

·综述·

薄板坯连铸连轧时夹杂物在奥氏体中形成与控制的理论考虑

雍岐龙 孙新军 刘清友 张 晨 李继康

(钢铁研究总院结构材料所, 北京 100081)

摘 要 根据奥氏体中第二相的固溶度积理论、Ostwald 熟化理论、晶粒尺寸控制理论和沉淀强化理论, 对薄板坯连铸-连轧时钢中主要夹杂物在奥氏体中形成的可能性及其尺寸的控制进行了理论分析计算。结果表明, 硫化锰是有可能控制使之在奥氏体中以 100 nm 以下尺寸沉淀析出; 而氧化铝夹杂在目前条件下很难使之完全在固态铁中析出。夹杂物在钢中控制再加热时奥氏体晶粒尺寸及产生沉淀强化效果的可能性的分析表明, 固态铁中析出的硫化锰可有效抑制均热态奥氏体晶粒粗化并产生微弱的沉淀强化效果。

关键词 夹杂物 尺寸控制 MnS Al_2O_3 奥氏体

Theoretical Consideration on Formation and Control of Inclusions in Austenite during Thin Slab Concasting and Continuous Rolling

Yong Qilong, Sun Xinjun, Liu Qingyou, Zhang Chen and Li Jikang

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract According to the solubility product theory of second phase in austenite, Ostward ripening theory, grain size control theory and precipitation strengthening theory, the probability for formation of inclusions in austenite and the inclusion size control have been theoretically analyzed and calculated. The results show that the manganese sulfide inclusion can be controlled to precipitate in austenite with size less than 100 nm while it is difficult at present condition for the alumina inclusions to completely precipitate in solid iron. It is obtained by analysis on the probability of control to reheating austenite grain size and producing precipitate strengthening effect by inclusions in steel that the manganese sulfide precipitated in solid iron can effectively prohibit austenite grain growth in heating and provide somewhat of precipitation strengthening effect.

Material Index Inclusion, Size Control, Manganese Sulfide, Alumina Inclusion, Austenite

由于热轧薄钢板对钢材表面质量和力学性能的要求较高, 因而对钢中所含夹杂物的控制要求非常严格。前期工作重点主要是控制夹杂物从液态钢水中析出及已液态析出的夹杂物的脱除, 主要通过控制钢材的冶炼及连铸工艺实现。在良好控制的条件下, 目前已可控制钢中夹杂物形成元素的含量总和低于 100×10^{-6} 并基本消除 mm 尺寸级的夹杂物。

随着钢铁材料科学和技术的发展, 钢材性能特别是强度的不断提高, 夹杂物的影响特别是对韧塑性的不利影响越来越显著, 因而进一步研究和发展的方向是对 μm 尺寸级的夹杂物也进行严格控制, 这就需要控制夹杂物在奥氏体中的析出过程及其聚集长大过程, 有效地控制夹杂物的体积分、形状、尺寸、分布, 使夹杂物纳米化、无害化甚至有利化, 使夹杂物变成有利于钢材性能的第二相^[1-3]。

本文将探讨薄板坯连铸连轧过程中夹杂物在

奥氏体中的析出过程及其聚集长大过程的物理冶金学原理。

1 夹杂物在奥氏体中的溶解与析出原理

当夹杂物在固态铁基体如奥氏体中沉淀析出时, 其平均尺寸均非常小(一般均小于 100 nm), 因而通常希望它们在固态析出。其是否能在固态析出及析出量的大小可用夹杂物在铁基体中的固溶度或固溶度积公式进行理论计算。钢中主要夹杂物在奥氏体中的固溶度积公式可由热力学推导或由相关试验测定, 其中最典型的 MnS 和 Al_2O_3 在奥氏体中的固溶度积公式为^[4,5]:

$$\log([\text{Mn}] \cdot [\text{S}]) = 5.02 - 11\,625/T \quad (1)$$

$$\log([\text{Al}]^2 \cdot [\text{O}]^3) = 33.996 - 82\,580/T \quad (2)$$

式中 $[M]$ 表示处于固溶态的 M 元素的质量百分数, T 为绝对温度。由上述公式可得到钢中固溶的元素量随温度的变化见图 1、2。

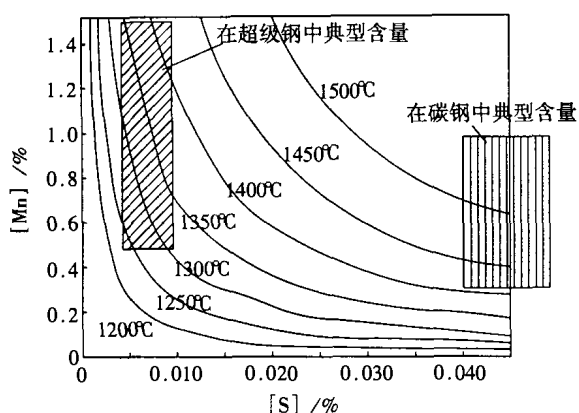


图 1 温度对钢中与 MnS 平衡的固溶 [Mn]、[S] 的影响
Fig.1 Effect of temperature on solid solution [Mn] and [S] in equilibrium with MnS in steel

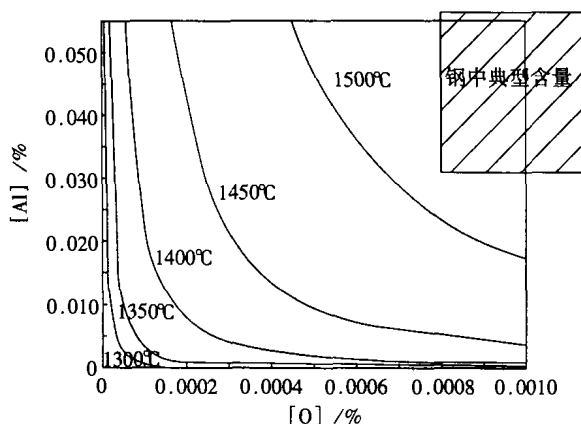


图 2 温度对钢中与 Al_2O_3 平衡的固溶 [Al]、[O] 的影响
Fig.2 Effect of temperature on solid solution [Al] and [O] in equilibrium with Al_2O_3 in steel

由图 1 可看出,在目前钢铁材料中夹杂物形成元素的通常含量情况下,硫化物夹杂将有可能在钢材凝固温度下完全固溶而在较低的温度下在奥氏体中沉淀析出;而由图 2 可看出,在目前钢铁材料中夹杂物形成元素的通常含量情况下,氧化物夹杂则不可能在钢材凝固温度以下完全固溶而只能在液态铁中或在凝固过程中析出。

若钢材化学成分中 M 元素的质量百分数为 M,则可由固溶度积公式计算出相应夹杂物在奥氏体中全固溶的温度 T_{AR} :

$$T_{\text{AR}}(\text{MnS}) = \frac{11\,625}{5.02 - \log(\text{Mn} \cdot \text{S})} \quad (3)$$

$$T_{\text{AR}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{82\,580}{33.996 - \log(\text{Al}^2 \cdot \text{O}^3)} \quad (4)$$

当钢中锰含量为 1% ($\text{Mn} = 1$)、硫含量为

0.045% ($\text{S} = 0.045$) 时,可得 MnS 的全固溶温度 T_{AR} 为 1 553 °C;若硫含量降低到 0.02%、0.01%,则 MnS 的全固溶温度 T_{AR} 分别为 1 457 °C、1 383 °C。由此可知,对传统硫含量控制水平的普低钢,要使全部 MnS 固溶于基体奥氏体中是相当困难的,但对于目前广泛研制生产的超纯净钢来说,使全部 MnS 固溶于基体奥氏体中已成为可能。

此外,当钢中铝含量为 0.1% ($\text{Al} = 0.1$)、氧含量为 20×10^{-6} ($\text{O} = 0.002$) 时,可得 Al_2O_3 的全固溶温度 T_{AR} 为 1 600 °C;即使氧含量降低到 10×10^{-6} , Al_2O_3 的全固溶温度 T_{AR} 仍高达 1 562 °C。由此可知,在目前最好控制水平的条件下,要使全部 Al_2O_3 固溶于基体奥氏体中是相当困难的。

夹杂物在奥氏体中全固溶的温度 T_{AR} 是一个相当重要的工艺参量,在该温度之上适当保温一定时间可使夹杂物形成元素全部进入固溶态。因此,如果由于某种原因使得夹杂物已经液析出来或凝固过程中在枝晶间以不希望有的形态和分布析出出来,则可通过 T_{AR} 以上温度的保温均匀化使之回溶于奥氏体中,此后再在较低的温度以希望的方式沉淀析出,使其尺寸明显细化到 100 nm 以下。

