

• 工艺技术 •

Te 对 46MnVS 非调质钢中硫化物改质的工业实践

钟亮美¹ 田钱仁¹ 李志伟¹ 胡芳忠² 金国忠² 付建勋¹

(1 上海大学材料科学与工程学院先进凝固技术中心, 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444; 2 马鞍山钢铁股份有限公司, 马鞍山 243000)

摘要 在 $\Phi 480$ mm 铸坯轧至 $\Phi 38$ mm 材的 46MnVS 钢中含 0.005 9% Te ($Te/S = 0.098$) 钢 MnS 夹杂物平均等效直径和平均面积分别较未加 Te (0Te) 钢增大 27% 和 72%, 长宽比为 1~3 的球状或椭球状夹杂物数量增加了 21%, 硫化物评级由细系 3.0 级改质为细系 2.0 级; Te 会固溶于 MnS 中形成 (Mn, Te)S, 使钢中硫化物粗化并球化, 使轧材中椭球状和纺锤状硫化物增加; Te 改质后 MnS 夹杂物 HV10 显微硬度值由 142.2 增至 152.1, 提高了 MnS 抵抗轧制变形的能力。

关键词 碲 46MnVS 非调质钢 MnS 工业实践

Industrial Practice of Modification of Sulfide in 46MnVS Non-Quenched and Tempered Steel by Tellurium

Zhong Liangmei¹, Tian Qianren¹, Li Zhiwei¹, Hu Fangzhong², Jin Guozhong² and Fu Jianxun¹

(1 Center for Advanced Solidification Technology (CAST), State Key Laboratory of Advanced Special Steel, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444;
2 Ma'anshan Iron & Steel Company Limited, Ma'anshan 243000)

Abstract As compared with no-adding Te (0Te) steel, in containing 0.005 9% Te ($Te/S = 0.098$) $\Phi 38$ mm bar of 46MnVS steel rolled from $\Phi 480$ mm cast bloom the average equivalent diameter and average area of MnS inclusions are increased by 27% and 72%, respectively, the number of spherical or ellipsoidal inclusions with length-width ratio of 1~3 is increased by 21%, and the fine sulfide rating decreases from 3.0 to 2.0. Te will be dissolved in MnS to form (Mn, Te)S, which coarsens and spheroidizes sulfides in steel, to increase ellipsoidal and spindle sulfides in rolled products. The HV10 microhardness value of MnS inclusions increased from 142.2 to 152.1 by Te modification, to improve the ability of MnS to resist rolling deformation.

Material Index Tellurium, 46MnVS Non-Quenched and Tempered Steel, MnS, Industrial Practice

46MnVS 钢是一种典型的中碳含硫非调质钢, 广泛用于制造汽车的曲轴、曲柄、连杆、转向节轴、驱动轴、前桥等零部件^[1-3]。由于 46MnVS 钢中的硫化锰 (MnS) 夹杂物比基体更软, 在轧制时 MnS 夹杂多呈细长条状, 影响材料的切削性能, 并加剧钢材的各向异性^[4-6]。因此, 控制 46MnVS 钢中的 MnS 的形貌对提升该钢种的综合力学性能尤为重要。

碲 (Te) 与硫 (S) 同族, 向非调质钢中加入 Te 元素对 MnS 进行改质处理可以显著改善其轧制变形性。Te 的固溶可促进 MnS 以近球状生长, 并使 MnS 的硬度增加; Te 含量达到一定程度时, 能形成 MnTe-MnS 复合夹杂, 使得硫化锰呈现近球状分布, 阻止了硫化锰的变形, 使钢中硫化物由长条状向椭球状转变, 改善硫化物的评级^[7-9]。邹虎等^[9]进行

了 1214 易切削钢加 Te 工艺实践, 结果表明加 Te 后 1214 轧材中 MnS 夹杂形态改善, 切削性能得到提升; 曹晨巍等^[10]对比分析了 S 系、Pb 系、Te 系易切削钢的硫化物, 发现 Te 在易切削钢中生成 MnTe, 使轧制后的 MnS 的形貌趋于球状; 张硕等^[11]经研究发现, 控制 Te/S 为 0.2 时, 钢中 MnS 发生球化, 长宽比显著降低, 加 Te 可以使 MnS 球化的原因是 MnTe 和 MnS 的固溶; Xie 等^[12]发现 Te 改质可以使钢中形成 MnTe-MnS 复合夹杂, MnS 被 MnTe 包裹, 尺寸增大, 热轧过程中, Te 会固溶于硫化物中, 增大硫化物硬度, 并限制其变形。

