

· 综述 ·

钛微合金钢冶炼过程中 TiN 生成与控制的研究进展



杨睿, 李阳, 孙萌, 马帅, 毛昫愫, 姜周华
(东北大学冶金学院, 沈阳 110819)

摘要: 钛微合金钢在航空航天、汽车制造、建筑工程等领域有着广泛的应用。向钢中加入 Ti 元素进行微合金化, 可以明显地提高材料的强度, 并且改善材料的性能, 但会在钢中形成 TiN 夹杂。TiN 析出温度较高, 细小的 TiN 夹杂可以抑制高温下晶粒的长大, 同时诱导晶内针状铁素体 (IAF) 的形成; 而粗大的 TiN 夹杂对材料的性能不利。本文从 TiN 的生成与控制两个方面讨论了国内外近年来关于含钛微合金钢中 TiN 生成的最新进展。在 TiN 的生成上, 主要总结了 TiN 的生成方式、形貌特征、热力学及动力学因素对 TiN 生成的影响, 以及钢中 TiN 对钢材性能的危害。在 TiN 的控制上, 主要总结了 Al、B 元素与 Ti 元素的协同作用对 TiN 生成的影响、Mg 处理、Ca 处理, 以及稀土 (Ce、La、Y) 处理对钢中 TiN 生成的影响。钢中其他元素和 Ti 元素间的协同效应可以影响 TiN 的数量、尺寸及形貌。Mg 处理、Ca 处理以及稀土处理可以为 TiN 的生成提供有效形核质点, 同时减少了大尺寸 TiN 夹杂的生成。经过 Mg、Ca 处理及稀土处理能生成纳米级的 TiN 复合夹杂, 能有效诱导 IAF 的形成, 强化钢材的性能。

关键词: 钛微合金钢; TiN 生成行为; TiN 控制; 稀土处理; 氧化物冶金

DOI:10.20057/j.1003-8620.2024-00108 中图分类号: TG142.1

Research Progress of TiN Formation and Control in the Smelting Process of Ti-Microalloyed Steel

Yang Rui, Li Yang, Sun Meng, Ma Shuai, Mao Yunqie, Jiang Zhouhua
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Titanium-microalloyed steel is widely used in aerospace, automotive manufacturing, construction engineering and other fields. Adding Ti to the steel for microalloying can obviously increase the strength and improve the properties of the material, but TiN inclusions will be formed in the steel. The precipitation temperature of TiN is high, fine TiN inclusion can inhibit the growth of grain at high temperature, and induce the formation of inocrystalline needle ferrite (IAF); And the thick TiN inclusion is unfavorable to the properties of the material. In this paper, the latest progress in the formation of TiN in Ti-bearing microalloyed steels at home and abroad is discussed from two aspects of the formation and control of TiN. On the formation of TiN, this paper mainly summarizes the influence TiN of formation mode, morphology characteristics, thermodynamic and kinetic factors on the formation of TiN, as well as the harm of TiN in steel on the properties of steel. On the control of TiN, the effects of the synergistic action of Al, B and Ti on the formation of TiN, the effects of Mg treatment, Ca treatment, and rare earth (Ce, La, Y) treatment on the formation of TiN in steel are mainly summarized in this paper. The amount, size and morphology of TiN can be affected by the synergistic effect between other elements and Ti element in steel. Mg treatment, Ca treatment and rare earth treatment can provide effective nucleation inclusion for the formation of TiN, while reducing the formation of large size TiN inclusion. After Mg, Ca and rare earth treatment, TiN composite inclusions of sub-micron and nano-scale can be formed, which can effectively induce the formation of IAF and strengthen the properties of steel.

Key Words: Ti Microalloyed Steel; TiN Generation Behavior; TiN Control; RE Treatment; Oxide Metallurgy

含钛微合金钢因其具有较高的强度和焊接性能以及良好的冷变形能力及耐腐蚀性, 不仅被广泛应用于航空航天、汽车制造、建筑工程、大型船舶和海洋平台建设等领域, 而且也是工业生产和基础设施建设中不可或缺的基础材料^[1-5]。随着工业水平的不断提高, 人们对于钢材的性能要求越来越高。同

时, 出于对能源、环境、安全等因素的考虑, 发展具备强度高、韧性良好、成本低廉、抗疲劳能力显著以及耐蚀性能优异等特点的低合金高强钢是目前的热点话题^[5]。

微合金化是目前常用的一种强化钢材性能的手段, 将微合金元素钒 (V)、铌 (Nb)、钛 (Ti) 加入钢

基金项目: 国家自然科学基金 (52074075); 辽宁省科技计划联合计划 (2023 JH2/101700302)

作者简介: 杨睿 (2001—), 男, 硕士; E-mail: 2383796235@qq.com; 收稿日期: 2024-04-24

通信作者: 李阳 (1973—), 男, 博士, 教授; E-mail: liy@smm.neu.edu.cn

中进行微合金化处理并结合适当的热处理工艺,可以获得具有优良的强韧性、高可焊性、良好的成型性等优异的力学性能的工程结构用钢。目前,钛已成为钢铁材料发展的重要元素,它的加入可使钢中形成贝氏体/针状铁素体(AF)组织,从而细化晶粒,并且使钢材具有良好的焊接性和耐腐蚀性能。同时,钛元素也是微合金元素(V、Nb、Ti)中对晶粒细化作用和沉淀强化作用最好的元素,并且我国钛矿丰富,价格低廉。我国自然资源部发布的《中国矿产资源报告(2023)》中显示,截止2023年,我国探明的钛矿储量为10 604.62万吨。这说明钛具备开发高强度钢的潜力,同时符合我国资源现状和行业发展的需求,具有一定的市场竞争力^[6]。

相对于钒、铌微合金化,经过钛微合金化处理的材料的强化效果最大,但材料的低温韧性会略微降低,夹杂物在这其中是导致材料低温韧性降低的重要原因^[7-9]。研究表明,在钢液凝固过程中,由于Ti、N元素在凝固前沿的富集,使得TiN夹杂在凝固过程中会优先析出,且当钢中钛质量分数超过0.044%时,钢中易形成粒径粗大(不小于3 μm)且分布稀疏的TiN夹杂,并且在后续的降温过程中长大和粗化。此外,当Ti/N比超过理想配比3.42时,TiN析出粒子粗化速度明显加快,粗大的TiN夹杂容易造成应力集中,引发脆性断裂,导致试样的低温韧性急剧减小^[10-11]。

图1^[12]展示了含钛微合金钢中TiN的二维和三维形貌。从图1中可以看出,单独的TiN夹杂具有

明显的立方状特征,由于棱角的存在,易使得钢材产生裂纹,从而对钢的冲击韧性有着极为不利的影响。因此,如何控制钢中TiN夹杂的尺寸、数量,甚至是形貌,应是未来开发高强度含钛微合金钢的关键问题。以含钛微合金钢为基础,结合国内外最新研究,对钢中TiN夹杂的生成与控制做了论述,以期制备性能优良、适合实际生产的含钛微合金钢提供参考。

1 钢中TiN的生成行为

1.1 钢中TiN的生成条件

TiN的生成温度较高,根据TiN在液相中的溶度积公式计算,可以发现TiN在1 490 $^{\circ}\text{C}$ 下就已经开始生成,当钢中N元素的质量分数一定时,TiN的生成温度随着Ti元素含量的提升而升高。因此,为了降低TiN在液相中的生成温度,Ti的含量最好控制在0.12%以下^[6, 13]。TiN的生成方式有液析和固析两种。首先,少量的TiN在钢液中就可以以液析的方式生成,此时,生成的TiN具有较大的尺寸,达到几个微米甚至是几十个微米,有明显的立方状特征。这种以液析生成的TiN并未起到钉扎晶界和沉淀强化的作用,还减少了钢中Ti的含量,加之存在较大尺寸和棱角特征,这对钢的性能和寿命会产生极为不利的影响^[14]。因此,应该极力避免这类TiN夹杂的生成。第二种以固析方式生成的TiN的尺寸在几十纳米到几百纳米不等,呈方形或者矩形,这种TiN在奥氏体中的固溶度很小,具有优异的高温稳定性,较慢的粗化速率,在钢

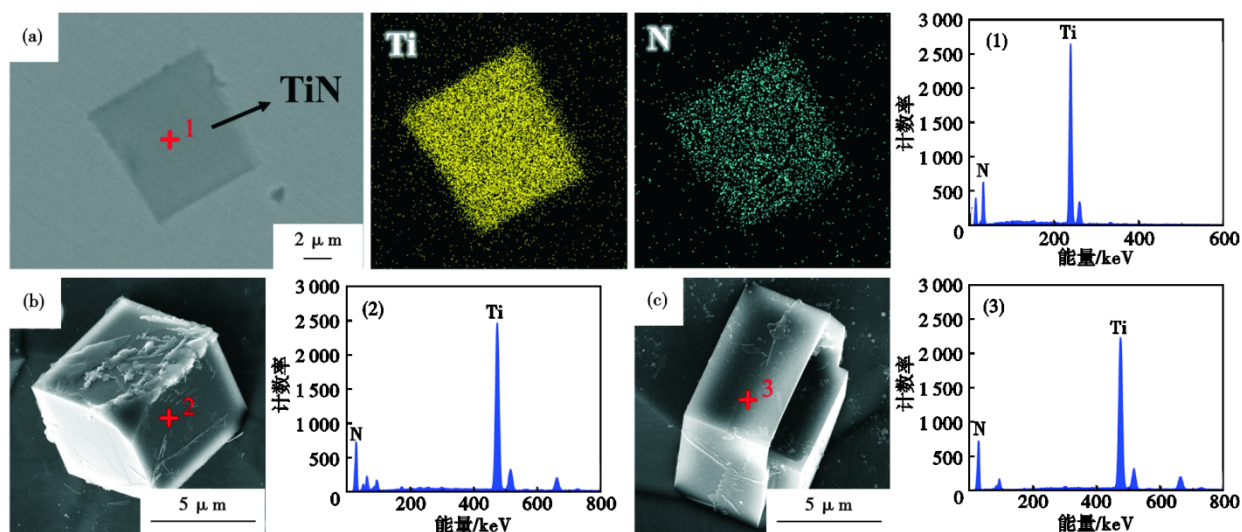


图1 TiN的二维和三维形貌:(a)二维形貌;(b)(c)三维形貌

Fig. 1 Two-dimensional and three-dimensional morphology of TiN : (a) two-dimensional morphology; (b)(c) three-dimensional morphology

中呈弥散分布,具有良好的钉扎奥氏体晶界和细晶强化的作用^[6, 15-16]。

一些学者^[11, 17-19]分别从热力学和动力学两个方面,对 TiN 在凝固过程中的生成行为进行了研究。研究表明, TiN 夹杂的生成行为主要在凝固过程中进行,由于凝固过程中凝固前沿 Ti、N 元素的富集,凝固分数达到 37.7% 时,凝固前沿固相中开始生成 TiN;凝固末期, Ti 和 N 的富集程度进一步增大,固液相中均有 TiN 生成。同时, TiN 夹杂的生成时机和数量及尺寸与 Ti、N 元素的偏析和凝固冷却速率关系密切。动力学研究表明,随着冷却速度的降低,凝固过程 TiN 夹杂物的尺寸显著增加,当冷速高于 50 K/s 时, TiN 的理论半径为 5.5 μm ,当冷速低于 5 K/s 时, TiN 的理论半径在 17.5 μm 以上;固相中析出的 TiN 为纳米级别。图 2 和图 3^[17]分别为我们展示了凝固过程中和凝固结束后固相中生成的 TiN 的形貌特征。从图 2 和图 3 中可以看出,在凝固过程中生成的 TiN 尺寸较大,这是因为凝固过程中冷速低造成的;而在凝固结束后固相中生成的 TiN 夹

