

变质处理高碳硅锰铸钢的凝固组织

Solidification Structures of High Carbon Si-Mn Cast Steel with Modification

符寒光¹ 缪跃辉² 陈祥¹ 胡开华²

(1.清华大学先进成形制造教育部重点实验室,北京 100084;

2.宁波浙东精密铸造有限公司,浙江宁波 315137)

摘要:分别研究了单独添加稀土以及稀土、钒、钛复合变质处理对高碳硅锰铸钢凝固组织的影响。研究发现,高碳硅锰铸钢中单独添加稀土以及稀土、钒、钛复合变质处理都可以细化凝固组织,特别是复合变质处理可以明显细化凝固组织,平均晶粒直径由 $80\ \mu\text{m}$ 降至 $40\ \mu\text{m}$ 。复合变质处理后,高碳硅锰铸钢的元素偏析现象也明显减轻,分析了复合变质处理细化高碳硅锰铸钢凝固组织及减轻元素偏析的原因。

关键词:高碳硅锰铸钢,稀土,变质处理,偏析,凝固组织

中图分类号:TG142.1;文献标识码:A;文章编号:1006-9658(2006)03-4

Abstract: The influences of modification on the solidification structures of high carbon Si-Mn cast steel have been particularly researched with rare earth (RE), vanadium and titanium respectively. The results showed that RE, V and Ti could refine the solidification structures of high carbon Si-Mn cast steel. Compound additions of RE, V and Ti could obviously refine solidification structures and decrease grain diameter. After compound modification the average grain diameter of high carbon Si-Mn cast steel decreased to $40\ \mu\text{m}$ from $80\ \mu\text{m}$ and segregation of alloy elements decreased also. At last, the reasons that compound modification refined solidification structures and decreased segregation of alloy elements have been particularly analysed.

Keywords: High carbon Si-Mn cast steel, Rare earth, Modification, Segregation, Solidification structure

1 前言

钢铁材料的品种、产量和质量是衡量一个国家工业发展水平最重要的标志之一,是国民经济持续稳定发展的物质保证。因此,大幅度提高钢材质量,研制和开发高性能钢铁材料,对于加速我国由钢铁大国向钢铁强国转变具有重要战略意义,也符合 21 世纪国民经济可持续发展战略。近年来,国内外开发成功了以硅、锰为主要合金元素的高碳硅锰铸钢^[1-3]。利用硅在等温转变过程中强烈抑制碳化物析出的特点进行等温淬火,可以获得由无碳化物贝氏体和被碳、硅稳定化了的奥氏体组成的奥-贝双相组织^[4-5]。奥-贝双相高碳硅锰铸钢具有优异的综合力学性能,即高强度、高硬度和良好的冲击韧性。同时,高碳硅锰铸钢是一种廉价的新型材料,所需添加的合金元素仅为小于 4.0% 的硅及小于 2.5% 的锰,其它合金元素加入量较少,性能价格比高。但是,高碳硅锰铸钢中高的硅、锰含量促进材料凝固组织粗大,使其综合力学性能降

低。开展添加稀土、钒、钛等改善高碳硅锰铸钢凝固组织的研究将具有重要的意义。

2 试验方法

2.1 细化剂的选择及其工艺条件

在钢液凝固前沿引入可以作为异质形核质点的高度弥散分布的高熔点化合物,可以增加钢液的形核质点,提高形核率,从而有效地细化晶粒。在细化剂的选择方面,稀土元素在钢中能净化钢液、具有消除或降低钢液中有害元素的危害作用,还具有脱氧、脱硫作用。稀土元素与钢液中低熔点有害元素 Pb、As、Bi、Sb、Sn、Zn 等生成高熔点金属间化合物 YSb、CeSb、 Y_2Sn_3 等,当其熔点高于冶炼金属温度时上浮形成渣,即便是留在固态金属内也可降低危害。稀土元素除具有改善铸态组织等作用外,还能除去钢液中 H_2 、 N_2 和对非金属夹杂物进行变质和去除,使夹杂物性质、形状和分布得到细化和改善。稀土元素一部分与钢中的氧作用,生成高熔点的稀土氧化物,在一定条件下能作为非自发形核质点,加快凝固速度,起到

开发研究 DEVELOPING RESEARCH

细化铸态晶粒、消除铸态柱状晶组织、降低淬火裂纹倾向的作用。在热处理加热奥氏体化过程中,奥氏体的晶粒尺寸不会长大,同时等温淬火时贝氏体铁素体的尺寸也会得到细化,从而能改善高碳硅锰铸钢的韧性;另外,部分稀土会溶解于钢液并在长大着的晶体固-液界面进行溶质的平衡分配,即一部分稀土元素以原子状态固溶于固相中,另一部分在固-液界面前沿的液相一侧富集,从而使碳、合金元素以及杂质元素 P、S 在钢液中的溶质分配系数 K 发生改变。据文献[6]报道,在一定的凝固方式下,合金元素枝晶偏析减小的主要原因是稀土增加了合金元素在固相中的溶质分配系数,降低了铸钢枝晶内和枝晶间的成分偏析,即提高了枝晶内碳和合金元素(Si、Mn 等)含量的同时降低了它们在枝晶间的含量。稀土元素在钢中有一定固溶度(0.02%~0.05%),与 Fe 形成置换式固溶体,引起球形对称畸变,起到固溶强化作用。稀土元素易与 Fe 或其它合金元素或杂质形成化合物,增强原子间结合力,阻碍位错运动,达到晶界强化微合金化作用。

