

Zr 处理对 Ti 脱氧低碳微合金钢夹杂物的影响研究

杨永坤*, 李鑫奇, 冯娟, 严亿豪, 毛弦, 李徐钉

西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055

Effect of Zr treatment on inclusions in Ti deoxidized low carbon microalloyed steel

Yang Yongkun*, Li Xinqi, Feng Juan, Yan Yihao, Mao Xian, Li Xuding

School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

1. 前言

Ti 是氧化物冶金技术常用的脱氧合金元素, 其氮化物和氧化物均可诱导晶内铁素体形核。但是, Ti 脱氧能力弱于 Al, 且其脱氧产物 Ti_2O_3 易在枝晶间偏聚, 无法在钢中均匀弥散分布。Zr 与 Ti 为同族元素, 具有许多相似特性, 但是 Zr 脱氧能力要明显强于 Ti, 且 Zr 脱氧产物 ZrO_2 可以很好地被固相捕获并弥散分布在基体中。Wakoh 等人^[1]开展了含 Ti 钢 Zr 脱氧处理研究, 发现 Zr 加入可以细化和变质氧化物, 改性后的 Si-Mn-Ti-Zr-O 复合氧化物可作为 MnS 形核核心, 并在凝固过程诱导 AF 形核。至此, Ti-Zr 脱氧工艺开发及其脱氧产物诱导 AF 形核的研究逐渐引起关注^[2-3]。

不同钢种以及钢中加入不同 Ti-Zr 质量分数, 其生成的夹杂物类型均有所不同。对低碳钢采用 Ti-Zr 脱氧处理, 当钢中 Ti+Zr 的质量分数为 0.01% 时, 氧化物类型主要为 Ti-Zr 氧化物, 且在氧化物表面析出有 MnS^[4]。而当钢中 Ti 质量分数增加至 0.04%, Zr 质量分数增加至 0.014% 时, 钢中典型夹杂物为 ZrO_2 -TiN-MnS, 氧化物类型由 Ti-Zr 氧化物变为 ZrO_2 ^[5]。此外, 当 Zr 质量分数进一步增加, 氮化物类型也会发生变化。Janie 等人^[6]对 Fe-20%Cr 合金进行 Ti-Zr 脱氧, 当 Ti、Zr 加入量均为 0.1% 时, 氧化物类型为 ZrO_2 , 而氮化物则为 ZrN 和 TiN。Pavel 等人^[7]则发现在采用 Ti-Zr 脱氧时, 当钢中 Zr 质量分数大于 0.02% 时, 氮化物类型为 TiN、ZrN 以及 (Zr,Ti)N。Ti、Zr 除了与 O 和 N 结合外, 与 S 也具有较强结合能力。Baker^[8]指出硫化锆与 MnS 具有相似的形貌颜色, 但是随着钢中 Mn 质量分数和 Zr/S 摩尔比的变化, 硫化物类型有所不同。当钢中 Mn 质量分数为 0.80%, Zr/S 摩尔比为 0.14 时, 硫化物为 MnS+Zr3S4; 而当钢中 Mn 质量分数为 0.005%, Zr/S 摩尔比为 1.04 时, 硫化物则为 ZrS。

由此来看, Ti-Zr 脱氧钢中 Zr 质量分数的变化不仅对氧化物有影响, 同时也会影响氮化物和硫化物的存在形式。对此, 本文以 Ti 脱氧低碳微合金钢为研究对象, 分析讨论不同 Zr 质量分数对钢中夹杂物特征的影响, 以期合理的 Ti-Zr 脱氧工艺开发提供一定的理论依据。

