

氧含量对易切削钢中硫化物生成行为的影响

夏云进^{1,2)} 王福明^{1,2)} 王金龙^{1,2)} 赵晶^{1,2)}

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 北京科技大学生态与循环冶金教育部重点实验室, 北京 100083

摘要 通过实验研究了氧含量对硫化物形态的影响. 结果表明: 随着氧含量的增加, MnS 夹杂物的形态由 II 类向 I 类转变, 其平均直径和面积分数增大, 数量减少, 长宽比减小. 通过数学模型以及 Fe-Mn-S 和 Fe-Mn-S-O 体系的四元相图研究了氧含量对硫化物形态产生影响的机理. 在氧质量分数高达 0.022% 时, 凝固初期形成了大量的 MnO 系低熔点液态氧化物, 促进了 MnS 的形成方式从共晶方式向偏晶方式转变, 形成 I 类 MnS; 氧质量分数在 0.01% 以下时, 凝固初期形成的 MnO 系低熔点液态氧化物较少, 大部分 MnS 是在凝固末期以共晶形式析出, 形成 II 类 MnS.

关键词 易切削钢; 夹杂物; 硫化锰; 形态; 相图

分类号 TF701.3

Effect of oxygen content on the formation behavior of sulfides in free cutting steel

XIA Yun-jin^{1,2)}, WANG Fu-ming^{1,2)}, WANG Jin-long^{1,2)}, ZHAO Jing^{1,2)}

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Key Lab of the Ministry of Education of China for Ecologic & Recycle Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT The effect of oxygen content on the morphology of sulfides was investigated by experiment. Experimental results show that the morphology of MnS inclusions changes from Type II to Type I with increasing oxygen content, the diameter and area fraction of MnS inclusions increase, but the number and mean aspect ratio of MnS inclusions decrease. The influence mechanism of oxygen content on the morphology of sulfides was studied on the basis of the mathematic model, the Fe-Mn-S ternary system diagram and the Fe-Mn-S-O quaternary system diagram. In the case of the oxygen mass fraction up to 0.022%, the liquid low-melting oxides rich with MnO were found at the early stage of solidification, these oxides made the formation behavior of MnS from eutectic reaction to monotectic reaction, and Type I MnS formed. In the case of the low oxygen content less than about 0.01%, little liquid low-melting oxides rich with MnO were found at the early stage of solidification, most of MnS precipitated in an eutectic mode at final solidification, and Type II MnS formed.

KEY WORDS free cutting steel; inclusions; manganese sulfide; morphology; Phase diagrams

含硫易切削钢的切削性能依赖于钢材内部的硫化物生成状况, Sim 和 Dahl^[1] 将钢铁铸造组织中的 MnS 分为三类: ①球形 (第 I 类), 无规则分布, 夹杂物为单相或两相, 存在于不用铝脱氧的钢中; ②微小条形 (第 II 类), 沿晶界分布, 存在于用少量铝脱氧的钢中; ③多面体形 (第 III 类), 块状, 无规则分布, 存在于铝高且含有少量残铝的钢中; 后来追加了

④树枝状. 氧含量高时, 易形成 I 类 MnS 对切削性能有利; 氧含量低时, 形成大量 II 类硫化物, 分布不均匀, 恶化了钢的切削性能和横向冲击性能. 但是, 氧含量对钢液中 MnS 形成过程的影响以及随着氧含量增加, I 类 MnS 增加的原因仍然存在着争论^[2-12]. 本文通过小型感应炉实验, 考察了不同氧含量情况下, 硫化物的形态以及氧化物与硫化物的

收稿日期: 2010-01-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50874007); 北京市教育委员会共建项目专项资助课题

作者简介: 夏云进 (1985-), 男, 博士研究生; 王福明 (1963-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: fumingwan@ustb.edu.cn

分布状况,分析了硫化物在钢中的形成过程,并探讨了氧含量对硫化物形态产生影响的机理.