传统冶炼过程中夹杂物形成元素的量较高,使得夹杂物全固溶温度很高(甚至高于凝固温度),因而不可能进行上述回溶均匀化处理。目前冶炼技术的提高特别是超洁净钢的发展,使该工艺用于细化 MnS 已成为可能,但目前情况下用于细化 Al_2O_3 尚不可能。

由上述理论分析计算可知,在目前钢铁冶炼控制水平下,要控制硫化物夹杂使之在固态铁中完全固溶并在较低的合适温度析出是可能的,且在凝固过程中由于枝晶间偏析造成的过大尺寸的夹杂物也可通过回溶均匀化处理工艺消除;而氧化物夹杂不可能在固态铁中完全固溶,因而必须采用高温铁水浇注快速冷却至较低温度的工艺从而抑制氧化物夹杂在钢水凝固前及凝固过程中的析出过程,同时还要严格控制凝固过程中较大尺寸的枝晶的产生,才有可能使之在固态铁中均匀细小地析出。

当温度低于夹杂物全固溶温度时,夹杂物形成元素将从固溶体中沉淀析出,平衡状态下该元素的固溶量 [M] 和形成夹杂物的量 $M - [M]$ 亦可由

固溶度积公式计算(以 MnS 为例):

$$\log\{[\text{Mn}] \cdot [\text{S}]\} = 5.02 - 11\,625/T \quad (5)$$

$$\frac{\text{Mn} - [\text{Mn}]}{\text{S} - [\text{S}]} = \frac{A_{\text{Mn}}}{A_{\text{S}}} \quad (6)$$

式中: A_{Mn} 、 A_{S} 分别为 Mn、S 元素的原子量。联立求解上述两式可得到温度 T 时固溶于奥氏体中 $[\text{Mn}]$ 、 $[\text{S}]$ 的量,而形成 MnS 的量则为 $\text{Mn} - [\text{Mn}]$ 、 $\text{S} - [\text{S}]$,由此可得到所形成 MnS 的质量百分数:

$$w_{\text{MnS}} = \text{Mn} - [\text{Mn}] + \text{S} - [\text{S}] \quad (7)$$

其体积分数 f 为:

$$f = \frac{w_{\text{MnS}}}{100} \cdot \frac{d_{\text{Fe}}}{d_{\text{MnS}}} \quad (8)$$

式中: d_{Fe} 、 d_{MnS} 分别为铁和 MnS 的密度。

2 夹杂物在奥氏体中的 Ostwald 熟化

夹杂物在奥氏体中沉淀析出时,其尺寸可以控制在 20 ~ 50 nm 之间,但在高温下保持较长时间时,将可能发生聚集长大,若不能有效控制其聚集长大过程,则也不可能最终得到细小的夹杂物尺寸。为此,必须深入研究夹杂物的聚集长大即其 Ostwald 熟化过程。

Ostwald 首先研究了稀溶液中沉淀析出的溶质颗粒尺寸的变化规律, Wagner^[6]、Lifshitz 和 Slyozov^[7] 将该理论进一步完善并应用于固溶体中第二相的沉淀析出,此后大量的工作将此理论不断地完善和进一步扩展^[8-10]。目前广泛采用的扩散控制条件下在基体内均匀沉淀的球形第二相的 Ostwald 熟化规律的理论计算公式为:

$$d_t^3 = d_0^3 + \frac{64D\sigma V_{\text{MCN}}^2 C_0}{9RTV_m C_p} t = d_0^3 + m^3 t \quad (9)$$

式中: d_t 和 d_0 分别为 t 时间后和初始时第二相的平均尺寸; D -控制性元素 M 在基体中的扩散系数; σ -第二相与基体之间的界面能; V_{MCN} -第二相的摩尔体积; V_m -基体的摩尔体积; C_0 和 C_p 分别为控制性元素 M 在基体中和在第二相中的平衡原子浓度; R -摩尔气体常数; T -温度(绝对温度)。

为了计算和理论分析比较的方便,引入了粗化速率 m 的概念,其单位为 $\text{nm}/\text{sec}^{1/3}$,其数值的大小表示该种第二相聚集长大的快慢程度:

$$m = \left(\frac{64D\sigma V_{\text{MCN}}^2 C_0}{9RTV_m C_p} \right)^{1/3} \quad (10)$$

