

定向凝固过程硫化锰析出行为研究

周全磊¹, 杨文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)

摘要: 通过不同冷却速率下的定向凝固实验准确控制高硫钢凝固过程冷却速率, 研究了冷却速度与元素偏析对高硫钢中 MnS 析出行为的影响。研究表明, 冷却速度从 0.09 °C/s 增加到 0.65 °C/s, 柱状区内 MnS 夹杂物的数密度逐渐增大。冷却速度从 0.09 °C/s 增加到 0.87 °C/s, 柱状去内 MnS 夹杂物平均尺寸从 8.25 μm 下降到 5.37 μm。较快的冷却速度抑制了 Mn 和 S 的宏观偏析, 但加剧了微观偏析。通过偏析模型计算得到在目前的冷却速度范围内, 当固相分数大于 0.82 时, MnS 夹杂物开始析出, 随后硫和锰的元素偏析减弱。

关键词: 高硫钢 定向凝固 硫化锰 微观偏析

Study on the precipitation behavior of MnS by directional solidification

Zhou quanlei¹, Yang Wen¹, Zhang Lifeng^{2*}

(1. School of Metallurgy 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)

Abstract: The effect of cooling rate and elemental segregation on the precipitation behavior of MnS in high-sulfur steel was investigated by accurately controlling the cooling rate during solidification of high-sulfur steel through directional solidification experiments at different cooling rates. The results shown that the number density of MnS inclusions in the columnar zone gradually increased as the cooling rate increased from 0.09 °C/s to 0.65 °C/s. With the cooling rate increased from 0.09 °C/s to 0.87 °C/s, the average size of MnS inclusions in the columnar zone decreased from 8.25 μm to 5.37 μm. The faster cooling rate suppressed the macro-segregation of Mn and S, but intensified the micro-segregation. The segregation model calculates that in the current cooling rate range, the MnS inclusions start to precipitate when the solid phase fraction is greater than 0.82, and then the segregation of S and Mn decreases.

Key words: High sulfur steel, Directional solidification, MnS inclusion, Element segregation

1 前言

易切削钢增加了钢中硫含量, 并对体系内硫化物的尺寸和形貌进行调控, 可得到在保证材料强韧性的基础上同时具备优良机械加工性能的钢材^[1,2]。易切削钢由于硫含量较高, 凝固过程中很容易生成呈长条状或片状的 II 类硫化锰夹杂物, 在轧制与加工过程中沿轧制方向伸长, 显著降低钢材机械性能和力学性能^[3]。为了提高易切削钢切削性能和机械性能, 控制钢中硫化物的成分、形貌、粒径和分布是关键。然而, 目前对高硫钢凝固冷却过程冷却速率对钢中硫元素偏析以及硫化锰析出特征的影响规律还没有清晰的认识。本课题对通过定向凝固手段高硫钢在不同的冷却速率下硫化锰夹杂物析出与生长过程进行了分析和研究揭示冷却速率对高硫钢凝固过程夹杂物和组织演变的影响规律, 为进一步控制高硫钢凝固过程钢中的大尺寸夹杂物尤其是大尺寸 II 类硫化锰打下一定基础。

2 实验方案

定向凝固系统的理论冷却速率 C_R 可表示为温度梯度与拉伸速度的乘积，本实验采取定温度梯度改变拉速的方式控制冷速为了研究不同拉速下凝固组织及硫化锰夹杂物的生长情况，根据实际生产过程中铸坯在凝固过程中的冷却情况^[4,5]，设计本实验的冷速的范围为 0.087、0.176、0.434、0.651 和 0.868 °C/s。具体实验过程为：将试样加工为 $\phi 5 \times 60$ mm 的圆棒，将其放入刚玉管中，在氩气气氛下加热到 1580 °C，控制加热区的温度梯度为 6.2 °C/mm，并在此温度下保持 15 分钟。然后，通过同步电机以给定的拉伸速度向下拉出加热区，凝固完成后使用液态金属冷却。实验完成后利用自动扫描电镜与电子探针进行分析。

3 夹杂物分布

冷却速度为 0.651 °C/s 的定向凝固试样的电子探针面扫描结果如图 1 所示。从图中能够观察到锰元素在枝晶间含量较高，硫元素较高的位置与锰基本重合，且主要为点状，说明硫化锰在此位置生成。在凝固过程中，硫元素和锰元素不断向残余液相中富集，表现为正偏析。

