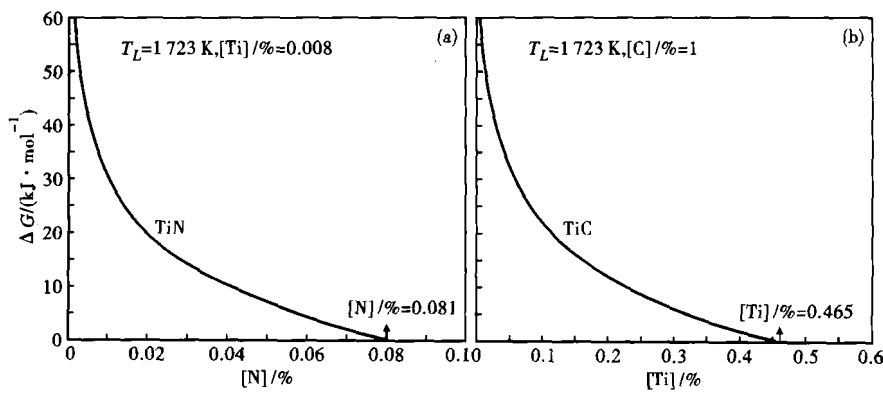


图 3 GCr15 轴承钢的 ΔG_{TiN} -[N] 曲线(a) 和 ΔG_{TiC} -[Ti] 曲线(b)

Fig. 3 Curves of ΔG_{TiN} -[N] (a) and ΔG_{TiC} -[Ti] (b) for bearing steel GCr15

N 含量, 远高于实际生产钢液中的 N 含量, 因此 TiN 不能够析出。同理, 由图 3(b) 可知, $[C]_0/\% = 1$ 时, 析出 TiC 需要的 Ti 含量高达 0.465%, 在轴承钢冶炼过程中难以达到。因此在炼钢条件下, 钢液中基本不会生成 TiC 和 TiN。

2.2 液相线温度降至固相线温度过程中 TiC 的析出
钢液温度降至固液两相区时, 会发生碳和钛偏析, 尤其碳偏析较重。 $[C]$ 和 $[Ti]$ 可用下式^[5]表示:

$$[C]/\% = \frac{[C]_0/\%}{f_s(k_C - 1) + 1} \quad (21)$$

$$[Ti]/\% = \frac{[Ti]_0/\%}{f_s(k_{Ti} - 1) + 1} \quad (22)$$

钢液凝固过程中的 TiC 的实际浓度积可表示为:

$$Q_{TiC} = [Ti]/\% \cdot [C]/\% \quad (23)$$

类似于液相线至固相线区间 TiN 析出行为的计算, 同样可计算得到 $\lg Q_{TiC}$ - f_s , $\lg K_{TiC}$ - f_s 曲线, 并根据 $\lg Q_{TiC}$ - f_s , $\lg K_{TiC}$ - f_s 曲线求出碳化钛的开始析出点, 计算结果如图 4 所示。

由图 4 中可以看出, 在 $[C]_0/\% = 1$ 随着钛含量增加, 碳化钛析出点向左移动, 但移动幅度很小, 即钛含量的变化对碳化钛析出的影响很小。当钛含量在 0.01% ~ 0.002%, f_s 基本在 0.87 ~ 0.92, 即在凝固末端过程中会析出少量 TiC 夹杂。

3 凝固过程中氮化钛的长大行为

随着凝固过程的进行, 溶质元素发生偏析, 当钢液中溶质元素的含量超过与氮化钛平衡的元素含量时, 氮化钛就开始长大。钢液中元素钛比氮扩散的慢, 比氮元素容易在凝固前沿富集, 此时凝固前沿的氮含量低于钛含量, 所以认为氮元素的扩散是氮化

钛粒子长大的限制性环节。凝固过程氮化钛的长大可用如下方程表示:

$$\frac{rdr}{dt} = \frac{M_s \cdot \rho_m}{100M_m \cdot \rho_s} \cdot D_l(C_l - C_e) \quad (24)$$

式中: r - TiN 粒子的半径/ μm ; t - 凝固时间/s; M_m - 铁的原子量; M_s - TiN 的分子量; ρ_m - 钢液的密度 (7.07 g/cm^3); ρ_s - TiN 的密度 (5.43