当 d_0^3 项远大于 $m^3 t$ 项时:

$$d_t \approx d_0 \quad (11)$$

而当 d_0^3 项远小于 $m^3 t$ 项时:

$$d_t \approx mt^{1/3} \quad (12)$$

首先必须确定了夹杂物的 Ostwald 熟化过程的控制性元素,由式(10)可知,夹杂物形成元素中 DC_0 较小的元素是 Ostwald 熟化过程的控制性元素。深入的分析计算表明,我国钢号中有锰的合金钢、绝大部分低合金高强度钢及相当多的锰含量控制下限大于 0.7% 的普碳钢中硫化锰的 Ostwald 熟化过程的控制性元素是硫^[11]。

采用错配位错理论对硫化锰与奥氏体之间的平均比界面能进行了估算^[12],在 900 ~ 1 300 °C 温度范围内,其计算公式为^[8]:

$$\bar{\sigma} = 0.932\,1 - 0.333\,7 \times 10^{-3} T \quad (13)$$

$$\bar{\sigma} \approx 0.366\,6 - 0.131\,3 \times 10^{-3} T \quad (14)$$

当硫化锰的尺寸很小因而在其垂直于长轴方向的平面上与基体奥氏体保持共格时,平均界面能较小,由(14)式计算;而当硫化锰尺寸较大因而与基体奥氏体完全保持半共格时,由(13)式计算。

用放射性示踪法测定的硫元素在奥氏体中的扩散系数为^[13]:

$$D_{\text{S}-\gamma} = 1.7 \exp\left(-\frac{222\,000}{RT}\right) \quad (950 \sim 1\,250\,^{\circ}\text{C}) \quad (15)$$

而由式(5)、(6)联立求解而得的 $[\text{S}]$ 可得到固溶于奥氏体中的硫原子浓度 C_0 :

$$C_{0-\text{S}} = \frac{[\text{S}]A_{\text{Fe}}}{100A_{\text{S}}} = \frac{55.847[\text{S}]}{3\,206} \quad (16)$$

式中: A_{Fe} 为铁元素的原子量。

硫化锰和奥氏体的摩尔体积 V_{S} 、 V_m 可由其在 1 100 °C 的点阵常数 0.532 61 nm、0.366 15 nm 计算而得,分别为 $2.275 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、 $0.739 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$,它们随温度的变化很小,可以忽略不计。硫在硫化锰中的平衡原子浓度 C_p 为 1。

对典型化学成分的钢中硫化锰的 Ostwald 熟化速率进行了具体计算,一组数据固定锰含量为

1%,而硫含量分别取为 0.05% (普碳钢)、0.03% (高优钢)、0.01% (超级钢)、0.005% (超级钢最好控制水平);另一组数据固定硫含量为 0.01%,而锰含量分别取为 0.75%、1%、1.25%、1.5%。计算结果分别见表 1、2。

表 1 不同硫含量的 1% 锰钢中硫化锰粗化速率 m 的计算结果/ $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1/3}$

Table 1 Calculation results of manganese sulfide coarsening rate m in 1% Mn steel with different S content / $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1/3}$

温度/ ℃	m							
	S=0.05%	S=0.03%	S=0.01%	S=0.005%	S=0.05%	S=0.03%	S=0.01%	S=0.005%
900	0.535	0.390	0.529	0.385	0.522	0.381	0.521	0.380
950	0.972	0.709	0.960	0.701	0.948	0.692	0.946	0.690
1 000	1.680	1.228	1.660	1.213	1.640	1.199	1.636	1.195
1 050	2.784	2.037	2.750	2.012	2.717	1.988	2.710	1.983
1 100	4.438	3.251	4.383	3.212	4.332	3.174	4.319	3.165
1 150	6.834	5.014	6.751	4.953	6.671	4.895	6.652	4.881
1 200	10.20	7.495	10.08	7.404	9.959	7.318	9.930	7.297
1 250	14.80	10.89	14.62	10.76	14.45	10.64	14.41	10.61

表 2 不同锰含量的 0.01% 硫钢中硫化锰粗化速率 m 的计算结果/ $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1/3}$

