

碲改质 303Cu 不锈钢中 MnS 夹杂物形态

李 杰 朱强斌 田钱仁 樊 田 谢剑波 付建勋

(先进凝固技术中心 , 上海大学材料科学与工程学院 , 上海 200444)

摘 要: 为探究碲元素对 303Cu 易切削不锈钢中 MnS 夹杂物形态的影响 , 向 303Cu 钢中加入不同质量分数的碲 , 结合金相显微镜、扫描电镜、小样电解等方法 , 分析了碲对钢中 MnS 夹杂物形态及分布的影响。结果表明: 在 303Cu 不锈钢中加入碲 , 可以减少小尺寸夹杂物的数量 , 增多大尺寸夹杂物的数量 , 增大夹杂物平均等效直径和平均面积 , 加入 0.036 0% 碲时夹杂物改质效果最好; 在低碲钢中碲化物主要附着在 MnS 表面 , 高碲钢中形成碲化物完全包裹 MnS 的复合夹杂; 钢中夹杂物经过改质 , 从链状、长条状变成纺锤状和球状 , 有利于力学性能和切削性能的改善。加入碲元素后 , 夹杂物和基体的硬度均先增大后减小 , 在碲含量为 0.018 0% 时基体和夹杂物的硬度(HV10) 最大 , 分别为 209.6 和 200.3。

关键词: 不锈钢; 303Cu; 夹杂物; MnS; 改质; 碲; MnTe-MnS

中图分类号: TF764 , TG115 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020) 06-0135-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.024

开放科学(资源服务) 标识码(OSID) :



听语音
与作者互动
聊科研

Modified Morphology of MnS Inclusions in Tellurium Treated 303Cu Stainless Steel

Li Jie , Zhu Qiangbin , Tian Qianren , Fan Tian , Xie Jianbo , Fu Jianxun

(Center for Advanced Solidification Technology (CAST) , School of Materials Science and Engineering , Shanghai University , Shanghai 200444 , China)

Abstract: In order to study the influence of tellurium on the morphology of MnS inclusions in 303Cu free-cutting stainless steel , various amount of tellurium was added into 303Cu steel , and then the morphology and distribution of MnS inclusions in steels was analyzed by means of OM , SEM and microelectrolysis-dissolving. It was found out that with tellurium addition into 303Cu stainless steel , the number of small-size inclusions in steel decreased , while the number of large-size inclusions increased , and the average equivalent diameter and average area of the inclusions increased. Inclusions modification was achieved the best effect when 0.036 0% tellurium was added. Telluride mainly attached to the surface of MnS inclusions in low-tellurium steel , while MnS inclusions were completely surrounded by telluride in high-tellurium steel. After treated by tellurium , the inclusions in steel were modified from chains and strips into spindles and spheres , which was beneficial to the improvement of mechanical properties and cutting properties. After tellurium was added , the hardness of the inclusion and the matrix firstly increased and then decreased. When the tellurium content was 0.018 0% , the hardness of the matrix and the inclusion reached the maximum values of 209.6 HV10 and 200.3 HV10 , respectively.

Key words: stainless steel , 303Cu , inclusions , MnS , treatment , Te , MnTe-MnS

收稿日期: 2020-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874195 , 51671124)。

作者简介: 李 杰(1994—) , 男 , 硕士研究生 , 主要从事高品质特殊钢中夹杂物分析 , E-mail: wtljie@163.com; 通讯作者: 付建勋(1969—) , 男 , 博士 , 教授 , 主要从事高品质特殊钢的开发与品质提升 , E-mail: fujianxun@shu.edu.cn。

0 引言

303Cu(0Cr18Ni9)是一种奥氏体不锈钢,由于钢中含有Cu、Mn、高S和少量的P元素,使其具有良好的易切削性能、塑性、韧性和抗腐蚀性^[1]。303Cu不锈钢因其良好的耐腐蚀能力和力学性能,在航空、航天、石油、化工等领域应用广泛^[2]。但是不锈钢不易加工,限制了其更广泛的应用。因此,提高不锈钢切削性能是不锈钢行业的重要研究内容。目前,主要通过添加易切削元素硫、铅、硒以及碲来提高不锈钢的切削性能^[3-4]。由于铅、硒等是有毒元素,在工业生产中逐渐被限制使用^[5-6]。添加硫元素会与钢中锰元素结合形成MnS夹杂^[7-9],长条状的硫化物会导致不锈钢的耐腐蚀能力以及力学性能降低。能否控制303Cu钢中硫化物的形态,使长条形的硫化物变成纺锤形或者球形是提升不锈钢耐腐蚀性和力学性能的关键因素之一^[10-13]。目前,向钢中添加碲元素对MnS夹杂物进行改质处理被认为是控制MnS形态的有效途径。

