

# 硫质量分数对 Ti-Zr 脱氧 E36 钢中夹杂物的影响

战东平<sup>1</sup>, 唐磊<sup>1</sup>, 姜周华<sup>1</sup>, 张慧书<sup>2</sup>

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 辽宁科技学院冶金学院, 辽宁本溪 117004)

**摘 要:** 为明确钢中硫质量分数对 Ti-Zr 脱氧的 E36 船板钢中夹杂物的影响, 在 1 873 K 下, 在 MoSi<sub>2</sub> 电阻炉上用  $\phi 70\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  MgO 坩埚开展了 3 炉 E36 钢炼钢实验. 结果表明, Ti-Zr 脱氧钢中夹杂物主要以含 TiO<sub>x</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 成分的外围包裹 MnS 的球形夹杂物为主, 典型夹杂物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>x</sub>-MnS, MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnS 等. 随着硫质量分数的增加, 小于 10  $\mu\text{m}$  的夹杂物所占比例逐渐提高到 99.5%, 夹杂物平均直径由 1.7  $\mu\text{m}$  增大到 2.3  $\mu\text{m}$ , 夹杂物中平均硫质量分数和单个夹杂物中 MnS 所占的面积百分比均增加,  $w[\text{S}] = 0.0015\%$  时面积比为 0.15%,  $w[\text{S}] = 0.011\%$  时面积比达到 0.72%.

**关键词:** 炼钢; 船板钢; 硫质量分数; 夹杂物; 脱氧

中图分类号: TG 142.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)09-1273-05

## Effect of Sulfur Mass Fraction on Inclusions in Steel E36 Deoxidized by Titanium and Zirconium

ZHAN Dong-ping<sup>1</sup>, TANG Lei<sup>1</sup>, JIANG Zhou-hua<sup>1</sup>, ZHANG Hui-shu<sup>2</sup>

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117004, China. Corresponding author: ZHAN Dong-ping, E-mail: zhandp@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** In order to study the effect of sulfur mass fraction on inclusions in steel E36 deoxidized by titanium and zirconium, steelmaking experiments of three heats of steel E36 were done in a MoSi<sub>2</sub> furnace with  $\phi 70\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  MgO crucible at 1 873 K. The results showed that most of the inclusions in steel E36 deoxidized by titanium and zirconium are spherical inclusions of TiO<sub>x</sub> and ZrO<sub>2</sub> coated by MnS. The typical inclusions are Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>x</sub>-MnS, MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnS. With the increasing of the sulfur mass fraction in steel, the inclusion percentages with the diameter less than 10  $\mu\text{m}$  increase to 99.5%; the average diameter of the inclusions reaches 2.3  $\mu\text{m}$  from 1.7  $\mu\text{m}$ ; the sulfur mass fraction in the inclusions and the area of MnS in single inclusion are also bigger, the area is 0.15% when  $w[\text{S}]$  is 0.0015%, and it becomes 0.72% when  $w[\text{S}]$  is 0.011%.

**Key words:** steelmaking; ship plate steel; sulfur mass fraction; inclusion; deoxidation

氧化物冶金技术是近年来国际上新开发的一种利用钢中小于 3  $\mu\text{m}$  的夹杂物来改善钢材组织和性能的冶金方法<sup>[1-3]</sup>, 其核心技术是在炼钢过程控制合适的原子浓度比条件下加入夹杂物脱氧或脱硫剂, 促使钢中生产合适的氧化物、硫化物或控制氮化物的析出等<sup>[4-6]</sup>, 通过控制夹杂物的种类、形貌、数量、尺寸、分布等使这些有益夹杂物留在钢中, 并在后期轧制或焊接过程中阻止奥氏体晶粒的粗化或促进晶内铁素体的生成, 从而细化

钢的组织, 改善钢的延展性、低温冲击等性能. 氧化物冶金技术目前已经成为国内外冶金界开发的焦点课题, 但对于钢中硫质量分数对氧化物冶金技术中夹杂物的影响状况尚不明晰<sup>[7]</sup>.

## 1 实验方法

本实验中除硫质量分数外, 实验 E36 船板钢的目标成分按 GB712—2011 控制, 具体成分见表

收稿日期: 2014-08-06

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2012AA03A503); 辽宁科技学院博士启动基金资助项目(1406B06).