Table 2 Calculation results of manganese sulfide coarsening rate m in 0.01% S steel with different Mn content / $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1/3}$

温度/ ℃	m							
	Mn=0.75%	Mn=1.0%	Mn=1.25%	Mn=1.5%	Mn=0.75%	Mn=1.0%	Mn=1.25%	Mn=1.5%
900	0.576	0.420	0.522	0.381	0.484	0.353	0.455	0.332
950	1.046	0.763	0.948	0.692	0.879	0.642	0.827	0.604
1 000	1.809	1.322	1.640	1.199	1.521	1.112	1.430	1.045
1 050	2.997	2.193	2.717	1.988	2.520	1.844	2.370	1.734
1 100	4.775	3.500	4.332	3.174	4.017	2.943	3.778	2.768
1 150	7.355	5.396	6.671	4.895	6.187	4.539	5.818	4.269
1 200	10.98	8.065	9.959	7.318	9.237	6.787	8.687	6.383
1 250	15.92	11.716	14.45	10.64	13.41	9.868	12.61	9.281

由理论计算结果可看出,由于硫的扩散系数及钢中固溶硫量随温度的升高而迅速增大,由此导致硫化锰的粗化速率快速增大;在所考虑的钢材化学成分范围内,硫化锰的粗化速率随钢中锰含量的升高和硫含量的降低而有所减小,但影响程度有限(因此,改变钢中的锰含量和硫含量将主要通过其对硫化锰的有效沉淀析出温度的影响而影响硫化锰的尺寸);硫化锰颗粒侧面与基体保持共格关系因而平均比界面能较低时可明显减小其粗化速率。由具体计算结果可看出,为了获得平均尺寸在 100 nm 以下的硫化锰颗粒,若停留时间不超过 1 000 s,则必须保证硫化锰的高温停留温度应不高于 1 150 ℃。

与碳氮化铌相比^[14],同样温度下硫化锰的粗化速率约大一个数量级。

同样可以计算三氧化二铝在奥氏体中的 Ostwald 粗化速率,结果表明,其粗化速率比碳氮化铌略小,即比硫化锰的粗化速率小一个数量级以上,其 Ostwald 粗化速率对最终尺寸的影响很小。

3 夹杂物控制奥氏体晶粒长大

钢中第二相粒子阻止奥氏体晶粒粗化的基本原理首先由 Zener 定量分析,而 Gladman 则详尽分析了解钉时的能量变化从而得到了当第二相为均匀分布的球形粒子时晶界解钉的判据为^[15]:

$$D_0 = \frac{\pi d}{6f} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right) \quad (17)$$

式中: D_0 为晶粒的平均等效直径, d 和 f 分别为第二相的平均直径和体积分数, $Z = D_M/D_0$ 是晶粒尺寸不均匀性因子即最大晶粒的直径(D_M)与平均晶粒直径(D_0)的比值。晶粒正常长大时, Z 值约为 1.7,而反常晶粒长大时 Z 值可高达 9。由此,为保证一定晶粒尺寸的奥氏体晶粒不发生粗化,就必须存在足够体积分数的平均尺寸足够小的第二相粒子。

高温均热过程中,奥氏体晶粒较为粗大,其尺寸均匀性较好,可取 Z 值为 1.7,此时:

$$D_0 = 0.1694 \frac{d}{f} \quad (18)$$

钢中硫化物夹杂的体积分数一般均小于 0.2% (钢中硫含量小于 0.04%),氧化物夹杂的体积分数则更小,由此可计算出,若夹杂物平均尺寸大于 10 μm ,则仅能控制平均晶粒尺寸为 847 μm 的奥氏体晶粒的长大。因此,传统的未对夹杂物尺寸进行有效控制的钢中,夹杂物是不可能用于控制奥氏体晶粒长大的。

然而,随着钢铁技术的进步,夹杂物尺寸的控制水平不断提高,最好水平下已可控制硫化物夹杂的平均尺寸为 100 nm,此时,即使硫化物夹杂的体积分数仅为 0.05% (钢中硫含量为 0.01%),由式(18)计算出的可控制的奥氏体晶粒尺寸将为 34 μm ,即若奥氏体晶粒尺寸大于 34 μm ,则由于硫化物夹杂的存在将可使其基本不会发生长大。在电工钢的生产中已广泛采用硫化锰作为初次晶粒长大的抑制剂,而最近珠江钢厂在普碳钢 TSCR