笔者根据303Cu易切削不锈钢的基本化学成分,通过往钢中添加碲粉,设计不同碲质量分数的试验方案,并采用扫描电镜(scanning electron microscope SEM)和能谱仪(energy dispersive spectrometry EDS)观察并分析了钢中夹杂物形态和分布以及碲对303Cu不锈钢中MnS夹杂物形态的影响规律。

1 试验材料与方法

1.1 试验样品制备

炼钢原料为国内某钢厂提供的直径 $\varnothing 9.0 \sim 10.0$ mm,弯曲长50 cm的303Cu不锈钢轧材,基本化学成分如表1所示,以及高纯碲粉末(99.999%)。

表1 303Cu不锈钢的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of 303Cu stainless steel

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
%	0.06	2.5	<1.0	<0.020	0.28	17.2	8.7	0.2	0.7

在实验室通过向冶炼原料中加碲获得研究试样。首先,将303Cu原样切割成10 cm长的短棒,用砂轮机打磨去除表面氧化皮,取700~900 g原样放入氧化铝坩埚(内径 $\varnothing 53$ mm,外径 $\varnothing 61$ mm,高120 mm)中;接着,将放入钢样的氧化铝坩埚置入石墨坩埚内,一起放入管式加热炉中,并在上面加上石墨套

筒,盖上炉盖;设置整个冶炼过程中管式电阻炉的温控参数,并打开冷却水和高纯氩气(1 L/min)开关;加热到1 620 °C钢液熔化后,保持30 min,关氩气,加入纯碲粉末后,再开气5 min后用石英管搅拌20~30 s;搅拌后保温5 min取过程样,再保温10 min后开始降温,当温度降低至1 100 °C时,关闭电源和氩气;最后,随炉冷却至室温,取出样品。

总共进行5组试验,包括1组原样和4组不同碲含量的对比样,依次编号为1、2、3、4、5。冶炼过后的钢锭按照图1所示方法切割取样。将圆柱形钢锭沿高度方向从中间切成两半,然后在钢锭中部取3 g钻屑检测碲元素含量,检测结果如表2所示。

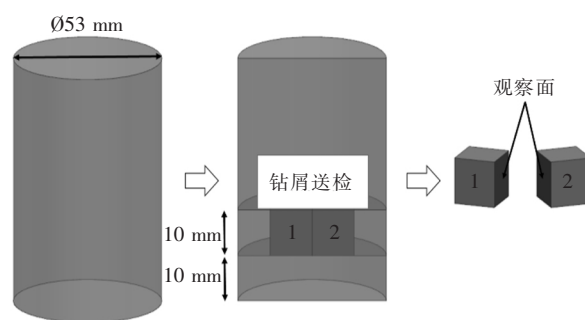


图1 取样过程

Fig.1 Sampling procedures

表2 试验钢碲含量
Table 2 Tellurium contents in steels

试样编号	试样重量/g	碲质量分数/%
1	703.5	0
2	906.4	0.009 9
3	882	0.018 0
4	884	0.036 0
5	889.4	0.053 0

1.2 夹杂物三维腐蚀

取金相及电解试样。从切开的半块钢锭底部往上10 mm处切两块10 mm×10 mm×10 mm的样品分别做金相和电解试样,观察面如图1所示。将金相试样在磨抛机上打磨抛光,然后用光学显微镜观察并记录20个200倍视场的图片。利用图像处理软件(Image-Pro Plus)对视场中的夹杂物进行定量分析、统计。利用扫描电镜(Phenom Pro)及能谱对夹杂物成分进行进一步观察分析。电解试样经磨抛机打磨过后,进行电流腐蚀处理。电解过程如下:以试样为阳极,不锈钢电极为阴极通恒定电流(0.3 A)放入装有电解液(1%四甲基氯化铵—10%三乙醇胺—