1 实验过程与观察方法

首先,选取纯度均为 99.9% 的电解铁、电解锰和硫化亚铁及氧化铁的高纯度铁合金,然后在感应炉的氧化铝坩埚里,采用氩气保护熔炼,制成直径为 23 mm 长约 30 mm 质量为 100 g 的合金铸件.合金在 1600 °C 保持几分钟,然后在坩埚中凝固.在凝固过程中,设定的冷却速率约为 $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.表 1 为冶炼的易切削钢的化学成分.本实验为了准确把握氧含量对硫化物的生成过程的影响,不采用 Al-Si 等脱氧材料,而通过 Mn 来控制钢中氧含量.

表 1 试样化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of samples %

试样	C	Si	Mn	P	S	T O
A	0.004	< 0.001	1.23	0.002	0.010	0.0050
B	0.004	< 0.001	1.29	0.002	0.060	0.0050
C	0.004	< 0.001	1.24	0.002	0.056	0.0100
D	0.004	< 0.001	1.21	0.002	0.062	0.0125
E	0.004	< 0.001	1.25	0.002	0.058	0.0197
F	0.004	< 0.001	1.27	0.002	0.063	0.0220

样品经预磨、抛光后直接利用光学显微镜(OM)观察硫化物的形状与分布,并利用扫描电镜(SEM)进行了详细观察和能谱分析(EDS).取样部位距钢锭底部 10 mm.机械抛光电镜试样,然后在 1% 四甲基氯化铵-10% 乙酰丙酮-甲醇中电解腐蚀,显示硫化物的三维形貌.另外,试样中硫化物的当量直径(测定面积,然后换算成直径)和长宽比通过图像分析测定.在图像解析装置测定硫化物的直径和长宽比时,采用的倍率为 500 倍,测定 50 个视野,通过 MAGE 图像处理软件计算出其平均值.

2 实验结果

图 1 为金相显微镜观察到的 A、C 和 F 试样中硫化物(MnS)的形态和分布.从图中可以看出:在试样 A 中,硫化物的分布呈弥散状,尺寸较小,其原因是硫含量低,硫化物大多从固相中析出;在氧含量为 0.01% 的试样 C 中发现了大量的 II 类硫化物,分布呈群聚状,尺寸较小,通过对其 EDS 能谱分析可知,其主要为单相 MnS 在氧含量为 0.022% 的试样 F 中发现了大量的 I 类硫化物,分布呈弥散状,尺寸相对较大,通过 EDS 能谱分析可知,其含有 Mn、S、Fe 和 O 等元素,平均质量分数为 Mn 58.50%,

S 35.00%, Fe 4.75%, O 1.75%.另外,还有些大颗粒复合型夹杂物(图 1(c)).对试样 D 和 E 进行金相显微镜观察发现:试样 D 中主要是 II 类硫化物,但其 II 类硫化物比试样 C 中要少,并且球状硫化物增多;试样 E 中主要是 I 类硫化物,并发现极少量的 II 类硫化物.

图 2 表示 MnS 的平均直径和长宽比随总氧含量的变化.从图中可以看出,随着总氧含量的增加,MnS 的平均直径增大,而其长宽比减小,形状趋于球形,这与 Smith 等所描述的氧含量高时形成 I 类 MnS 的尺寸较大基本一致.图 3 表示 MnS 的数量和面积分数随总氧含量的变化.随着总氧含量的增加,单位面积内 MnS 的数量显著减少,其所占面积分数增大.因此,总氧含量的增加使得硫化物从 II 类向 I 类转变,使得硫化物弥散分布,对切削性能有利.

3 结果分析

前人运用了多种理论对 MnS 的形成机理进行了解释,认为 I 类 MnS 是由分离偏晶反应形成^[3]或从固相中析出^[13],II 类 MnS 是由偏晶^[3]或共晶反应形成^[14],III 类 MnS 是由伪共晶反应形成^[14]或从固相中析出^[13].氧含量的高低变化使得 MnS 的形态由 I 类转向 II 类,并最终形成 II 类,但对于氧含量的变化引起硫化物形态改变的机理仍然不明确.为了考察氧含量对硫化物形态改变的机理,首先根据 Ueshima 等^[15]提出的数学模型,计算了试样中氧化物和硫化物的形成过程(本文不考虑固相中的析出),并通过 Fe-Mn-S 和 Fe-Mn-S-O 体系的平衡相图探讨了氧含量对硫化物形态产生影响的机理.