作者简介: 战东平(1976-), 男, 黑龙江鹤岗人, 东北大学副教授; 姜周华(1963-), 男, 浙江萧山人, 东北大学教授, 博士生导师.

1. 实验时将约 1 kg 的 DT8 牌号工业纯铁装入  $\phi 70 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  MgO 坩埚内, 然后随坩埚一同放入 MoSi<sub>2</sub> 高温电阻炉高温区, 对电阻炉通电升温, 实验全程通氩气保护, 氩气流量 3 L/min. 工业纯铁熔清并恒温在 1 873 K 后, 采用  $\phi 3 \text{ mm}$  刚玉管向熔池内吹入氧气, 吹氧后用定氧仪测定溶解氧质量分数, 将熔池溶解氧质量分数调整为 0.06% ~ 0.08%. 添加硅铁、锰铁、铌铁等合金进行合金化, 合金原料成分见表 2. 加入合金搅拌 10 s 后, 添加 Ti-Zr 脱氧; 最后根据实验要求的目标硫质量分数, 加入 FeS. 实验过程中按一定时间间隔取样, 60 min 后出钢, 停气、断电. 由于精炼渣会对钢液进行脱硫, 影响实验目标硫含量的控制, 同时精炼渣也会影响钢中夹杂物的形态, 因此, 为排出精炼渣对夹杂物的影响, 本实验采用不添加精炼渣的方式进行冶炼. 实验钢成分利用碳硫分析仪化验钢中碳硫质量分数, 其他元素采用化学分析方法进行分析. 对实验中所取夹杂物样品进行研磨和抛光后, 用 SSX-550 扫描电镜结合能谱分析夹杂物形貌及成分; 用 LEICA Q600S 图像仪和 DMRME 显微镜对样品观察 30 个视场, 统计夹杂物的数量、尺寸及分布.

表 1 实验钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Compositions of steels (mass fraction) %								
炉号	C	Si	Mn	P	S	Nb	Zr	Ti
1	0.11	0.19	1.47	0.012	0.001 5	0.017	0.005	0.011
2	0.10	0.18	1.44	0.011	0.007 5	0.019	0.004	0.012
3	0.12	0.20	1.46	0.011	0.011	0.017	0.004	0.010

表 2 实验原料成分(质量分数)  
Table 2 Compositions of raw materials  
(mass fraction) %

原料	Si	Mn	Nb	C	S	P
纯铁	0.004 1	0.046 7		0.001 2	0.004 2	0.005 8
硅铁	99.37					
锰铁	0.01	99.8		0.03	0.03	0.004
铌铁		0.8	75.8	0.03	0.03	0.04

## 2 实验结果及分析

### 2.1 脱氧剂及钢中硫质量分数对夹杂物形貌及成分的影响

表 3 为各组实验夹杂物形貌和成分的整体情况, 典型夹杂物形貌见图 1. 可以看出, 由于实验 E36 钢采用 Ti-Zr 脱氧, 因此夹杂物中均含有 TiO<sub>x</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>. 同时, 由于实验所用硅铁中含有 3.2% 的铝, 因此, 大部分夹杂物中含有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分. 另外, 钢中夹杂物的组成、形貌与硫质量分数有关. 硫质量分数为 0.001 5% 的钢中夹杂物多为不规则形状, 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>x</sub>-MnS、MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnS 为主, 少量 MnS 附着在氧化物外围. 随着硫质量分数增加, 钢中夹杂物趋向于以球形为主, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>-MnS 类夹杂物增多, 外围包裹 MnS 的夹杂物比例增多.

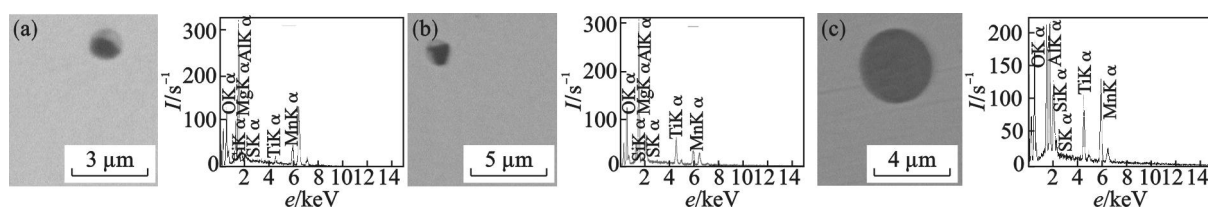


图 1 E36 钢中典型夹杂物形貌及能谱

Fig. 1 Morphology and spectrum of typical inclusions in steel E36

(a) —Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>-MnS; (b) —Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>-MnS;  
(c) —Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>-MnS.