杂尺寸较小,主要集中在 100 ~ 200 nm,这是因为在固相中的冷却速率较大,进而影响了 Ti、N 原子的扩散,使得形成的 TiN 尺寸较小。

1.2 Ti/N 比对钢中 TiN 生成及奥氏体晶粒尺寸的影响

钢中 TiN 的生成还受到 Ti/N 比的影响。Vega 等^[20]在研究 TiN 夹杂生成状态对结构钢静态再结晶的影响中指出,当钢中 Ti/N 比接近 2 时,含 Ti 钢中 N 的增加将导致钢中 TiN 析出体积的增加,而不会增加 TiN 的平均析出尺寸。在早期的研究中,Medina 等^[21]得出钢中最佳的 Ti/N 比应为 2,尽管晶粒尺寸略大,但实际情况下略高于这个比值也表现出较好的奥氏体晶粒稳定性。同时,关于 TiN 夹杂对奥氏体晶粒尺寸的影响,Chapa 等^[22]在实验中得出 Ti/N 比为 3.36 的钢的奥氏体晶粒控制效果最好,但根据插值结果得出,钢中最佳 Ti/N 比接近于 2.5。Liu 等^[23]在最近的研究中指出较高的 Ti/N 比导致了奥氏体晶粒的异常生长,促进了板条铁素体的形核和生长;相反,在较低的 Ti/N 比下,奥氏体晶粒更加均

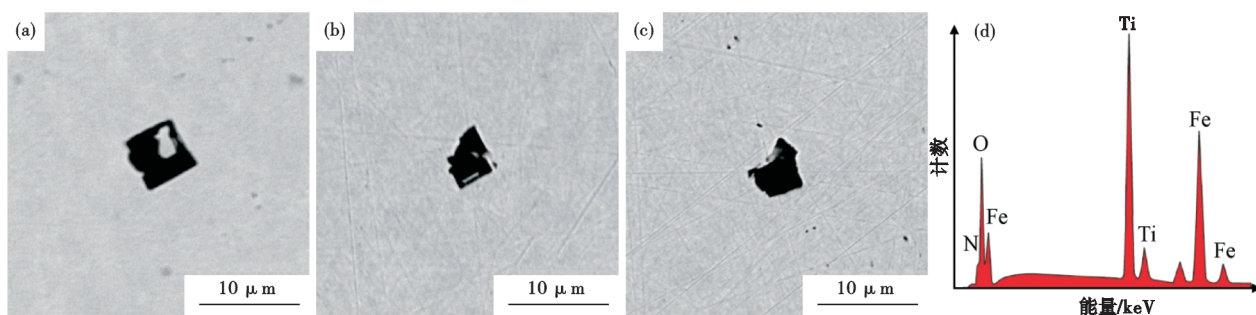


图 2 凝固过程中生成的 TiN 的形貌及成分:(a)(b)(c)TiN 形貌;(d)TiN 能谱图

Fig. 2 Morphology and composition of TiN formed during solidification process : (a) (b) (c) TiN morphology; (d) energy spectrum of TiN

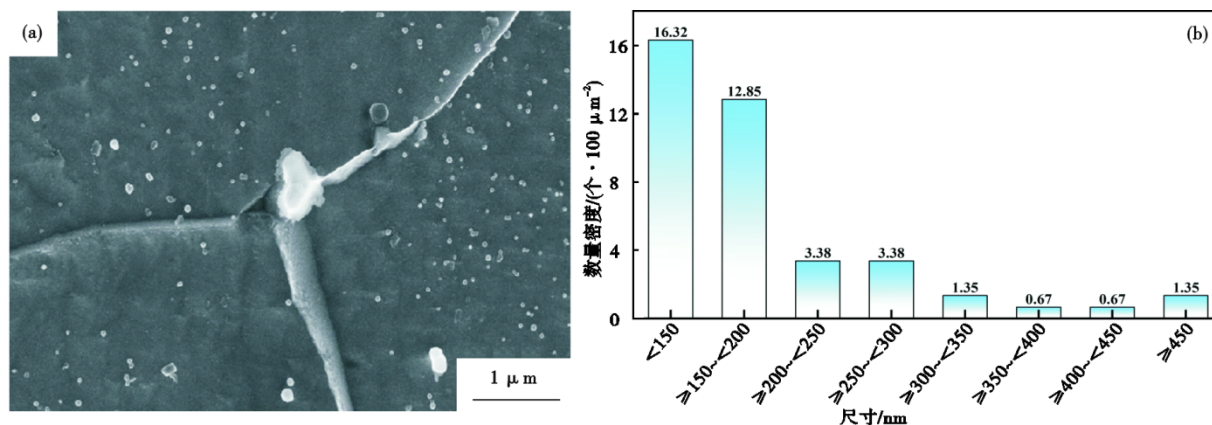


图 3 凝固结束后固相中生成的 TiN 的形貌及尺寸:(a)固相中 TiN 形貌,(b)TiN 数密度与尺寸的关系

Fig. 3 Morphology and size of TiN formed in solid phase after solidification : (a) the morphology of TiN in the solid phase, (b) the relation between number density and size of TiN

匀,从而细化了组织,减少了脆性组织。此外,Ti/N比的大小影响着钢材热处理过程中奥氏体晶粒尺寸的大小。图4^[22, 24]展示了加热至1 100、1 300 °C并保持10 min的样品的奥氏体晶粒尺寸与Ti/N比的关系,在2~4的Ti/N比范围内有良好的奥氏体晶粒尺寸控制效果。结合上述研究可以看出,关于钢中最佳Ti/N比的研究目前还存在较大争论。因此,确定钢中最佳Ti/N比的合理范围仍然是后续研究的重点。

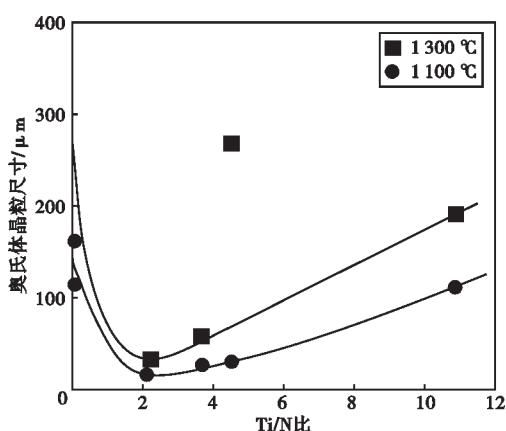


图4 加热至1 100 °C和1 300 °C并保持10 min的样品的奥氏体晶粒尺寸与Ti/N比的关系

Fig. 4 Relationship between austenite grain size and Ti/N ratio of samples heated to 1 100 °C and 1 300 °C and retained for 10 min

1.3 多聚合型TiN夹杂生成机理

近年来,在TiN的生成行为研究中,Tian等^[25]揭示了GCr15轴承钢中多聚合型TiN夹杂的形成机理。关于夹杂物的聚合,Sasai^[26]认为这是由两个或多个粒子在一定距离内相互吸附引起的。Tian等的研究表明,多聚合型TiN夹杂是由单颗粒TiN经历了3个阶段形成的:(1)当有距离较近的单颗粒TiN时,两者之间会自发形成腔桥并通过腔桥力相互吸引靠近。(2)当带有活性的TiN尖端接触后,发生碰撞粗化。(3)各基相发生固相烧结。图5^[27]展示了多聚合型TiN夹杂的形貌特征及面扫描结果,这种夹杂物呈现“L”状或“T”状的极其不规则形貌,这是由于在GCr15轴承钢液中,TiN夹杂在凝固前沿中极易被固相吞并。所以,在凝固前沿这种动力学条件较差的状态下,TiN夹杂物的生长尖端无法获得Ti、N原子而继续长大,故而形成尖端形貌。但在低碳铝脱氧钢中,关于聚合型TiN的生成行为还鲜有报道,这或许是研究低碳铝脱氧钢中TiN控制的一个新的方向。

1.4 含铝钢中TiN的生成行为

铝是一种经济且高效的脱氧剂,大多数对铝含量没有严格要求的钢种普遍采用铝脱氧的方式进行脱氧。向含铝钢中加入Ti进行微合金化便会产生一种新的脱氧方式,即Al-Ti复合脱氧。Al-Ti复合脱氧后会在钢中形成大量多层的复合夹杂物,且钢液中的Al-Ti复合夹杂物种类主要由 α_{Ti}/α_{Al} 控

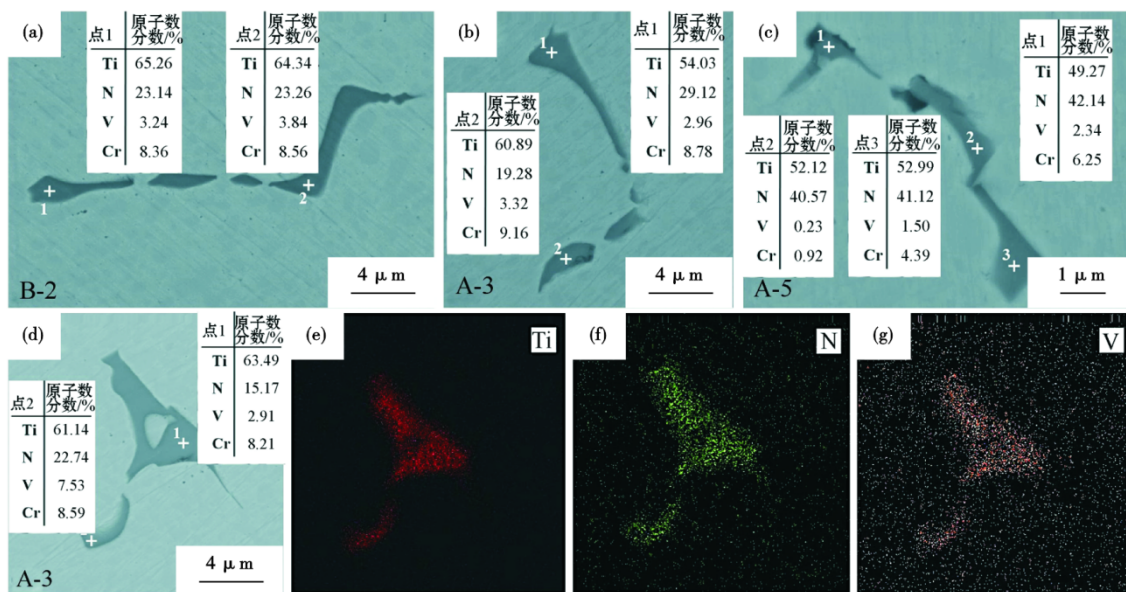


图5 多聚合型TiN夹杂形貌特征:(a)(b)(c)多聚合型TiN夹杂形貌;(d)(e)(f)(g)多聚合型TiN夹杂形貌及面扫描结果
Fig. 5 Morphology of polymerized TiN inclusions:(a)(b)(c) polymerized TiN inclusion morphology;(d)(e)(f)(g) polymerized TiN inclusion morphology and surface scanning results