目前, 对 46MnVS 非调质钢中的硫化物进行 Te 改质处理的研究仍主要停留在实验室研究阶段, 对 Te 改质处理的工业实践效果仍有待验证。因此, 本

通讯作者: 付建勋, 教授, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444。E-mail: fujianxun@shu.edu.cn

研究通过在国内某厂进行的 46MnVS 非调质钢 Te 改质处理 MnS 夹杂物试验,对比分析了 Te 对钢中的 MnS 夹杂物分布、形貌和硬度的影响。

1 生产工艺与样品制备

试验材料为钢厂生产的 2 炉 46MnVS 轧制后的钢样,生产工艺流程为: 120 t EAF→LF→RH→连铸(Φ480 mm 圆坯)→轧制(Φ38 mm 圆棒),工艺参数两炉相同。按原来电弧炉、LF、RH 冶炼工艺控制,高真空处理时间 ≥ 15 min,纯脱气时间 ≥ 12 min,真空度 ≤ 0.266 kPa。RH 破空后向 46MnVS 非调质添加含 Te 包芯线(专利产品),喂线后立即投入碳化稻壳保温,开始软吹氩 3~5 min,使 Te 扩散均匀,测温取样合格后即可调包。连铸与原工艺一致,中间包过热度 20~30 °C,液相线温度 1 490 °C。对轧材进行钻孔取样,获得屑 4.0 g,经国家钢铁材料测试中心进行分析,测得钢中 Te 元素含量,其它成分由上海大学测得,结果见表 1。测得 2 号样中 Te 含量为 0.005 9%,钢中 Te/S 为 0.098。

46MnVS 非调质钢属于析出强化钢,基体组织为铁素体和珠光体。钢中主要添加的合金元素是 V,钢中 V 与 N、C 形成的析出相起到了析出强化和细化组织的作用。Mn、Cr 是弱碳化物形成元素,有一定固溶强化作用,且能够降低珠光体片层间距^[3]。S 元素会与钢中的 Mn 结合形成高熔点的

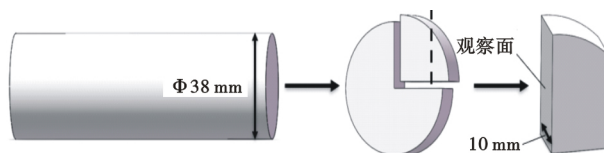


图 1 轧材取样示意图

Fig. 1 Schematic drawing of rolling stock sample

干后,采用 100 倍金相显微镜对样品连续随机不同部位多次视场拍照,对夹杂物进行评级;再将样品置于 200 倍光学显微镜观察拍照,结合图像分析软件对夹杂物进行统计;采用扫描电镜(Phenom Pro)和能谱仪对试样中典型夹杂物的形貌和成分进行分析。

为进一步分析夹杂物三维形貌,试样经过打磨后,进行电解腐蚀处理。电解过程为:以试样为阳极,不锈钢电极为阴极通恒定电流(0.3 A)放入装有非水溶剂电解液的烧杯中;将烧杯放入温度保持在 -2~0 °C 的温度低温恒温槽中;30 min 后关闭电流,取出样品,用沾有无水乙醇的脱脂棉擦拭干净,烘干后在 SEM 下观察夹杂物形貌。

2 分析与讨论

2.1 Te 对硫化物评级与分布的影响

根据 GB/T10561-2005《钢中非金属夹杂物含量的测定》^[4],以通过直径的截面的一半(由试样中心到边缘)作为观察面,在 100 倍金相显微镜下,选取最恶劣视场下 50 张的金相照片进行硫化物评级,硫化物评级结果如表 2 所示,评级照片如图 2 所示。

表 1 试验 46MnVS 钢化学成分/%

Table 1 Chemical composition of experimental 46MnVS steel/%

编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Al	Te
1 [#]	0.459	0.503	1.183	0.011	0.056 6	0.205	0.143	0.019 9	-
2 [#]	0.442	0.502	1.170	0.010	0.060 2	0.202	0.143	0.021 4	0.005 9