### 2.2 钢中硫质量分数对夹杂物尺寸及数量的影响

表 4 为  $w[S] = 0.007 5\%$  的钢样中夹杂物的统计结果. 可以看出, 随着脱氧过程的进行, 钢中夹杂物的平均直径呈先增大后减小的趋势, 这可能是部分夹杂物冶炼过程碰撞、聚集长大的结果. 单位面积夹杂物的个数则持续呈减少趋势. 脱氧 20 min 后, 钢中小于 3  $\mu\text{m}$  的夹杂物比例超过 92%, 终点钢样中 98.9% 的夹杂物小于 3  $\mu\text{m}$ .

图 2 和图 3 为实验钢中夹杂物数量和尺寸的统计情况. 可以看出, 随着冶炼时间的延长, 过程钢样单位面积上的夹杂物数量逐渐减少, 但实验全过程夹杂物去除率均较低, 3 组实验进行 60 min 时夹杂物的去除率分别为 46.7%, 66.2% 和 35.5%. 随着硫质量分数从 0.001 5% 增加到 0.011%, 小于 10  $\mu\text{m}$  的夹杂物所占比例逐渐提高, 3 炉结果分别为 97.8%, 99.4% 和 99.5%. 夹杂物平均直径由小变大,  $w[S] = 0.001 5\%$  时夹

杂物的平均直径最小, 为 1.7 μm; 当  $w[S] = 0.011\%$  时夹杂物的平均直径则达到 2.3 μm.

表 3 E36 钢中夹杂物情况  
Table 3 Inclusions in steel E36

实验组	形貌	成分
1 ( $w[S] = 0.0015\%$ )	多数为不规则形状, 少部分接近圆形	以 $Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_x$ , $MgO - Al_2O_3 - ZrO_2$ , $SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_x$ 和 $TiO_x - SiO_2 - Al_2O_3$ 为主, 外围包裹着少量 MnS
2 ( $w[S] = 0.0075\%$ )	主要为圆、椭圆形	夹杂物多为复合夹杂物, 以 $Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_x$ , $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 - TiO_x$ 为主, 外围包裹着 MnS
3 ( $w[S] = 0.011\%$ )	主要为圆形, 少部分为不规则多边形	以 $Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_x - MnS$ , $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 - TiO_x - MnS$ 为主, 外围包裹着 MnS

表 4 2<sup>#</sup>钢样过程样金相统计结果 ( $w[S] = 0.0075\%$ )  
Table 4 Metallographic analysis results of 2<sup>#</sup> process samples

$t$ min	夹杂物尺寸分布比例 /%				平均直径 μm	夹杂物个数 个·mm <sup>-2</sup>
	$0 < d/\mu m \leq 1$	$1 < d/\mu m \leq 1.5$	$1.5 < d/\mu m \leq 3$	$d/\mu m > 3$		
0	20.2	35.5	37.9	6.4	1.56	488
5	17.7	24.5	37.1	20.7	2.12	362
10	26.9	22.9	32.7	17.5	1.93	255
20	19.5	32.5	40.5	7.5	1.71	334
40	28	30	39.6	2.4	1.49	178
60	28.3	47.1	23.5	1.1	1.38	165