制^[28-30]。一些研究^[31-32]表明,随着钢液中TiN的实际浓度积增大,TiN会以钢中 Al_2O_3 为核心异质形核形成 Al_2O_3 -TiN复合夹杂,它的内层 Al_2O_3 粒径越小,外层TiN的长大程度越明显。然而,隋亚飞等^[33]发现钢中TiN不能直接在 Al_2O_3 上生长,而是 Al_2TiO_5 先在 Al_2O_3 上生成,TiN再在 Al_2TiO_5 上生长,进而生成 Al_2O_3 - Al_2TiO_5 -TiN三层复合夹杂物。李志强等^[32]在研究IF钢凝固过程中 Al_2O_3 -TiN复合夹杂物形成机理时,对不同钢液冷却速度下的夹杂物进行形貌表征,如图6所示。研究指出,水冷试样中夹杂物主要为外形不规则的 Al_2O_3 夹杂,空冷和炉冷试样中夹杂物为 Al_2O_3 -TiN复合夹杂。从图6中明显看出,在炉冷试样中,内层夹杂物越小,外层夹杂物长大越明显。

以上的研究内容从多个维度简要介绍了含钛微合金钢中TiN的生成行为。虽然TiN在钢中可以起到细化晶粒、钉扎晶界以及提高钢材强度的作用,从而改善材料的性能,但是在实际生产中,Ti的加入极易使钢中生成粗大的TiN夹杂,在其周围会存在微裂纹,当材料受力时,这里会成为裂纹扩展源,从而引起材料的断裂,降低材料的韧性^[34]。有研究^[35]指出,粗大的TiN夹杂控制微裂纹扩展的临界尺寸为 $4.93 \mu m$,一旦超过这个尺寸,TiN夹杂周围就会产生微裂纹。因此,在实际生产中尽量避免这种大尺寸的TiN夹杂的生成,以减少其对材料冲击韧性的影响。目前,关于TiN在钢中的强韧化机理研究较少,但是值得注意的是,细小的TiN夹杂在钢中可作为形核质点为其他碳(氮)化物形核提供核心,从而对材料的性能产生促进作用^[5]。近年来,氧化物冶金技术在学术界备受关注,研究发现TiN可作为形核质点诱导针状铁素体(AF)的析出,从而提高钢材的力学性能^[36-40]。因此,利用TiN在钢中氧化物冶金的特点,研究如何控制钢中TiN的生成行为,包括尺寸、形貌以及最大析出量等问题,从而

发挥TiN在钢中最大的功能,应是目前开发出更高性能钢材的关键。

2 钢中TiN的控制技术

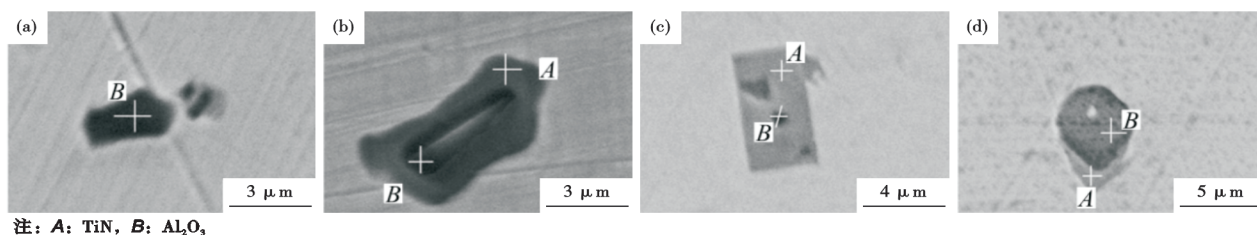
对于钢中TiN的控制,一直是冶金工作者关注的问题。尽管采用了合理的冶炼制度以及炉外精炼技术等工艺能够将钢中Ti和N的含量进行有效控制,但是钢中的大尺寸TiN夹杂依然无法控制在理想水平^[41-42]。近年来,学者们针对不同凝固冷速、外加电场控制、保温时间和外加元素处理等手段对钢中TiN的控制做了探索。本小节基于前人的研究工作,从不同角度总结了钢中TiN的控制技术,以期对高端含钛微合金钢的开发与生产提供理论指导。

2.1 工艺制度对钢中TiN生成的影响

2.1.1 不同凝固冷速对钢中TiN生成的影响

近年来,国内外一些学者^[17, 43-44]研究了Ti微合金钢中不同冷速对TiN生成的影响。研究结果表明,TiN夹杂在凝固过程中的生长会受到冷却速率的影响,不同的冷却速率下,TiN夹杂的尺寸不同。图7^[43]展示了不同冷却速率下TiN夹杂在凝固过程中的生长情况。当固相分数接近0.3时,实际氮浓度大于平衡值,TiN夹杂开始生长。随着凝固过程的进行,残液中的氮偏析促进了TiN夹杂的生长。同时,随着冷却速度的增加,TiN夹杂的尺寸减小。结果表明,冷却速率为 $0.1 K/s$ 时TiN的生长时间是冷却速率为 $100 K/s$ 时TiN生长时间的100倍。在快速冷却条件下,TiN生长时间短,尺寸小。在 $0.1 K/s$ 的低冷却速率下,凝固结束时TiN尺寸为 $7 \mu m$,而在 $10 K/s$ 的高冷却速率下,TiN尺寸为 $0.7 \mu m$ 。但是,这种极低的冷速条件并不适合大规模的工业连续生产,仍然需要进一步的研究。

因此,在钢液凝固时,采用合理的冷却速度,可以有效地控制钢液中TiN的尺寸,进而减少大尺寸TiN夹杂在钢液中的数量,以此减小大尺寸TiN对钢材性能的危害。



注: A: TiN, B: Al_2O_3

图6 试样中夹杂物的SEM图:(a)水冷试样,(b)空冷试样,(c)炉冷试样1#,(d)炉冷试样2#

Fig. 6 SEM diagram of inclusions in the sample : (a) water-cooled sample, (b) air-cooled specimens, (c) furnace-cooled sample 1#, (d) furnace-cooled sample 2#

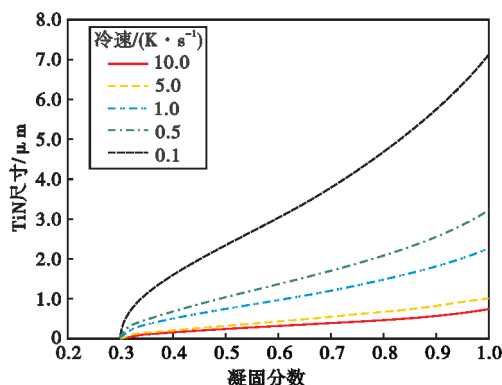


图7 不同冷却速率下TiN夹杂尺寸随凝固分数的变化
Fig. 7 Variation of TiN inclusion size with solidification fraction at different cooling rates

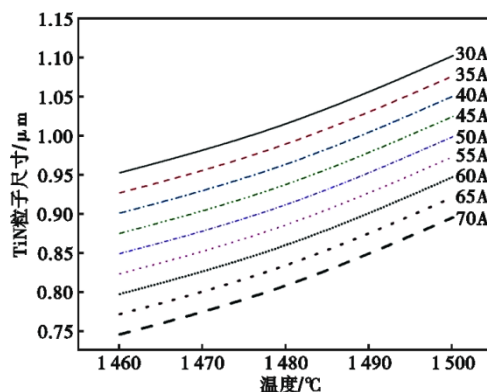


图8 TiN夹杂尺寸随电流变化的关系
Fig. 8 Relationship between TiN particle size and current intensity

2.1.2 外加脉冲电流对钢中TiN生成的影响

含钛微合金钢在连铸过程中常常会因大尺寸TiN导致水口蓄流和堵塞等问题,这严重影响了连铸过程的进行以及钢的凝固,因此需要改善含钛夹杂物的尺寸^[45-49]。脉冲电流因其具有环保、成本小、操作简单、处理效果好等优点,已经成为连铸过程中控制水口堵塞的重要解决手段^[50]。近年来,人们通过建立模型和实验相结合的方法研究脉冲电流对夹杂物长大的影响,得出脉冲电流大小会影响钢中TiN夹杂的尺寸大小。同时,脉冲电流可以有效促进夹杂物的迁移,钢中的氧化物夹杂会失去电子向负极方向移动(如 Al_2O_3),而非氧化物夹杂会得到电子向正极方向运动(如 MnS 、 TiN),从而有效分离钢中的夹杂物^[51-53]。

图8^[54]展示了TiN夹杂尺寸随电流变化的结果。研究表明,在相同温度下,钢液中TiN夹杂尺寸随电流增大而减小;相同电流下,TiN夹杂尺寸随钢液降温过程的进行逐渐减小,降温时间越久,TiN夹杂尺寸越小。脉冲电流可有效抑制钢中TiN夹杂的长大,且电流越大、通电时间越久,抑制效果越好。

2.1.3 保温时间对钢中TiN生成的影响

保温在材料的热加工过程中起着非常重要的作用,可以使得材料达到理想的组织结构和性能,提高产品的使用寿命,为金属加工的高品质提供了基础保障。在早期的研究中,Lifshitz、Slyosov^[55]和Wagner^[56]提出钢中第二相粒子的平均粒径与保温时间的关系(LSW方程)。其中,第二相粒子的粗化可以用Ostwald熟化机理来解释,即在Ostwald熟化过程中,较大的颗粒以较小的颗粒为代价而生长,以使系统的表面能最小化。Ostwald熟化的动力学过程分为两个步骤:(1)溶质在基体中的扩散;(2)

颗粒的生长和溶解。假设溶质的扩散是控制粒子粗化的限制性环节、粒子的体积分数为零,则LSW方程可以表示为:

$$r^3 - r_0^3 = kt \quad (1)$$

$$k = \frac{8D\sigma C_{\text{Ti}} V_m}{9RT} \quad (2)$$

式中, r 为粒子最终的半径,m; r_0 为粒子的初始半径,m; k 为Ostwald熟化速率, m^3/s ; t 为保温时间,s; D 为Ti元素的扩散系数, m^2/s ; σ 为TiN/基体界面能, J/m^2 ; V_m 为TiN的摩尔体积, m^3/mol ; R 为气体常数,取 $R=8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为固溶温度,K; C_{Ti} 为合金中固溶Ti元素的分子浓度,%。