MnS 夹杂物,能为析出物形核提供形核位置,促进晶内铁素体析出,增加铁素体含量,从而提高韧性,MnS 在切削加工时的缺口效应,使切屑容易断开,进而提高钢材的切削性能^[5]。钢中 Si 可以起到较好的脱硫脱氧作用,且有利于改善韧性。

46MnVS 棒状轧材的直径为 38 mm,取 10 mm 宽的轧向 1/4 圆柱状金相试样,具体取样方法如图 1 所示。对观察面进行打磨、抛光,烘

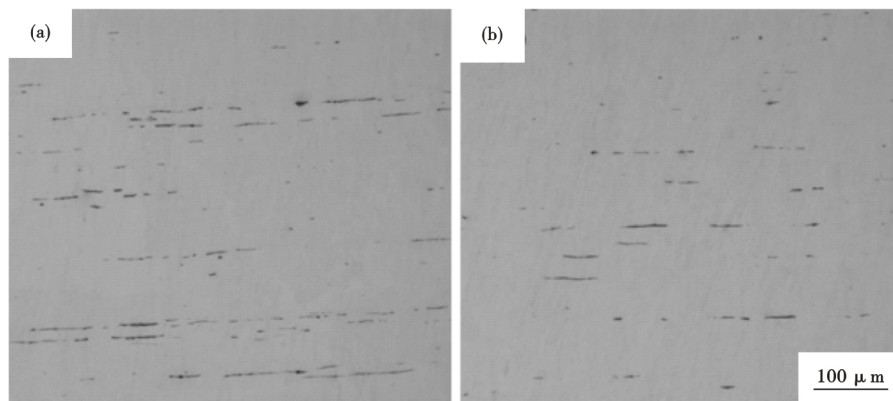


图 2 46MnVS 钢最大硫化物级别视场未加 Te(1[#],0Te) (a) 和加 Te(2[#],0.005 9% Te) (b) 的硫化物

Fig. 2 Sulfides at max rating field in 46MnVS steel non-adding Te(1[#],0Te) (a) and adding Te(2[#],0.005 9% Te) (b)

表 2 未加 Te($1^{\#}$, 0Te) 和加 Te($2^{\#}$, 0.005 9% Te) 46MnVS 钢硫化物级别Table 2 Sulfide rating of non-adding Te($1^{\#}$, 0Te) and adding Te($2^{\#}$, 0.005 9% Te) 46MnVS steel

评级标准		$1^{\#}$ (0Te)	$2^{\#}$ (0.005 9% Te)
细系 (宽度 2~4 μm)	长度之和/ μm	1 156	482
	对应级数	3.0	2.0
粗系 (宽度 4~12 μm)	长度之和/ μm	687	657
	对应级数	2.5	2.5

表 3 46MnVS 钢夹杂物统计结果

Table 3 Statistical results of inclusions in 46MnVS steel

试样	平均等效直径/ μm	夹杂物平均面积/ μm^2	夹杂物密度/(个 $\cdot\text{mm}^{-2}$)
$1^{\#}$ (0Te)	2.77	11.34	985
$2^{\#}$ (0.005 9% Te)	3.53	19.49	437

通过对比两组金相图片可知,未经 Te 改质的轧材中分布着大量细长条状或杆状硫化物,最长可达到 200 μm ,同时还弥散分布着少量细小的硫化物;而加 Te 后轧材中细长条的硫化物明显减少,夹杂物尺寸略微增大,弥散分布的细小硫化物大量减少。评级结果表明,未经 Te 改质的轧材试样中细系 3.0 级和粗系 2.5 级;Te 改质后,硫化物评级细系降至 2.0 级,粗系仍为 2.5 级。这表明 Te 的加入减少了较细的长条状硫化物数量,避免大量长条状硫化物存在而导致轧材各向异性。

对两组试样中夹杂物的平均等效直径、平均面积、密度进行了统计,结果如表 3 所示。未加入 Te 的 46MnVS 非调质钢轧材中夹杂物的平均等效直径为 2.77 μm ,平均面积为 11.34 μm^2 ,密度为 985 个/ mm^2 ;Te 改质后轧材夹杂物平均等效直径增大到 3.53 μm ,平均面积增大到 19.49 μm^2 ,密度降低至 437 个/ mm^2 。这说明加入 Te 后钢中夹杂物的