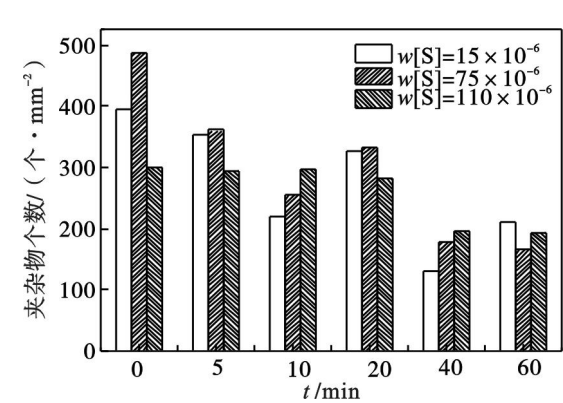


图 2 过程钢样中的夹杂物数量  
Fig. 2 Inclusion numbers in steel samples

从表 4 和图 3 可以看出, 本实验中夹杂物平均直径  $< 3 \mu m$ . 根据文献[8 - 13]中的伽利略准数  $Ga'$  和夹杂物运动的雷诺数  $Re_p$  的计算公式可得本实验中小于  $10 \mu m$  的夹杂物的  $Ga' < 9.43 \times 10^{-3}$ ,  $Re_p \leq 300$ , 在静止钢液中的上浮速度小于  $4.059 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ , 夹杂物从坩埚底部上浮到渣金界面的时间  $> 16.4 \text{ min}$ . 可见, 此类夹杂物的运动状态处于斯托克斯区. 在本实验仅进行短暂搅拌的条件下, 大部分时间熔池处于静止状态, 这更不利于小夹杂物的上浮去除, 致使处理后钢中小于  $3 \mu m$  的夹杂物较多, 去除率较低.

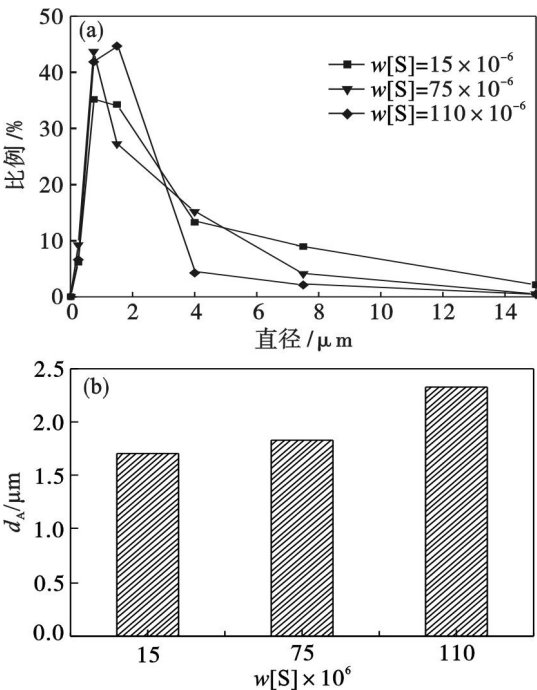


图 3 终点钢样中夹杂物尺寸情况  
Fig. 3 Results of inclusion size in terminal steel samples  
(a)—夹杂物尺寸分布; (b)—平均直径.

2.3 钢中硫质量分数对夹杂物中硫的质量分数的影响

图 4 是实验过程样品夹杂物中硫的质量分数分析结果. 由图 4a 可以看出, 当钢中  $w[S] =$

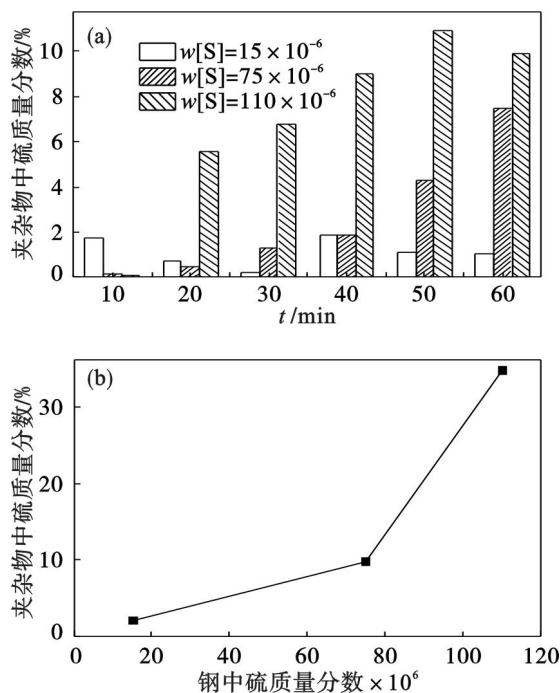


图 4 夹杂物中硫质量分数变化

Fig. 4 Variation of S content in inclusions

(a)—不同时刻夹杂物中硫质量分数;

