

锆脱氧钢中非金属夹杂物及对显微组织的影响

王超, 王国栋

(东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 实验用钢在低碳锰钢基础上采用锆脱氧及钛微合金化,研究了连续冷却和等温热处理条件下的组织转变行为,分析了夹杂物的析出类型及对组织转变的影响机理.统计结果表明:夹杂物在 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 尺寸范围内有较高的数量密度,主要为 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS}$ 和 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS} \cdot \text{TiN}$ 复相夹杂,与热力学分析结果一致.实验钢以 1°C/s 连续冷却及 500°C 等温时均得到晶内针状铁素体组织,促进铁素体形核的主要夹杂物类型为 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS} \cdot \text{TiN}$. MnS 以 ZrO_2 为核心复合析出形成贫锰区是促进铁素体形核的重要因素, TiN 的复合析出降低了铁素体形核界面能,进一步促进了针状铁素体转变.

关 键 词: 锆脱氧钢;非金属夹杂物;针状铁素体;贫锰区; ZrO_2

中图分类号: TG 142.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)05-0641-05

Non-metallic Inclusions and Its Effect on Microstructure of Zr Deoxidized Steel

WANG Chao, WANG Guo-dong

(State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.

Corresponding author: WANG Chao, E-mail: chao_neu@163.com)

Abstract: Transformation behaviors of a Zr deoxidized and Ti microalloyed low C-Mn steel under continuous cooling and isothermal treatment were studied. The precipitation of non-metallic inclusions and its influence on the microstructure were analyzed. Statistical results showed that the inclusions are mainly $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS}$ and $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS} \cdot \text{TiN}$ composites, which are in accordance with thermodynamic analysis. The size of inclusions is in the range of $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ and the number density of inclusions is high. Intragranular acicular ferrite is obtained under both conditions of continuous cooling with 1°C/s and isothermal treatment at 500°C . Inclusions, which can promote ferrite nucleation, are mostly $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS} \cdot \text{TiN}$ type. Formation of Mn-depletion zone with MnS precipitation on the ZrO_2 core is an important factor in ferrite nucleation. Composite precipitation of TiN can reduce the interface energy of ferrite nucleation, which can further promote acicular ferrite transformation.

Key words: Zr deoxidized steel; non-metallic inclusion; acicular ferrite; Mn-depletion zone; ZrO_2

低合金钢焊缝中的夹杂物诱导针状铁素体组织能够显著改善其冲击韧性.自从钢的氧化物冶金技术被提出^[1]之后,对其研究更加广泛和深入.其中 Ti_2O_3 被认为是最有效的夹杂物,对 Ti 脱氧钢研究也比较广泛.近年来,人们在 Zr 脱氧钢中发现^[2-5],含锆复相夹杂在某些条件下更能促进针状铁素体转变,因此对 Zr 脱氧钢的研究引

起了较多的关注.

但目前对于 Zr 脱氧钢中有效促进铁素体形核的夹杂物类型及形核机理等方面仍存在不同的见解.例如,Chai 等^[2]研究表明在含 Ti 钢中加入适当微量 Zr 可使 Ti_2O_3 转变为 $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{O}$ 复合夹杂,得到最多的针状铁素体含量,当 Zr 质量分数增加至 0.01% 时则不能促进铁素体形核.武会

收稿日期: 2014-03-31

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAF04B01).

作者简介: 王超(1986-),男,河北沧州人,东北大学博士研究生;王国栋(1942-),男,辽宁大连人,东北大学教授,博士生导师,中国工程院院士.

宾等^[4]在 0.01% Zr 及 0.01% Ti(质量分数)下,得到了大量尺寸 1~3 μm 的 Zr-Ti 复合夹杂,并有效诱导针状铁素体形核. Jiang 等^[5]的研究中高 Zr 含量时得到的 $\text{ZrO}_2 + \text{MnS}$ 复合夹杂并不能促进铁素体形核. 因此,对 Zr 脱氧钢的有效夹杂物类型及组织转变机理的深入研究仍十分必要.

本文以低碳锰钢为基础进行了 Zr 脱氧和 Ti 微合金化,考察了夹杂物对显微组织转变的影响,分析了夹杂物析出类型并讨论了晶内铁素体形核机理.