3.1 试样中氧化物和硫化物形成过程的数学模型分析

模型的基本假设如下.

(1)枝晶形貌:枝晶的纵向和横向截面形状如图 4 所示,枝晶的横断面形状近似于规则的六角形.

(2)溶质的扩散:枝晶横断面上钢液中溶质的富集是均匀的(图 5).在枝晶轴方向,溶质扩散可忽略不计.因此,可将枝晶间的三维扩散简化为在三角形 OPQ 内沿 x 方向的一维扩散(图 5).

(3)转变界面:如图 4 所示的枝晶纵截面中,溶质在固-液和 δ - γ 界面上平衡分配.

(4)氧化物和 MnS 的形成:液相中的 $[Fq]$ 或 $[Mq]$ 、 $[Q]$ 或 $[Mq]$ 、 $[S]$ 实际浓度积超过平衡浓度积时,便有氧化物或 MnS 结晶出,之后,液相中的实际浓度积和平衡浓度积之间的关系依然成立.氧化物或 MnS 的析出量是通过化学计量关系算得.

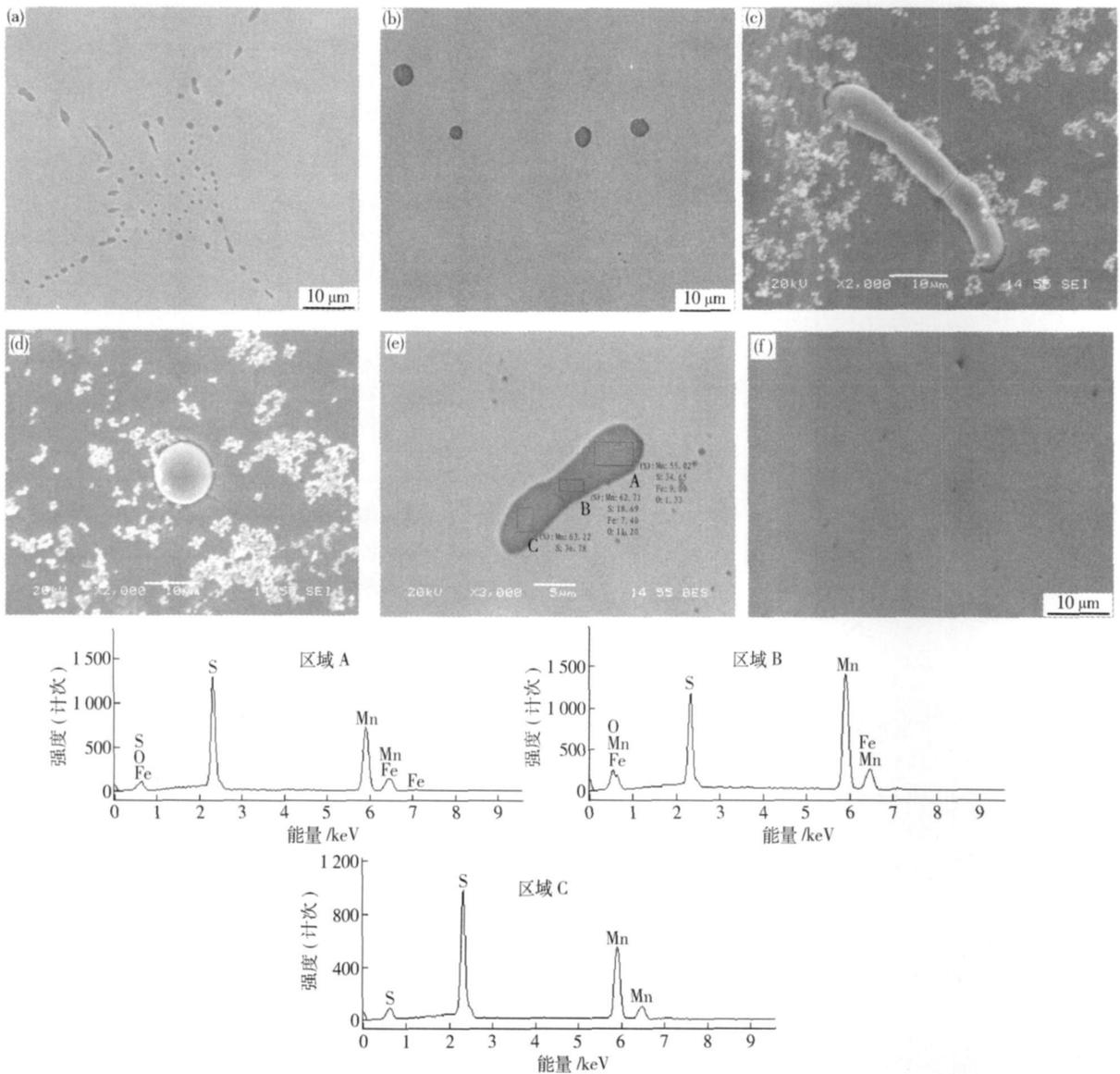


图 1 试样 A、C 和 F 中 MnS 形态和分布。(a) 光学显微镜照片, 未腐蚀 (试样 C 含氧 0.01%); (b) 光学显微镜照片, 未腐蚀 (试样 F 含氧 0.022%); (c) 扫描电镜照片, 电解腐蚀 (试样 C 含氧 0.01%); (d) 扫描电镜照片, 电解腐蚀 (试样 F 含氧 0.022%); (e) 复合型夹杂的扫描电镜照片 (试样 F 含氧 0.022%); (f) 光学显微镜照片, 未腐蚀 (试样 A 含硫 0.01%, 含氧 0.005%)

Fig. 1 Morphology and distribution of MnS in Sample A, C and F: (a) optical micrograph non-etched (Sample C TQ 0.01%); (b) optical micrograph non-etched (Sample F TQ 0.022%); (c) scanning electron micrograph electrolytic