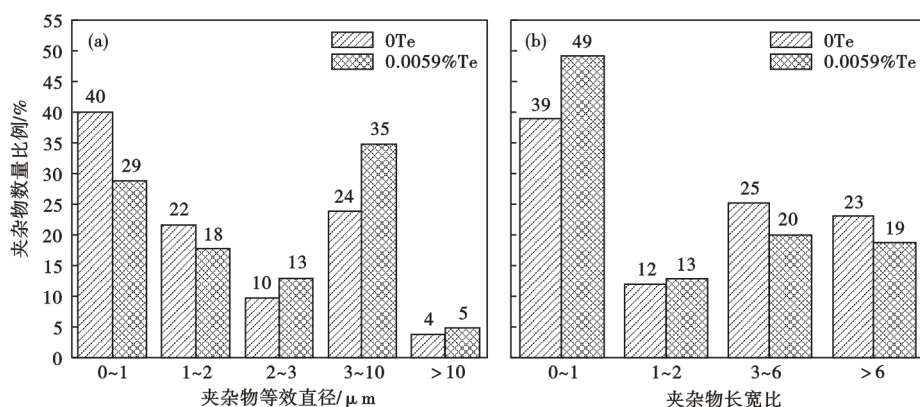
数量减少,平均尺寸增大。有研究表明适量添加 Te 可以显著降低小尺寸夹杂物的密度,对大尺寸夹杂物影响较小^[5],导致夹杂物数量减少,平均尺寸增大。

从图 3(a) 可以得出,未加 Te 的轧材中夹杂物等效直径主要分布在 0~2 μm ,占夹杂物总量的 62%,夹杂物整体尺寸较小。而在加 Te 轧材中,等效直径在 0~2 μm 的夹杂物占比降低,等效直径大于 2 μm 的夹杂物数量增加,其中变化最明显的是:等效直径在 0~1 μm 的硫化物占比从 40% 降低到 29%,等效直径在 3~10 μm 的硫化物占比从 24% 增加到 35%。Te 改质后硫化物整体尺寸增大,硫化物在切削过程中作为应力集中源,其应力效应随尺寸增加而增加,大尺寸硫化物增加能够改善切削性能^[14]。

轧材中夹杂物长宽比分布如图 3(b) 所示,加 Te 钢中夹杂物长宽比降低,趋于球形,球状和椭球状的夹杂物明显比未加 Te 钢中的多,长宽比大于 3 的夹杂物有所减少。夹杂物长宽比在 1~3 时说明夹杂物为球形或椭球形,长宽比大于 3 的长条状夹杂物对于轧材综合性能是不利的^[17]。非调质钢中的夹杂物主要是质软的 MnS,在轧制过程中会变形拉长,因此未加 Te 46MnVS 轧材中存在大量长宽比大于 3 的长条状 MnS。在炼钢过程中加入微量 Te 后,钢在热轧温度下的抵抗变形的能力上升,使夹杂物能够维持纺锤状,长宽比得到优化。长条状 MnS 会使钢产生各向异性,造成横向拉伸塑性显著降低,而球形或椭球形 MnS 能够明显改善钢的切削性能^[18-19]。

2.2 Te 对硫化物类型及形貌的影响

对两组试样中典型的硫化物形貌进行了扫描电镜观察及能谱采集,结果如图 4 所示。未经 Te 处理的 1 号试样中,典型的硫化物主要为长条状 MnS 和以 Al_2O_3 为核心的长条状或椭球状复合夹杂物。而采用 Te 处理的 2 号样中的硫化物多为球状或椭球状 MnS,进行能谱分析结果表明,有极少含量的 Te 固溶于 MnS 中,这可能会导致 MnS 夹杂物的硬度略微升高,使其在轧制过

图 3 0Te 和 0.005 9% Te 46MnVS 钢 $\Phi 38$ mm 轧材中等效直径 (a) 和长宽比 (b) 夹杂物数量比例Fig. 3 Inclusions number rate of equivalent diameter (a) and length-width ratio (b) in 0Te and 0.005 9% Te 46MnVS steel $\Phi 38$ mm rolled bar