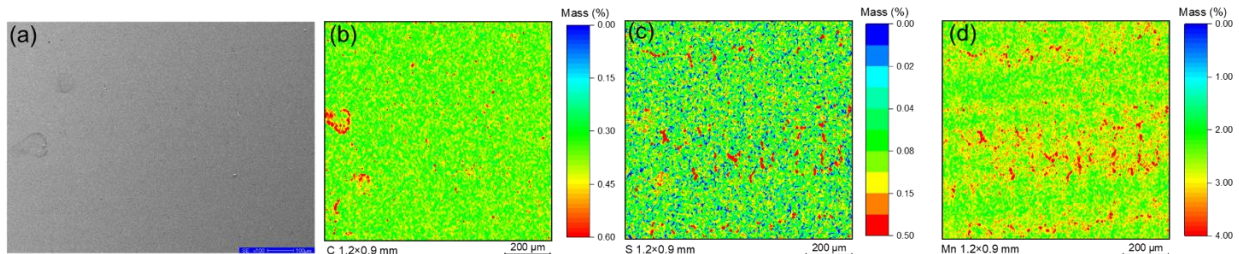


图 1 冷速为 0.651 °C/s 试样面扫描结果：(a)面扫描区域，(b) 碳元素，(c) 硫元素，(d) 锰元素

Figure 1 EPMA results at a cooling rate of 0.651 °C/s: (a) scan area, (b) carbon; (c) sulfur; (d) manganese.

对不同冷却速度下的试样的柱状晶区内硫化锰夹杂物的尺寸进行统计，得到 MnS 夹杂物的平均尺寸及数密度随着冷却速度的变化如图 2 所示。当实验拉速从 0.087 °C/s 增加到 0.868 °C/s 时，在试样中稳定柱状晶生长区，硫化锰夹杂物平均直径分别为 8.25 μm 减小到 5.37 μm。从图 2 所示可以得出，随着拉速的增加，夹杂物的尺寸逐渐减小，数密度先增大后降低。

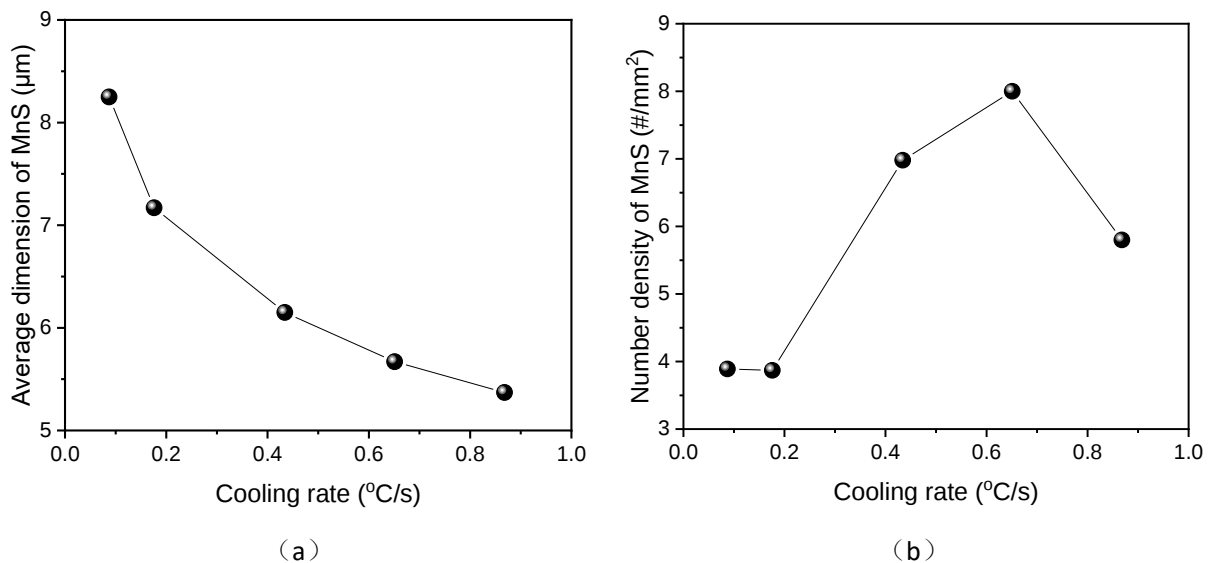


图 2 硫化锰夹杂物的(a) 平均尺寸和(b)数密度随冷却速度的变化

Figure 2 Variation of MnS inclusions (a) average size and (b) number density at different cooling rates