(b)—钢中硫质量分数与夹杂物中硫质量分数的关系。

0.001 5% 时,夹杂物中硫的质量分数随时间变化不大,但是当  $w[S] = 0.007 5\%$  和  $w[S] =$

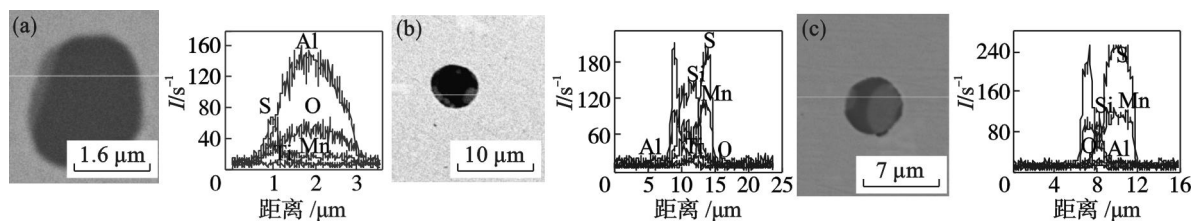


图 6 硫质量分数对夹杂物形貌的影响

Fig. 6 Effects of sulfur content on the morphology of inclusions

(a)— $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_x - \text{MnS}$  ( $w[S] = 0.001 5\%$ ); (b)— $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_x - \text{MnS}$  ( $w[S] = 0.007 5\%$ );(c)— $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnS}$  ( $w[S] = 0.011\%$ ).

### 3 结 论

1) Ti-Zr 脱氧钢中夹杂物以球形的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_x - \text{MnS}$ ,  $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_x - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_x - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnS}$  等为主。随着硫质量分数增加,外围包裹 MnS 的夹杂物数量增多。

2) 钢中单位面积上的夹杂物数量随着冶炼时间的延长逐渐减少,3 组实验进行 60 min 时夹杂物的去除率分别为 46.7%、66.2% 和 35.5%。随着硫质量分数的增加,小于 10  $\mu\text{m}$  的夹杂物所占比例逐渐提高到 99.5%,夹杂物平均直径由

0.011% 时,夹杂物中硫质量分数随着冶炼时间的延长显著增加。由图 4b 可以看出,随着钢中硫质量分数从 0.001 5% 增加到 0.011%,夹杂物中硫质量分数从 2.1% 增加到 34.8%。

图 5 为 MnS 夹杂物区域面积百分比变化图。可以看出,随着钢中硫质量分数的增加,单个夹杂物中 MnS 的区域面积百分比逐步增加,单个夹杂物中 MnS 所占的面积百分比也显著增加,  $w[S] = 0.001 5\%$  时为 0.15%,硫质量分数为 0.011% 时,则上升为 0.72%。这与图 6 所示的各组实验钢中的典型夹杂物的形貌分析结果基本一致。可见,  $w[S]$  控制在 0.001 5% 以上时即可满足 E36 钢对含 MnS 夹杂物的要求。

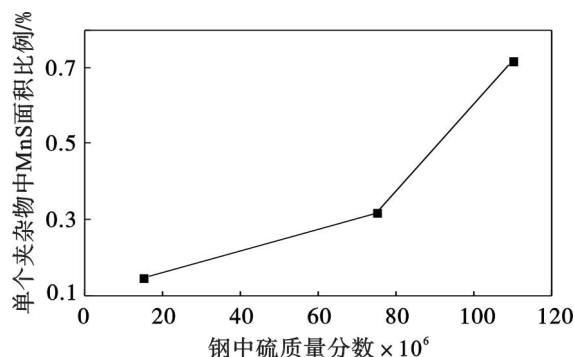


图 5 夹杂物中 MnS 所占面积百分比

Fig. 5 Variation of area ratio of MnS in inclusions

1.7  $\mu\text{m}$  增加到 2.3  $\mu\text{m}$ 。

3) 随着钢中硫质量分数的增加,夹杂物中硫质量分数增加,单个夹杂物中 MnS 所占的面积百分比也显著增加,  $w[S] = 0.001 5\%$  时面积比为 0.15%,硫质量分数为 0.011% 时,则上升为 0.72%。

### 参考文献:

- [1] Guo C J, Yu R Z, Shu Q G, et al. The existence of intergranular ferrite plates and nucleating inclusions in the heat affected zone of X-60 pipe steel [J]. *Materials Science and Technology*, 1997, 32(11): 2985-2989.
- [2] Madariaga I, Gutierrez I. Role of the particle matrix interface on the nucleation of acicular ferrite in a medium carbon micro