2. 实验材料和方法

2.1. 实验材料

Zr 处理 Ti 脱氧低碳微合金钢化学成分如表 1 所示, 采用 30 kg 真空感应炉冶炼制备。所用原料为纯铁、铬、镍、钼铁、硅、锰、碳、钛以及锆。纯铁中硫、氮和 T.O 的质量分数分别为 0.006%、0.0038% 和 0.0128%, 其他原料的纯度均在 99.9% 以上。冶炼步骤为: 首先, 将纯铁、铬、镍和钼铁一起放入氧化镁坩埚; 其次, 抽真空至 ≤ 5 Pa, 通电升温至原料熔化; 再次, 通入氩气, 在氩气保护气氛下依次加入硅、锰、

碳、钛和锆，加入间隔时间为 3~5 min；最后，电磁搅拌 10 min 后，调整功率待钢液温度达到 1833 K 出钢。

表 1 实验钢化学成分（质量分数，%）

Table 1 Chemical compositions of experimental steels (mass fraction, %)												
实验钢	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Mo	N	T.O	Ti	Zr	Fe
1#	0.21	0.28	0.80	0.006	0.49	0.58	0.17	0.0021	0.0013	0.028	—	Bal.
2#	0.21	0.28	0.80	0.006	0.50	0.57	0.18	0.0025	0.0019	0.033	0.0020	Bal.
3#	0.20	0.29	0.82	0.005	0.51	0.59	0.18	0.0030	0.0012	0.029	0.0046	Bal.
4#	0.20	0.28	0.81	0.005	0.51	0.59	0.18	0.0028	0.0016	0.028	0.0110	Bal.

2.2. 实验方法

首先，从铸锭横向 1/2 半径处切取 8 mm×8 mm×4 mm 试样进行镶嵌、机械抛磨后，采用带有 AztecSteel 系统的钨灯丝扫描显微镜（SEM）对夹杂物形貌进行观察，并利用能谱分析仪（EDS）确定视场内夹杂物类型，随后对硫化物尺寸、单位面积数量等特征进行统计分析，统计放大倍率为 1000 倍，最小检测尺寸为 0.5 μm，统计面积为 15~20 mm²。

其次，对经机械抛磨后的金相试样进行氩离子抛光，将试样置于带有电子背散射分析系统（EBSD）的场发射 SEM 中对特殊夹杂物的晶体信息进行采集。为了分析快速准确，在采集夹杂物晶体学信息前先采用 EDS 确定夹杂物包含的主要元素，随后采集夹杂物电子背散射花样（EBSP）。根据夹杂物主要元素搜索相关的晶体相并与采集的 EBSP 信息进行对比，进而确定夹杂物的相结构。