4 偏析模型计算

锰和硫的溶质偏析在高硫钢凝固过程中与硫化锰夹杂物析出存在较强的相互影响，所以在考虑研究夹杂物生成时，需要考虑计算溶质偏析的影响。在 Won-Thomas 偏析模型^[6]的基础上，建立了考虑夹杂物析出的钢液凝固溶质微观偏析耦合模型对凝固过程硫化锰夹杂物生成行为进行预测。

$$C_L = C_0 [1 - (1 - 2\beta k) f_s]^{(k-1)/(1-2\beta k)} \quad (1)$$

$$[\text{Mn}] + [\text{S}] = \text{MnS} \quad (2)$$

$$\Delta G^\ominus = -39469 + 21.71T \quad (3)$$

式中， C_L 为溶质元素在凝固前沿的质量分数，%； C_0 为溶质元素的初始质量分数，%； β 为溶质元素的凝固参数； k 为溶质元素在固液两相间的平衡分配系数； f 为固相率。

图 3 揭示了高硫钢凝固过程中 MnS 析出以及 Mn 和 S 微分浓度的变化情况。在凝固过程中，液相中的溶质浓度会随着凝固速率的增加而首先增加。当固相分数等于 0.82 时溶质 Mn 和 S 的浓度积满足 MnS 夹杂物的析出条件，从而促使 MnS 夹杂物在此时析出。

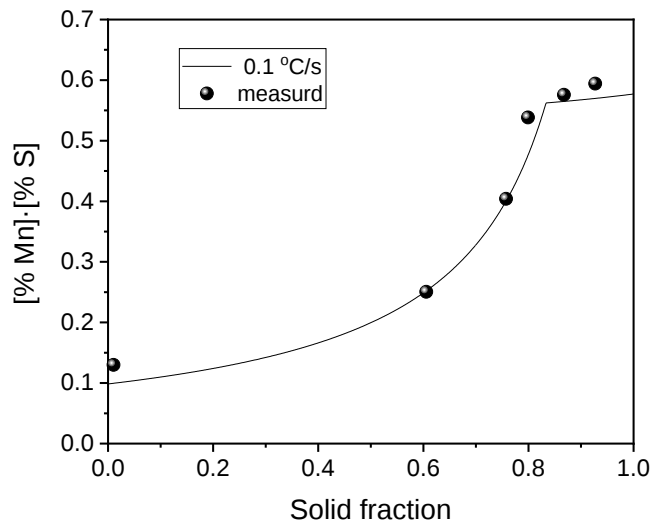


图 3 偏析模型计算结果

Figure 3 Calculated results of the segregation model

5 结论

(1) 硫化锰夹杂物的尺寸随着冷却速度的增加而减小，数密度先随冷却速度的增加而增加，在冷速为 0.87 °C/s 时降低。

(2) 在凝固过程中，硫元素和锰元素不断向残余液相中富集，表现为正偏析。硫化锰夹杂物在固相率为 0.82 时生成，在硫化锰夹杂物生成后，硫和锰元素的偏析有所减弱。

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）的支持与资助。

参考文献

- [1] Yoshiyuki Ueshima, Kohichi Isobe, Shozo Mizoguchi, Hirobumi Maede, Hiroyuki Kajioka. Analysis of the Rate of Crystallization and Precipitation of MnS in the Resulphurized Free-cutting Steel[J]. Tetsu-to-Hagane, 1988, 74(3): 465-472.
- [2] Q. Huang, Y. Ren, Y. Luo, S. Ji, L. F. Zhang. Deformation of MnS-MnTe Inclusions in a Sulfur-Containing Free-Cutting Steel With Tellurium Treatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2022:
- [3] X. J. Shao, X. H. Wang, M. Jiang, W. J. Wang, F. X. 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.
- [4] 王亚栋, 张立峰, 张海杰. 小方坯齿轮钢连铸过程中的宏观偏析模拟[J]. 工程科学学报, 2021, 43(04): 561-568.
- [5] Qiang Ren, Yuexin Zhang, Lifeng Zhang, Jujin Wang, Yanping Chu, Yadong Wang, Ying Ren. Prediction on the spatial distribution of the composition of inclusions in a heavy rail steel continuous casting bloom[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 5648-5665.
- [6] Young-Mok Won, Brian G. Thomas. Simple model of microsegregation during solidification of steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(7): 1755-1767.