- alloyed steel [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(3): 951-960.
- [3] 刘中柱, 桑原守. 氧化物冶金技术的最新进展及其实践 [J]. 炼钢, 2007, 23(4): 1-6.  
(Liu Zhong-zhu, Mamoru Kuwahara. Recent progress in oxide metallurgy technology and its application [J]. *Steelmaking*, 2007, 23(4): 1-6.)
- [4] Takalnura J I, Mizoguchi S. Roles of oxides in steels performance [C]//Proceeding of the 6th International Iron and Steel Congress. Nagoya: ISIJ, 1990: 591.
- [5] Sudarsanam S B. The mechanism of acicular ferrite in weld deposits [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, 17(8): 267-278.
- [6] Eijk V D, Walmsley J. Mechanisms of inclusion in low alloy steel deoxidized with titanium [J]. *Materials Science and Technology*, 2000, 8(1): 55-56.
- [7] 程晓舫, 胡宇. 钢中夹杂物分析方法探讨 [J]. 金属制品, 2006, 32(4): 52-54.  
(Cheng Xiao-fang, Hu Yu. Discussion of the analysis method of the inclusion in steel [J]. *Steel Wire Products*, 2006, 32(4): 52-54.)
- [8] 战东平, 张慧书, 李术川, 等. AlMnCa 合金脱氧和非金属夹杂物控制技术研究 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2006, 27(10): 1118-1121.  
(Zhan Dong-ping, Zhang Hui-shu, Li Shu-chuan, et al. Study on the deoxidation and non-metallic inclusion using AlMnCa alloy [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2006, 27(10): 1118-1121.)
- [9] Simpson I D, Tritsinotis Z, Moore L G. Steel cleanliness requirements for X65 to X80 electric resistance welded linepipe steels [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2003, 30(2): 158-164.
- [10] Holappa L, Hämäläinen M, Liukkonen M, et al. Thermodynamic examination of inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2003, 30(2): 111-115.
- [11] 尹弘斌, 金山同. CAS 工艺条件下钢包内夹杂物上浮规律的理论研究 [J]. 钢铁, 1995, 30(10): 13-17.  
(Yin Hong-bin, Jin Shan-tong. Theoretical studies on removal of inclusions in CAS ladle treatment process [J]. *Iron and Steel*, 1995, 30(10): 13-17.)
- [12] Kuiry S C, Ganguly A. Elucidation of inclusion distribution mechanism in continuously cast AISI 316L stainless steel blooms [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2001, 28(6): 465-469.
- [13] Tiekink W, Van Den Bogert R, Breedijk T, et al. Some aspects of behavior of calcium silicon killed steels [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2003, 30(2): 146-140.

(上接第 1268 页)

- [4] Tsuya N, Arai K I. Magnetostriction of ribbon-form amorphous and crystalline ferromagnetic alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1979, 50: 1658-1661.
- [5] Kusaka K, Imaoka T, Kondo T. Relationship between properties and Si-content sintering conditions of Fe-Si type magnetic alloys [J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2000, 47(2): 195-202.
- [6] Haiji H, Okada K, Hiratani T, et al. Magnetic properties and workability of 6.5% Si steel sheet [J]. *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, 160: 109-114.
- [7] Combe S C, Audisio S, Degauque J, et al. The magnetic properties of Fe-Si 6.5wt% alloys obtained by a SiCl<sub>4</sub>-based CVD process [J]. *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, 160: 151-153.
- [8] Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition [J]. *Materials Science Engineering*, 2004, A375/376/377: 38-45.
- [9] Tong W P, Tao N R, Wang Z B, et al. Nitriding iron at lower temperatures [J]. *Science*, 2003, 299(5607): 686-694.
- [10] Wang Z B, Tao N R, Tong W P, et al. Defusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(14): 4319-4329.
- [11] Tong W P, Han Z, Wang L M, et al. Low-temperature nitriding of 38CrMoAl steel with a nanostructured surface layer induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 4957-4963.
- [12] Tao N R, Wang Z B, Tong W P, et al. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(18): 4603-4616.
- [13] 王爱香, 刘刚, 周蕾, 等. 表面机械研磨处理 316L 不锈钢表层结构及硬度的热稳定性 [J]. 金属学报, 2005, 41(6): 577-582.  
(Wang Ai-xiang, Liu Gang, Zhou Lei, et al. Thermal stability of structure and hardness of the surface layer of 316L stainless steel after surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(6): 577-582.)