

# 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<sup>[1]</sup>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<sup>[2-3]</sup>。

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<sup>[4]</sup>。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  $ZrO_2$ <sup>[5]</sup>。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<sup>[6]</sup>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<sup>[7]</sup>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<sup>[8]</sup>指出硫化钨与 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+Zr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>; 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、钛以及钨。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  $\leq 5$  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，%）

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 mm<sup>2</sup>。

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

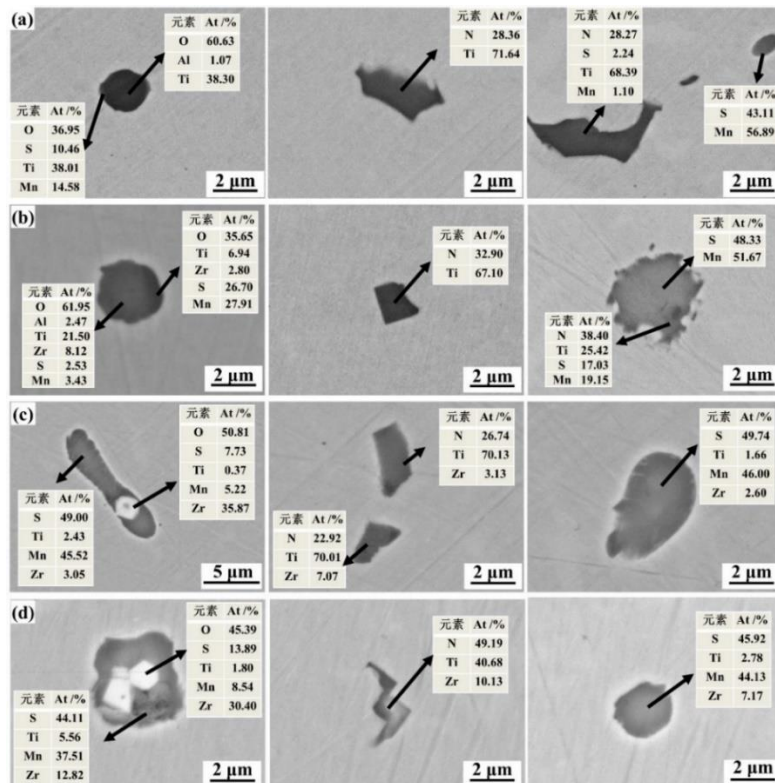


图 1 典型夹杂物形貌和 EDS 分析结果

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  $\text{TiO}_x+\text{MnS}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TiN}+\text{MnS}$  和单个  $\text{MnS}$ 。氧化物形貌为球形, 尺寸约为  $2\mu\text{m}$ ;  $\text{TiN}$  和  $\text{TiN}+\text{MnS}$  的形貌具有明显的角度特征, 尺寸为  $4\sim 6\mu\text{m}$ ;  $\text{MnS}$  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  $\text{Ti-Zr(-Al)-O}+\text{MnS}$ 、 $\text{TiN}$  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  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 而边缘主要为  $\text{TiO}$ 。结合 EBSP 衍射带数目和中值绝对偏差, 可以确定 2#钢中的  $\text{Ti-Zr(-Al)-O}$  主要为  $\text{Ti}_2\text{ZrO}_6$ 。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  $\text{Ti}_2\text{ZrO}_6$ 。此外, 3#钢中氮化物的 EBSP 分析结果表明, 部分氮化物以  $\text{TiN}$  形式存在, 也存在氮化物以  $\text{TiZrN}_2$  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  $\text{ZrN}$ , 其晶体结构与  $\text{TiN}$  相似, 可与  $\text{TiN}$  形成固溶体  $\text{TiZrN}_2$ 。此外, 4#钢中硫化物 EBSP 分析表明, 硫化物的核心主要为  $\text{Zr}_3\text{S}_4$ , 边缘处为  $\text{MnS}$ , 分析过程未发现  $\text{MnS}$  和  $\text{Zr}_3\text{S}_4$  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  $\text{MnS}\cdot\text{Zr}_3\text{S}_4$ 。

