

# 硫化锰对钢中 Sb 析出行为的影响

杨鹏鹏<sup>1,2)</sup>, 宋波<sup>1,2)</sup>✉, 毛璟红<sup>3)</sup>, 苏步新<sup>1,2)</sup>, 章平<sup>1,2)</sup>

1) 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083 2) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

3) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: songbo@metall.ustb.edu.cn

**摘 要** 研究了钢中不同夹杂物对 Sb 的析出和高温氧化过程中富集行为的影响. Fe-1.5%Sb 合金 1100 °C 水冷试样中 Sb 在钢中主要析出位置是晶界. 与单一的氧化物夹杂相比, 硫化锰是更为有效的 Sb 异质形核核心, 且 Sb 析出相成分组成接近于 FeSb 相. 实验结果与二维错配度理论计算结果相一致. 通过降低氧含量, 钢中加入 Ti 变质硫化锰夹杂等方式, 增加了 MnS 数量, 使得更多的 Sb 在夹杂物上析出, 从而减少钢中 Sb 的偏析和固溶量, 改变 Sb 在钢中的析出位置.

**关键词** 炼钢; 夹杂物; 硫化锰; 锑; 析出

**分类号** TF702+.3

## Effect of manganese sulphide on the precipitation behavior of antimony in steel

YANG Peng-peng<sup>1,2)</sup>, SONG Bo<sup>1,2)</sup>✉, MAO Jing-hong<sup>3)</sup>, SU Bu-xin<sup>1,2)</sup>, ZHANG Ping<sup>1,2)</sup>

1) State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

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

3) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: songbo@metall.ustb.edu.cn

**ABSTRACT** The effects of different inclusions on antimony precipitation and enrichment in steel during high-temperature oxidation were investigated. It is found that in the Fe-1.5%Sb alloy specimen, antimony-enriched phases precipitate at grain boundaries after water-quenching at 1100 °C. Manganese sulfide is more favorable for antimony precipitation than oxide inclusions. The chemical composition of antimony-enriched phases is close to that of FeSb, which is consistent with the result calculated by the disregistry of lattice parameters between antimony particles and the inclusions. Reducing the oxygen content or adding Ti in steel can increase the amount of manganese sulfide and promote antimony precipitation, thereby decrease the amount of antimony segregation and solid solution, and change the precipitation location of Sb in steel.

**KEY WORDS** steelmaking; inclusions; manganese sulfide; antimony; precipitation

以废钢为主要原料的电炉炼钢流程与传统的高炉—转炉流程相比, 具有节能减排及节约资源等诸多方面的优势. 随着电炉炼钢在世界钢铁生产中比重的增加, 如何应用废钢作为炼钢原料生产高质量钢材已引起普遍关注<sup>[1-2]</sup>. 目前废钢循环利用过程中存在残余元素循环富集的问题, 严重影响钢的质量<sup>[3-4]</sup>. Sb 影响钢质量主要表现在轧钢加热过

程中的氧化富集、“热脆”现象和在钢材热处理过程中向晶界偏析导致的钢脆化两个方面<sup>[5-8]</sup>. 当前生产上解决废钢中 Sb 等残余元素超标的办法是稀释法, 即通过添加直接还原铁、优质生铁等原料来控制钢中 Sb 含量, 然而这并不能从根本上解决 Sb 在废钢中循环富集这一问题.

有研究表明, 钢中硫化锰夹杂物能为 Cu 提供

收稿日期: 2011-12-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51174019)

异质形核核心, 形成 Cu 外包硫化锰的复合夹杂物, 减少钢中 Cu 的偏析和固溶量, 能够明显减轻钢中残余元素 Cu 所带来的热加工质量问题, 也可以有效减轻 Cu 在钢氧化层中的富集偏析以及浸润晶界现象<sup>[9-11]</sup>. 由此可见, 在废钢去除残余元素目前没有切实可行的办法时, 从异质形核角度出发, 找出能为残余元素提供异质形核核心的有用夹杂物, 使残余元素在夹杂物上形核, 进而通过改变夹杂物的析出位置, 间接改变残余元素的析出位置, 从而使残余元素在钢中能弥散细小析出, 不再在晶界偏聚, 则可消除残余元素对钢性能的危害. 本文即是从异质形核角度出发, 首先利用二维错配度理论预测硫化锰夹杂物与 Sb 在钢中不同析出相的匹配关系, 并在实验室条件下, 通过实验观察 Sb 在钢中与硫化锰夹杂物的作用, 进而探讨利用钢中硫化锰夹杂物促进 Sb 异质形核, 减轻 Sb 高温氧化富集等偏析对钢性能所造成危害的可行性.