甲醇)的烧杯中;将烧杯放入温度保持在 $-1\sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度低温恒温槽中;70 min 后关闭电流,取出样品,用沾有无水乙醇的脱脂棉擦拭干净,烘干后在扫描电镜下观察夹杂物形貌。

1.3 硬度检测

在 MnS 表面析出的 MnTe 夹杂物可能会影响 MnS 及周围基体的硬度,因此,检测了夹杂物和基体的硬度。在 MH-5L 型数字式显微硬度计下检测 5 组试样的显微硬度。每个试样分别在钢基体和夹杂物上选取 20 个点进行检测,然后计算平均值,分别得到 5 组试样钢基体平均显微硬度和夹杂物平均显微硬度。检测夹杂

物硬度的时候,选取面积较大的夹杂物,以避免显微硬度计的探头打到钢基体上,影响试验误差。

2 结果与讨论

2.1 夹杂物形态与分布

图 2 为不同碲含量 303Cu 不锈钢试样的光学显微镜下金相照片。从图 2 可以看出,夹杂物在钢中主要沿晶界析出,经过碲处理的 303Cu 不锈钢中夹杂物数量变少,尺寸增大。对光学显微镜 200 倍视场中的夹杂物进行定量分析,讨论夹杂物的面积分布以及平均等效直径,结果见图 3。

