

稀土对高硫易切削钢中夹杂物的影响研究

范 磊 李 晨 姜茂发

(多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为探究稀土对高硫易切削钢中夹杂物的影响作用, 进行了高温模拟试验及热力学分析。研究表明, 当 Ce 含量为 0.01% 时, 钢中的主要夹杂物类型为 MnS 和 CeAlO_3 , MnS 可以在 CeAlO_3 表面析出形成复合夹杂物, 复合夹杂物的数量占比约 3.01%; 当 Ce 含量为 0.05% 时, 钢中的主要夹杂物类型为 MnS、 CeAlO_3 和 Ce_2S_3 , MnS 可与 Ce_2S_3 互相包裹形成复合夹杂物, 复合夹杂物数量占比约 5.11%。当 Ce 含量由 0.01% 增大为 0.05% 时, 钢中 II 类链状 MnS 夹杂物数量明显减少, 硫化物尺寸有所减小。

关键词: 高硫易切削钢; 夹杂物; 稀土; 热力学

中图分类号: TF76, TG146.4

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)06-0119-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.021

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Experimental Study on the Effect of Rare Earth on Inclusions in High-sulfur Free-cutting Steel

Fan Lei, Li Chen, Jiang Maofa

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores (Ministry of Education), School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: In order to explore the effect of rare earth on inclusions in high-sulfur free-cutting steel, the high temperature simulation experiments and thermodynamic analysis were carried out in this work. The results showed that the types of inclusions were MnS and CeAlO_3 . MnS could precipitate on the surface of CeAlO_3 to form complex inclusions, and the proportions of complex inclusions was about 3.01%. When the content of Ce was 0.05%, the main types of inclusions were MnS, Ce_2S_3 and CeAlO_3 . MnS could wrap with Ce_2S_3 to form complex inclusions, and its proportions was about 5.11%. With the content of Ce increasing from 0.01% to 0.05%, the type II chain-like MnS in steel significantly reduced, and the size of sulfide decreased.

Key words: high-sulfur free-cutting steel; inclusion; rare earth; thermodynamics

0 引言

在含硫易切削钢中, MnS 夹杂物为主要的切削相。由于 MnS 为塑性夹杂物, 在热加工时易沿加工

方向伸长变形, 其形态控制对于钢的切削性能具有重要影响。研究^[1]表明, MnS 夹杂物在钢中主要存在三种类型, 呈链状分布的 II 类 MnS 的变形能力最大, 呈球状分布的 I 类 MnS 的变形量最小。

收稿日期: 2020-08-15

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0805100); 国家自然科学基金(51874082); 国家自然科学基金辽宁联合基金(U1908224)。

作者简介: 范 磊(1993—), 男, 博士生, 主要从事钢中夹杂物控制研究工作; E-mail: 2805289056@qq.com; 通讯作者: 姜茂发(1955—), 男, 博士, 教授, E-mail: jiangmf@smm.neu.edu.cn。

目前,国内钢铁企业普遍采用Ca处理技术对含硫易切削钢中MnS夹杂物进行变质,形成变形能力较弱的(Ca,Mn)S夹杂物,但钢中易形成大量高熔点CaS夹杂物,导致连铸过程中的水口结瘤^[2]。有学者^[3-4]尝试采用Mg处理技术对含硫易切削钢中的MnS夹杂物进行变质,取得一定效果,但同样面临着变质效果不稳定、连铸工艺不稳定等问题,至今未能实现产业化应用。

与Ca、Mg相比较,高温条件下稀土与钢液互溶,与钢中氧、硫等元素的亲和力强,可将超低硫钢中的硫化物变质为稀土硫化物。孙荣耀^[5]研究发现,稀土处理可使含硫易切削钢45TiS($S=0.065\%$)中形成 Ce_2S_3 和 Ce_2O_2S 夹杂物,从而改善切削性能。稀土处理易切削钢42CrMoS($S=0.089\%$),可以改善横向冲击性能^[6]。稀土对高硫易切削钢($S\geq 0.1\%$)^[7]中夹杂物的控制效果尚有待于进一步深入研究。