## 1 实验

实验采用锑粉 (分析纯)、电解锰 (纯度 >98%)、FeS (分析纯) 和 SiC 粉 (纯度 >98%) 为原料来调整实验钢成分, 用工业纯铁为 1、2 和 4 号试样原料, 用 16Mn 钢为 3、5 和 6 号试样原料. 工业纯铁原料中 C、Si、Mn、P 和 S 的质量分数分别为 0.003%、0.010%、0.150%、0.012% 和 0.008%, 其他成分参照纯铁国标规格. 16Mn 钢原料中 C、Si、Mn、P 和 S 的质量分数分别为 0.12%、0.34%、1.34%、0.029% 和 0.03%, 其他成分参照 16Mn 钢国标规格.

1 号试样原料为工业纯铁, 研究夹杂物较少时钢中 Sb 的析出行为; 2 号试样是在 1 号试样基础上添加 SiC 粉脱氧, 研究仅存在氧化物夹杂时钢中 Sb 的析出行为; 4 号试样是在 2 号试样基础上添加含 Mn 和 S, 研究同时有氧化物和硫化锰夹杂物时钢中 Sb 的析出行为; 3 号试样原料为 16Mn 钢, 主要成分与 4 号试样相同, 所不同的是氧含量, 目的在于研究氧含量不同对 MnS 夹杂物形核及改善 Sb 高温氧化富集行为的作用效果; 5、6 号试样降低了 Sb 含量, 6 号与 5 号相比添加了 Ti 元素, 比较 Ti 加入钢中变性 MnS 夹杂物后, 钢中 MnS 夹杂物形貌及改善 Sb 高温氧化富集行为的作用效果.

实验所用装置为高温钼丝炉, 炉内通氩气保护, 用 PtRh6-PtRh30 热电偶配合 FP93 系列自动程序控温仪控制炉温, 控温精度  $\pm 2$  °C. 将装有 200

g 工业纯铁或 16Mn 钢的氧化铝坩锅 ( $\phi 40$  mm $\times$ 70 mm) 缓慢放入钼丝炉内, 升温到 1600 °C 待原料融化后, 将纯铁皮包裹的锑粉、电解锰、FeS、SiC 粉等分别加入钢液中, 保温 10 min 使之均匀化之后将钼丝炉断电, 随炉冷却至 1100 °C, 再保温 20 min 后将坩锅取出, 放入水中淬火, 得到该温度下的淬火试样. 各种试样成分见表 1.

表 1 试样的化学成分 (质量分数)  
Table 1 Chemical compositions of samples %

试样	C	Si	Mn	S	Sb	Ti	总氧
1	0.003	0.01	0.15	0.008	1.50	-	-
2	0.130	0.25	0.15	0.008	1.49	-	0.0077
3	0.120	0.34	1.34	0.220	1.47	-	0.0130
4	0.140	0.26	1.04	0.220	1.48	-	0.0054
5	0.120	0.34	1.34	0.030	0.19	-	0.0100
6	0.120	0.34	1.34	0.030	0.20	0.03	0.0087

熔炼后的钢样经线切割、预磨和抛光后直接利用光学显微镜 (OM) 观察硫化物的形貌与分布, 在配有能谱仪的扫描电镜下观察淬火温度下得到的激冷试样中 Sb 的析出情况, 进行夹杂物和 Sb 析出相的种类和成分分析. 通过 IMAGE J 图像处理软件计算钢样中硫化锰的当量直径 (测定面积, 然后换算成直径) 和面积分数, 并统计硫化锰数量.

将实验钢加工成  $\phi 10$  mm $\times$ 10 mm 的试样放入箱式炉内在 1100 °C 进行氧化处理, 氧化时间分别为 1800 s 和 3600 s. 氧化后取出试样空冷至室温, 挑掉试样表面剥离的氧化层, 经封装、打磨和抛光后用扫描电镜及能谱仪进行分析.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Fe-1.5%Sb 合金中 Sb 的析出行为

Fe-1.5%Sb 合金 1100 °C 水冷试样 (1 号试样) 中, 扫描电镜能谱线扫描发现某些晶界有 Sb 峰突然增高现象, 说明有 Sb 富集 (如图 1(a)). 晶界处局部放大后观察到明显的 Sb 富集相沿晶分布 (如图 1(b)).

根据相图可知, Fe-1.5%Sb 合金在 1100 °C 时处于  $\gamma$ -Fe 单相区内, 此时无含 Sb 相析出. 随着温度的降低, 由于含 Sb 相析出前基体中存在晶界, 含 Sb 相优先选择在晶界析出导致晶界处形成明显的含 Sb 富集相. 由此可知, Sb 在 Fe-1.5%Sb 合金体系中, 由于夹杂物较少, Sb 的主要析出位置在晶界, 钢中其他位置未发现有含 Sb 相析出. 由于 Sb 的晶界偏析和 Sb 富集相的存在, 将不可避免的导致脆化等问题.

