

稀土铈元素对高硫钢中硫化物的改性

杨海昕¹ 任英¹ 张立峰^{2*}

(1.北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2.北方工业大学机械与材料工程学院, 北京 100144; 邮箱: zhanglifeng@ncut.edu.cn)

摘要: 本研究以某高硫钢为研究对象, 通过真空感应炉冶炼了含有不同铈含量的样品。通过夹杂物检测、小样电解实验研究了不同铈含量对钢中硫化物形貌及尺寸的影响, 少量稀土铈元素能够减少钢中大尺寸硫化物的生成, 增加小尺寸夹杂物的生成。通过侵蚀实验研究了不同类型硫化物在钢中的分布, 稀土铈元素明显降低了钢中沿晶界分布的大尺寸II类 MnS 的生成。

关键词: 高硫钢 硫化物 铈元素

Modification of Sulfides in a High Sulfur Steel by Cerium Element

Yang Haixin¹ Ren Ying¹ Zhang Lifeng^{2*}

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China; Corresponding author, E-mail: zhanglifeng@ncut.edu.cn)

Abstract: In this study, high sulfur steels with different cerium contents were obtained by vacuum induction furnace. The effect of cerium content on the morphology and size of sulfides in the steel were studied by inclusions detection and electrolytic extraction. A small amount of rare earth cerium content could reduce the formation of large size sulfides and increase the formation of small size inclusions. The distribution of different types of sulfides in steel were studied by erosion experiments. The formation of large size class-II MnS distributed along grain boundaries was significantly reduced by cerium.

Key words: High sulfur steel, sulfides, cerium element

1 前言

非调质钢由于强度高、能耗低、机械加工性能良好, 广泛引用于汽车制造、仪器生产等领域^[1]。为提升其切削加工性, 添加一定量的硫元素称之为高硫钢。高硫钢中对切削性能影响最为关键的是钢中的硫化物, 其尺寸、形貌与分布都会对钢的切削性产生不同效果^[2]。钢中的硫化物按形貌主要分为三种类型: I类球形; II类棒状; III类块状^[3]。钢中形成的长条状II类 MnS 夹杂物由于硬度小, 能沿轧制方向变形, 从而恶化钢的横向冲击性能和力学性能^[4]。目前对于钢中 MnS 形态分布的控制方法主要有: 通过促进氧化物的形成充当硫化物的形核核心^[5]; 添加合金元素改性钢中硫化物^[6]; 通过冷速和热处理控制 MnS 的尺寸^[7]。近年来, 由于稀土元素具有对氧和硫高的亲和力, 广泛应用于改性钢中夹杂物^[8,9], 但对于铈改性高硫钢中硫化物的研究较少。

本文以某高硫钢为对象, 通过实验室实验加入不同含量铈元素, 研究了不同铈含量对钢中硫化物的改性影响, 得到了稀土铈元素对钢中硫化物的改性情况以及对II类 MnS 析出的影响。

2 实验方法

通过真空感应炉冶炼了铈含量为 0 ppm, 6 ppm, 25 ppm 的高硫钢样品, 将样品打磨抛光后, 利用 SEM-EDS 对钢中夹杂物进行扫描, 通过 Image-Pro Plus 6.0 软件进行统计分析, 统计的夹杂物最小尺寸为 $2\ \mu\text{m}$ 。通过小样电解实验得到钢中夹杂物的三维形貌, 钢样和不锈钢板充当阳极和阴极, 电解质为有机溶液。利用 4%硝酸酒精溶液对样品侵蚀一定时间得到 MnS 在钢中的分布位置。

3 结果与分析

图 1 为不同铈含量样品中硫化物的形貌和元素分布。当钢中铈含量为 6 ppm 时, 钢中硫化物由纯 MnS 被改性为以 CeAlO_3 为核心的复合硫化物, 当钢中铈含量为 25 ppm 时, 夹杂物被改性为稀土硫化物。未加铈的样品中, 钢中的硫化物主要为 II 类 MnS, 形貌为杆状, 加入铈后, 钢中夹杂物被改性为球状的稀土夹杂物, 且生成的 MnS 形貌多为球形, 尺寸相对较小。