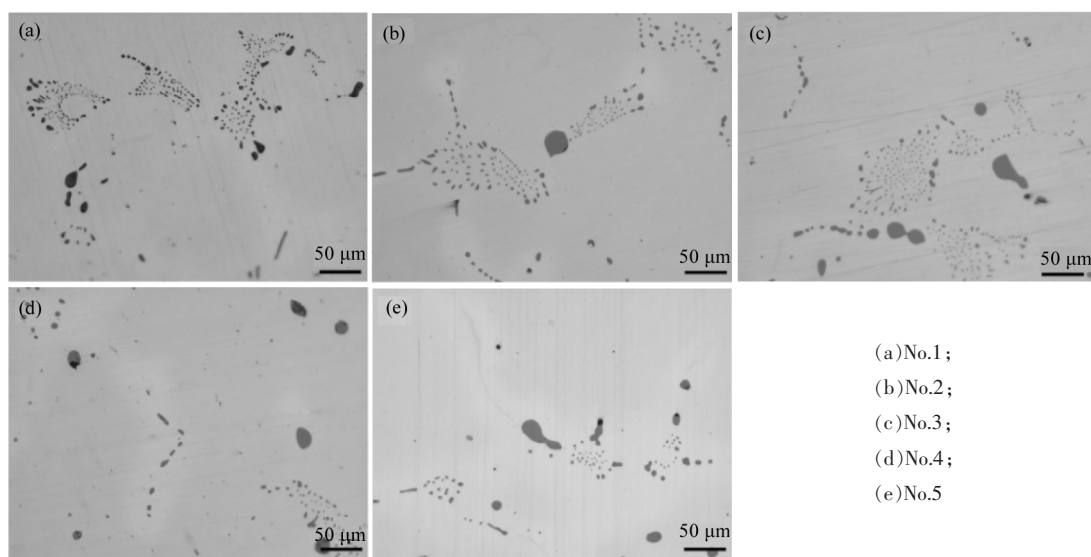


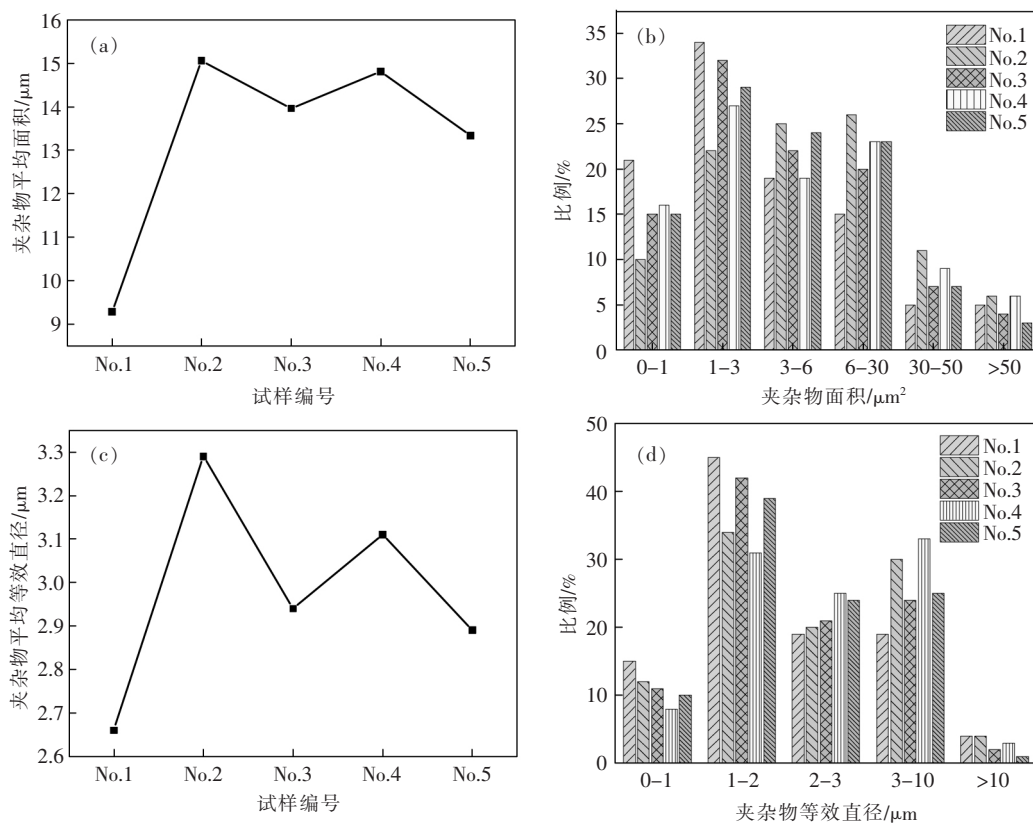
图 2 光学显微镜照片

Fig.2 Optical microscope photograph

未加入碲的 1 号钢中夹杂物平均面积为 $9.28\text{ }\mu\text{m}^2$,加入碲后的 2、3、4、5 号钢中夹杂物平均面积均在 $13\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上,均明显增大,其中 4 号钢夹杂物的平均面积最大为 $15.06\text{ }\mu\text{m}^2$,如图 3(a) 所示。图 3(b) 为钢中夹杂物面积分布比例,1 号钢中夹杂物面积为 $0\sim 1\text{ }\mu\text{m}^2$ 和 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}^2$ 部分分别占 21% 和 34%,均比加入碲后的钢样占比多,表明未进行碲处理的钢中小面积的夹杂物较多,加入碲后可明显改善这一特征,且 4 号钢中小面积夹杂物占比最少, $0\sim 1\text{ }\mu\text{m}^2$ 和 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}^2$ 部分占比分别为 10% 和 22%。夹杂物面积分布在 $3\sim 6\text{ }\mu\text{m}^2$ 、 $6\sim 30\text{ }\mu\text{m}^2$ 以及 $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}^2$ 的部分中,1 号钢占比最少,其他钢样均大于 1 号钢,表明加入碲后大尺寸的夹杂物数量增多,其中 4 号钢大面积夹杂物数量增多最明显,占比最大分别为 25%、26% 和 11%。图 3(c) 为不同碲含量

钢中夹杂物平均等效直径,可以发现加入碲后钢中夹杂物平均等效直径均明显增大。图 3(d) 为夹杂物等效直径分布比例,等效直径为 $0\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 中,不含碲的钢占比最多,而在 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 和 $3\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 中相反,经过碲改质后占比较多。表明加入不同含量的碲使等效直径在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上的夹杂物数量增多, $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下的夹杂物数量减少。综合碲处理对钢中夹杂物面积和等效直径的影响,4 号钢改质效果最好,此时钢中夹杂物对钢切削性能最有益。