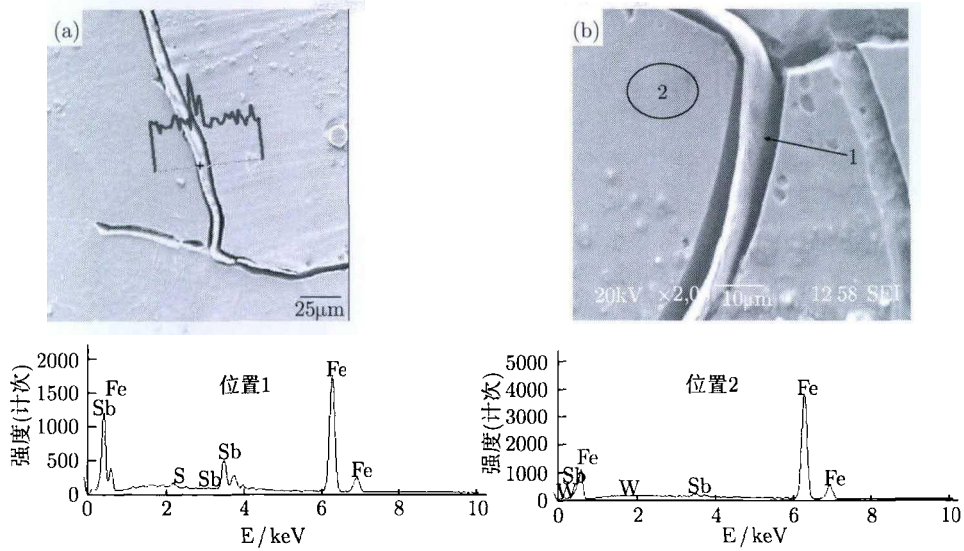


图 1 1 号试样晶界处 Sb 相形貌及 Sb 含量线扫描. (a) 晶界处; (b) 局部放大图

Fig.1 Morphology and linear scanning result of antimony at grain boundaries in Sample 1: (a) boundary; (b) partial enlarged drawing

2.2 夹杂物对钢中 Sb 析出行为的影响

2.2.1 Sb 在夹杂物上的析出情况及析出相成分

2 号试样中夹杂物主要是氧化硅和少量氧化铝, 未发现有 Sb 在上述氧化物上形核析出. 3、4、5

和 6 号试样中夹杂物主要是硫化锰、氧化硅、氧化铝、钛的氧化物与硫化锰复合的夹杂物 (如图 2 中 B 和 C 区域), 在硫化锰夹杂物上存在 Sb 的富集相大量析出.