etched (Sample C TQ 0.01%); (d) scanning electron micrograph electrolytic etched (Sample F TQ 0.022%); (e) scanning electron micrograph of complex sulfides (Sample F TQ 0.022%); (f) optical micrograph non-etched (Sample A S 0.01%, TQ 0.005%)

图 6、图 7 为计算所得的氧质量分数为 0.005%、0.01% 和 0.022% 时, 凝固过程中氧化物和硫化物的析出量的变化。在含氧 0.022% 时, MnO 从开始就有析出, FeO 在固相率为 0.25 左右时析出, 而 MnS 在固相率为 0.87 时开始析出; 含氧 0.01% 时, MnO 从开始就有析出, 但是其析出量与含氧 0.022% 时相比, 数量较少, FeO 在固相率为 0.73 左右时析出, MnS 在固相率为 0.88 时开始析出; 含氧 0.005% 时, MnO 从固相

率为 0.32 时析出, FeO 在固相率为 0.85 左右时析出。可见, 在氧含量高时, 在 MnS 析出前, 液相中已经有相当数量的氧化物了。Kohich 等^[6] 通过定向凝固实验考察了氧含量对氧化物和 MnS 析出过程的影响。结果表明, 氧含量高时, MnS 的析出时间比氧含量低时 MnS 的析出时间要早很多。模型中未考虑到氧含量高时 MnS 的非平衡结晶问题, 导致氧含量不同时计算所得的 MnS 的析出时间相差不大。

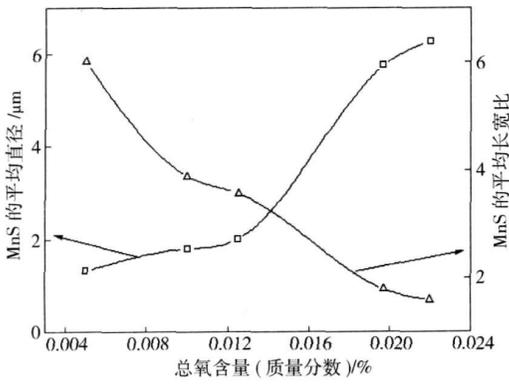


图 2 MnS 的平均直径和平均长宽比随总氧含量的变化

Fig 2 Changes in mean diameter and mean aspect ratio of MnS with total oxygen content