在之后的研究中,Medina等^[21]采用该方程来估计保温过程中TiN的平均尺寸,发现TiN的平均尺寸会随着保温时间的延长而增加,并在实验中得到了证实。而Capurro等^[57]在相关研究中表示没有观察到这一现象,这使得LSW方程在准确性上存在一定的争议。近年来,随着实验水平的提升和人们对TiN生成机理的认识进一步提高,有少量学者^[58-59]针对这一争议展开了实验研究。研究结果显示,TiN夹杂的矩形形状不会受到钢中Ti/N比和保温时间的影响,这是因为TiN具有良好的热稳定性,在保温的过程中很难回熔到钢基体中。在保温期间,钢中TiN夹杂的尺寸随着保温时间的延长呈现对数正态分布,如图9所示^[58]。

保温是冶炼之后调控钢中TiN夹杂生成行为的又一重要手段,但是值得注意的是,截止到目前,文献中关于保温时间对TiN生成影响的研究不足。因此,明晰保温时间对钢中TiN夹杂生成的影响,包括保温时间对TiN夹杂的尺寸、形貌、析出量等,特别是对TiN型复合夹杂物之间的竞争析出关系的影

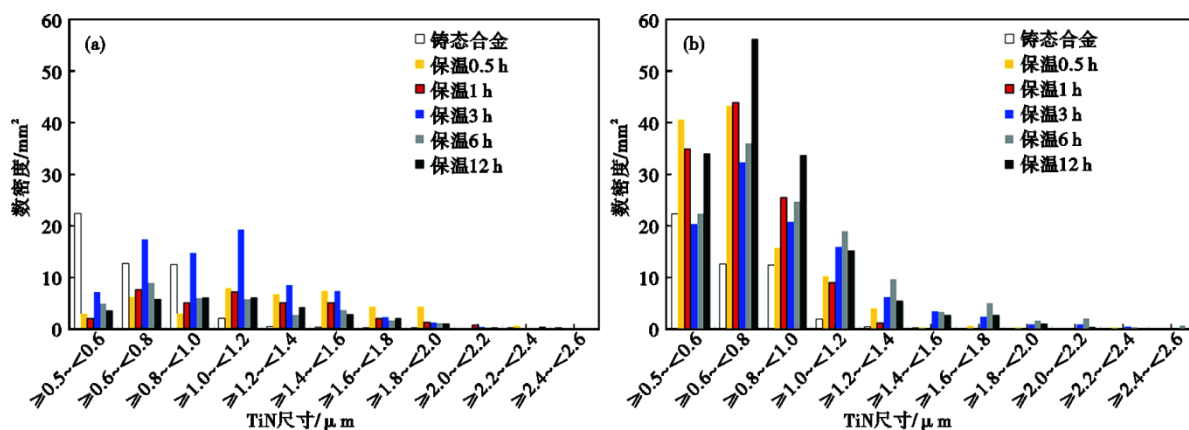


图9 不同温度下 TiN 粒度随保温时间的变化:(a)1 273 K, (b)1 573 K

Fig. 9 Variation of TiN particle size with holding time at different temperatures: (a) 1 273 K, (b) 1 573 K

响,依然值得开展更多的探索和研究。

2.2 其他元素对钢中 TiN 生成的影响

钢中的其他元素会与 TiN 生成复合夹杂物,在含钛微合金钢中存在 Al_2O_3 -TiN 复合夹杂、AlN-TiN 复合夹杂和 BN-TiN 复合夹杂等含钛复合夹杂。 Al_2O_3 会为 TiN 的形核提供形核质点,AlN、BN 会包裹在 TiN 外层从而影响 TiN 的形貌尺寸,元素间的这种协同作用影响着 TiN 的尺寸和分布。近年来,外加元素处理和稀土处理对于夹杂物改性这一研究方向被广泛重视^[60-64]。夹杂物通过改性,能具有的合理形貌和尺寸,显著降低了原有夹杂物对于钢铁材料的危害。本小节简要介绍了几种外加元素控制 TiN 的方法,以期对未来关于外加元素处理钢中 TiN 夹杂的研究提供理论基础。

2.2.1 元素间协同作用对钢中 TiN 生成的影响

2.2.1.1 Al 元素与 Ti 元素的协同作用

Al 元素和 Ti 元素都是钢中的脱氧剂。由于 Ti 元素对改善钢材性能有着独特的优势,且从经济方面考虑,Al-Ti 复合脱氧工艺逐渐被重视起来。在炉

外精炼中,一般都是先加 Al 进行预脱氧,再加入 Ti 进行深脱氧并作微合金化处理^[65]。传统的 Al-Ti 复合脱氧工艺后,钢中会形成 Al_2O_3 、 TiO_x 、TiN、 Al_2O_3 - TiO_x 复合夹杂和 Al_2O_3 -TiN 复合夹杂等夹杂物。由于钢中的 Al_2O_3 夹杂会优先于 TiN 生成,所以,后生成的 TiN 夹杂大多会以 Al_2O_3 夹杂为形核核心包裹在外层形成 Al_2O_3 -TiN 复合夹杂,这种夹杂物外层 TiN 的形貌特征不一,有不规则型和立方型,如图 10^[31]和图 11^[66]所示。这可能与冷速、钢中 Ti/N 比的大小以及内层 Al_2O_3 的大小有关^[32]。但是,这种不规则型 Al_2O_3 -TiN 复合夹杂在一定程度上改善了立方状 TiN 夹杂对钢材性能的危害。

不同的脱氧顺序对钢中夹杂物的影响不同。近年来,关于脱氧顺序对钢中 Al-Ti 复合夹杂物生成的影响受到了人们的关注,研究者^[67-68]提出,钢中铝和钛的添加顺序会影响钢中夹杂物的形貌,先加钛后加铝的脱氧方式下,钢液中形成了较多含有铁相(“空心”)的具有浓度梯度的铝钛复合夹杂物。夹杂物径向长度增加,夹杂物也更容易偏聚。所以,

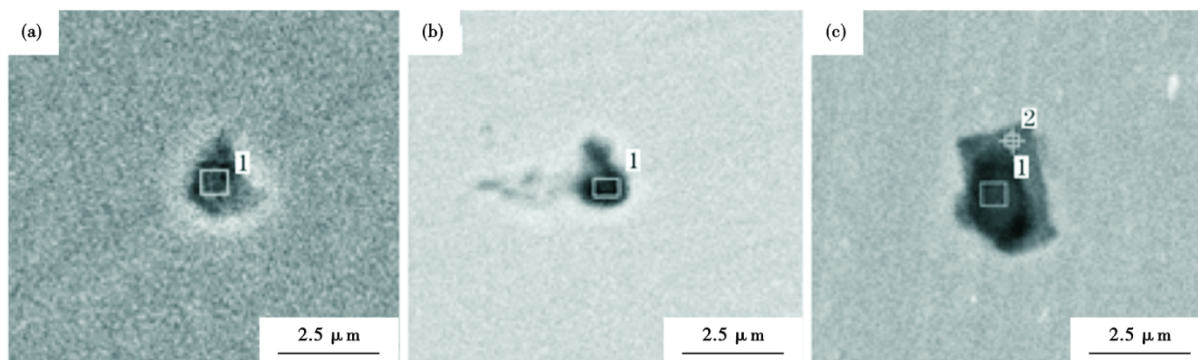
图 10 (a)(b)(c)不规则型 Al_2O_3 -TiN 复合夹杂

Fig. 10 (a) (b) (c) irregular Al_2O_3 -TiN composite inclusions

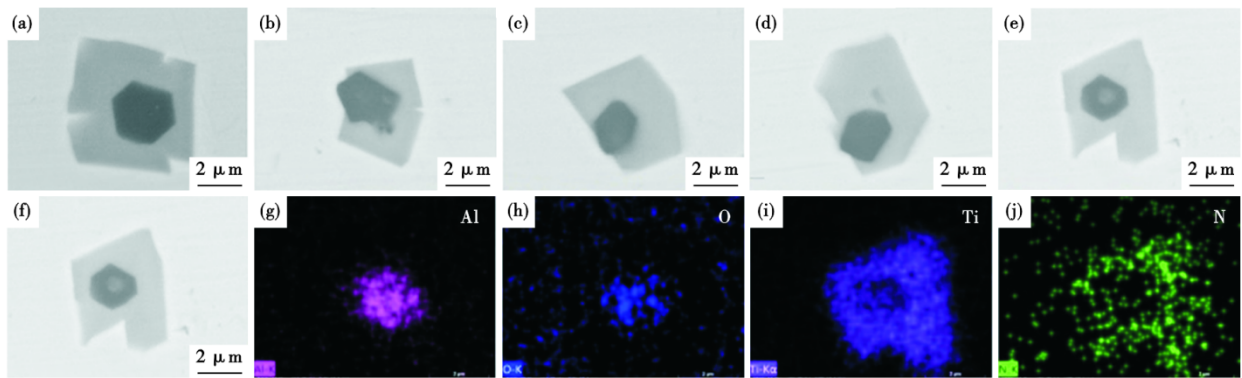


图 11 (a)(b)(c)(d)(e)立方型 Al₂O₃-TiN 复合夹杂; (f)(g)(h)(i)(j)立方型 Al₂O₃-TiN 复合夹杂及面扫结果

Fig. 11 (a) (b) (c) (d) (e) cubic Al₂O₃-TiN composite inclusions; (f) (g) (h) (i) (j) Cubic Al₂O₃-TiN composite inclusions and surface sweep results

先加钛后加铝不利于夹杂物尺寸细小化,不利于夹杂物弥散分布。先加铝后加钛的脱氧方式下,钢中形成氧化铝夹杂,它不会被溶解的钛还原,因此,夹杂物内部不含有铁相,其主要为 Al-Ti-O(-N)类夹杂,这类夹杂物尺寸和数量小于先加钛后加铝钢中的夹杂物。因此,采用合理的脱氧剂比例和脱氧方式,可以影响钢中 TiN 的尺寸和分布,这在后续的相关研究中应当是值得引起重视的。

2. 2. 1. 2 B 元素与 Ti 元素的协同作用

在低碳含硼钢中,钛的加入可以提高含硼钢的淬透性,使硼在原奥氏体晶界中的析出增多^[5]。在没有加钛的低碳含硼钢中,硼元素会与氮元素结合生成粗大的 BN 粒子,如图 12^[5]所示。研究表明,粗大的 BN 粒子会成为材料内部微裂纹的萌生源,从而降低材料的性能^[69]。

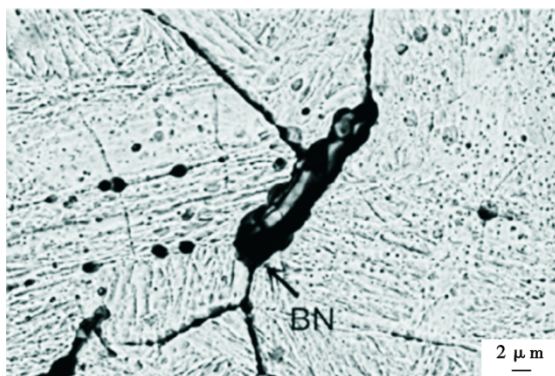


图 12 低碳含硼钢中粗大的 BN 夹杂

Fig. 12 Coarse BN inclusion in low carbon boron steel

Wang 等^[70]在研究钢中 BN 粒子的析出及控制时,通过热力学计算得出了钢中主要夹杂物的平衡析出关系,如图 13 所示。从图 13 中可以看出,钢中

的 TiN 夹杂优先于 BN 在钢中生成,这反应了钢中 Ti 的固氮能力要强于 B。从计算结果可以推出,钢中的 BN 可能会以 TiN 夹杂为形核质点析出,从而包裹住带有棱角的 TiN 夹杂,从而大幅减小了钢中 TiN 对钢材性能的影响。Wang 等^[71]在研究 42CrMo 钢中 BN 型夹杂物的析出行为时观察到了这一复合夹杂物,如图 14 所示。