1 实验方法

实验钢采用 50 kg 真空感应炉熔炼,熔炼和浇铸过程均在一定压力的氩气保护下进行. 熔炼所用原材料为工业纯铁以及脱氧合金化所用的钛铁、锆铁等铁合金. 实验钢的主要成分为(质量分数,%) C 0.10, Si 0.25, Mn 1.55, Al_s 0.015, Zr 0.005, Ti 0.015, N 0.003 5, S 0.006, Fe 余量. 钢锭经热轧成 12 mm 厚钢板,以轧态钢板为原料进行热处理实验及组织和夹杂物的观察.

试样经机械抛光后采用电子探针(EPMA)进行夹杂物表征,在 1 000 倍放大倍数下统计了约 50 个连续视场内夹杂物的尺寸分布,并随机对多个夹杂物进行了成分表征. 采用 Formastor-FII 型全自动相变仪进行连续冷却和等温热处理实验,试样尺寸为长 10 mm、直径 3 mm 圆柱,在试样一端加工凹槽焊接热电偶. 试样在真空环境下加热至 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 min,对连续冷却的试样以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的冷速冷却至室温;对等温热处理的试样以 80 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的冷速冷却至 500 $^{\circ}\text{C}$ 后等温不同时间,之后以 80 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 冷至室温. 试样经机械研磨抛光后用 4% 硝酸酒精溶液侵蚀,采用 LEICA 光学显微镜(OM)和 Quanta 扫描电子显微镜(SEM)观察显微组织. 采用 9% 高氯酸酒精溶液双喷电解减薄制取薄膜试样,在 Tecnai G² F20 型透射电子显微镜(TEM)下进行观察分析.

2 实验结果

对夹杂物尺寸的统计结果表明实验钢中保留了大量尺寸为 0.2~1 μm 的微细夹杂物,该尺寸范围夹杂物的面数量密度达 3 944/ mm^2 ,尺寸 >1 μm 的夹杂物数量仅 ~200/ mm^2 ,0.2 μm 以下

的夹杂物未做统计. 对多个夹杂物的成分分析表明主要类型为 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS}$ 或 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS} \cdot \text{TiN}$ 复相夹杂,其中以 ZrO_2 颗粒为核心, MnS 和 TiN 附着析出. 同时还存在 $\text{MnS} \cdot \text{TiN}$ 两相复合夹杂,两者可能互为核心析出. 在基体中还存在一定数量的方形 TiN 析出,尺寸在 100 nm 以下,但未发现单独的 Ti_2O_3 或 Al_2O_3 夹杂.

实验钢在 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 保温后以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 冷速冷至室温的显微组织如图 1 所示. 该组织类型与普通碳锰钢的铁素体珠光体组织或贝氏体组织明显不同. 冷却过程中,首先沿原奥氏体晶界形成仿晶铁素体,局部原奥氏体晶界处有形成侧板条组织的趋势,但由于晶内铁素体的转变而受到抑制. 原奥氏体晶界内部的组织形态比较复杂,包括多边形和准多边形铁素体、针状铁素体、粒状贝氏体以及珠光体组织,其中以针状铁素体为主,呈相互交错的形态,有利于改善材料的冲击韧性.

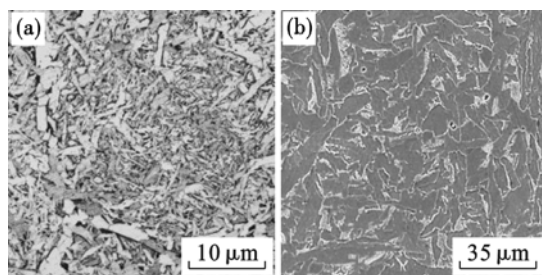


图 1 实验钢以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 冷却的显微组织
Fig. 1 Microstructures with cooling rate of 1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$
(a)—OM; (b)—SEM.

实验钢的 500 $^{\circ}\text{C}$ 等温实验中,试样的膨胀量变化及不同等温时间的显微组织如图 2 所示. 图 2e, 图 2f 表明 500 $^{\circ}\text{C}$ 等温的最终组织类型与图 1 类似,主要为针状铁素体,部分准多边形铁素体和粒状贝氏体,以及少量珠光体组织. 图 2a 表明主要铁素体相在大约 1 min 内即转变完成,具有贝氏体型转变的动力学特征,在随后的等温过程中发生次级相的缓慢转变. 图 2b 表明在等温最初时首先在局部奥氏体晶界上析出多边形铁素体,而奥氏体内部的某些大尺寸夹杂物周围也发生了铁素体转变. 之后的转变则主要在奥氏体晶内进行,只有少量在晶界形核的板条束组织. 晶内针状铁素体最初在夹杂物上形核,具有较大的长宽比和明显的板条状特征. 夹杂物诱导形核达到一定数量后,铁素体板条的自发感应形核则成为主要转变方式,并加快了转变进程^[6]. 铁素体板条长大相互碰触后形成交错互锁的形态. 铁素体板条间的部分奥氏体转变为准多边形铁素体、粒状或板

条贝氏体. 贝氏体型转变在热力学条件达到终点时, 残留奥氏体在长时间的等温过程中分解为珠光体组织.