因此,笔者通过高温模拟试验结合热力学分析,探究稀土对高硫易切削钢中夹杂物的影响作用规律,以期对高硫易切削钢中的夹杂物控制提供新思路。

1 试验方法

1.1 试验过程

高温模拟试验冶炼高硫易切削钢所需原料包括工业纯铁、锰铁合金、高纯铝线、硫化亚铁、钕铁合金。试验步骤为将工业纯铁、锰铁合金共约400 g原料放入MoSi₂高温管式炉内的MgO坩埚中,在氩气保护下随炉加热到1600℃并保温30 min。利用定氧仪(基于固体电解质浓差电池法原理)将固体电解质氧探头插入钢液内部,测定钢液初始氧活度,记为 $a[O]_1$ 。根据氧活度计算并加入铝线进行脱氧。脱氧5 min后再次测定钢液氧活度,记为 $a[O]_2$,加入硫化亚铁。脱氧30 min后,用石英玻璃管抽取钢液并立即插入到冰水混合浴中,记为S1,在钕铁合金加入30 min后进行取样,记为S2。试验结束,控温冷却至室温。

两种试验钢仅考察Ce含量不同的情形,所得试验钢主要化学成分如表1所示。

表1 试验钢主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of experimental steels

序号	Mn	S	Al	TO	Ce	$a[O]_1$	$a[O]_2$
A	1.59	0.242	0.045	0.006 2	0.01	0.005 2	0.000 6
B	1.64	0.221	0.048	0.006 8	0.05	0.005 5	0.000 7

1.2 检测分析方法

用电感耦合等离子体发射仪检测钢中的锰、铝、钕含量。利用碳硫分析仪检测硫含量。使用扫描电镜观察钢样中夹杂物的形貌特征,并借助能谱仪分析夹杂物的成分。用扫描电镜在2000倍数下对1.5 mm²范围连续拍照,借用图像分析软件ipp 6.0统计夹杂物尺寸。