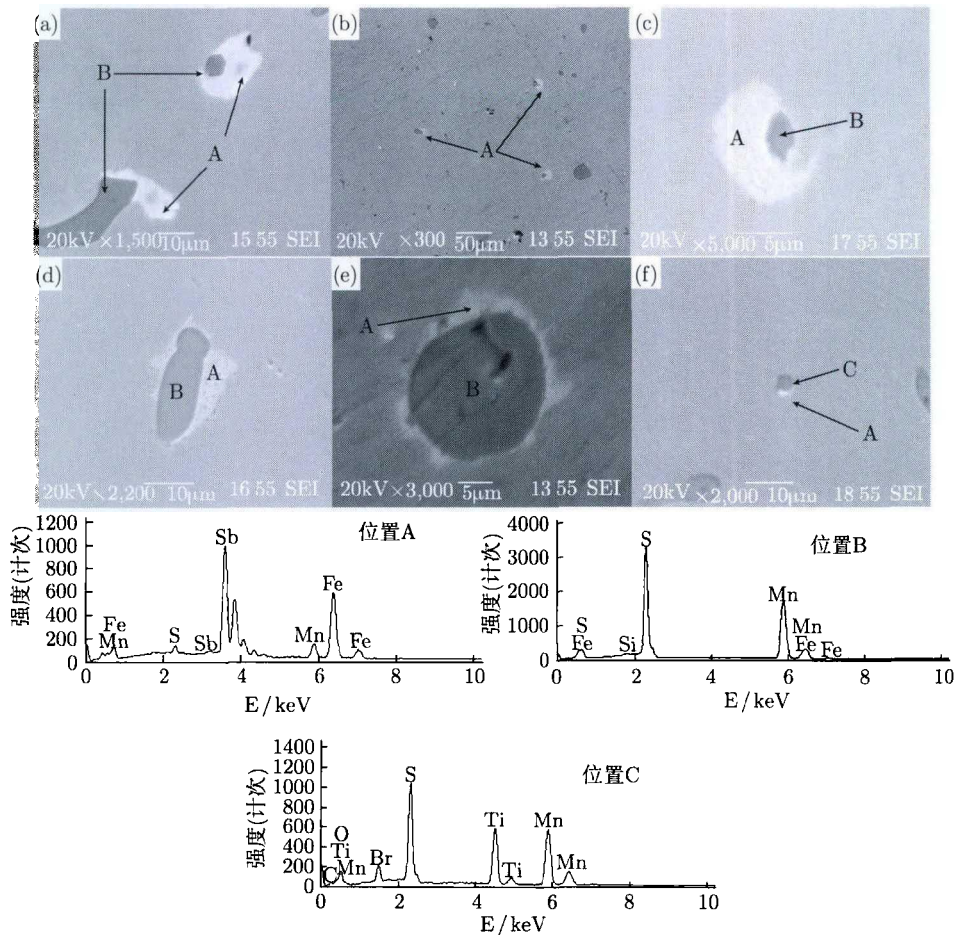


图 2 试样中夹杂物的形貌和分布. (a) 3 号试样; (b), (c), (d), (e) 4 号试样; (f) 6 号试样

Fig.2 Morphology and distribution of inclusions in samples: (a) Sample 3; (b), (c), (d), (e) Sample 4; (f) Sample 6

试样中 MnS 夹杂物有球形 (如图 2(e) 第 I 类 MnS, 尺寸较大)、微小条状 (如图 2(b)~(d), 第 II 类 MnS) 和角状 (如图 2(a), 第 III 类 MnS), 而且小到 2~3 μm (如图 2(c) 和 (f)), 大到 10 μm (如图 2(a)、(d) 和 (e)) 的 MnS 夹杂物上均有 Sb 的富集相大量析出, 可以得出不同形态、不同尺寸的 MnS 夹杂均有可能成为 Sb 富集相析出的有效形核核心. 在 6 号试样中, 由于 Ti 的加入, 出现了 Ti 的氧化物与 MnS 形成的复合夹杂物 (如图 2(f)), 多为球形, 尺寸较小, 有 Sb 富集相析出 (如图 2 中 A 区域).

Sb 在钢中有不同存在形式, 根据文献 [12-13] 概括为以下三种, 即 α-Sb (熔点 630 °C)、FeSb (熔点 1019 °C)、FeSb<sub>2</sub> (熔点 738 °C). 本文用二维错配度理论分别计算了 α-Sb、FeSb 和 FeSb<sub>2</sub> 这三种不同的析出相与钢中氧化铝、氧化硅、硫化锰等夹杂物分别在熔点温度 630、1019 和 738 °C 时的二维错配度, 其结果如表 2 所示.

二维错配度计算结果表明, Sb 在钢中的三种存在形式中, MnS 适合 FeSb 相析出. 利用扫描电镜能量色散谱 (SEM-EDS) 半定量分析图 2 中 A 区域, 结果表明 Fe/Sb 的平均原子比接近 1 (表 3), 这与 FeSb 相中 Fe/Sb 的原子比一致, 而 2 号试样中未发现氧化物上有 Sb 富集的现象. 由此可知, 在 MnS 夹杂物上大量析出的 Sb 的富集相是 FeSb 相, 且钢中夹杂物上发现的 Sb 的异质形核现象基本和二维错配度理论计算结果一致.

表 2 Sb 的不同析出相与夹杂物的二维错配度

Table 2 Disregistry of lattice parameters between antimony particles and the inclusions

析出相	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnS
α-Sb	10.50	16.61	13.84
FeSb	18.32	24.44	7.43
FeSb <sub>2</sub>	18.18	20.99	9.73

表 3 A 区域能谱分析成分 (原子数分数)

Table 3 SEM-EDS result of Region A %

Fe	Sb	Mn	S
48.72	40.21	8.58	2.49

2.2.2 夹杂物数量、面积分数及当量直径的变化

图 3(a)~(c) 表示 3、4、5 和 6 号试样 MnS 的数量、面积分数和当量直径的变化. 从图中可以看出: 4 号试样与 3 号试样相比, MnS 夹杂物当量直径变小, 所占面积分数减少, 数量增加. Hilty 等<sup>[14]</sup> 通过实验考察了氧对 Fe-Mn-S 体系相图的影响, 指出氧含量的变化会对 MnS 的析出过程产生很大影响. 夏云进等<sup>[15]</sup> 通过实验考察了氧对 MnS 形成过程的影响, 指出氧含量的降低可以使 MnS 夹杂物的平均直径降低, 数量增加. 3 号和 4 号试样主要成分相同 (表 1), 4 号试样氧含量明显低于 3 号试样. 由此可知, 随着氧含量的降低, MnS 的平均直径和面积分数减少, MnS 的数量增加, 能够为 Sb 异质形核提供更多的有效形核核心.