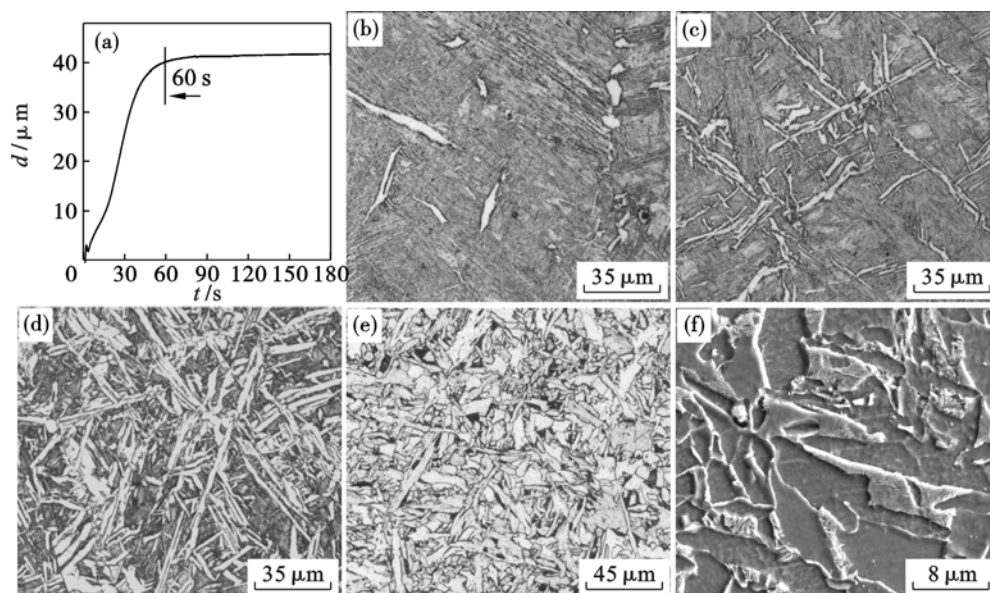


图2 实验钢 500 °C 等温的膨胀量曲线及不同等温时间的显微组织

Fig. 2 Specimen dilation curve and microstructures with different isothermal holding time at 500 °C

(a)—膨胀量曲线; (b)—4 s; (c)—8 s; (d)—30 s; (e)—OM; (f)—SEM.

对实验钢中有效促进铁素体形核的夹杂物的分析表明, 主要类型为 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS} \cdot \text{TiN}$ 型夹杂. 未观察到单独的 TiN 析出促进铁素体形核的情况. 图 3 为一夹杂物促进铁素体形核的形貌及其能谱分析. 典型夹杂物的 TEM 形貌如图 4 所示, 图 4a 中 MnS 和 TiN 以 ZrO_2 为核心复合析出, 图 4b 为 MnS·TiN 型夹杂物.

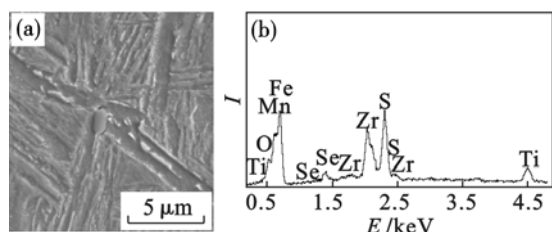


图3 夹杂物诱导铁素体转变

Fig. 3 EDS analysis of one inclusion

(a)—SEM; (b)—EDS 分析.