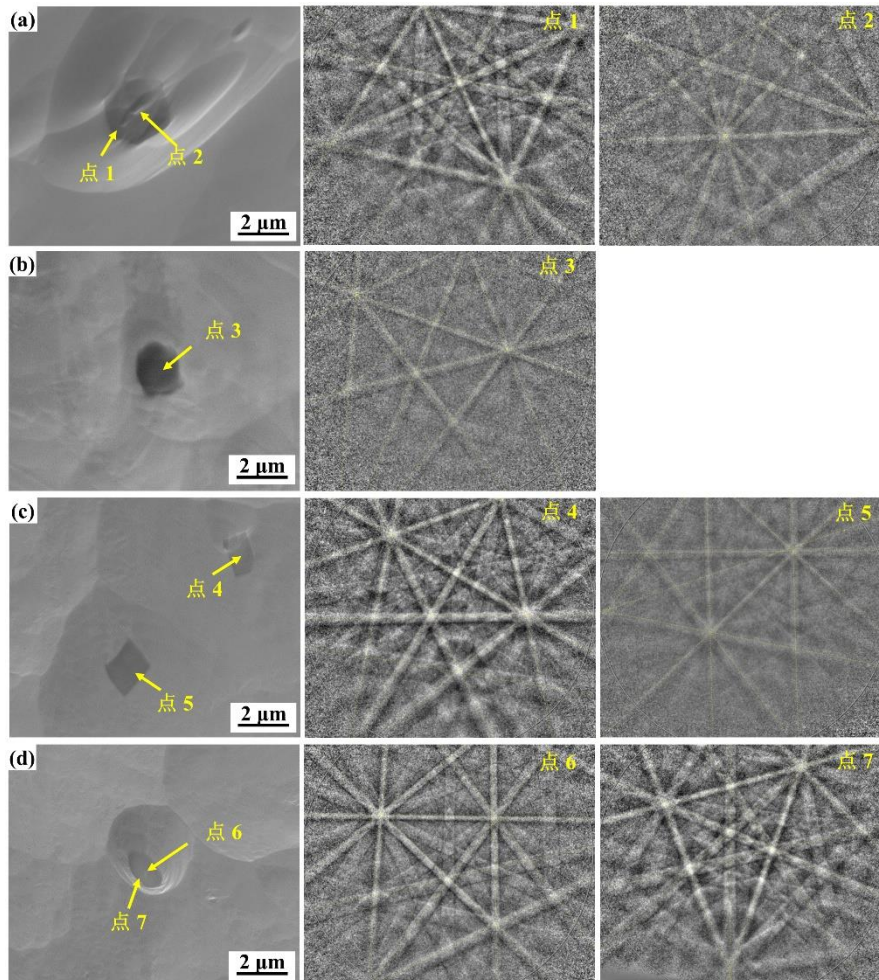


图 2 典型夹杂物的菊池花样

Fig. 2 Kikuchi patterns of typical inclusions

(a) 1#钢中氧化物, 点 1- $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 点 2- $\text{TiO}$ ; (b) 2#钢中氧化物, 点 3- $\text{Ti}_2\text{ZrO}_6$ ; (c) 3#钢中氮化物, 点 4- $\text{TiN}$ , 点 5- $\text{TiZrN}_2$ ; (d) 4#钢中硫化物, 点 6- $\text{Zr}_3\text{S}_4$ , 点 7- $\text{MnS}$ 。

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/mm<sup>2</sup>，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/mm<sup>2</sup>，而硫化物单位面积数量则在 3#钢中达到最大值，为 50 个/mm<sup>2</sup>。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。

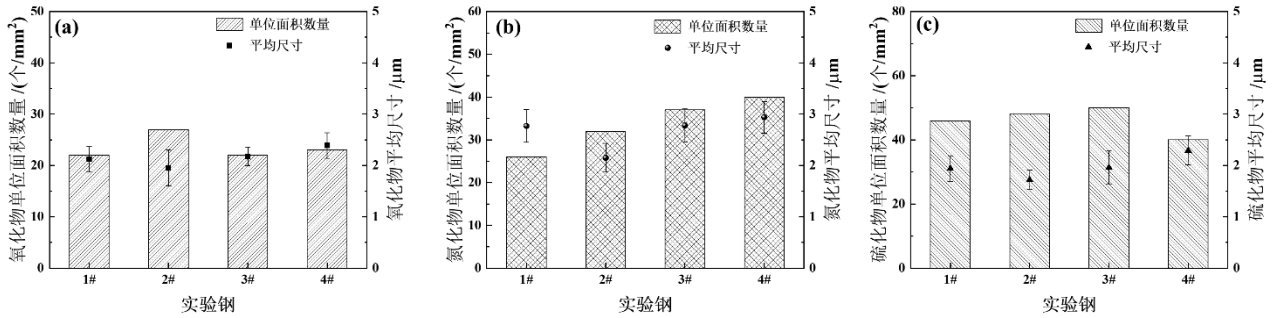


图 3 夹杂物单位面积数量和平均尺寸

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.