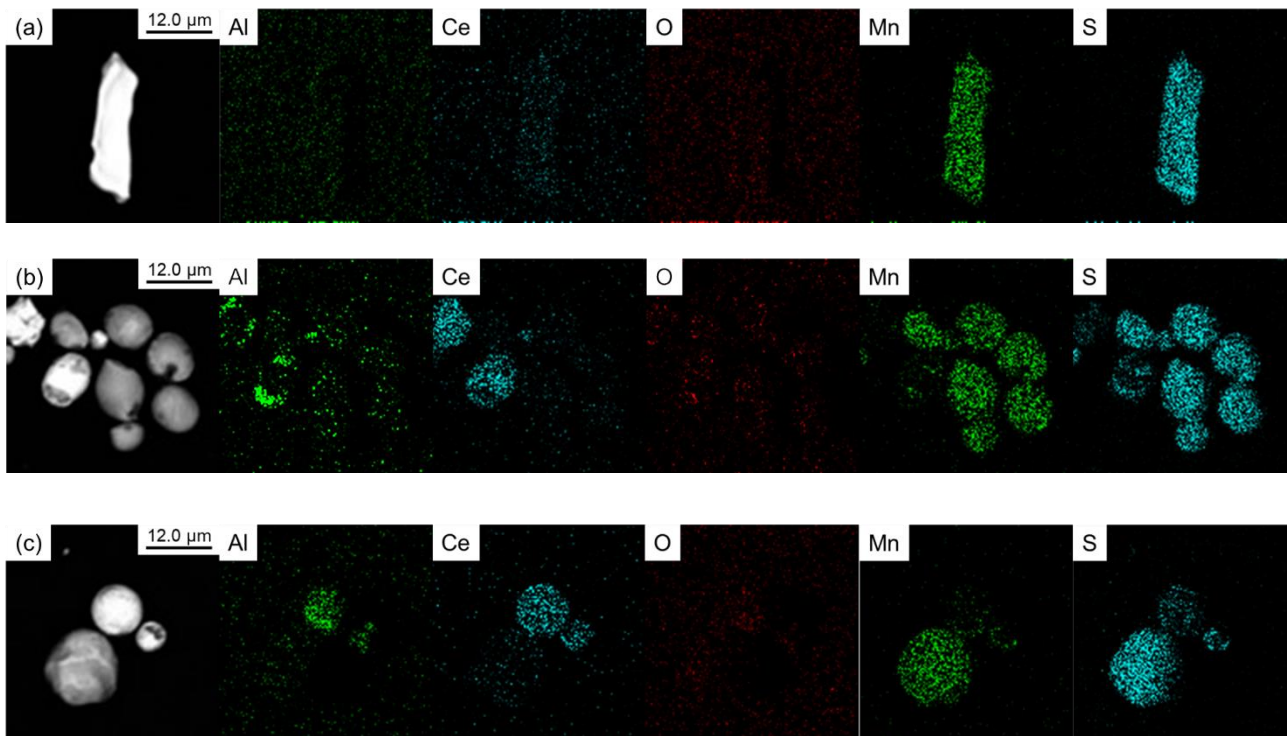
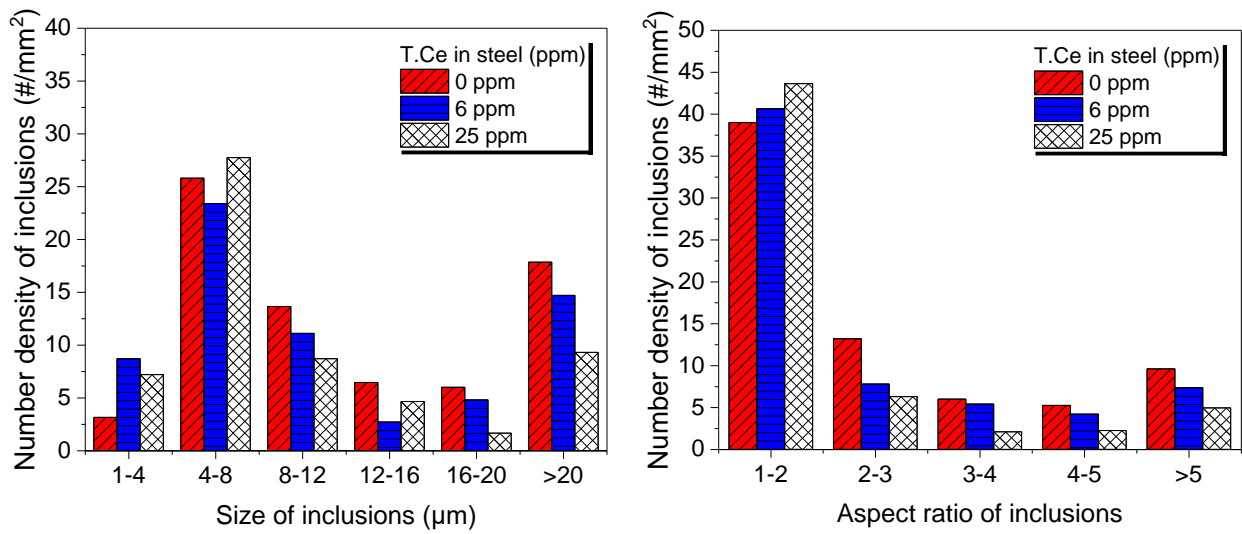