3 分析讨论

Zr 是脱氧能力极强的元素, 微量的溶解 Zr 即可将氧降至很低的水平. Ti 是次于 Al 的较强脱氧元素, 并且 Ti 和 N 有较强的结合能力, 在凝固过程可能发生 TiN 的液析. 由于实验所用纯铁原料具有较高的 Al 含量以及部分 Al_2O_3 残留, 因此这里同时对其进行分析. 实验钢涉及的主要夹杂物析出反应为

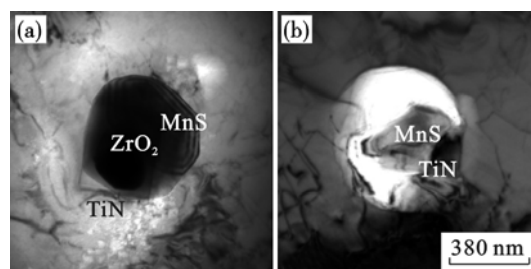
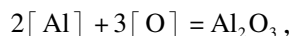


图4 实验中典型夹杂物的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM photographs of typical inclusions in the steel

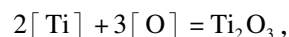
(a)—复合析出; (b)—MnS·TiN 型夹杂物.



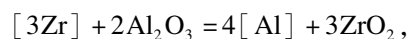
$$\Delta G_m^\ominus = -1\,218\,802 + 394T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) ; (1)$$



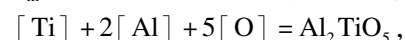
$$\Delta G_m^\ominus = -845\,532 + 266.1T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) ; (2)$$



$$\Delta G_m^\ominus = -1\,072\,872 + 346.0T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) ; (3)$$



$$\Delta G_m^\ominus = -98\,992 + 10.3T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) ; (4)$$



$$\Delta G_m^\ominus = -1\,925\,810 + 622.2T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) . (5)$$

其中 Ti 有多种价态的氧化物, 仅分析了本实验条件下的稳定态 Ti_2O_3 . 根据式 (1) ~ 式 (3) 得到 1 600 °C 时 Al, Zr, Ti 分别与氧的平衡关系如图 5 所示. 与 0.005% Zr 平衡的氧仅为 3.5×10^{-6} , 与 0.015% Al 和 0.015% Ti 平衡的氧分别为 $8.8 \times$

10^{-6} 和 30×10^{-6} . 因此, 实验钢在 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应平衡时, 脱氧产物为 ZrO_2 , 而 Al, Ti 则处于溶解状态.

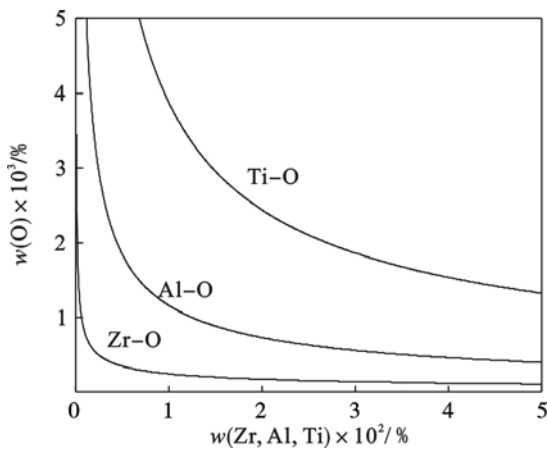


图 5 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 钢液中 Zr, Al, Ti 与氧的平衡关系
Fig. 5 Equilibrium between Zr, Al, Ti and O in steel liquid at $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$

根据上述各式可分别得到 Zr-Al 和 Ti-Al 的氧化物析出状态图, 如图 6 所示. 图 6a 表明, 在钢中通常的 Al 含量下, 微量的 Zr 即可使 Al_2O_3 变质为 ZrO_2 , 由 Zr 单独控制钢液氧含量. 实验钢熔炼过程中, 原料纯铁中的 Al_2O_3 夹杂在热力学上将被 Zr 还原. 图 6b 中, Al, Ti 可形成中间氧化物 Al_2TiO_5 , Ti_2O_3 促进铁素体形核的效果已经比较明确, 但如欲析出 Ti_2O_3 必须保持低的 Al 含量. 实验钢中溶解 Al 为 0.015% , Ti_2O_3 不能析出, 因此 Ti_2O_3 对实验钢中铁素体的形核作用甚微. 虽然热力学平衡态在实验中不能完全达到, 但图 6 中实验钢的成分远离两相平衡, ZrO_2 仍为主要夹杂物.

钢液凝固过程中析出反应会进一步进行, 除了脱氧反应外, 这里主要分析 TiN 和 MnS 的析出. 凝固过程元素的偏析采用 Scheil 方程计算. TiN 和 MnS 的析出反应如下:



$$\Delta G_m^{\circ} = -307\,620 + 113.4\,T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}; \quad (6)$$



$$\Delta G_m^{\circ} = -167\,000 + 88.68\,T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}. \quad (7)$$

根据实验钢的化学成分和相关系数, 计算出凝固过程元素的实际浓度积 $\lg Q$ 及平衡浓度积 $\lg K$ 随凝固分数 f_s 的变化情况, 如图 7 所示. 图 7 表明, MnS 和 TiN 夹杂可在凝固后期自液相中析出, 这些析出物可以在其他夹杂物如 ZrO_2 上形核. 然而固溶于基体中的 MnS 和 TiN 在后续的热处理工艺中会继续析出或溶解, 对显微组织转变行为具有重要影响.