2 结果与讨论

2.1 夹杂物的形貌及成分分析

两种试验钢中典型夹杂物的形貌及成分分析如图1所示。

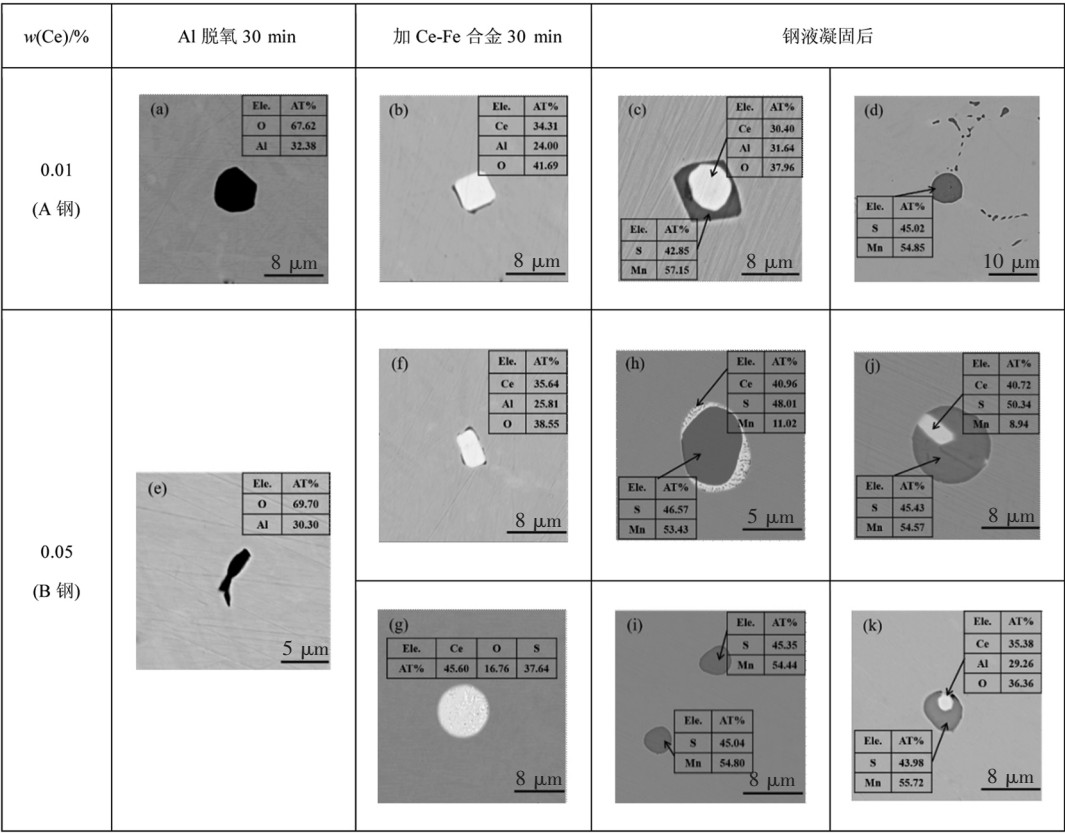
铝脱氧30 min后,钢液中夹杂物均为Al₂O₃,形状较不规则,如图1(a)、1(e)所示。添加Ce-Fe合金30 min后,Ce含量为0.01%的钢液中稳定存在的夹杂物类型为CeAlO₃,多呈块状分布,如图1(b)所示。凝固过程中析出了大量的MnS,形状不规则如图1(c)、1(d)所示。统计分析表明,钢中形成了一定量以CeAlO₃为核心、外围包裹MnS的复合夹杂物,其数量占比约为3.01%。图1(f)、1(g)为Ce含量为0.05%的钢液中稳定存在的夹杂物类型为CeAlO₃和Ce₂O₂S,其中Ce₂O₂S呈球形分布。凝固过程中同样析出了大量的MnS,同时还有少量的Ce₂S₃析出。统计分析表明,钢中同样析出了少量以CeAlO₃为核心、外围包裹MnS的复合夹杂物,同时还形成了较多Ce₂S₃和MnS互相包裹的复合夹杂物,其数量占比约为5.11%,如图1(h)、1(j)、1(k)所示。Ce₂S₃的线膨胀系数为 $12.7\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,小于MnS的线膨胀系数 $18.1\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[8]。可以预测到,在后期的退火工艺条件下,夹杂物中的元素逐步扩散并均匀化,这种复合夹杂物的变形能力将得到一定程度的抑制。

2.2 钢中硫化物的形貌及尺寸分布分析

图2为试验钢中夹杂物分布的扫描电镜照片。由图2可以看出,Ce含量为0.01%的钢中MnS主要以Ⅱ类链状形式,沿晶界分布,如图2(a)所示。当钢中Ce含量增大为0.05%时,Ⅱ类链状MnS明显减少,Ⅰ类球状或Ⅲ类块状MnS数量增加,如图2(b)所示。

图3为两组试验钢中硫化物尺寸分布统计分析结果。由图3可知,Ce含量为0.01%的钢中硫化物尺寸主要集中在5~8 μm,数量占比42.17%;而>8 μm的硫化物数量占比24.10%,其在轧制过程中更

易伸长变形^[9]。当钢中 Ce 含量增大为 0.05% 时, 钢中硫化物尺寸有所减小, 主要集中在 2~5 μm, 数量占比 41.33%, 尺寸>8 μm 的硫化物数量占比减小为 15.48%。



(a)~(d) A 钢 (e)~(k) B 钢

图 1 两组试验钢典型夹杂物的形貌及成分
Fig.1 Morphology and compositions of typical inclusion in two kinds of experimental steels