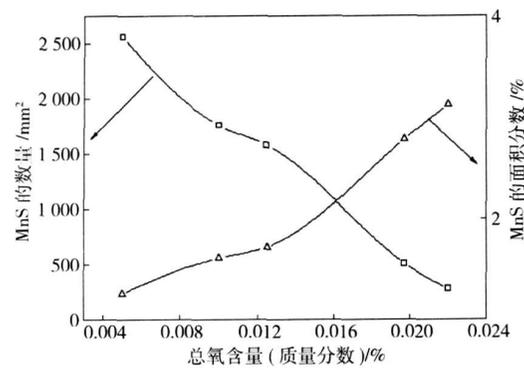


图 3 MnS 的数量和面积分数随总氧含量的变化

Fig 3 Changes in number and area fraction of MnS with total oxygen content

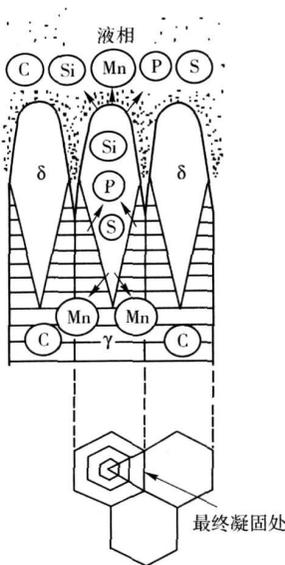


图 4 枝晶的横、纵截面示意图 [15]

Fig 4 Schematic drawings of the longitudinal and transverse cross section of dendrite [15]

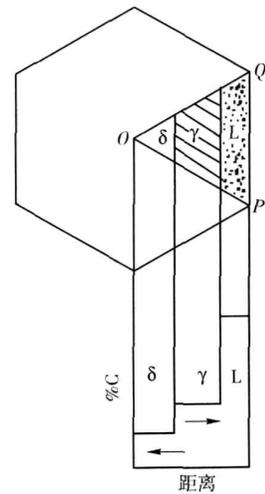


图 5 枝晶横截面溶质分布示意图 [15]

Fig 5 Schematic drawing of solute distribution on the transverse cross section of dendrite [15]

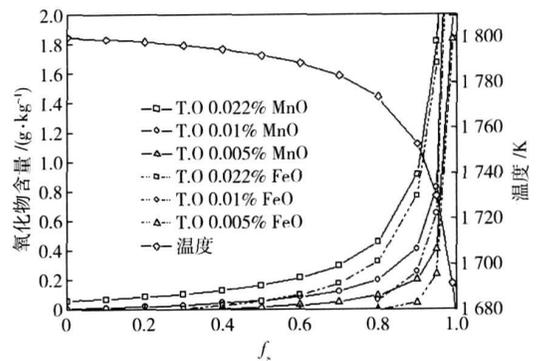


图 6 根据数学模型计算所得的凝固过程中氧化物析出量的变化

Fig 6 Changes in amount of oxide inclusions during solidification calculated by the mathematical model

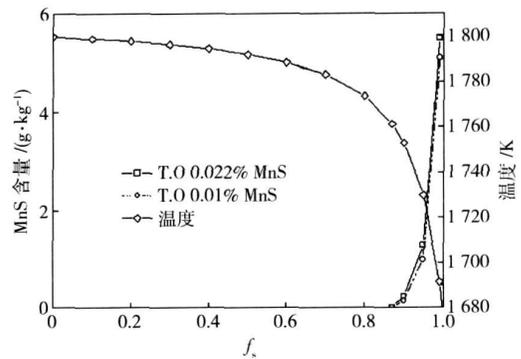


图 7 根据数学模型计算所得的凝固过程中 MnS 析出量的变化

Fig 7 Changes in amount of MnS inclusions during solidification calculated by the mathematical model

3.2 氧含量对硫化物形态产生改变的 Fe-Mn-S 和 Fe-Mn-S-O体系的平衡相图分析

Fe-Mn-S三元相图通常被表示为伪二元 Fe-MnS相图(图 8), 在不含氧的 Fe-Mn-S三元体系中, 任何富铁区域 L_1 中的成分点(如 1 点), 在凝固过程中, 首先析出 Fe 相, 之后的残余液相在达到共晶温度和成分后于 e 点发生共晶反应. 因此, 在没有氧存在的情况下, 所有的 MnS 都是在凝固末期枝晶间以共晶形式析出, 形成 II 类 MnS 其形态和分布如图 1(a)所示.