3. 结果与分析

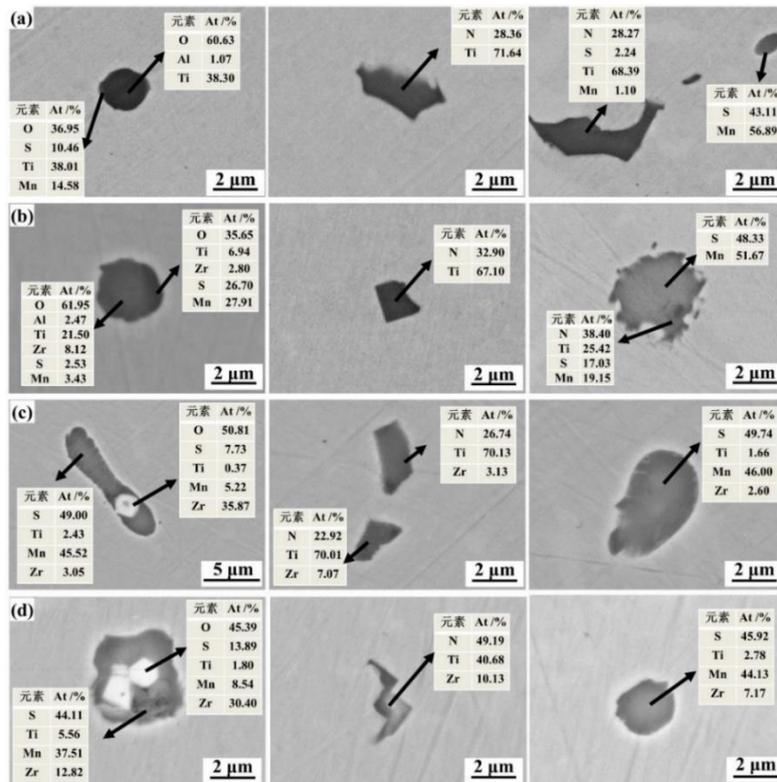


图 1 典型夹杂物形貌和 EDS 分析结果

Fig.1 Morphologies and EDS analysis results of typical inclusions

(a) 1#钢；(b) 2#钢；(c) 3#钢；(d) 4#钢

图 1 显示了实验钢中典型夹杂物形貌和 EDS 分析结果。可以看出, 1#钢中的夹杂物主要是 TiO_x+MnS 、 TiN 、 $\text{TiN}+\text{MnS}$ 和单个 MnS 。氧化物形貌为球形, 尺寸约为 $2\mu\text{m}$; TiN 和 $\text{TiN}+\text{MnS}$ 的形貌具有明显的角度特征, 尺寸为 $4\sim 6\mu\text{m}$; MnS 的形貌为椭圆形, 尺寸为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。2#钢中夹杂物主要为 $\text{Ti-Zr(-Al)-O}+\text{MnS}$ 、 TiN 和 $\text{MnS}+\text{TiN}$ 。氧化物形貌为球形, 尺寸约为 $2\mu\text{m}$, 与 1#钢中氧化物尺寸相当。随着 Zr 质量分数从 0.0020% 增加到 0.0046%, 3#钢中的夹杂物类型与 2#钢中明显不同, 典型的夹杂物主要为 $\text{ZrO}_2+(\text{Zr, Mn})\text{S}+\text{TiN}$ 、 $(\text{Ti, Zr})\text{N}$ 和 $(\text{Zr, Mn})\text{S}$ 。尽管氮化物和硫化物的形态没有明显变化, 但其成分中含有少量的 Zr。4#钢夹杂物类型与 3#钢基本相同, 主要为 $\text{ZrO}_2+(\text{Zr, Mn})\text{S}$ 、 $(\text{Ti, Zr})\text{N}$ 和 $(\text{Zr, Mn})\text{S}$ 。

图 2 为实验钢中典型夹杂物形貌及 EBSP 分析结果。可以看出, 1#钢中的氧化物并不是均匀分布的单一相, 其心部对应为 Ti_2O_3 , 而边缘主要为 TiO 。结合 EBSP 衍射带数目和中值绝对偏差, 可以确定 2#钢中的 Ti-Zr(-Al)-O 主要为 Ti_2ZrO_6 。由此可以确定, 微量 Zr 可以对 Ti 氧化物进行变性, 由 $\text{Ti}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}$ 改性为 Ti_2ZrO_6 。此外, 3#钢中氮化物的 EBSP 分析结果表明, 部分氮化物以 TiN 形式存在, 也存在氮化物以 TiZrN_2 形式存在。因此可以认为, 随着钢中 Zr 质量分数的增加, 会生成部分 ZrN , 其晶体结构与 TiN 相似, 可与 TiN 形成固溶体 TiZrN_2 。此外, 4#钢中硫化物 EBSP 分析表明, 硫化物的核心主要为 Zr_3S_4 , 边缘处为 MnS , 分析过程未发现 MnS 和 Zr_3S_4 的中间相。结合 EDS 和 EBSP 分析结果, 可以确定 3#钢和 4#钢中氮化物和硫化物为 $\text{TiN}\cdot\text{TiZrN}_2$ 和 $\text{MnS}\cdot\text{Zr}_3\text{S}_4$ 。