钢中 BN-TiN 这种复合析出关系很好地发挥了 Ti、B 在钢中的功能性,使氧化物冶金的作用最大化,这为以后优化钢种性能和开发出更优性能的钢种提供了很好的思路。

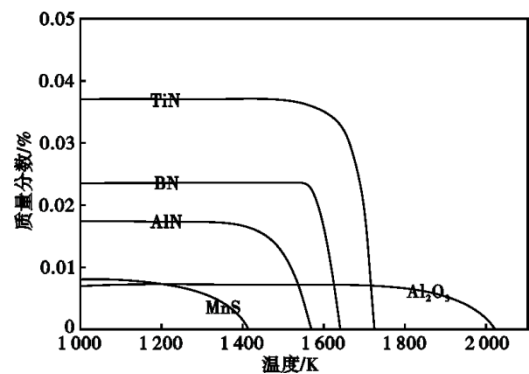


图 13 低碳含硼钢中典型夹杂物的平衡析出关系

Fig. 13 Equilibrium precipitation relationship of typical inclusions in low-carbon boron-containing steel

元素间的协同作用在一定程度上影响着钢中 TiN 夹杂的生成行为,并间接影响着 Ti 元素的微合金化效果。同时,微合金钢的成分具有较强的复杂性和创新性,钢中其他元素如锰(Mn)、钼(Mo)、铬(Cr)、镍(Ni)等元素与 Ti 元素的协同作用对钢中 TiN 生成的影响目前还鲜有报道,因此,在元素间协

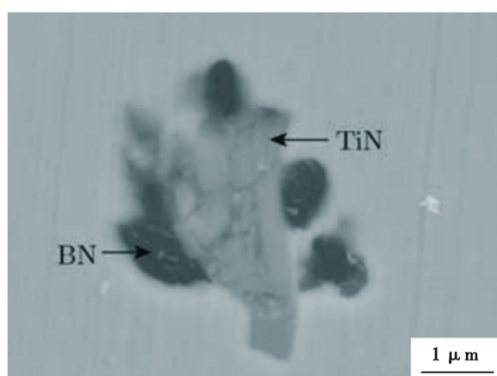


图 14 钢中TiN-BN夹杂典型形貌

Fig. 14 Typical morphology of TiN-BN inclusions in steel

同作用方面,依然值得更加深入的探索与研究。

2. 2. 2 特殊元素处理对钢中TiN生成的影响

2. 2. 2. 1 Mg处理对钢中TiN生成的影响

近年来,Mg处理工艺在钢中TiN的控制研究中受到了广泛重视^[72-76]。含Ti钢中的Mg处理一般是通过加入Mg-Ti合金实现,Mg处理后的钢液中生成的MgO和MgAl₂O₄,它们促进了TiN的形核,使得TiN易于在液相中大量析出。Qu等^[74]对Mg处理后的TiN夹杂做了表征,如图15和图16所示。从表征结果可以看出,Mg处理后的TiN夹杂尺寸明显变小,与无Mg处理相比大约缩小了60%,这很好地控制了TiN夹杂的尺寸。为了验证这一点,Qu等通过透射电镜观察到(400)MgAl₂O₄和(200)TiN匹配得很好,如图16所示。这表明MgAl₂O₄可以作为TiN夹杂的良好细化剂。此外,在良好的晶格拟合条件下,分布较均匀且小尺寸的TiN夹杂显著增强了铁

素体相在初始凝固过程中的非均匀形核,使得最终的δ-Fe相的等轴晶率显著提高。

在最近的研究中,人们针对Mg-RE处理展开了广泛的探索与研究^[73, 77-79]。研究发现Mg处理能将钢中的氧化铝夹杂物改质为镁铝尖晶石,弥散分布于钢中,细小的镁铝尖晶石能为后期TiN的析出提供形核核心,促使钢中氧化物、氮化物尺寸细化。同时,RE处理又能有效改质钢中的氧化铝夹杂,使其成为含稀土元素的铝酸盐类化合物,这能为TiN析出提供核心。Mg-RE处理无疑是结合了二者的优势,对TiN夹杂的细化以及促进铁素体的析出作用达到最大化。但是在实际生产中,Mg元素由于收得率较低的原因而不易加入到钢液中。考虑Mg的加入方式以及加入时机应当是Mg处理工艺中需要着重考虑的问题。

2. 2. 2. 2 Ca处理对钢中TiN生成的影响

Ca是最早用于细化HAZ组织的脱氧元素之一,加Ca氧化物冶金技术从最早的Ca脱氧,到后来的Ti-Ca联合脱氧,再到加Ca对钢中夹杂物的演变及细化机理,以及对改善HAZ低温冲击韧性的机理研究,一系列的研究使得Ca氧化物冶金技术得到了较为广泛的发展^[80]。近年来,一些学者^[81-84]针对Ca处理以及Ca-Ti处理工艺,研究了低碳铝脱氧钢中不同处理工艺对钢中含钛夹杂物的影响以及复合夹杂物对诱导晶内针状铁素体的影响。研究表明,在低碳铝脱氧钢中,Ca的加入可以有效地降低大尺寸TiN夹杂的生成,因为加Ca后钢中的夹杂物基本上是CaO-Al₂O₃-MnS的复合夹杂物,如图17(a)所

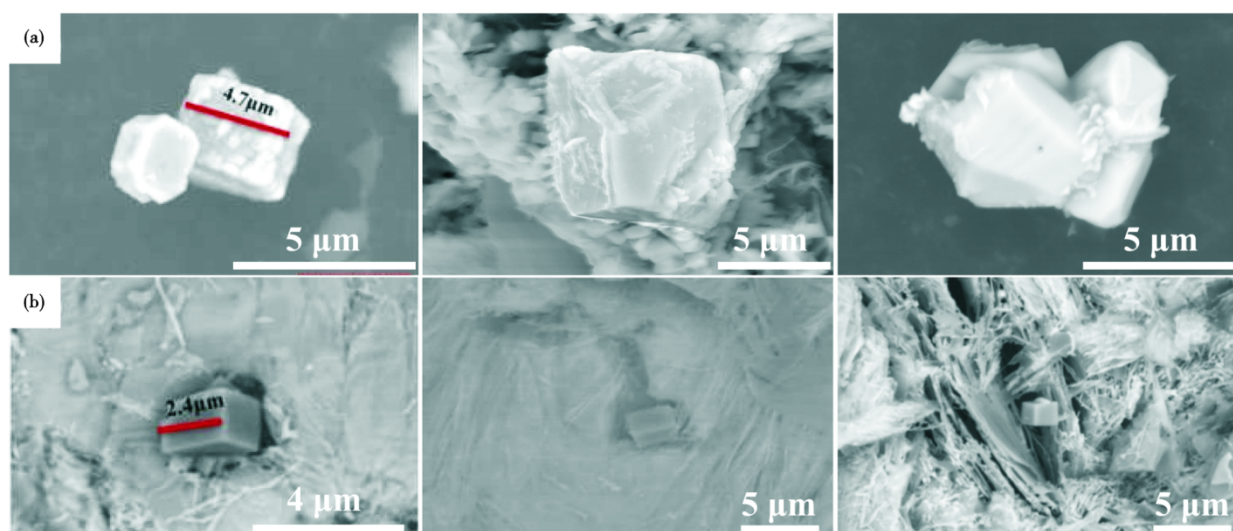


图 15 钢中TiN夹杂典型三维形貌:(a)无Mg,(b)添加Mg

Fig. 15 Three-dimensional morphology of typical TiN inclusions: (a) Mg free, (b) Mg addition

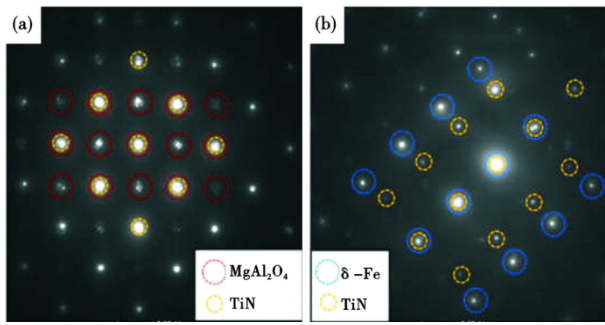


图 16 相邻相位之间重叠的 SEAD 图案 : (a) $MgAl_2O_4$ 和 TiN, (b) TiN 和 $\delta-Fe$

Fig. 16 Overlapped SEAD pattern between adjacent phases : (a) $MgAl_2O_4$ and TiN, (b) TiN and $\delta-Fe$

示^[80],这种复合夹杂物中 CaO 的含量会影响在其上形核的 TiN 夹杂大小。图 17(b)^[80]为加 Ca 对粗 TiN 及细 TiN 数量密度的影响。随着 Ca 添加量的增加,夹杂物表面 $> 2 \mu m$ 的粗 TiN 的含量降低,而 $< 300 nm$ 细 TiN 的数量密度增加。这是因为, Ca 的加入抑制了粗 TiN 在夹杂物上析出,所以,大量的 TiN 在钢中析出形成细小 TiN 夹杂。

值得注意的是,经过 Ca-Ti 处理的低碳钢,其中的 Ca-Ti 氧化物可以更容易地促进针状铁素体的晶内形核。这是因为, Ca 含量的升高可以有效提高钢中亚微米级和纳米级 TiN 夹杂,尤其是小尺寸 TiN 夹杂的数量密度,而主要起到诱导晶内针状铁素体作用的粒子正是亚微米级和纳米级的 TiN。考虑到 Ca 的添加成本很低,因此,应当重视 Ca 处理在含钛微合金钢开发中的应用。

2.2.2.3 稀土处理对钢中 TiN 生成的影响

我国拥有丰富的稀土资源,稀土元素相比于其他合金元素具有较高的化学活性,在钢液中可以优先与氧、硫结合生成细小弥散的氧化物、硫化物夹

杂,对钢液进行脱氧、脱硫,同时使钢中夹杂物改性,并在焊接输入过程促使钢中原奥氏体向 IAF 的转化,对 HAZ 晶粒组织进行细化,进而对提升 HAZ 韧性起重要作用^[85-88]。近年来,人们通过向钢中添加 Ce、La、Y 等稀土元素对钢中夹杂物改性,很好的实现了对钢中有害夹杂物的控制,同时在添加稀土处理的钢中,细小夹杂物很有效地提高了铁素体的成核能力,显著地提高了钢材的强度。