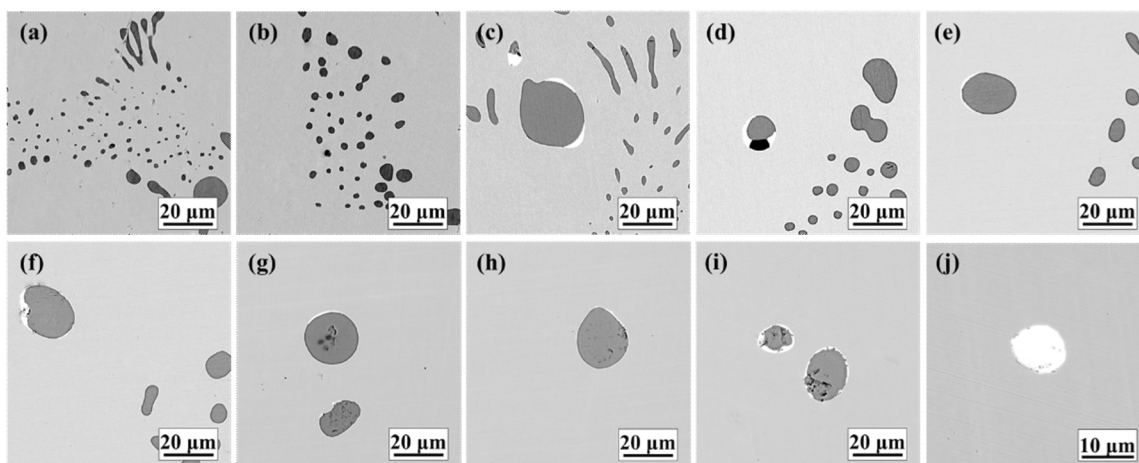
通过扫描电镜观察分析不同碲含量钢中夹杂物的形态,如图 4 所示。未加入碲的 1 号钢中夹杂物尺寸较小,长条状、链状夹杂物较多,对 303Cu 不锈钢的力学性能和切削性能有不利影响。钢加入碲后,部分发生改质的夹杂物表面附着白色物质。



夹杂物(a)平均面积;(b)面积分布比例;(c)平均等效直径;(d)等效直径分布比例

图3 统计结果

Fig.3 The statistical results of inclusions in experimented steel



(a)、(b)No.1;(c)、(d)No.2;(e)、(f)No.3;(g)、(h)No.4;(i)、(j)No.5

图4 钢中夹杂物扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of inclusions in steel

加入 0.009 0% 碲, 钢中有少量夹杂物发生改质, 改质过后的夹杂物面积增大, 长条状、链状夹杂

物, 小面积夹杂物仍有很多; 加入 0.018 0% 碲, 钢中 长条状、链状夹杂物, 小面积夹杂物数量均有所减

少; 加入 0.036 0% 碲, 钢中灰色夹杂物被白色物质包覆量增加, 球状、纺锤状夹杂物数量增多, 长条状、链状夹杂物数量减少, 夹杂物改质率有所提高; 加入 0.053 0% 碲, 出现灰色夹杂物被白色物质完全包裹的情况。

2.2 夹杂物化学成分与三维形貌

图 5 为加入 0.053 0% 碲的夹杂物元素面扫描, 经分析可知白色物质主要为碲—锰复合相 MnTe , 灰色物质为 MnS 夹杂物。改质后的夹杂物以 MnS 为中心, 碲—锰复合相包覆其四周, 形成 MnS-MnTe 复合夹杂^[14]。加入 303Cu 不锈钢中的碲完全固溶在 MnS 夹杂物中, 而在钢基体中未发现碲元素。