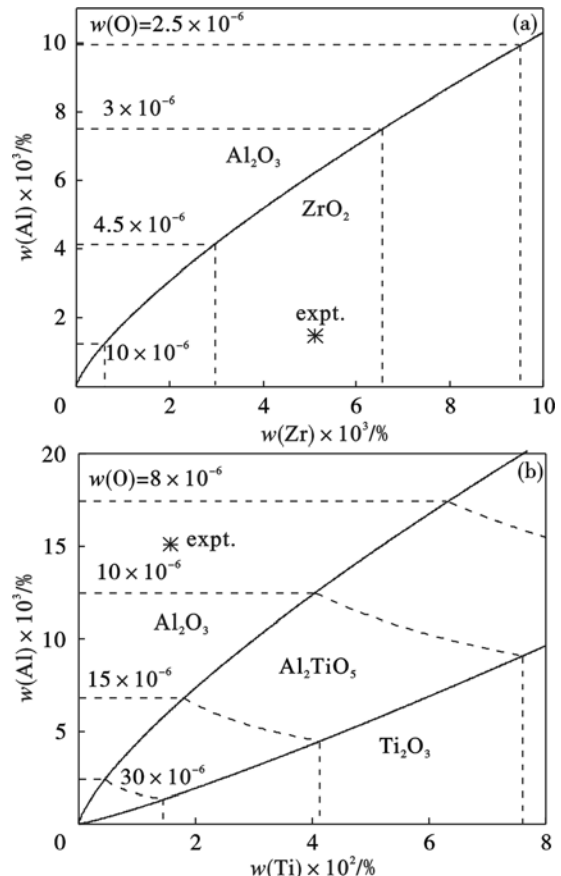


图 6 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 钢液平衡状态图
Fig. 6 Equilibrium status of liquid steel at $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$
(a)—Zr-Al-O; (b)—Ti-Al-O.

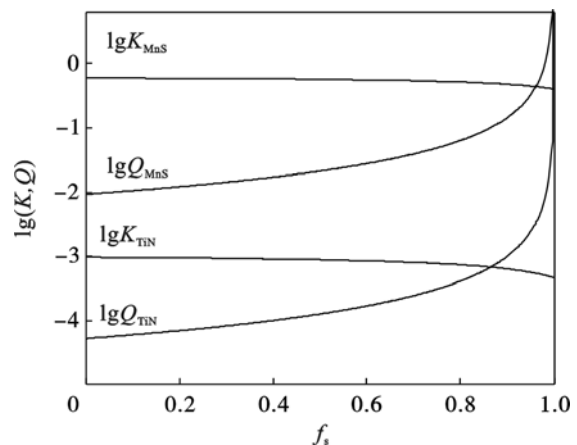


图 7 实验钢凝固过程中液相中 MnS 和 TiN 的浓度积
Fig. 7 Concentration product variation of MnS and TiN in liquid during solidification

关于夹杂物诱导铁素体形核的机理已经有大量研究, 对不同的夹杂物类型提出了不同的形核机理, 但每种机理都有其特殊性和局限性. 文献 [7] 总结并分析了 4 种最可能的形核机理: 夹杂物作为异质形核惰性基底; 夹杂物周围元素贫乏区; 晶格匹配而降低形核功; 热膨胀系数差异导致的基体应变能. 其中异质形核的观点虽然能够解

释夹杂物尺寸对形核能力的影响,但不同类型夹杂物形核能力的差别说明该机理有较大的局限性,但它仍可以与其他机理相结合来阐明形核现象.对于夹杂物和基体热膨胀系数差异而导致的应变能,相关计算结果^[8]认为其与铁素体形核功相比很小,不足以成为主要驱动因素.如按照热形变能观点分析, ZrO_2 形核能力为中等水平,而 MnS 则不可能促进形核^[9],实验钢中 ZrO_2 颗粒往往被一定厚度的 MnS 壳层覆盖,降低了其通过热形变而促进形核的可能性.