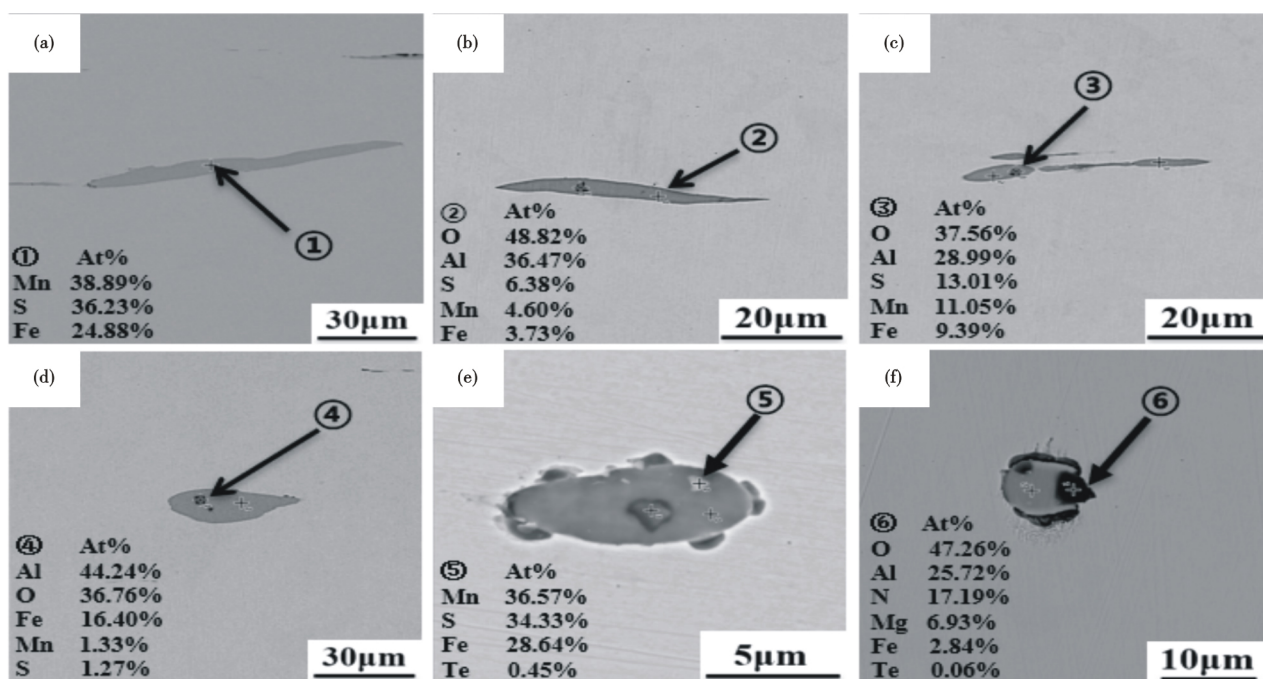


图 4 46MnVS 钢 Φ38 mm 轧材典型硫化物形貌及能谱分析: (a) (b) (c) 0Te; (d) (e) (f) 0.005 9% Te

Fig. 4 Morphologies and energy spectrum analysis of typical sulfides in 46MnVS steel Φ38 mm rolled bar: (a) (b) (c) 0Te; (d) (e) (f) 0.005 9% Te