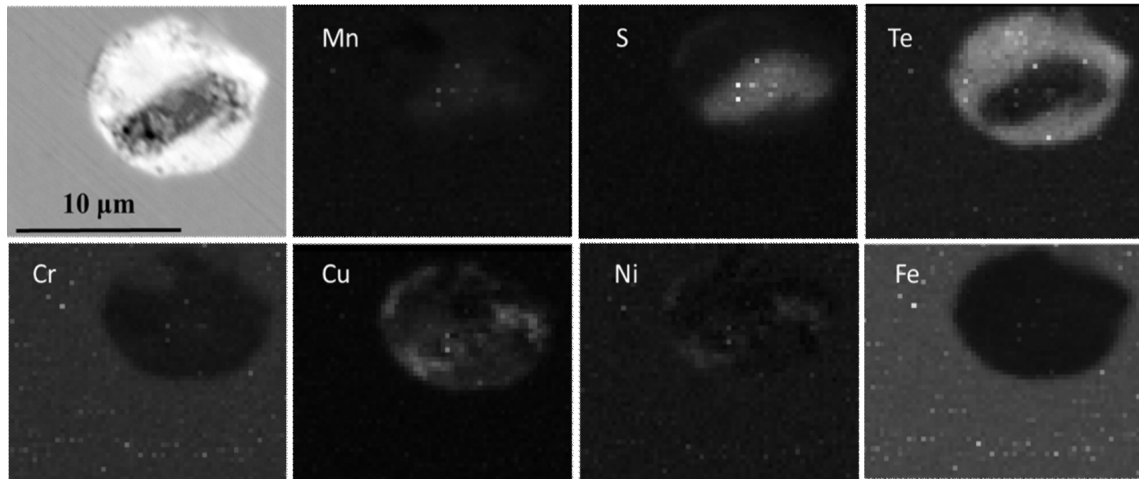


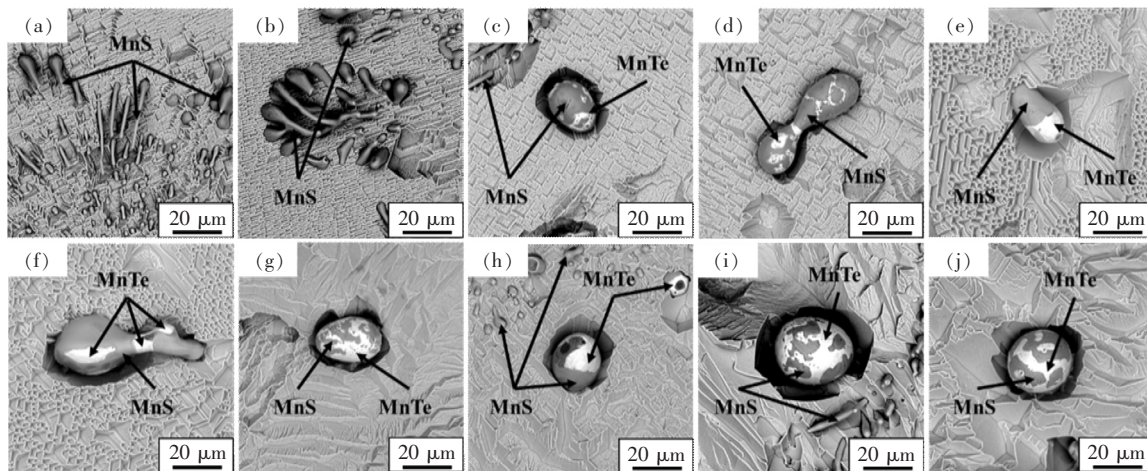
图 5 No.5 试样元素面扫描
Fig.5 Elements mapping of sample No.5

为了观察 303Cu 钢中夹杂物的三维形貌, 本次试验将 5 组钢样通过电流腐蚀技术制得电解样, 并烘干后在扫描电镜下观察分析。

图 6 为 SEM 下 303Cu 不锈钢中夹杂物的三维形貌。未加入碲的钢中夹杂物主要为链状、长条状、不规则状和细小的球状。这类夹杂物对钢的力学性能和切削性能有非常不利的影响^[15]。经过

碲处理, 白色的 MnTe 附着在灰色的 MnS 夹杂物表面, 夹杂物体积明显增大且从长条状变成纺锤状和球状。随着碲含量的增加, 改质效果越来越明显。

图 6(i) 可以看到加入 0.053 0% 碲后, 钢中仍有长条状夹杂物未被改质。说明加入不同质量分数碲粉均不能将钢中夹杂物完全改质。



(a)、(b)No.1; (c)、(d)No.2; (e)、(f)No.3; (g)、(h)No.4; (i)、(j)No.5

图 6 夹杂物三维形貌
Fig.6 Three-dimensional morphology of inclusions

2.3 硬度检测

分别在每组试样钢基体和夹杂物上取 20 个点进行硬度检测, 所得结果取平均值, 如图 7 所示。未加碲的 1 号钢中钢基体硬度(HV10)为 175.0, 夹杂物硬度(HV10)为 166.1。加入碲后, 钢基体与夹杂物硬度均明显增大。除了加入 0.036 0%碲含量的 4 号试样之外, 其余 4 组试样中夹杂物硬度均小于钢基体硬度。随着碲含量的增加, 钢基体与夹杂物硬度都是先增大后减小, 在碲含量为 0.018 0%时硬度(HV10)最大, 钢基体为 209.6, 夹杂物为 200.3。