图 1 夹杂物的形貌和元素分布

Figure 1 Morphology and element distribution of inclusions.

图 2 为不同铈含量下钢中夹杂物的尺寸和纵横比分布。随着铈含量增加, 钢中小尺寸夹杂物的数量增多, 尺寸大于 $20\ \mu\text{m}$ 的夹杂物数密度由 $20\ \text{\#/mm}^2$ 降至 $10\ \text{\#/mm}^2$, 纵横比较大的夹杂物数密度由 $10\ \text{\#/mm}^2$ 降至 $5\ \text{\#/mm}^2$, 纵横比较小的夹杂物数量增多。铈的加入抑制了大尺寸与纵横比较大的夹杂物的生成。钢中最主要的夹杂物为 MnS 夹杂物, 即铈的加入抑制了钢中大尺寸 II 类 MnS 的生成。



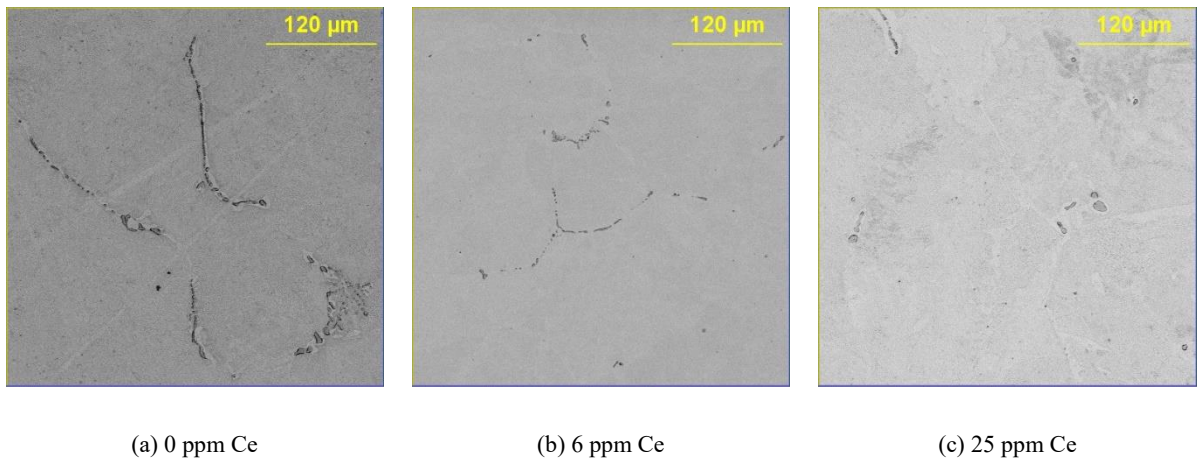
(a) 尺寸分布

(b) 纵横比分布

图2 不同铈含量钢中夹杂物的(a)尺寸和(b)纵横比分布

Figure 2 Size distribution (a) and aspect ratio (b) of inclusions in steel with different cerium content