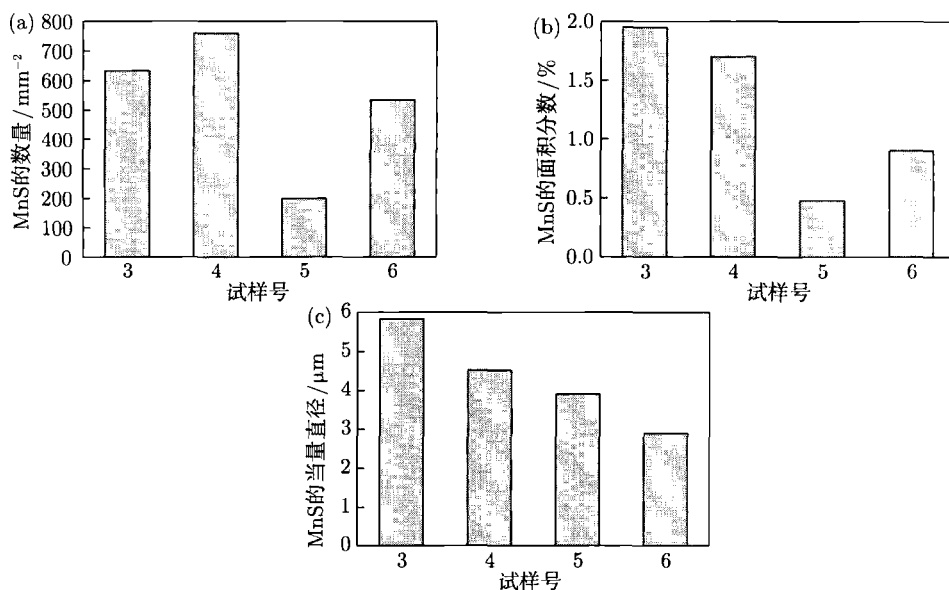


图 3 3~6 号试样中 MnS 的数量 (a)、面积分数 (b) 和当量直径 (c) 的比较

Fig.3 Changes in number (a), area fraction (b), and mean diameter of MnS for Samples 3-6

3 号试样比 5 号试样 S 含量高, 随着 S 含量的升高, MnS 的数量、面积分数和当量直径均显著提高, 即生成更多的 MnS 夹杂物, 从而能提供更多

富 Sb 相异质形核核心. 因此钢中有适量高的 S 含量, 尽量增加 MnS 夹杂物数量对 Sb 的非均质析出是有利的.

6 号试样与 5 号试样相比, MnS 夹杂物的面积分数和数量显著增加, MnS 夹杂物的当量直径变小, 所生成的夹杂物更为细小. 两者区别在于 6 号试样钢中加入 Ti. 说明在其他条件相同的情况下, 钢中加入 Ti 处理可弥散 MnS 夹杂, 增加硫化锰夹杂物的数量, 这样有利于更多的 Sb 在夹杂物上析出.

### 2.3 MnS 对 Sb 在氧化层附近偏析的改善作用

试样在 1100 °C 氧化, 表面的铁首先选择性地

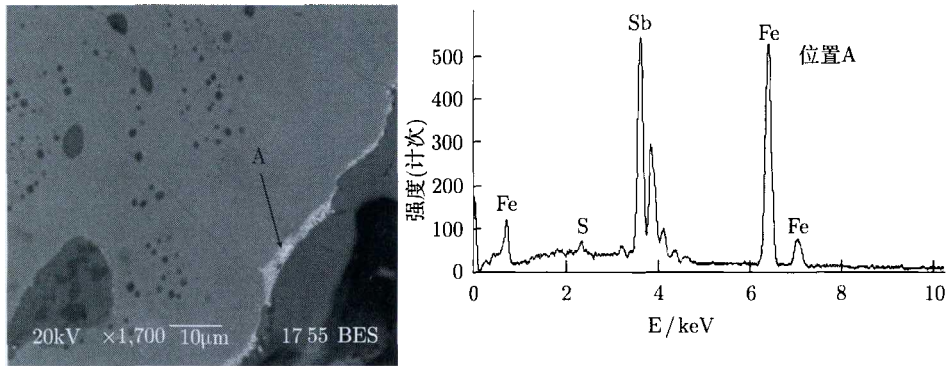


图 4 2、3 号试样氧化层附近 Sb 富集相的形貌及组成

Fig.4 Morphology and chemical composition of antimony-enriched phases in the scale layer of Samples 2 and 3

集层的偏析程度随着氧化时间的增加而增大, 但 4 号与 6 号试样随着氧化时间的增加 Sb 的偏析程度变化很小.