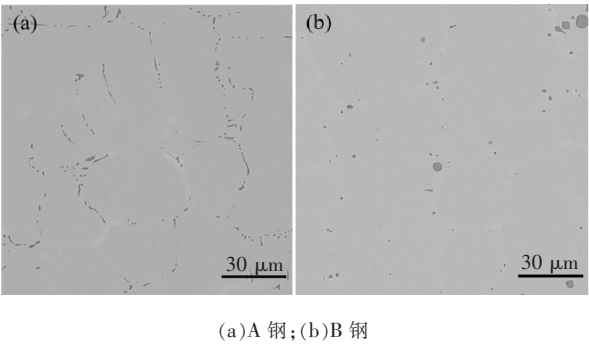


图 2 试验钢中硫化物的形貌及尺寸分布
Fig.2 Macroscopic morphology and distribution of sulfide in experimental steels

2.3 热力学分析

采用 FactSage 热力学软件计算试验钢中夹杂物的析出行为。

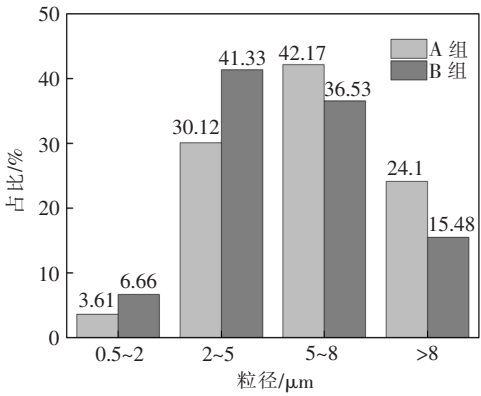


图 3 试验钢中硫化物尺寸分布统计
Fig.3 Statistics of size distribution of sulfide in experimental steels

鉴于软件中稀土氧硫化物(Ce_2O_2S) 热力学数据的缺失, 笔者将式(1)中 Ce_2O_2S 热力学数据^[10]添

加至 Private database (PD), 依据 Gibbs-Helmholtz 方程计算其纯物质的 Gibbs 自由能。采用 FactSage 热力学软件中的 FTSP、FToxide 和 FTStel 数据库, 利用 Equilib 模块中非平衡计算绘制试验钢夹杂物凝固析出规律, 计算结果如图 4 所示。

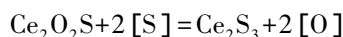
$$\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})^{[10]} \quad \Delta H_{298}^\theta = -1\,696.6 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{298}^\theta = 130.5 \text{ J/mol}$$

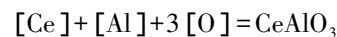
$$C_p^\theta = 124.89 + 23.64 \times 10^{-3} T - 2.09 \times 10^{-6} T^2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \quad (1)$$

由图 4 可知, Ce 含量为 0.01% 的钢液中稳定存在的夹杂物类型为 CeAlO_3 , Ce 含量为 0.05% 的钢液中稳定存在的夹杂物类型为 CeAlO_3 和 Ce_2O_3 , 且 Ce_2O_3 的析出浓度高于 CeAlO_3 。在钢液凝固过程中, [Mn]、[S] 元素易发生偏析富集,

使得 MnS 在固液两相区间析出^[11], 其析出温度约为 1 480 °C。钢中析出的 CeAlO_3 夹杂物可作为 MnS 的形核核心, MnS 在其表面析出。 Ce_2O_3 可结合 [S] 形成 Ce_2S_3 , 如反应式 (2) 所示, 使得 Ce_2O_3 析出浓度降低, Ce_2S_3 析出浓度增大。且式 (2) 中释放出的 [O] 可参与到 CeAlO_3 的形成反应, 如式 (3) 所示, 使得其浓度有所增大。由图 1 (h)、(j) 可知, 析出的 Ce_2S_3 与部分 MnS 互相包裹形成复合夹杂物, 这可能与 Ce_2S_3 在高温下可固溶 MnS 有关^[12]。