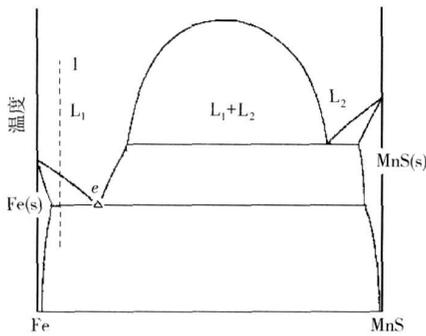


图 8 伪二元 Fe-MnS相图^[14]

Fig 8 Phase diagrams of the pseudo-binary FeMnS system^[14]

Hill^[5]和 Crafts^[16]通过实验考察了氧对 Fe-Mn-S体系相图的影响, 并绘制出了虚拟 Fe-MnS-MnO三元相图, 见图 9. Fe-MnS和 Fe-MnO的共晶线沿着 AB和 EF相交于混合液相, 并最终在 M点相交, 发生氧化物-硫化物的共晶反应, 混合液相分别沿硫化物、氧化物延伸到 G和 K, 相交于 CD. 通过偏析数学模型计算可知, 随着氧含量的增加, 凝固初期产生的低熔点 MnO系氧化物数量增多, 促进了 MnS的形成方式从共晶形式向偏晶形式转变, 即试样 F成分位于 A-E点之间(如图 9 中的 X点), 发生偏晶反应, 产生 I 类 MnS 其主要成分是 MnS 但包含少量的 MnO. I 类 MnS 的形成过程为: (1) 成分为 X 的钢液, 当温度降到液相线时, 开始有 Fe 析出, 钢液中枝晶间的 Q 元素逐渐富集, 并在 1 点形成混合液相 L_2 ; (2) 在 1 点发生偏晶反应, 即 $L_1 \rightarrow Fe + L_2$, L_2 为富含 Q 的液相, 在枝晶间溶质富集区域析出, 为球形, 其初始成分为 2; (3) 随着温度的降低, 偏晶反应继续进行, L_1 相沿着线 1-E 变化, L_2 相沿着线 2-F 变化; (4) 当液相变化到共晶线 FM 时, L_2 析出 MnS 和 Fe, 残余液相中 O 元素含量进一步增加, 其成分沿 FM 变化, 当温度降低到 1200 °C 时, 在 M 点发生三元共晶反应, 即 $L_2 \rightarrow Fe + MnS + MnO$.

I 类 MnS 的形成过程表明: 一开始形成的是富

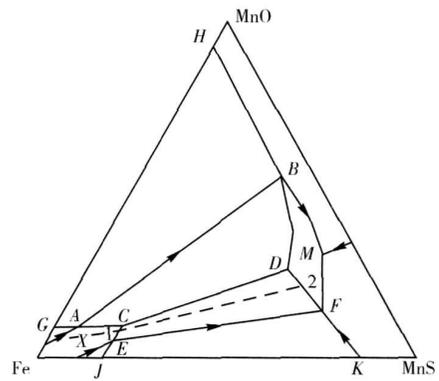


图 9 Fe-MnS-MnO三元系相图^[16]

Fig 9 Phase diagrams of the pseudo-binary FeMnS-MnO system^[16]

含 O 的液相夹杂物, 最终析出的主要是单相的 MnS 但包含少量的 MnO. 相图分析与试样 F 中所得的 I 类 MnS 经过 EDS 分析的结果相一致, 并且复合类夹杂明显比单相的 MnS 要大些, 如图 1(c)所示, 在区域 B 中氧含量较高, 是共晶所得的复合夹杂物.