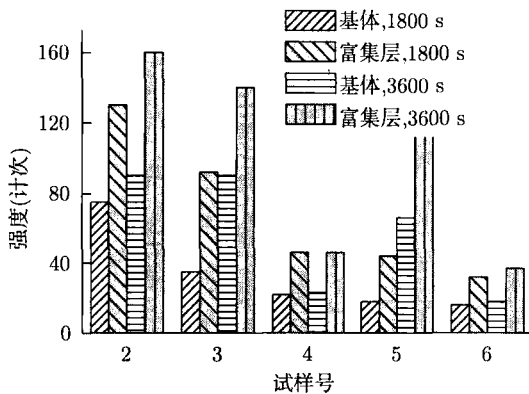


图 5 2~6 号试样在 1100 °C 氧化 1800 s 和 3600 s 后, 氧化层附近 Sb 的线扫描结果

Fig.5 Line-scanning results of antimony along the scale layer of Sample 2-6 oxidized at 1100 °C for 1800 s and 3600 s

图 6 和图 7 为 2 号试样在 1100 °C 分别氧化 1800 和 3600 s 后, 钢基体、富集层、富集层与氧化层界面、氧化层处析出相的形貌以及 Sb 元素含量的线扫描图. 图 8 和图 9 为 4 号试样在 1100 °C 分别氧化 1800 和 3600 s 后, 钢基体、富集层、富集层与氧化层界面、氧化层处析出相的形貌以及 Sb 元素含量的线扫描图. 2 号试样与 4 号试样中 Sb 含量相同 (1.5%左右), 虽然二者在富集层、富集层与氧

氧化, 氧化后表层结构为由内向外依次为钢基体、富集层、富集层与氧化层界面、氧化层. 2 和 3 号试样在 1100 °C 氧化后, 在扫描电镜下可观察到沿氧化层与富集层的界面处存在呈白色较亮的析出相带状分布. 能谱分析表明该析出相与前面夹杂物上 FeSb 析出相成分相近, 如图 4 所示.

图 5 为 2~6 号试样在 1100 °C 分别氧化 1800 s 和 3600 s 后, 氧化层附近 Sb 元素含量的线扫描结果. 从图中可以看出, 不同试样中 Sb 在钢基体和富

化层界面处都有 Sb 偏析, 但 2 号试样随着氧化时间的延长, Sb 在富集层的析出峰值增加了 23%; 4 号试样随着氧化时间的延长, Sb 在富集层的析出峰值仅增加了 5%; 4 号试样在富集层 Sb 的析出峰值明显小于 2 号, 且在 2 号试样中富集层与氧化层界面存在明显的白色富 Sb 相, 4 号试样中并未发现, 说明 MnS 夹杂物作为 Sb 异质形核核心, 能增加夹杂物上析出的 Sb, 在钢基体中偏析和固溶 Sb 的量必然降低, 从而使高温氧化后 Sb 偏析程度明显降低, 能减轻或消除钢中残余元素 Sb 所带来的热加工问题.

4 号与 3 号试样比较, 氧化 1800 s 富集层的析出峰值约为 46 和 92, 氧化 3600 s 富集层的析出峰值约为 46 和 140, 可以看出 4 号试样 Sb 偏析程度不再随着氧化时间的延长而变化, 且明显小于 3 号试样, 说明适当降低氧含量, 增加了 MnS 夹杂物, 可使高温氧化后 Sb 偏析程度明显降低.

6 号与 5 号试样比较, 氧化 1800 s 富集层的析出峰值约为 32 和 44, 氧化 3600 s 富集层的析出峰值约为 37 和 112, 可以看出 6 号试样 Sb 偏析程度明显小于 5 号试样, 且随氧化时间延长偏析程度变化较小. 说明钢中加入 Ti 弥散 MnS 夹杂, 增加了 MnS 夹杂物的数量, 可以降低氧化层附近 Sb 元素的偏析.