图3 为不同铈含量下钢中硫化物的分布位置。未加铈下，钢中的 MnS 夹杂物主要为II类，沿晶界分布，形貌为细长条，尺寸巨大，加入铈后，钢中硫化物沿晶界分布数量减少，更多球形硫化物分布在晶内中，晶界上II类 MnS 随铈含量增加数量降低。铈的加入抑制了钢中沿晶界分布的II类 MnS 夹杂物的析出，使更多硫化物在晶内以球状形式形成。



(a) 0 ppm Ce

(b) 6 ppm Ce

(c) 25 ppm Ce

图3 不同铈含量下钢中硫化物的分布位置

Figure 3 Distribution of sulfide in steel with different cerium content

4 结论

(1) 铈含量为 0 ppm, 6ppm, 25 ppm 的样品中，钢中生成的硫化物为纯 MnS，氧化物为核心的复合硫化物，稀土硫化物。纯态 MnS 形貌主要为II类杆状，稀土夹杂物形貌为球形。

(2) 加入铈后, 钢中大于 20 μm 的夹杂物数密度由 20 $\#/\text{mm}^2$ 降至 10 $\#/\text{mm}^2$, 纵横比较大的夹杂物数密度由 10 $\#/\text{mm}^2$ 降至 5 $\#/\text{mm}^2$ 。

(3) 钢中II类 MnS 沿晶界分布, 尺寸巨大, 加入铈后, 沿晶界分布的大尺寸 MnS 夹杂物明显减少。

致谢

本文作者感谢国家自然科学基金（资助号：U22A20171）、北方工业大学和燕山大学高钢中心（HSC）、先进制造用高品质钢铁材料开发与智能制造北京市国际科技合作基地（ICSM）和北京科技大学高品质钢研究中心（HQSC）的资助。

参考文献

- [1] 张立峰. 钢中非金属夹杂物: 工业实践[M]. 冶金工业出版社, 2019.
- [2] K. Matsubara. On the Behaviors of the Precipitated Sulfide Inclusions in Solid Steel[J]. Tetsu-to-Hagane, 1964, 51(12): 2220-2232.
- [3] C. E. Sims. The non-metallic constituents of steel[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1959, 215(3): 367-393.
- [4] H. Yaguchi. Effect of MnS inclusion size on machinability of low-carbon, leaded, resulfurized free-machining steel[J]. Journal of Applied Metalworking, 1986, 4(3): 214-225.
- [5] K. Oikawa, S. I. Sumi, K. Ishida. The Effects of Addition of Deoxidation Elements on the Morphology of (Mn,Cr)S Inclusions in Stainless Steel[J]. Journal of Phase Equilibria, 1999, 20(3): 215-223.
- [6] S. Ji, L. Zhang, X. Wang. Effect of Magnesium on Inclusions in a High Sulfur Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(2): 848-863.
- [7] X. Shao, X. Wang, M. Jiang, W. Wang, F. Huang. Effect of Heat Treatment Conditions on Shape Control of Large-sized Elongated MnS Inclusions in Resulfurized Free-cutting Steels[J]. ISIJ International, 2011, 51(12): 1995-2001.
- [8] W. G. Wilson, L. J. Heaslip, I. D. Sommerville. Rare Earth Additions in Continuously Cast Steel[J]. JOM, 1985, 37(9): 36-41.
- [9] Q. Ren, L. Zhang. Effect of Cerium Content on Inclusions in an Ultra-Low-Carbon Aluminum-Killed Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(2): 589-600.