生产中也成功地利用硫化锰夹杂物控制轧前奥氏体晶粒尺寸^[3]。

4 夹杂物沉淀析出强化

Orowan 机制作用下,第二相导致的钢铁材料强度的增加值 $\Delta\sigma_p$ 可由下式表述:

$$\Delta\sigma_p = \frac{\sqrt{6}Gb}{1.18\pi^{3/2}K} \frac{f^{1/2}}{d} \ln\left(\frac{1.2d}{2b}\right) \quad (19)$$

式中: G -铁基体的切变弹性模量; b -位错柏格斯矢量的绝对值; K -与位错类型有关的常量; f 、 d -分别为第二相的体积分数和平均直径。

由此可见,第二相强化的效果与第二相体积分数的二分之一次方成正比,与第二相颗粒尺寸大致成反比,颗粒尺寸越小,强化效果越大。

代入有关常数(G 为 80.65 GPa, b 为 0.248 24 nm, $\frac{1}{K} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1-\nu}\right)$ 而铁基体的泊松比 ν 为 0.291)可得:

$$\Delta\sigma_p = 8.995 2 \times 10^3 \frac{f^{1/2}}{d} \ln(2.417 0 d) \quad (20)$$

式中: $\Delta\sigma_p$ 的单位为 MPa, d 的单位为 nm。当钢中夹杂物的体积分数为 0.2% 而平均尺寸为 10 μm 时,可得强度增量为 0.41 MPa,完全可忽略不计。然而,当钢中夹杂物的体积分数为 0.05% 而平均尺寸为 100 nm 时,可得强度增量为 11.04 MPa,有一定的强化效果。

参考文献

- Kiessling R, Lange N. Non-metallic Inclusions in Steels. London: TMS, 1978
- Murakami Y. edit. Metal Fatigue: Effect of Small Defects and Nonmetallic Inclusions. Oxford: Elsevier Sci. Ltd, 2002
- Weng Y Q. eds. International Symposium on Thin Slab Casting and Rolling (TSCR2002, Guangzhou). Beijing: CSM, 2002
- Liu W J, Jonas J J. Calculation of the $\text{Ti}(\text{C}_y\text{N}_{1-y})\text{-Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2\text{-MnS}$ Austenite Equilibrium in Ti-Bearing Steels. Metall Trans, 1989, A20: 1361
- Alaoua D, Lartigue S, Larere A, et al. Precipitation and Surface Segregation in Low Carbon Steels. Materials Sci Eng, 1994, A189: 155
- Wagner C. Theorie der Alterung von Niederschlägen. Z Elektrochemie, 1961, 65: 581
- Lifshitz I M, Sloyzov V V. The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions. J Phys Chem Solids, 1961, 19: 35
- Ardell A J. The Effect of Volume Fraction on Particle Coarsening: Theoretical Consideration. Acta Metall, 1972, 20: 61
- 雍岐龙. 稀溶体中第二相的 Ostwald 熟化-普适微分方程. 钢铁研究学报, 1991, 3(4): 51
- 雍岐龙, 白埃民, 干勇. 稀溶体中第二相 Ostwald 熟化-解析. 钢铁研究学报, 1992, 4(1): 59
- 雍岐龙, 刘清友, 刘苏, 等. 硫化锰在钢中的 Ostwald 熟化过程的控制性元素的理论分析. 特殊钢, 2004, 25(6): 7
- 雍岐龙, 刘清友, 刘苏, 白埃民, 等. 硫化锰与奥氏体之间的半共格界面比界面能的理论计算. 特殊钢, 2004, 25(6): 16
- Shackelford J F, Alexander W, Park J S. CRC Materials Science and Engineering Handbook. 2nd Edition, Boca Raton: CRC Press, 1994: 127
- 雍岐龙, 马鸣图, 吴宝榕. 微合金钢-物理和力学冶金. 北京: 机械工业出版社, 1989
- Gladman T. On the Theory of the Effect of Precipitate Particles on Grain Growth in Metals. Proc Roy Soc, 1966, A294: 298
- 雍岐龙, 男, 52 岁, 教授, 钢铁研究总院结构所副总工程师, 《特殊钢》编委, 通讯编辑. 1987 年钢铁研究总院工学博士. 从事结构材料研究。

收稿日期: 2004-07-08