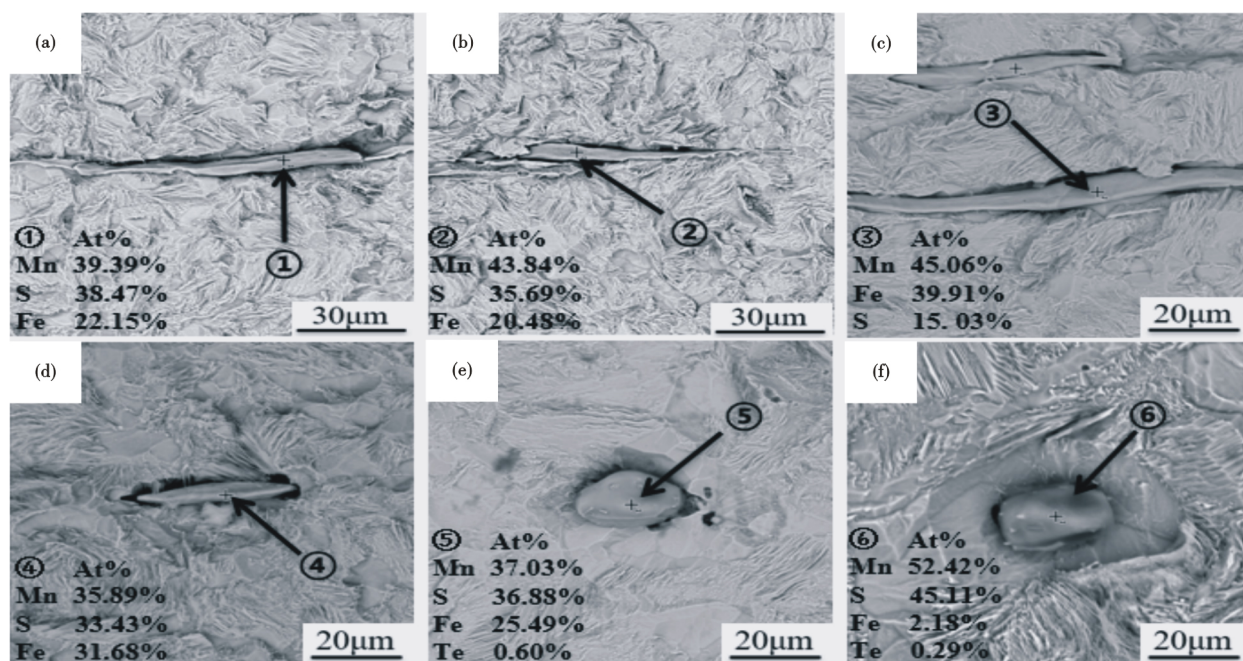


图 5 46MnVS 钢 Φ38 mm 轧材典型硫化物三维形貌及能谱分析: (a) (b) (c) 0Te; (d) (e) (f) 0.005 9% Te

Fig. 5 3D morphologies and energy spectrum analysis of typical sulfides in 46MnVS steel Φ38 mm rolled bar: (a) (b) (c) 0Te; (d) (e) (f) 0.005 9% Te

程后仍保持良好的形态^[2]。

在室温下,钢中最可能存在的含 Te 相是 FeTe、0.9 和 MnTe,由于 Te 更容易与 Mn 反应,所以在含 Te 钢中更易形成 MnTe。Te 在钢中的溶解度很小,

而在 MnS 中有一定的固溶度,当 Te 在 MnS 中饱和时,开始形成 MnTe,在无铅钢中,Te 在 MnS 中的固溶极限在 0.07 ~ 0.10^[3]。在 2 号样中 Te/S 为 0.098,因此在钢中无法观察到 MnTe,只能通过能谱仪在

MnS 中检测到微量 Te 存在。

结合夹杂物三维电解腐蚀技术,将两组试样中 MnS 夹杂物的三维形貌及成分进行了分析,如图 5 所示。未加 Te 的 46MnVS 轧材中 MnS 夹杂物形貌主要呈现为细长条状,也有部分因轧制过程发生断裂而形成的短棒状 MnS。加 Te 后,MnS 夹杂物主要呈椭球状或近椭球状,仅有少量短棒状硫化物分布。相比于二维夹杂物 Te 的能谱分析,在 MnS 夹杂物三维形态的表面,Te 元素原子百分含量更高一些,说明 Te 对 MnS 的改质是由外向内的,且在低含量时能起到很好的改质作用。

2.3 Te 对夹杂物硬度的影响

如前所述,Te 在 MnS 中的固溶可能会导致 MnS 夹杂物的硬度升高。因此,采用 MH-5L 型数字式显微硬度计对钢中夹杂物随机选取 50 个点进行硬度测定,硬度测试结果表明,46MnVS 非调质钢未加 Te 的夹杂物平均 HV10 硬度值为 141.6,加 Te 后夹杂物平均 HV10 硬度值为 152.6。该结果验证了钢中加入微量 Te 可提升 MnS 夹杂物的硬度,对 MnS

有较好的改质效果,使其在轧制中能保持椭球状形貌,从而降低轧材各向异性,提高其切削性能。

3 结论

(1) $Te/S = 0.098$ 时,Te 对 46MnVS 非调质钢改质后,夹杂物密度降低了 56%,平均等效直径和平均面积分别增大了 27% 和 72%,小尺寸夹杂物比例减少,大尺寸夹杂物的比例增加,硫化物的长宽比得到优化,改质前硫化物评级为细系 3.0 级、粗系 2.5 级,改质后为细系 2.0 级、粗系 2.5 级。