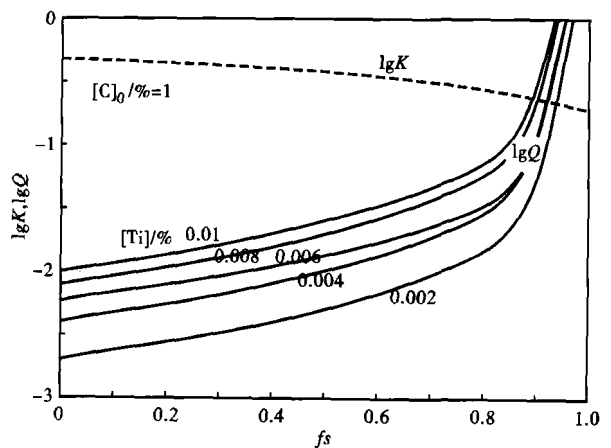


图 4 初始钛含量和凝固百分数 f_s 对碳-钛实际浓度积 (Q_{TiC}) 和平衡浓度积 (K_{TiC}) 的影响, $[C]_0/\% = 1$

Fig. 4 Effect of initial titanium content and solidification percentage f_s on carbon-titanium real concentration product (Q_{TiC}) and equilibrium concentration product (K_{TiC}), $[C]_0/\% = 1$

g/cm^3); D_l - 钢液中的溶质的扩散系数 [$3.25 \times 10^{-3} \exp(-11500/RT)/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$]; C_l - 凝固过程中钢液中氮的实际含量/%; C_e - 与 TiN 反应平衡的溶质氮的浓度/%。

$$\text{时间 } t \text{ 由下式确定: } t = (T_L - T_S)/Rc \quad (25)$$

式中: T_L - 钢的液相线温度; T_S - 钢的固相线温度; Rc - 冷却速率/ $(\text{K} \cdot \text{s}^{-1})$ 。

C_e 可由式(7)得到, C_l 可由杠杆定律得到:

$$C_l = C_0/[1 - (1 - K) \cdot f_s] \quad (26)$$

3.1 初始 N、Ti 含量对夹杂物尺寸的影响

由 1.2.2 节可知, TiN 的析出条件与钢液中 N、Ti 的含量有很大关系, 并且计算得到了 TiN 的析出条件, 但是对于 N、Ti 的含量到底如何影响 TiN 夹杂的长大行为并不清楚, 因此需要讨论钢液中的 Ti、N

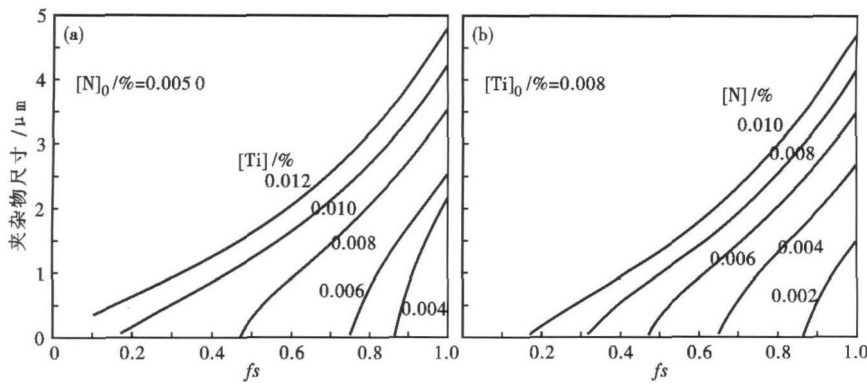


图 5 Ti 含量(a)、N 含量(b)以及凝固百分数 f_s 对 GCr15 轴承钢中夹杂物尺寸的影响,冷却速率 $6\text{ }^\circ\text{C/s}$:(a) $[\text{N}]_0/\% = 0.0050$; (b) $[\text{Ti}]_0/\% = 0.008$

Fig. 5 Effect of Ti (a) and N (b) content as well as solidification percentage f_s on size of inclusion in bearing steel GCr15, cooling rate $6\text{ }^\circ\text{C/s}$: (a) $[\text{N}]_0/\% = 0.0050$; $[\text{Ti}]_0/\% = 0.008$