稀土 Ce 加入钢中的主要作用是将 Al_2O_3 夹杂改性成 $CeAlO_3$, 钢中加稀土 Ce 后,形成 Ti、O、Ce、Al、N 等元素富集的复合相,该复合相棱角收缩,外形为球形或者椭球形状,较 TiN、 Al_2O_3 -TiN 夹杂物尺寸更小,进而达到改质含钛夹杂物的目的。王健等^[88]研究了稀土 Ce 对 20CrMnTi 齿轮钢中 TiN 生成的影响,研究指出在铝脱氧钢中,稀土 Ce 可以改质 TiN,通过改性形成的复合相核心相为 $CeAlO_3$, 外围相为 TiN。为了分析稀土 Ce 的改质效果,该学者对 20CrMnTi 与 20CrMnTiCe 钢中夹杂物分布进行观察,结果如图 18 所示。由图 18(a)可知,20CrMnTi 钢中主要夹杂物为 TiN,而 20CrMnTiCe 钢中出现 $CeAlO_3$ -TiN 类夹杂物。由图 18(b)可知,此类夹杂物尺寸更小,外形更接近球形。同时,该学者对两组钢中夹杂物的种类及尺寸分布做了统计,如图 19 所示。由数据分析可知,加稀土 Ce 后钢中含 TiN 夹杂物总面积并没有减小,但形成了更为细小的含 TiN 复合相 $CeAlO_3$ -TiN,总体细化了钢中含 TiN 夹杂物。

La 的加入同样可以使钢中的夹杂物细化。周峰等^[85]研究了稀土 La 的添加对低合金高强钢粗晶热影响区韧性的影响。研究发现,La 的加入同样增加了钢中尺寸 $\leq 2 \mu m$ 的夹杂物,使夹杂物更加细小弥散,无 La 钢中尺寸 $\leq 2 \mu m$ 的夹杂物约占 20%,而

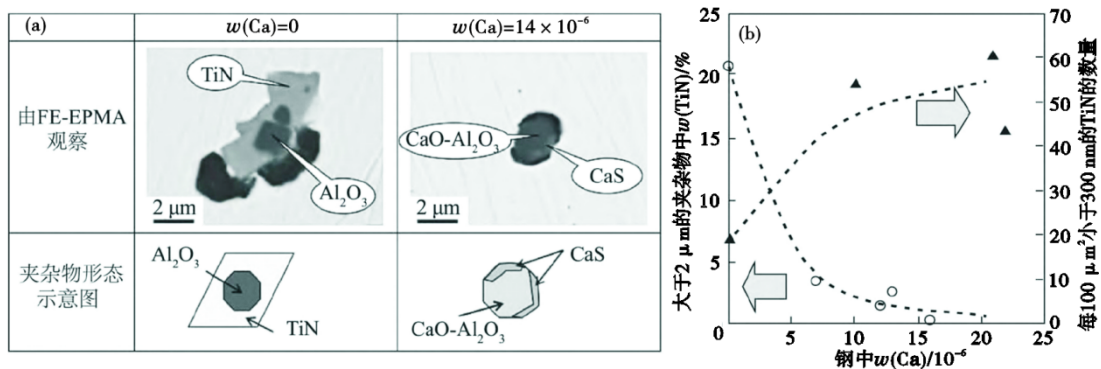


图 17 Ca 处理对钢中 TiN 生成的影响 : (a) 加 Ca 对夹杂物形貌和成分的影响, (b) 加 Ca 对 TiN 数密度的影响

Fig. 17 Effect of Ca treatment on the formation of TiN in steel : (a) effect of adding Ca on the morphology and composition of inclusions, (b) effect of Ca addition on number density of TiN

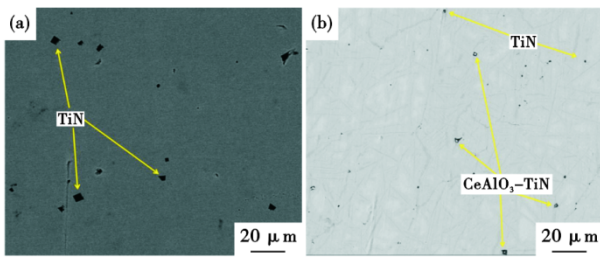


图 18 钢中夹杂物分布 : (a)20CrMnTi, (b)20CrMnTiCe
Fig. 18 Inclusion distribution in the steel : (a) 20CrMnTi, (b) 20CrMnTiCe

加 La 钢中的占比高达 78%。同时,加 La 后,钢中的有效晶粒尺寸也得到了明显的抑制,5 μm 左右的小尺寸晶粒占比由 82% 提高到了 90% 左右,证明了 La 元素的加入有效细化了晶粒,如图 20 所示。

结合前人的研究成果,李斌^[89]研究了镧钛复合处理对 TRIP 钢中非金属夹杂物的影响。研究结果显示,镧钛复合处理可将 Al₂O₃ 改质为镧系夹杂物,

将 AlN 改质为 TiN;先加钛后加镧时,夹杂物的数密度较小,且镧可以抑制 TiN 的形成,先加镧后加钛时,夹杂物尺寸相对较小,钛可以抑制镧系夹杂物的析出;镧和钛的添加顺序对最终夹杂物的种类基本没有影响。

目前,关于稀土 Y 处理的相关研究较少。马宏博^[87]研究了稀土 Y 对 T4003 不锈钢中夹杂物的影响。研究指出,随着钢中 Y 含量的增加,夹杂物的形核核心逐渐转变为球状或椭球状的 Y₂O₃ 与 Y₂O₂S,夹杂物中氧化物的改性路径为: MgAl₂O₄-CaO-TiO_x → MgAl₂O₄-Y₂O₃-(CaO-) TiO_x → Y₂O₃-TiO_x → Y₂O₃-Y₂O₂S 及 Y₂O₃ 和 Y₂O₂S,如图 21 所示。Y 的性质非常活泼,可以与钢中非金属氧化物反应,使 TiN 的异质形核核心逐渐改变,由 MgAl₂O₄、CaO、TiO_x 逐渐转变为 Y₂O₃ 和 Y₂O₂S。总体上,稀土 Y 的添加使得钢中生成了以 Y₂O₃ 和 Y₂O₂S 为核心的含 Ti 复合夹杂物,使钢中大尺寸夹杂物减少。随着钢中 Y 含量的不断

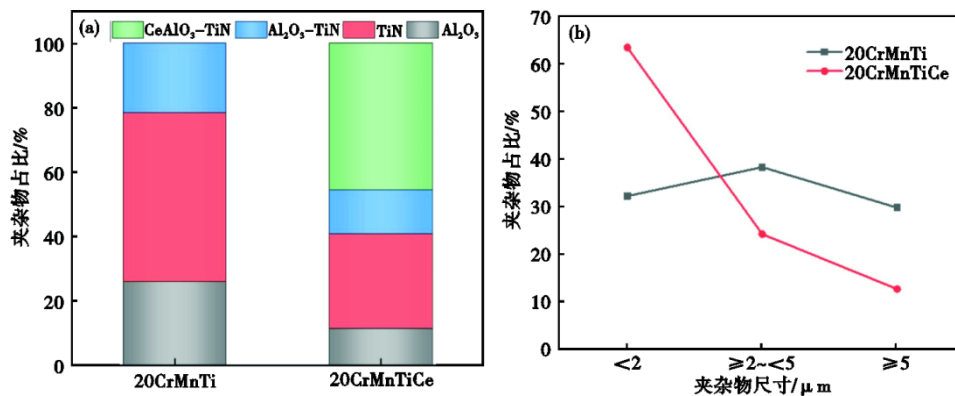


图 19 20CrMnTi 和 20CrMnTiCe 钢中夹杂物类型和尺寸分布: (a)夹杂物类型, (b)夹杂物尺寸分布
Fig. 19 Inclusion type and size distribution in 20CrMnTi and 20CrMnTiCe steels: (a) inclusion type, (b) inclusion size distribution

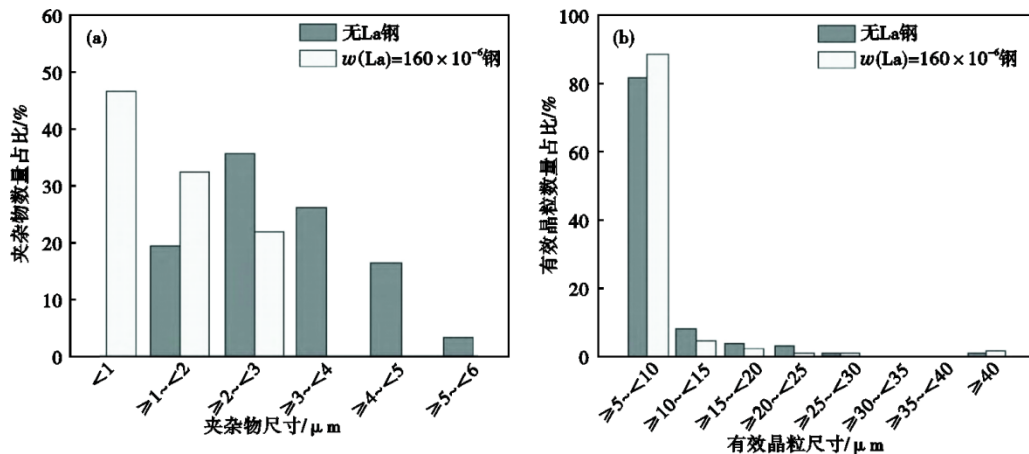


图 20 无 La 钢和 w(La)=160×10⁻⁶ 钢的夹杂物尺寸分布和有效晶粒尺寸分布对比 : (a)夹杂物尺寸, (b)有效晶粒尺寸
Fig. 20 Comparison of inclusion size distribution and effective grain size distribution between La-free steel and w(La) = 160×10⁻⁶ steel : (a) inclusion size, (b) effective grain size

增加,钢中含 TiN 夹杂物的平均尺寸呈先减小后增大的趋势,数密度呈先增加后减少的规律。

何晓妍等^[90]对稀土 Ce 和 Y 对 321 不锈钢中钛类夹杂物的改性作用做了对比。通过对比研究发现,当稀土含量较少时,Y 优先与 Al_2O_3 结合生成 $(Al_2O_3)_nY_2O_3$ 夹杂物,但钢中仍存在部分 Al_2O_3 夹杂物;Ce 与 Al_2O_3 反应生成 Ce-Al-O 类夹杂物, Al_2O_3 不再单独存在。随着稀土元素含量增加, Al_2O_3 夹杂物逐渐被改性,当 Y 添加量为 4.7×10^{-5} 时,钢液中的典型夹杂物为 Y_2O_3 -TiN 复合夹杂物;当 Ce 的添加量为 5×10^{-6} 时,钢液中的夹杂物主要有 Ce-O、Ce-Al-O 类夹杂物。稀土 Ce 和 Y 的添加均可以减少钢中 TiN 夹杂的数量,并减小尺寸,如图 22 所示。研究还指出,当 Ce 添加量为 1.0×10^{-5} 时,TiN 的数量及尺寸均与 Y 添加量为 4.7×10^{-5} 时接近,表明 Ce 对夹杂物的改性效果优于 Y。