$$\Delta G^\theta = 278\,560 - 3.28T \quad (2)$$



$$\Delta G^\theta = -1\,366\,460 + 364T \quad (3)$$

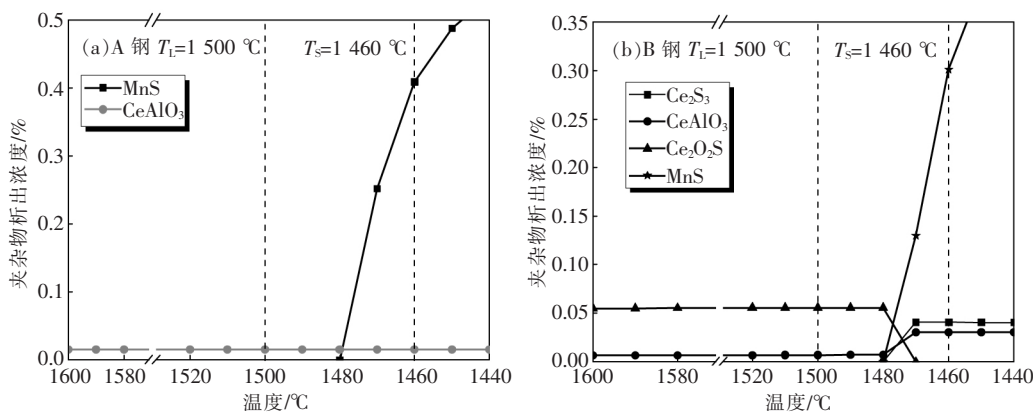


图 4 钢液凝固过程夹杂物析出演变

Fig.4 Evolution of inclusions during the solidification of steels

3 结论

1) 添加 0.01% Ce 时, 高硫易切削钢中存在 CeAlO_3 、MnS 两种夹杂物, MnS 可在 CeAlO_3 夹杂物的表面析出。添加 0.05% Ce 时, 钢中形成 MnS、 CeAlO_3 和 Ce_2S_3 夹杂物, MnS 可与 Ce_2S_3 互相包裹形成复合夹杂物。

2) 添加 0.05% Ce 时, 高硫易切削钢中沿晶界分布的 II 类链状 MnS 数量明显减少, I 类球状或 III 类

块状 MnS 数量增加, 钢中硫化物尺寸有所减小, 硫化物夹杂控制效果较好。

致谢

本工作得到了国家重点研发计划 2017YFC0805100、国家自然科学基金 51874082 和国家自然科学基金辽宁联合基金 U1908224 的支持, 在此表示感谢。

参考文献

- [1] Ito Y, Masumitsu N, Matsubara K. Formation of manganese sulfide in steel [J]. ISIJ International, 1981, 21: 477-484.
- [2] Bielefeldt W V, Vilela A C F. Study of inclusions in high sulfur, Al-killed Ca-treated steel via experiments and thermodynamic calculations [J]. Steel Research International, 2014, 86(4): 375-385.
- [3] Zhang T S, Wang D Y, Liu C W, et al. Modification of inclusions in liquid iron by Mg treatment [J]. Journal of Iron and Steel Re-