(2) 在 Te 含量为 0.005 9% 的钢中,Te 会固溶于 MnS 中形成 $(Mn, Te)S$,使轧材中硫化物粗化并球化,球状和椭球状硫化物增加,优化了 MnS 的形态。

(3) 加入 Te 后,钢中硫化物的硬度有所增加,夹杂物平均 HV10 硬度值从 142.2 增加到 152.1,增强了硫化物抵抗轧制变形的能力。

国家自然科学基金(52074179,51874195)资助

参考文献

- [1] 马鸣图. 微合金非调质钢的新发展及其在汽车工业中的应用 [J]. 机械工程材料, 2006, 30(5): 5-8.
- [2] 刘瑞宁, 王福明. 汽车用微合金化非调质钢的进展 [J]. 特殊钢, 2006, 27(3): 39-43.
- [3] 王小宁, 方刚, 李阳, 等. 汽车用非调质钢的应用现状与发展 [J]. 汽车工艺与材料, 2014(9): 52-58.
- [4] 魏元生. 非调质钢在汽车零部件上应用的可行性分析 [J]. 热加工工艺, 2014, 43(14): 78-82.
- [5] 王占花, 惠卫军, 张永健, 等. 硫化物形貌对非调质钢力学性能各向异性的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2019, 31(3): 327-335.
- [6] 李兵, 陈伟庆, 郑宏光, 等. 加热工艺对非调质钢 49MnVS3 中硫化物尺寸和形态的影响 [J]. 金属热处理, 2017, 42(1): 144-148.
- [7] Shen Ping, Yang Qian Kun, Zhang Dong, et al. Application of Tellurium in Free-Cutting Steels [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2018, 25(8): 787-795.
- [8] 李杰, 朱强斌, 田钱仁, 等. Te 改质 303Cu 不锈钢中 MnS 夹杂物形态 [J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(6): 135-141.
- [9] 邹虎, 王东兴, 陈永峰, 等. 低碳含 Te 硫易切削钢的研究与实践 [J]. 中国冶金, 2020, 30(12): 77-81, 91.
- [10] 曹晨巍, 张盼盼, 胡绍晖, 等. 硫系、Te 系、铅系易切削钢组织及硫化物对比分析 [J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 8-15.
- [11] 张硕, 杨树峰, 李京社, 等. Te 处理控制 Y15 易切削钢中 MnS 夹杂物形貌 [J]. 钢铁, 2017, 52(9): 27-33, 41.
- [12] Xie Jianbo, Fan Tian, Sun Han, et al. Enhancement of Impurity, Machinability and Mechanical Properties in Te-Treated 0Cr18Ni9 Steel [J]. Metals and Materials International, 2019, 1-12. Published Online.
- [13] 杨伟宁. 硫化物对中碳非调质钢组织的影响 [D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [14] GB/T10561-2005, 钢中非金属夹杂物含量的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [15] Zheng lichun, Malfliet Annelies, Wollants Patrick, et al. Effect of Surfactant Te on the Formation of MnS Inclusions in Steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(5): 2447-2458.
- [16] 李西林, 孙卫平, 张尔柏, 等. 易切削结构钢中非金属夹杂物与切削性能的相关性 [J]. 工程科学学报, 1987, 9(2): 6-12.
- [17] 严国安. 中碳钙硫易切削结构钢工艺理论与质量控制研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2006.
- [18] 徐汜琦, 吴韶杨, 徐子芬, 等. 非调质钢中 MnS 形态对横向拉伸性能的影响 [J]. 现代冶金, 2020, 48(5): 11-15.
- [19] 吴迪, 李壮. 含硫、稀土、铋等合金元素的易切削奥氏体不锈钢研究 [J]. 钢铁, 2011, 46(8): 78-82.
- [20] Watson J D. Microscopy and the Development of Free-Machining Steels [M]. New York: Springer US, 1986.

钟亮美(1998-), 男, 硕士生(上海大学), 2020 西安工业大学(本科)毕业, 高品质特殊钢开发。

E-mail: 2622322406@qq.com

收稿日期: 2021-04-29