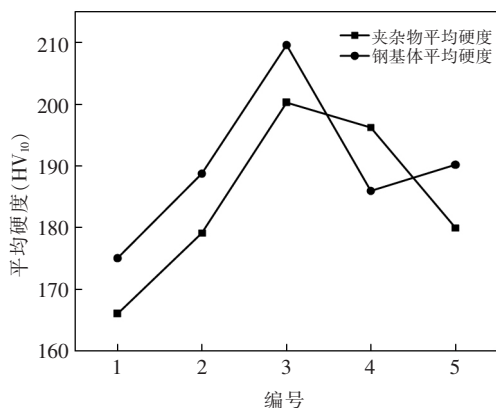


图 7 夹杂物、钢基体平均硬度

Fig.7 Average hardness of inclusions and steel matrix

笔者发现经过碲改质后的 303Cu 不锈钢中夹杂物及基体显微硬度均有所改变, 推测钢的硬度受碲元素的影响。在查阅文献后发现, 钢中加入微量碲元素, 其首先会固溶在 MnS 夹杂物中, 当碲含量超过一定量使固溶的碲达到饱和时, 便会与钢中的

残余锰元素析出, 并附着于在 MnS 表面形成 MnTe-MnS 复合夹杂物, 这是钢中夹杂物硬度发生变化的主要原因。因此, 研究微量及较高含量碲元素下样品中含碲的不同析出相(MnTe、MnTe-MnS)行为, 对钢材硬度、轧制后夹杂物形态及产品质量进行分析讨论是接下来的主要研究方向。

3 结论

1) 在 303Cu 不锈钢中加入碲, 可以减少小尺寸夹杂物的数量, 增多大尺寸夹杂物的数量, 夹杂物的平均等效直径和平均面积均有增大, 碲含量为 0.036 0%的 4 号钢中夹杂物改质效果最好。

2) 加入钢中的碲元素与 MnS 夹杂物形成 MnTe-MnS 复合夹杂, 在碲含量为 0.009 9%、0.018 0%、0.036 0%的钢中, 碲化物主要附着在 MnS 表面或者半包覆, 在碲含量为 0.053 0%的钢中, 出现了碲化物完全包裹 MnS 的复合夹杂。

3) 夹杂物经过改质, 从链状、长条状变成纺锤状和球状, 改质效果明显, 有利于力学性能和切削性能的改善。但加入不同质量分数碲粉均不能将钢中夹杂物完全改质。

4) 加入碲元素后, 夹杂物和基体的硬度均呈先增大后减小的趋势, 在碲含量为 0.018 0%时基体和夹杂物的硬度(HV10)最大, 分别为 209.6 和 200.3。

5) 研究过程中没有对微量及较高含量碲元素的样品进行分析讨论, 这是不足的方面。后续的工作中将进行完善。

参考文献

- [1] Lo K H, Shek C H, Lai J K L. Recent developments in stainless steels [J]. Materials Science & Engineering Reports, 2009, 65(4-6): 39-104.
- [2] Liu Zhenbao, Liang Jianxiong, Su Jie et al. Research and application progress in ultra-high strength stainless steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(4): 549-557.
(刘振宝, 梁剑雄, 苏杰, 等. 高强度不锈钢的研究及发展现状 [J]. 金属学报, 2020, 56(4): 549-557.)
- [3] Wang Xiaohong, Xie Bing, Feng Zhongyu. Present status and development of research on free cutting steel at home and abroad [J]. Special Steel, 2005, 26(4): 26-28.
(王小红, 谢兵, 冯仲渝. 国内外易切削钢的现状和研究进展 [J]. 特殊钢, 2005, 26(4): 26-28.)
- [4] Qin Zirui, Nie Yongfu. Effect of rare-earth complex modification treatment on hot crack resistance of ZG25Mn cast steel [J]. Special Steel, 1998, 19(4): 17-20.
(秦紫瑞, 聂永福. 稀土复合处理对 ZG25Mn 铸钢抗热裂性能的影响 [J]. 特殊钢, 1998, 19(4): 17-20.)
- [5] Shen P, Yang Q K, Zhang D et al. Application of tellurium in free-cutting steels [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2018, 25(8): 787-795.