- search International 2014 21(Supplement 1) : 99–103.
- [4] Kim H S ,Chang C H ,Lee H G.Evolution of inclusions and resultant microstructural change with Mg addition in Mn/Si/Ti deoxidized steels[J].Scripta Materialia 2005 53(1) : 1255–1258.
- [5] Sun Rongyao ,Hao Shiming.Investigation on the improvement of cutting properties of tool steels by the addition of rare earth elements[J].Iron and Steel ,1982 ,17(5) : 58–63.
(孙荣耀 郝士明.稀土元素改善工具钢切削性能的研究[J].钢铁 ,1982 ,17(5) : 58–63.)
- [6] Zhao Maiqun ,Wang Weike ,Zhang Hao ,et al.Analysis on sulphide inclusions in free-cutting 42CrMoS steel modified by rare earth elements[J].Heat Treatment of Metals 2004 29(11) : 20–23.
(赵麦群 王伟科 张颢 等.稀土改性 42CrMoS 易切削钢中的硫化物夹杂分析[J].金属热处理 2004 29(11) : 20–23.)
- [7] Wang Jinlong ,Qiao Aiyun ,Zhang Xinggang.Summary on mechanism of machinability and control of sulfide for sulphur free-cutting steel[J].Science and Technology of Baotou Steel 2015 41(1) : 30–32.
(王金龙 乔爱云 张行刚.含硫易切削钢切削性能机理与硫化物控制简述[J].包钢科技 2015 41(1) : 30–32.)
- [8] Xu Chuancai ,Zhang Longshui.The effect of rare earth on the structure and properties of bearing steel[J].Journal of Xi'an Institute of Metallurgy and Construction Engineering ,1987 50(2) : 71–78.
(许传才 张隆水.稀土对轴承钢组织和性能的影响[J].西安冶金建筑学院学报 ,1987 50(2) : 71–78.)
- [9] Zhang Shuo ,Yang Shufeng ,Li Jingshe ,et al.Morphology of MnS inclusions in Y15 high sulfur free-cutting steel by tellurium treatment[J].Iron and Steel 2017 52(9) : 27–33 41.
(张硕 杨树峰 李京社 等.碲处理控制 Y15 易切削钢中 MnS 夹杂物形貌[J].钢铁 2017 52(9) : 27–33 41.)
- [10] Binnewies M ,Milke E.Thermochemical data of elements and compounds[J].Applied Mathematics & Mechanics ,1999 31(1) : 55–65.
- [11] Hu D L ,Liu Hui ,Xie J B ,et al.Analysis of precipitation behavior of MnS in sulfur-bearing steel system with finite-difference segregation model[J].Journal of Iron & Steel Research International 2018 25(8) : 803–812.
- [12] Jiang Laizhu ,Cui Kun.Experimental study and thermodynamic calculation on the formation of MnS-RE₂S₃ and (Mn ,Ca) S-RE₂S₃ in free cutting steel[J].Journal of the Chinese Society of Rare Earths ,1993 ,11(1) : 46–66.
(江来珠 崔崑.易切削钢中共晶相 MnS-RE₂S₃ 和 (Mn、Ca) S-RE₂S₃ 形成的试验研究及热力学计算[J].中国稀土学报 , 1993 ,11(1) : 46–66.)

编辑 杨冬梅

(上接第 93 页)

- (刘才泽 秦建华 李明雄 等.四川攀西地区钒钛磁铁矿成矿元素富集过程模拟与资源潜力评价[J].吉林大学学报(地球科学版) 2013 43(3) : 758–775.)
- [10] Hui Bo ,Chen Xiaoqing ,Xu Ying.Study on vanadium occurrence state in shale-type vanadium ore and forecast of beneficiation index[J].Mining and Metallurgical Engineering 2013 33(1) : 37–40.
(惠博 陈晓青 徐莺.某页岩型钒矿中钒的赋存状态研究及选别指标预测[J].矿冶工程 2013 33(1) : 37–40.)
- [11] Zhong Wen ,Yin Jin ,Huo Dongchan ,et al.Geological characteristics of shimen vanadium deposit in chongyang county ,Hubei province and analysis of occurrence status of vanadium[J].Resources Environment and Engineering 2018 32(4) : 523–527.
(钟温 尹近 霍东婵 等.湖北省崇阳县石门钒矿地质特征及钒的赋存状态分析[J].资源环境与工程 2018 32(4) : 523–527.)
- [12] Yang Yaohui ,Hui Bo ,Liao Xiangwen ,et al.Beneficiation test on low-grade and refractory olivine-pyroxenite type vanadium-titanium magnetic ore from hongge[J].Metal Mine 2016(10) : 77–82.
(杨耀辉 惠博 廖祥文 等.红格低品位难选橄辉岩型钒钛磁铁矿石选矿试验[J].金属矿山 2016(10) : 77–82.)

编辑 邓淑惠