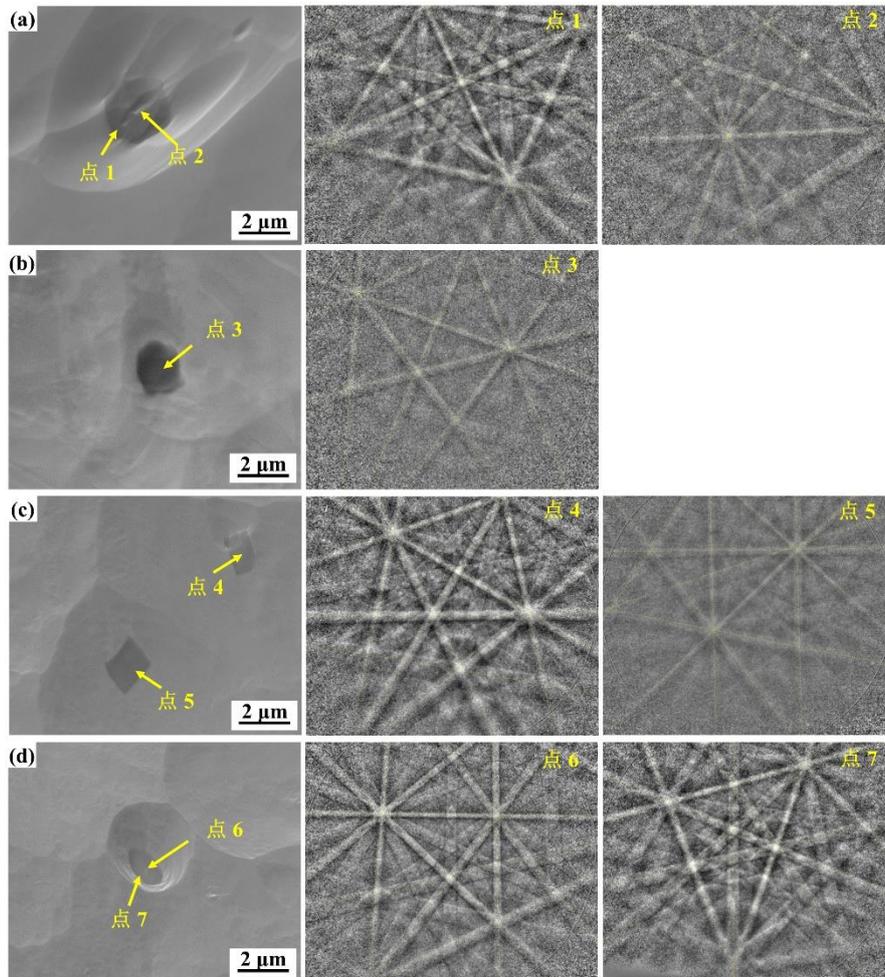


图 2 典型夹杂物的菊池花样

Fig. 2 Kikuchi patterns of typical inclusions

(a) 1#钢中氧化物, 点 1- Ti_2O_3 , 点 2- TiO ; (b) 2#钢中氧化物, 点 3- Ti_2ZrO_6 ; (c) 3#钢中氮化物, 点 4- TiN , 点 5- TiZrN_2 ; (d) 4#钢中硫化物, 点 6- Zr_3S_4 , 点 7- MnS 。

图 3 为实验钢中氧化物、氮化物和硫化物单位面积数量和平均尺寸。可以看出，Zr 的添加对氧化物单位面积数量影响不大，1#钢~4#钢中，单位面积氧化物数量主要为 22~27 个/mm²，但随着钢中 Zr 质量分数的增加，单位面积氮化物数量逐渐增大，而硫化物数量则先增大后减小。氮化物单位面积数量在 4#钢中达到最大值，为 40 个/mm²，而硫化物单位面积数量则在 3#钢中达到最大值，为 50 个/mm²。随着 Zr 质量分数的增加，氧化物、氮化物和硫化物的平均尺寸先减小后增大，在 Zr 质量分数为 0.0020% 时达到最小。