对于贫锰区机理和晶格错配度机理,不断有研究表明其合理性.在贫锰区机理方面,对 Ti_2O_3 等钛氧化物的研究最多,并形成两种关于贫锰区形成的观点,一种是 MnS 在氧化钛上形核析出而造成周围 Mn 浓度降低,另一种观点是阳离子(Ti^{3+})空位型氧化钛能吸收周围 Mn 元素而形成贫锰区.本实验钢中, MnS 在 ZrO_2 核心复合析出是促进铁素体形核的关键因素.文献[3]计算表明 MnS 和 ZrO_2 晶体具有较好的共格关系,可以用以解释 ZrO_2 对 MnS 析出的促进作用. MnS 的析出造成夹杂物周围基体中 Mn 浓度的降低,奥氏体的热力学稳定性降低,促进了铁素体形核析出.然而,贫锰区的直接检测比较困难,对贫锰区的形成过程和检测分析需进一步研究.

晶体共格机制可作为贫锰机制的补充进一步提高铁素体的形核能力.B1晶型的夹杂物如 TiN ,可与铁素体建立Baker-Nutting位向关系从而降低界面能^[10].实验钢中 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS} \cdot \text{TiN}$ 复相夹杂可通过形成贫锰区而增加相变驱动力,通过 TiN 与铁素体的共格关系降低界面能阻力,从而进一步降低形核功促进晶内铁素体转变.由于界面能的大小与夹杂物尺寸有关,单独的细小 TiN 析出物不能提供足够的界面,所以难以促进铁素体形核.

4 结 论

1) 本实验钢中,热力学分析表明平衡钢液中存在 ZrO_2 夹杂,而 Al_2O_3 和 Ti_2O_3 不会析出,凝固后期可在液相中析出 MnS 和 TiN .统计表明夹杂物在 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 尺寸范围内有较高的数量密度,主要为 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS}$ 和 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MnS} \cdot \text{TiN}$ 复相夹杂.

2) 实验钢在 1°C/s 的冷速下得到晶内针状

铁素体和少量仿晶铁素体,阻止了粗大侧板条类组织的形成. 500°C 的等温转变组织以针状铁素体为主,为晶内形核的贝氏体型转变组织.

3) MnS 以 ZrO_2 为核心复合析出形成贫锰区是促进铁素体形核的重要因素, TiN 的复合析出降低了铁素体形核界面能,进一步促进了针状铁素体转变.

参考文献:

- [1] Takamura J, Mizoguchi S. Roles of oxides in steels performance metallurgy of oxides in steel[C]// Proceedings of the 6th International Iron and Steel Congress. Tokyo: ISIJ, 1990: 591-597.
- [2] Chai F, Yang C F, Su H, et al. Effect of Zr addition to Ti-killed steel on inclusion formation and microstructural evolution in welding induced coarse-grained heat affected zone[J]. *Acta Metallurgica Sinica: English Letters*, 2008, 21(3): 220-226.
- [3] Guo A M, Li S R, Guo J, et al. Effect of zirconium addition on the impact toughness of the heat affected zone in a high strength low alloy pipeline steel[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59: 134-139.
- [4] 武会宾, 侯敏, 梁国俐, 等. 锆对含钛F40级船板钢粗晶热影响区低温韧性的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2012, 34(2): 137-142.
(Wu Hui-bin, Hou Min, Liang Guo-li, et al. Effect of zirconium on the low-temperature toughness of CGHAZ in F40 ship plates containing titanium[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2012, 34(2): 137-142.)
- [5] Jiang M, Hu Z Y, Wang X H, et al. Characterization of microstructure and non-metallic inclusions in Zr-Al deoxidized low carbon steel[J]. *ISIJ International*, 2013, 53(8): 1386-1391.
- [6] Babu S S. The mechanism of acicular ferrite in weld deposits[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, 8(3/4): 267-278.
- [7] Jones S J. Modelling inclusion potency and simultaneous transformation kinetics [D]. Cambridge: University of Cambridge, 1996.
- [8] Enomoto M. Nucleation of phase transformations at intragranular inclusions in steel[J]. *Metals and Materials*, 1998, 4(2): 115-123.
- [9] Sarma D S, Karasev A V, Jönsson P G. On the role of non-metallic inclusions in the nucleation of acicular ferrite in steels[J]. *ISIJ International*, 2009, 49(7): 1063-1074.
- [10] Lee C, Nambu S, Inoue J, et al. Ferrite formation behaviors from B1 compounds in steels[J]. *ISIJ International*, 2011, 51(12): 2036-2041.