因此, 氧含量的变化使 Fe-Mn-S 系三元相图发生了变化, 对 MnS 的析出过程产生了很大影响. 在含氧 0.022% 的钢样 F 中, 在凝固初期形成了大量的低熔点液态氧化物, 促进了 MnS 的形成方式从共晶形式向偏晶形式转变, 促进了 MnS 在高温时析出, 并以液态形式存在, 形成 I 类 MnS. 在含氧 0.005%、0.01% 和 0.0125% 的钢样 B、C 和 D 中, 由于在凝固初期形成的低熔点液态氧化物较少, MnS 主要是在凝固末期过饱和状态下以共晶形式析出, 形成 II 类 MnS.

4 结论

(1) 氧含量的变化对 MnS 的形成过程产生很大影响. 实验结果表明: 随着氧含量的增加, MnS 由 II 类向 I 类转变, 硫化物的平均直径和面积分数增大; 硫化物的数量减少, 长宽比减小.

(2) 通过数学模型以及 Fe-Mn-S 和 Fe-Mn-S-O 体系的平衡相图研究了氧含量对硫化物形态产生影响的机理与实验结果基本一致.

(3) 含氧高达 0.022% 时, 在凝固初期形成大量的 MnO 系低熔点液态氧化物, 促进了 MnS 的形成方式从共晶形式向偏晶形式转变, 形成 I 类 MnS. 一开始形成的是富含氧的液相夹杂物, 最终析出的主要是单相的 MnS.

(4) 含氧在 0.01% 以下时, 在凝固初期形成的

MnO系低熔点液态氧化物较少,大部分 MnS在凝固末期过饱和状态下以共晶形式析出,形成 II 类 MnS

参 考 文 献

- [1] Sims C E, Dahle F B. Effect of aluminum on the properties of medium-carbon cast steel. *Trans AFS* 1938 46: 65
- [2] Sims C E. The nonmetallic constituents of steel. *Trans AME* 1959 215: 367
- [3] Fredriksson H, Hillert M. Eutectic and monotectic formation of MnS in steel and cast iron. *J Iron Steel Inst* 1971 209: 109
- [4] Yeo R B G. The effect of oxygen in resulfurized steels. Part II. *J Met* 1967 19: 23
- [5] Yeo R B G. The effect of oxygen in resulfurized steels. Part I. *J Met* 1967 19: 29
- [6] Kohichi J, Yoshiaki K, Hirobumi M. The effect of oxygen content on the formation behavior of sulfides of MnS system and the machinability of low carbon resulfurized steel. *Tetsu to Hagané* 1994 80(12): 20
- [7] Baker T J, Chares J A. Morphology of manganese sulphide in steel. *J Iron Steel Inst* 1972 210: 702
- [8] Mohla P P, Beech J. Effect of cooling rate on the morphology of sulphide inclusions. *J Iron Steel Inst* 1969 207: 177
- [9] Yoichi I, Noriyuki M, Kaichi M. Formation of manganese sulfide in low carbon steel. *Tetsu to Hagané* 1982 68(10): 1569
- [10] Diederichs R, Bleck W. Modeling of manganese sulphide formation during solidification. Part I: Correlation of solidification and MnS formation. *Steel Res Int* 2006 77(3): 202
- [11] Diederichs R, Bulte R, Pariser G, et al. Modeling of manganese sulphide formation during solidification. Part II: Correlation of solidification and MnS formation. *Steel Res Int* 2006 77(4): 256
- [12] Chen L, Chen W, Q Xiao F H. Technology of control of oxygen content and sulfide morphology in high sulfur free cutting steel Y15. *Spec Steel* 2008 29(4): 47
陈列, 陈伟庆, 肖飞虎. Y15高硫易切削钢氧含量与硫化物形态控制工艺. *特殊钢*, 2008 29(4): 47
- [13] Yoichi I, Noriyuki M, Kaichi M. Formation of MnS-type inclusion in steel. *Tetsu to Hagané* 1980 66(6): 647
- [14] Katsunari O, Hiroshi O, Kyohei I, et al. The control of the morphology of MnS inclusions in steel during solidification. *ISIJ Int* 1995 35(4): 402
- [15] Yoshituki U, Shozom T, Tooru M, et al. Analysis of solute distribution in dendrites of carbon steel with δ/γ transformation during solidification. *Metall Trans* 1986 17B(4): 845
- [16] Hilov D C, Crafts W. Manganese modification of the Fe-S-O system. *J Met* 1954 8: 959