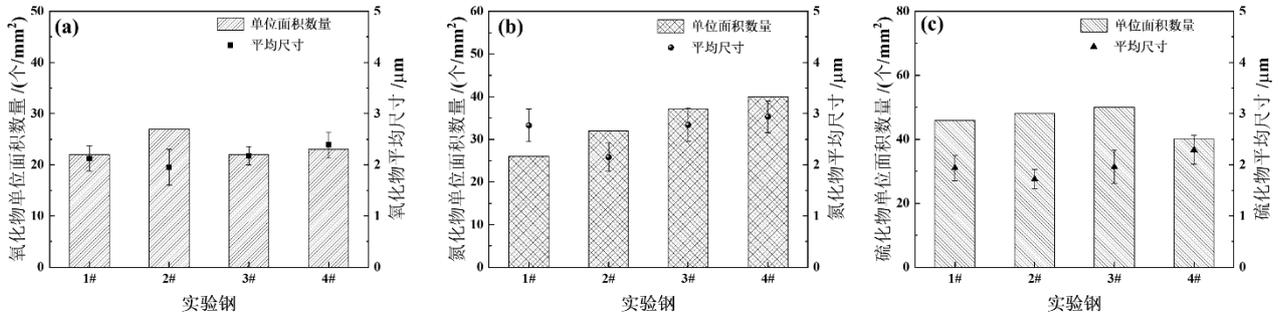


图 3 夹杂物单位面积数量和平均尺寸

Fig. 3 The number density and average size of inclusions

(a) 氧化物; (b) 氮化物; (c) 硫化物

4. 结论

(1) 对 Ti 脱氧低碳微合金钢进行 Zr 处理，当 Zr 质量分数从 0 增加到 0.011% 时，氧化物变化规律为： $Ti_2O_3 \cdot TiO \rightarrow Ti_2ZrO_6 \rightarrow ZrO_2$ ，氮化物变化规律为： $TiN \rightarrow TiN \cdot TiZrN_2$ ，硫化物变化规律为： $MnS \rightarrow Zr_3S_4 \cdot MnS$ 。

(2) Zr 处理对单位面积氧化物数量影响不大，但是会影响单位面积氮化物和硫化物数量，同时，在 Ti 脱氧低碳微合金钢中添加微量 Zr 即可实现夹杂物细化的目的。

致谢

感谢陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目（项目编号：2023-JC-QN-0376）和大学生创新创业训练计划项目（项目编号：S202210703076）的支持。

参考文献

- [1] Sawai T, Wakoh M, Mizoguchi S. Effect of Zr-oxide particles on the MnS precipitation in low S steels [J]. Tetsu-to-Hagane, 1996, 82(7): 587-592.
- [2] Yang Y K, Zhan D P, Lei H, et al. Formation of non-metallic inclusion and acicular ferrite in Ti-Zr deoxidized steel [J]. ISIJ International, 2019, 59(9): 1545-1551.
- [3] Li Y, Wan X L, Lu W Y, et al. Effect of Zr-Ti combined deoxidation on the microstructure and mechanical properties of high-strength low-alloy steels [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 659: 179-187.
- [4] Wang C, Wang Z D, Wang G D. Effect of hot deformation and controlled cooling process on microstructures of Ti-Zr deoxidized low carbon steel [J]. ISIJ International, 2016, 56(10): 1800-1807.
- [5] Yao H, Zang L F, Ren Q. Influence of inclusions on the nucleation of acicular ferrites in a Ti-Zr-bearing steel [J]. Steel Research International, 2022, 93(2): 2100468.
- [6] Janis J, Karasev A, Nakajima K, et al. Effect of secondary nitride particles on grain growth in a Fe-20 mass% Cr alloy deoxidized with Ti and Zr [J]. ISIJ International, 2013, 53(3): 476-483.
- [7] Pavel V B, Scott R G. Effects of Zr, Ti, and Al additions on nonmetallic inclusions and impact toughness of cast low-alloy steel [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(4): 1878-1889.
- [8] Baker T N. Role of zirconium in microalloyed steels: a review [J]. Materials Science and Technology, 2015, 31(3): 265-294.