采用 RE 元素处理钢虽然能显著提升钢产品的

性能和质量,但是,目前我国在采用 RE 处理钢方面还存在很多问题,如 RE 与其他元素的相互作用还未探明、RE 加入后收得率较低、RE 合金纯度低、RE 加入工艺和设备落后以及 RE 处理钢在浇注时容易产生水口结瘤等问题。这些问题都不同程度地影响着 RE 处理钢的科学研究以及钢厂的连续性大规模生产。我们应当重点研究 RE 在钢中的作用机理,并大力发展 RE 在钢中的应用,提高我国 RE 钢在国际市场上的竞争力,把我国的 RE 资源优势转化为钢产品的品种优势以及经济优势,其发展前景及应用前景应当是十分广阔的。

3 总结与展望

我国钛储量丰富,具备开发高强度低碳含钛合金钢的基础。在以往的研究中,关于如何控制钢中 TiN 夹杂的生成一直是国内外学术界讨论的热点,粗大的 TiN 夹杂依然是遏制高强度微合金钢发展的一大重要因素。通过对含 Ti 微合金钢中 TiN 生

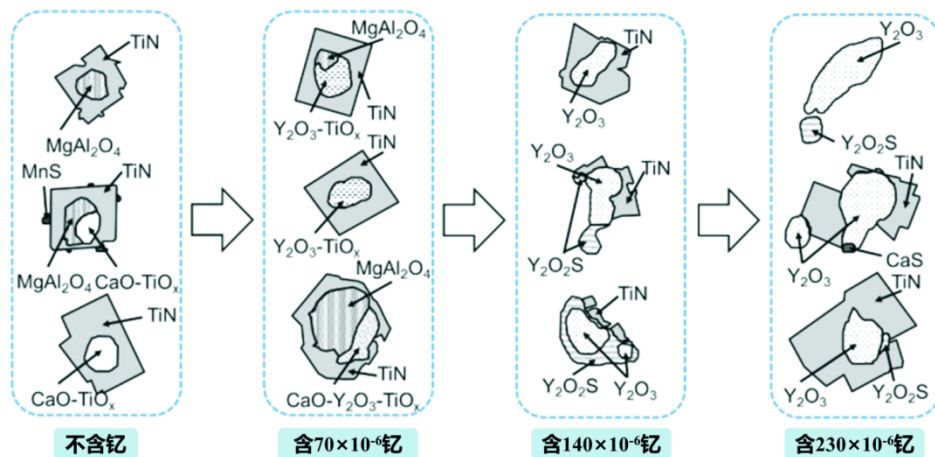


图 21 钢中典型夹杂物随 Y(钇)含量的改性示意图

Fig. 21 Schematic diagram of modification of typical inclusions with Y(yttrium) content in steel

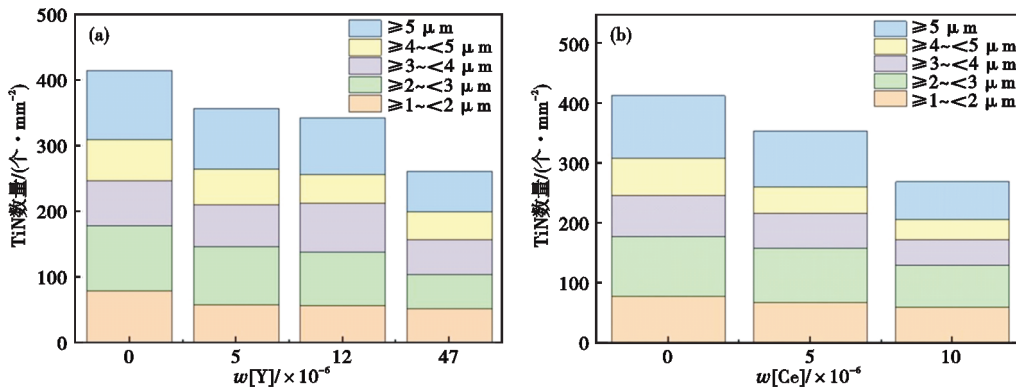


图 22 稀土处理对含 Ti 夹杂的数量及尺寸的影响:(a)Y 处理,(b)Ce 处理

Fig. 22 Effect of rare earth treatment on the number and size of Ti-containing inclusions : (a) Y treatment, (b) Ce treatment

成行为和钢中TiN的控制技术进行调研发现,钢中TiN夹杂的尺寸会随着冷速的增大而减小,且随着保温时间的延长呈现对数正态分布;钢中TiN夹杂的尺寸还受到外加脉冲电流的影响,其尺寸随着脉冲电流的增加而减小;钢中的Ti元素与Al元素之间存在协同效应,TiN夹杂会以 Al_2O_3 为核心形核,且Al-Ti复合夹杂物的尺寸和形貌受到铝、钛脱氧顺序的影响。同时,先加铝后加钛的脱氧方式下的夹杂物尺寸小于先加钛后加铝的脱氧方式下的夹杂物尺寸;钢中的BN会以TiN为形核质点,从而包裹住TiN夹杂,从而影响TiN的形貌和尺寸;经过Mg、Ca、稀土处理的钢中,TiN夹杂的尺寸得到了明显的细化。此外,经过稀土处理后得到的复合夹杂物,TiN夹杂的棱角特征得到了明显的改善,由此得到的细小的亚微米级和纳米级复合夹杂物起到了很好的诱导晶内针状铁素体析出的作用。此外,作者认为在控制钢中TiN的研究中,还需在以下几个方面

开展更为深入的工作。

(1)目前关于保温时间对钢中TiN夹杂的影响机理尚未完全明晰。应当在后续开展大量的实验探究不同保温时间对TiN夹杂生成的影响,建立TiN夹杂在不同保温时间下生成的动力学模型。

(2)目前关于外加脉冲电流调控钢中TiN夹杂的作用机制还未明确。应在后续的研究中重点关注脉冲电流的大小、频率、脉宽、波形及电极施加位置等多种关键参数对TiN夹杂生成和迁移的影响,并结合实验室条件,为实际生产提供合理的脉冲电流方案。

(3)目前,Al、B协同处理、Mg处理、Ca处理都是减少大尺寸TiN夹杂生成的有效手段,从成本角度考虑,Ca处理更有优势;而关于稀土处理的研究相对不足,后续的研究应该重点聚焦不同含量稀土处理以及混合稀土处理对钢中TiN生成的影响,为新型Ti微合金钢的开发和应用做好基础准备。

参考文献

- [1] 黄日康,张立峰,姜仁波,等. 超低碳铝脱氧钢连铸过程钢中非金属夹杂物的演变[J]. 炼钢, 2020, 36(6): 39-45.
- [2] 屠兴扩,徐建飞,周森,等. 低碳铝脱氧20钢钢水洁净度控制研究[J]. 特殊钢, 2022, 43(3): 35-38.
- [3] 王存宇,杨洁,常颖,等. 先进高强度汽车钢的发展趋势与挑战[J]. 钢铁, 2019, 54(2): 1-6.
- [4] 张金坤. 张金坤,钛微合金化低合金高强度结构钢开发. 河北省,天津铁厂有限公司, 2022-08-15.
- [5] 宋扬,刘丽华,张中武. 钛微合金化低碳钢的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(15): 15175-15182.
- [6] 杭子迪,冯运莉. 钛微合金钢研究现状和发展趋势[J]. 热加工工艺, 2021, 50(6): 22-25.
- [7] Baker T N. Titanium microalloyed steels[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2019, 46(1): 1-55.
- [8] Karmakar A, Biswas S, Mukherjee S, et al. Effect of composition and thermo-mechanical processing schedule on the microstructure, precipitation and strengthening of Nb-microalloyed steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 690: 158-169.
- [9] Karmakar A, Mukherjee S, Kundu S, et al. Effect of composition and isothermal holding temperature on the precipitation hardening in Vanadium-microalloyed steels[J]. Materials Characterization, 2017, 132: 31-40.
- [10] 吴俊平,靳星,龙木军,等. 含钛微合金钢低温冲击韧性波动的原因与改进[J]. 中国冶金, 2017, 27(12): 59-65.
- [11] 葛允宗,王建军,颜慧成,等. 含Ti齿轮钢中TiN夹杂析出热力学及其控制[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(5): 50-54.
- [12] 杨睿,李阳,姜周华,等. 含氮微合金钢中氮化物的生成行为研究:第十四届中国钢铁年会[C]. 中国重庆, 2023: 330-334.
- [13] Inoue K, Ohnuma I, Ohtani H, et al. Solubility product of TiN in austenite[J]. ISIJ International, 1998, 38(9): 991-997.
- [14] 胡煜,赖朝彬,郑晓楠,等. 钛微合金钢研究现状及进展[J]. 江西冶金, 2023, 43(4): 298-305.
- [15] Li B, Shi X, Guo H J, et al. Study on precipitation and growth of TiN in GCr15 bearing steel during solidification[J]. Materials, 2019, 12(9): 1463.
- [16] Gui L T, Long M J, Zhang H H, et al. Study on the precipitation and coarsening of TiN inclusions in Ti-microalloyed steel by a modified coupling model[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 5499-5514.
- [17] 陈波涛,张泽峰,邢立东,等. 含钛微合金钢凝固过程中TiN的析出行为分析[J]. 连铸, 2021, 46(3): 28-34.
- [18] 王金永,刘建华,刘建飞,等. Ti-IF钢凝固过程中TiN的析出机理和规律[J]. 北京科技大学学报, 2014, 21(8): 1025-1031.
- [19] 屈天鹏,王德永,徐周,等. 含Nb-Ti微合金钢连铸过程中TiN析出行为研究[J]. 连铸, 2017, 42(2): 32-38.
- [20] Vega M I, Medina S F, Quispe A, et al. Influence of TiN particle precipitation state on static recrystallisation in structural steels[J]. ISIJ International, 2005, 45(12): 1878-1886.
- [21] Medina S F, Chapa M, Valles P, et al. Influence of Ti and N contents on austenite grain control and precipitate size in structural steels[J]. ISIJ International, 1999, 39(9): 930-936.
- [22] Chapa M, Medina S F, López V, et al. Influence of Al and Nb on optimum Ti/N ratio in controlling austenite grain growth at reheating temperatures[J]. ISIJ International, 2002, 42(11): 1288-1296.
- [23] Liu J, Wang J J, Hu F Y, et al. Effects of Ti/N ratio on coarse-