含量对夹杂物长大的影响。

由图 5(a)可知,初始 N 含量一定时,随着 Ti 含量的逐渐降低,凝固结束时 TiN 夹杂尺寸也逐渐减小,当 $[\text{Ti}]/\% < 0.004$ 时,TiN 夹杂尺寸接近 $2\text{ }\mu\text{m}$,对轴承钢的寿命影响也很小。而图 5(b)可知,Ti 含量一定时,随着 N 含量的逐渐降低,凝固结束时 TiN 夹杂尺寸也逐渐减小,当 $[\text{N}]/\% < 0.004$ 时,TiN 夹杂尺寸接近 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。杭钢目前轴承钢 $[\text{Ti}]/\% = 0.008$, $[\text{N}]/\% = 0.005$,由图 5(a)可知,凝固结束时析出夹杂物尺寸为 $3.5\text{ }\mu\text{m}$,与实际电镜中检测到的夹杂尺寸也相符。

3.2 冷却速率对夹杂物尺寸的影响

冷却速率对夹杂物的长大有着较为显著的影响,都知道冷却速率越大夹杂物尺寸就越小,但却没有一个定量的概念。

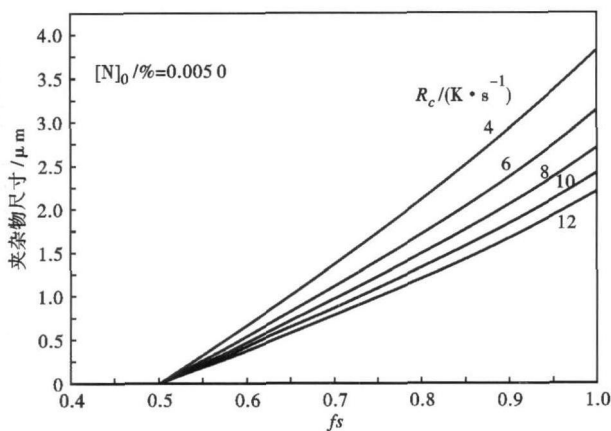


图 6 冷却速率和凝固百分数 f_s 对 GCr15 轴承钢中夹杂物尺寸的影响, $[\text{N}]_0/\% = 0.0050$

Fig. 6 Effect of cooling rate R_c and solidification percentage f_s on size of inclusion in bearing steel GCr15, $[\text{N}]_0/\% = 0.0050$

图 6 反映了 $[\text{N}]_0/\% = 0.005$, $[\text{Ti}]_0/\% = 0.008$ 时,在不同的冷却速率条件下,凝固百分数与夹杂物尺寸变化的关系。由图 6 可以看出,随着冷却速率的增加,夹杂物尺寸呈较为明显的减小趋势,即:冷却速率越大夹杂物尺寸就越小。当凝固百分数为 0.5 时,夹杂物开始析出,此时对应的析出温度为 1694 K ,当凝固完毕时,理论上夹杂物尺寸将达到 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$;因此要想获得尺寸较小的 TiN 夹杂,有必要适

当提高冷却强度。

4 结论

(1)液相线温度以上,TiN 不会析出,只有在液相线至固相线温度之间,TiN 才会析出,析出条件: $f_s \geq 0.4\sim 0.5$,析出温度为 $1694\sim 1703\text{ K}$ 。

(2)整个凝固过程中,凝固末端有 TiC 少量析出,析出条件: $f_s \geq 0.87\sim 0.92$,析出温度为 $1633\sim 1643\text{ K}$ 。

(3)降低 Ti、N 含量能够显著降低 TiN 的析出温度,减小夹杂尺寸,控制析出 TiN 夹杂的条件为: $[\text{Ti}]/\% \leq 0.006$ 、 $[\text{N}]/\% \leq 0.004$,此时 TiN 夹杂能够控制在 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

(4)冷却速率并不会影响 TiN 的析出温度,对 TiN 长大的影响没有 Ti、N 含量的影响显著,合理提高冷却速率能够降低析出 TiN 夹杂的尺寸。

国家自然科学基金资助项目(51074019)

参考文献

- 1 Liu Yue, Wu Wei, Liu Liu. Thermodynamics Behavior of Titanium for BOF Smelting Bearing Steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006, 13(6): 74-78.
- 2 Yang Ying, Lai Chaobin, Wang Fuming. Effect of Inclusions on the Formation of Acicular Ferrite in Ti-bearing Non Quenched-and-tempered Steel [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 14(6): 501-506.
- 3 Sun Liyuan, Li Jingshe, Zhang Lifeng, et al. Production of Nitrogen-Bearing Stainless Steel by Injecting Nitrogen Gas [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2011, 18(11): 7-11.
- 4 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- 5 王新华. 炼钢学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 298-304

赵东伟(1987-),男,硕士研究生,洁净钢研究。

收稿日期:2012-03-27