- [6] 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.)
- [7] Bai Xuxu ,Yang Shufeng ,Liu Wei *et al.* Effect of tellurium treatment on modification of MnS inclusion in 20CrMnTi gear steel [J].Iron and Steel 2019 ,54(12) : 35-41.
(白旭旭 杨树峰 刘威 等.碲处理对 20CrMnTi 齿轮钢中 MnS 夹杂物改性效果[J].钢铁 2019 ,54(12) : 35-41.)
- [8] Yang Wen ,Yang Xiaogang Zhang Lifeng *et al.* Review of control of MnS inclusions in steel [J].Steelmaking 2013 29(6) : 71-78.
(杨文 杨小刚 张立峰 等.钢中 MnS 夹杂物控制综述[J].炼钢 2013 29(6) : 71-78.)
- [9] Ito Y ,Masumitsu N ,Matsubara K. Formation of manganese sulfide in steel [J].Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan , 1981 21(7) : 477-484.
- [10] Oikawa K ,Ohtani H ,Ishida K *et al.* The control of the morphology of MnS inclusions in steel during solidification [J].ISIJ International ,1995 35(4) : 402-408.
- [11] Xie J B ,Fan T ,Sun H *et al.* Enhancement of impurity ,machinability and mechanical properties in Te-treated 0Cr18Ni9 steel [J].Metals and Materials International 2019 ,1-12. Published Online.
- [12] Zhang Haixia ,Liang Na ,Zhai Zhenglong *et al.* Research on the sulfide from of free cutting steel [J].Metallurgical Collections , 2011(6) : 8-11.
(张海霞 梁娜 翟正龙 等.易切削钢中硫化物形态的研究[J].冶金丛刊 2011(6) : 8-11.)
- [13] Li Daizhong ,Gao Shuqin ,Zhang Liefu *et al.* Metallography of telluride on free cutting steel [J].Materials Technology ,1985 ,56 (10) : 537-542.
- [14] Shen Ping ,Yang Qiankun ,Zhang Dong *et al.* The effect of tellurium on the formation of MnTe-MnS composite inclusions in non-quenched and tempered steel [J].Metals 2018 8(639) : 1-12.
- [15] Banks T M ,Gladman T. Sulfides shape control [J].Metals Technology ,1979 3: 81-94.

编辑 杨冬梅

多组元钛合金电子束熔炼过程控制核心关键技术实现新突破

(11 月 14 日消息) 近日 ,西宁市科技创新促进中心组织有关专家对青海聚能钛业股份有限公司承担的科技重大专项《多组元钛合金电子束熔炼过程控制核心关键技术》项目进行了验收及成果评价。

多组元钛合金在航空、航天、船舶、医疗及军工领域具有广泛的应用。青海聚能钛业股份有限公司通过对合金元素挥发损失规律的研究 ,在掌握 EB(电子束冷床熔炼) 熔炼工艺精确控制与合金元素挥发损失率基础上 ,对多组元钛合金电子束冷床熔炼过程中的元素补偿方式、工艺参数进行优化 ,为提升电子束冷床熔炼多组元钛合金成分均匀性与稳定性提供科学依据。多组元钛合金电子束熔炼过程控制核心关键技术的突破 ,以及工艺流程的规范将进一步推动钛合金熔炼技术的发展 ,促进钛合金产品的加工、应用及产业化的推广。

青海聚能钛业股份有限公司将优化出年产 400 t 多组元钛合金中试生产的工艺 ,对西宁市有色金属合金新材料领域经济 and 高质量发展具有很大程度上的推进作用。该项目解决了传统工艺技术熔炼多组元钛合金过程中对于成分均匀性、杂质成分控制以及组织性能等控制的难点 ,填补了我国自主生产高品质多组元钛合金的空白 ,研究成果达到国内领先。

摘自: <http://www.qhnews.com/newscenter/system/2020/11/14/013283876.shtml>