- grain heat-affected zone microstructure evolution and low-temperature impact toughness of high heat input welding steel[J]. *Coatings*, 2023, 13(8): 1347.
- [24] Zhu Z X, Kuzmikova L, Marimuthu M, et al. Role of Ti and N in line pipe steel welds[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2013, 18(1): 1-10.
- [25] Tian Q R, Wang G C, 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.
- [26] Sasai K. Interaction between alumina inclusions in molten steel due to cavity bridge force[J]. *ISIJ International*, 2016, 56(6): 1013-1022.
- [27] 田钱仁, 高德礼, 王国承. GCr15 轴承钢中 TiN 夹杂物聚合机理研究[J]. *钢铁研究学报*, 2018, 30(11): 857-865.
- [28] 王乐, 刘浏, 姚同路, 等. 低成本轴承钢洁净冶炼新工艺的开发[J]. *炼钢*, 2018, 34(3): 67-72.
- [29] 成东全, 陈兴润. 硅含量对含钛不锈钢全氧和夹杂物的影响[J]. *炼钢*, 2019, 35(5): 23-29.
- [30] 王伟, 常国栋, 马骏鹏, 等. 含钛铁素体不锈钢精炼过程钛合金化工艺研究[J]. *炼钢*, 2021, 37(2): 23-29.
- [31] 王敏, 包燕平, 崔衡, 等. IF 钢中 Al_2O_3 -TiN 复合夹杂生成机理研究[J]. *钢铁研究学报*, 2010, 22(7): 29-32+55.
- [32] 李志强, 袁磊, 刘涛, 等. IF 钢凝固过程中 Al_2O_3 -TiN 复合夹杂物的形成机理[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2012, 33(9): 1294-1298.
- [33] 隋亚飞, 孙国栋, 赵艳, 等. IF 钢中含 Ti 夹杂物的衍变规律[J]. *北京科技大学学报*, 2014, 21(9): 1174-1182.
- [34] Yan W, Shan Y Y, Yang K. Effect of TiN inclusions on the impact toughness of low-carbon microalloyed steels[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37(7): 2147-2158.
- [35] Liu T, Long M J, Chen D F, et al. Effect of coarse TiN inclusions and microstructure on impact toughness fluctuation in Ti microalloyed steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2018, 25(10): 1043-1053.
- [36] Jia X, Chen Y P, Li H K, et al. Study on the mechanism of AF nucleation induced by complex oxide inclusions after LF refining in oxide metallurgical steel[J]. *Materials Characterization*, 2023, 204: 113239.
- [37] Li T, Yang J. State of the art in oxide metallurgy technology for improving weldability of high-strength low alloy steel[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, (2024). <https://doi.org/10.1007/s12613-023-2754-y>
- [38] 朱立光, 张庆军. 基于氧化物冶金微合金化研究[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(9): 1529-1537.
- [39] 赵沛. 氧化物冶金之探析[J]. *中国冶金*, 2022, 32(10): 1-6.
- [40] 郭志红, 史赛超, 王旗, 等. Mg-Al-Ti 系氧化物冶金工艺夹杂物控制的热力学分析[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(6): 126-137.
- [41] 毕胜, 王鑫, 陈修君, 等. C82DA 帘线钢中 TiN 夹杂的控制[J]. *特殊钢*, 2022, 43(4): 46-49.
- [42] 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.
- [43] Duan H J, Zhang Y, Ren Y, et al. Distribution of TiN inclusions in Ti-stabilized ultra-pure ferrite stainless steel slab[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2019, 26(9): 962-972.
- [44] 雷家柳. 过共析帘线钢中钛夹杂的析出机理及其控制[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
- [45] 赵李平, 王勇, 王鸿盛. 连铸中间包水口堵塞问题的研究现状[J]. *炼钢*, 2007, 23(2): 59-62.
- [46] 刘成宝, 何毅, 王毅, 等. 连铸浸入式水口结瘤和堵塞的原因分析及控制措施[J]. *山东冶金*, 2020, 42(3): 12-15.
- [47] 臧红臣, 钟鹏. IF 钢浸入式水口堵塞成因及改进措施[J]. *安徽冶金科技职业学院学报*, 2020, 30(3): 18-20.
- [48] 杨克枝, 张乔英, 常正昇. 含 Ti 铝镇静超低碳钢连铸过程水口堵塞控制实践[J]. *特殊钢*, 2020, 41(6): 36-40.
- [49] Lavers J D, Kadar L. Application of electromagnetic forces to reduce tundish nozzle clogging[J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2004, 28(1): 29-45.
- [50] 杨鑫, 张媛媛, 何志军, 等. 基于电脉冲技术抑制连铸水口结瘤堵塞的研究[J]. *钢铁*, 2021, 56(4): 52-56.
- [51] 闫龙格. 基于脉冲电流调控钢液中非金属夹杂物行为及应用[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
- [52] 刘朝阳, 于景坤, 袁磊, 等. 外加电流对钢中夹杂物影响的研究进展[J]. *中国冶金*, 2018, 28(4): 7-12.
- [53] 裴西硕, 贾丹彬, 田晨, 等. 脉冲电流对钢液凝固过程中夹杂物迁移行为的影响[J]. *中国冶金*, 2022, 32(7): 44-50+66.
- [54] 肖丽俊, 梁尚东, 黄冬建, 等. 脉冲电流作用下钢液中 TiN 粒子长大模型[J]. *中国冶金*, 2024, 34(4): 72-78.
- [55] Lifshitz I M, Slyozov V V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1961, 19(1-2): 35-50.
- [56] Wagner C. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (ostwald-reifung)[J]. *Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 1961, 65(7-8): 581-591.
- [57] Capurro C, Cicutti C. Analysis of titanium nitrides precipitated during medium carbon steels solidification[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, 7(3): 342-349.
- [58] Li M G, Matsuura H, Tsukihashi F. Fundamental research on evolution of TiN in Fe-Al-Ti-O-N alloy during isothermal holding[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2022, 53(4): 2458-2470.
- [59] Moon J, Lee C, Uhm S, et al. Coarsening kinetics of TiN particle in a low alloyed steel in weld HAZ: Considering critical particle size[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(4): 1053-1061.
- [60] 冯广乾, 乔琦, 宋焱, 等. 稀土对钢中夹杂物和组织的影响[J]. *江西冶金*: 1-14 [2024-05-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1105.TF.20240313.1527.002.html>.
- [61] Torkamani H, Raygan S, Garcia Mateo C, et al. Contributions of rare earth element (La, Ce) addition to the impact toughness of low carbon cast niobium microalloyed steels[J]. *Metals and Materials International*, 2018, 24(4): 773-788.
- [62] Torkamani H, Raygan S, Garcia Mateo C, et al. Tensile behavior

- of normalized low carbon Nb-microalloyed steel in the presence of rare earth elements [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 749: 56-64.
- [63] 李慧蓉, 孙立根, 张鑫, 等. 镁处理对船板钢中钉扎粒子的作用机制 [J]. *钢铁*: 1-19. [2024-05-08]. <https://doi.org/10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20230724>.
- [64] 王念欣, 曾晖, 王成镇, 等. 钙处理工艺对钢中夹杂物的影响分析及应用 [J]. *云南冶金*, 2024, 53(1): 178-186.
- [65] 姜茂发, 张志祥, 王德永, 等. 铝钛脱氧钢中夹杂物特征及水口结瘤问题分析 [J]. *工业加热*, 2011, 40(4): 60-63.
- [66] Long L K, Chen C Y, Li J Q, et al. New insights into the formation mechanism of TiN - Al₂O₃ composite inclusions in nickel-based superalloys based on density functional theory [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2023, 54(6): 3078-3091.
- [67] Sun M K, Jung I H, Lee H G. Morphology and chemistry of oxide inclusions after Al and Ti complex deoxidation [J]. *Metals and Materials International*, 2008, 14(6): 791-798.
- [68] 王林珠, 李翔, 赵禹栋, 等. 脱氧顺序对铝钛复合夹杂物的影响 [J]. *钢铁*, 2021, 56(11): 63-71.
- [69] 徐李军, 潘贻芳, 陈青, 等. 硼微合金化钢连铸坯角部裂纹控制 [J]. *炼钢*, 2015, 31(3): 22-26+30.
- [70] Wang Y N, Bao Y P, Wang M, et al. Basic research on precipitation and control of BN inclusions in steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, 44(5): 1144-1154.
- [71] Wang Y N, Bao Y P, Wang M, et al. Precipitation behavior of BN type inclusions in 42CrMo steel [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2013, 20(1): 28-36.
- [72] 胡春林, 宋波, 庞瑞朋, 等. Ti-Mg复合处理对16Mn钢焊接热影响区组织与性能的影响 [J]. *金属热处理*, 2013, 38(11): 55-58.
- [73] 吴静. Mg-RE处理对含Ti螺纹钢中夹杂物及钢性能的影响 [D]. 苏州: 苏州大学, 2023.
- [74] Qu T P, Zhang C W, Wang D Y, et al. Effect of Mg - Ti treatment on nucleation mechanism of TiN inclusions and ferrite [J]. *Metals*, 2020, 10(6): 755.
- [75] Cao L, Wang G C, Xiao Y Y, et al. Effect of Mg addition on TiN inclusions in GCr15 bearing steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2022, 29(6): 925-938.
- [76] Xiao Y Y, Cao L, Wang G C, et al. Formation and precipitation mechanism of TiN inclusion in Mg-treated GCr15 bearing steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2022, 53(2): 916-930.
- [77] Zhou X, Wang D, Li X, et al. Mechanism for TiN refinement and resultant heterogeneous nucleation of δ -Fe in magnesium-rare earth-treated ultrapure ferritic stainless steel [J]. *Materials Characterization*, 2023, 205: 113250.
- [78] Xie Y M, Song M M, Zhu H Y, et al. Study on the formation of inclusions in Ti-La-Mg treated steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2024, 55(1): 576-588.
- [79] Li N, Wu K M, He T Q, et al. Effect of feeding Ca-Mg-RE-Zr composite cored wire during refining of liquid steel on weldability of ultrahigh strength wear resistant steels [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2014, 19(3): 265-270.
- [80] 陈妍利, 杨健. 利用Ca、Zr和稀土的氧化物冶金技术最新进展 [J]. *炼钢*, 2023, 39(1): 1-16.
- [81] Lou H N, Wang C, Wang B X, et al. Effect of Ti-Mg-Ca treatment on properties of heat-affected zone after high heat input welding [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2019, 26(5): 501-511.
- [82] Wang X, Chen Y, Wang C, et al. Effect of heat input on microstructure and impact toughness of coarse-grained heat-affected zone in Al-Ca and Ti-Ca killed steels [J]. *Steel Research International*, 2020, 91(9): 2000133.
- [83] Wang X, Wang C, Kang J, et al. Improved toughness of double-pass welding heat affected zone by fine Ti-Ca oxide inclusions for high-strength low-alloy steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 780: 139198.
- [84] Liu X J, Yuan G, Misra R D K, et al. A comparative study of acicular ferrite transformation behavior between surface and interior in a low C-Mn steel by HT-LSCM [J]. *Metals*, 2021, 11(5): 699.
- [85] 周峰, 曹羽鑫, 万响亮. 稀土钨的添加对低合金高强度钢粗晶热影响区韧性的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2021, 42(12): 84-92.
- [86] 黄宇, 谢有, 成国光, 等. 稀土对H13钢中夹杂物的影响 [J]. *稀土*, 2018, 39(5): 16-23.
- [87] 马宏博. 稀土钇对T4003不锈钢中夹杂物影响的热力学分析及实验研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2023.
- [88] 王健, 彭军, 张芳, 等. 稀土钪对20CrMnTi钢中TiN相析出热力学计算及分析 [J]. *钢铁*, 2024, 59(4): 66-73+84.
- [89] 李斌. 钨钛复合处理对TRIP钢中非金属夹杂物的影响 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2023.
- [90] 何晓妍, 胡晓军. 稀土钇和钪对321不锈钢中钛类夹杂物的改性作用 [J]. *江西冶金*: 1-14. [2024-05-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1105.tf.20240315.1208.002.html>.