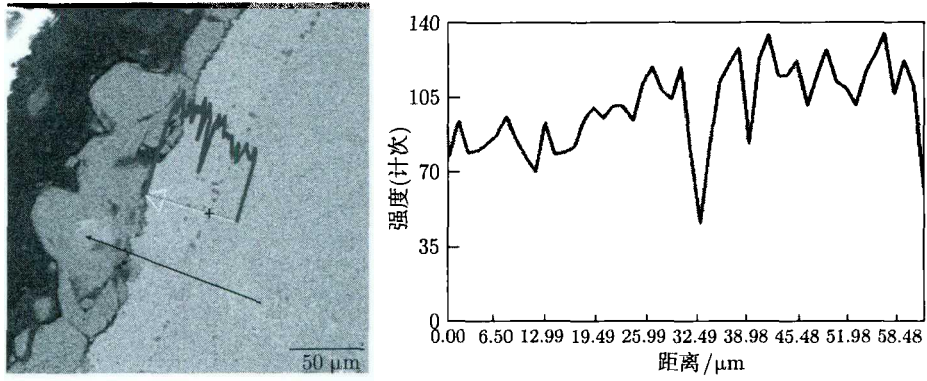


图 6 2 号试样 1100 °C 氧化 1800 s 后氧化层附近 Sb 的线扫描结果

Fig.6 Line-scanning result of antimony along the scale layer of Sample 2 oxidized at 1100 °C for 1800 s

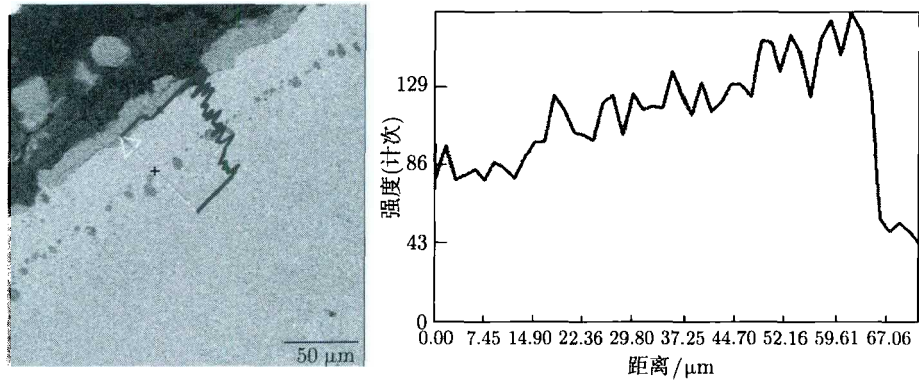


图 7 2 号试样 1100 °C 氧化 3600 s 后氧化层附近 Sb 的线扫描结果

Fig.7 Line-scanning result of antimony along the scale layer of Sample 2 oxidized at 1100 °C for 3600 s

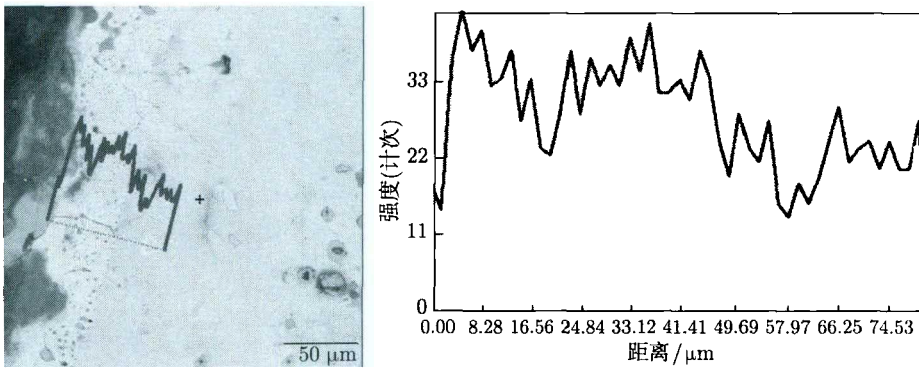


图 8 4 号试样 1100 °C 氧化 1800 s 后氧化层附近 Sb 的线扫描

Fig.8 Line-scanning result of antimony along the scale layer of Sample 4 oxidized at 1100 °C for 1800 s

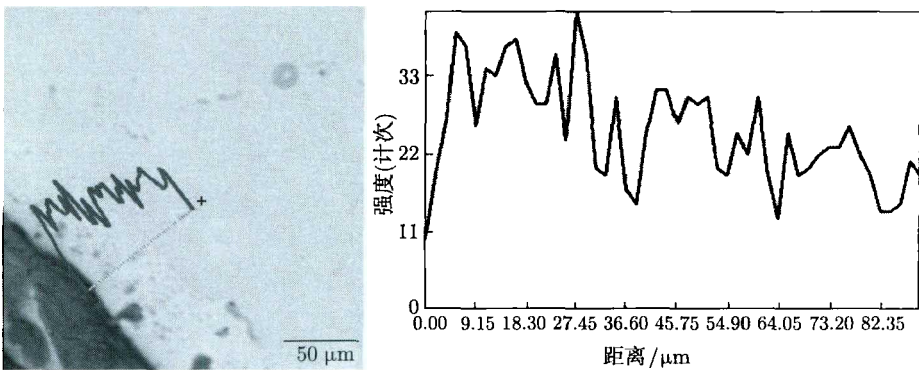


图 9 4 号试样 1100 °C 氧化 3600 s 后氧化层附近 Sb 的线扫描结果

Fig.9 Line-scanning result of antimony along the scale layer of Sample 4 oxidized at 1100 °C for 3600 s

### 3 结论

(1) Fe-1.5%Sb 合金 1100 °C 水冷试样中 Sb 析出行为的研究表明, 夹杂物较少情况下 Sb 在钢中主要析出位置是晶界。

(2) 与单一的氧化物夹杂相比, 硫化锰夹杂物是更为有效的 Sb 异质形核核心, 且 Sb 析出相成分接近于 FeSb 相。实验结果与二维错配度理论计算结果相一致。

(3) 通过降低氧含量, 加入 Ti 变质钢中硫化锰夹杂等方式, 增加了 MnS 数量, 使得更多的 Sb 在夹杂物上析出, 从而减少钢中 Sb 的偏析和固溶量, 改变 Sb 在钢中的析出位置, 能有效减轻钢中 Sb 的高温氧化富集偏析。

### 参考文献

- [1] Wang M Y, Sui Z T, Tu G F. Discussion on recycling and utilization of metal scrap in China. *China Resour Compr Util*, 2005(2): 10  
(王玉, 隋智通, 涂赣峰. 我国废旧金属的回收再生与利用. 中国资源综合利用, 2005(2): 10)
- [2] Xu K D, Jiang G C, Hong X, et al. Discussion on new process making clean-steel from scrap. *Acta Metall Sin*, 2001, 37(4): 395  
(徐匡迪, 蒋国昌, 洪新, 等. 从废钢冶炼纯净钢新流程的讨论. 金属学报, 2001, 37(4): 395)
- [3] Imai N, Komatsubara N, Kunishige K. Effect of Cu and Ni on hot workability of hot-rolled mild steel. *ISIJ Int*, 1997, 37(3): 224
- [4] van Wijngaarden M J U T, Visagie G P. The effect of residuals on the presence of intergranular surface cracks on continuously cast billets // *Ironmaking Conference Proceedings*. Pittsburgh, 1996: 627
- [5] Yuan Z X, Guo A M, Liu J, et al. Antimony grain boundary segregation and its suppression by cerium in Fe-2%Mn-Sb structural steels. *Acta Metall Sin Engl Lett*, 2003, 16(3): 175
- [6] Ohtani H, Feng H C, McMahon C J. Temper embrittlement of Ni-Cr Steel by antimony: II. Effects of addition of titanium. *Metall Trans A*, 1976, 7(8): 1123
- [7] Jones R H, Baer D R, Charlot L A, et al. Grain boundary segregation of sulfur and antimony in iron alloys. *Metall Trans A*, 1988, 19(8): 2005
- [8] Jones R H, Bruemmer S M, Thoma M T, et al. Effect of sulfur and antimony on the intergranular fracture of iron at cathodic potentials. *Metall Trans A*, 1982, 13(2): 241
- [9] Hasegawa H, Nakajima K, Mizoguchi S. Effects of MnS on the heterogeneous nucleation of Cu precipitates in Fe-10 and Fe-5mass%Cu alloys. *ISIJ Int*, 2003, 43(7): 1021
- [10] Yamamoto K I, Shibata H, Mizoguchi S. Precipitation behavior of copper, tin and manganese sulfide at high temperature in Fe-10%Cu-0.5%Sn alloys. *ISIJ Int*, 2006, 46(1): 82
- [11] Li Y, Song B, Mao J H, et al. Copper precipitation behavior in Cu-Fe alloys. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2009, 31(5): 579  
(李岩, 宋波, 毛璟红, 等. Fe-Cu 合金体系中 Cu 析出规律. 北京科技大学学报, 2009, 31(5): 579)
- [12] Villars P, Calvert L D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Ohio: American Society for Metals, 1985
- [13] Wang Y, Peng D Y. Effect of residual elements on hot workability of stainless steel. *Spec Steel*, 1990, 11(1): 24  
(王玉, 彭德缘. 残余元素对不锈钢的热加工性的影响. 特殊钢, 1990, 11(1): 24)
- [14] Hilty D C, Crafts W. Manganese modification of the Fe-S-O system. *J Met*, 1954, 8: 959
- [15] Xia Y J, Wang F M, Wang J L. Effect of oxygen content on the formation behavior of sulfides in free-cutting steel. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010, 32(10): 1271  
(夏云进, 王福明, 王金龙. 氧含量对易切削钢中硫化物生成行为的影响. 北京科技大学学报, 2010, 32(10): 1271)