在钢中加入其它类型的可以形成高熔点化合物的细化剂,如 Ti、V 等,也是细化铸钢晶粒、减少枝晶偏析的有效手段。其原因可能是 Ti 与铸钢中的 N、C 形成高熔点化合物 Ti(C,N),这种化合物有助于铸钢的晶粒细化,使枝晶间和枝晶内的 C 和合金元素分布均匀。V 是强碳化物形成元素,能强化铁素体,增加淬透性、淬硬性、回火稳定性、细化晶粒,可以起增加材料的强韧性、抗蚀性和耐磨性等作用。

2.2 高碳硅锰铸钢的熔炼和变质处理

高碳硅锰铸钢在酸性中频感应电炉中采用非氧化法熔炼,其熔炼工艺是:炉料为废钢渣、废钢板、钼铁、硅铁、锰铁和废石墨电极。炉料熔清后,分析化学成分,然后根据化验结果加入钼铁、硅铁、锰铁以及石墨调整最终化学成分。撒碎玻璃渣后扒渣,钢液升温至 1640℃后,加入 0.2%的硅钙合金脱氧,然后插铝进行终脱氧,钢液出炉温度大于 1660℃。细化剂为金属 Ti(以 Ti-Fe 方式加入)、金属 V(以 V-Fe 方式加入)和稀土元素(以镧-铈混合稀土的形式加入),在浇包底部分别加入镧-铈混合稀土、钽铁和钒铁,采用包底冲入法进行变质处理,用于细化高碳硅锰铸钢的凝固组织,然后用蜡模浇注基尔试块,钢液浇注温度为 1450~1480℃。直接在基尔试块上取样,在光学显微镜和扫描电镜下进行组织观察,用 EPMA-1600 电子探针显微分析仪分析高碳硅锰铸钢中元素分布规律。在 CSM 950 扫描电子显微镜的能谱仪上对高碳硅锰铸钢存在的稀土化合物、含钒、钽化合物进行

能谱分析。

3 试验结果及分析

3.1 变质处理对高碳硅锰铸钢晶粒度的影响

变质处理对高碳硅锰铸钢晶粒度的影响见图 1,发现未细化处理的高碳硅锰铸钢晶粒粗大,而加稀土、钒、钽处理后的高碳硅锰铸钢晶粒细小,特别是采用稀土钒钽复合处理后,晶粒细化更为明显。高碳硅锰铸钢晶粒的细化,有利于提高其强度和韧性。采用定量金相图像分析系统分析了高碳硅锰铸钢的铸态组织晶粒尺寸的大小,结果发现未添加细化剂的平均晶粒直径达到 80 μm ,见图 1a;而加入稀土处理后,平均晶粒直径缩小至 65 μm ,见图 1b;加入钒钽处理后,平均晶粒直径进一步缩小至 50 μm ,见图 1c;而加入稀土钒钽复合处理后,平均晶粒直径达到了 40 μm ,见图 1d。

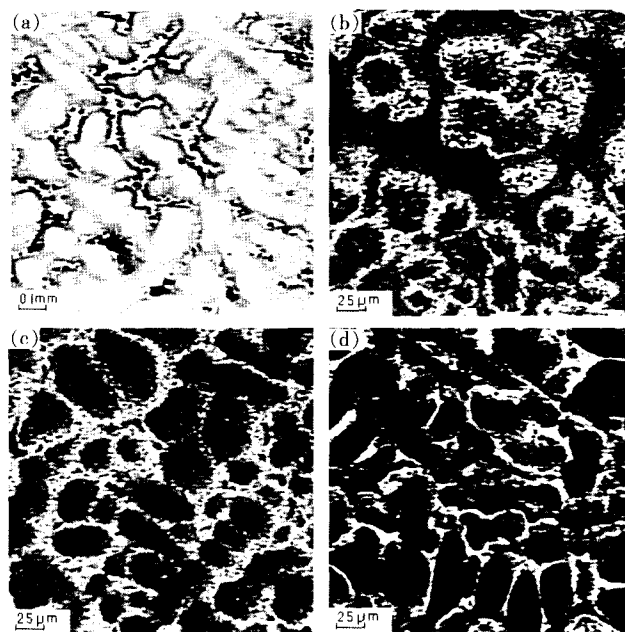


图1 高碳硅锰钢的原始奥氏体晶粒
(a)未处理 (b)稀土处理 (c)钒钽处理
(d)稀土钒钽复合处理

稀土、钒、钽细化高碳硅锰铸钢组织的主要原因分析如下。变质剂中含有较多混合稀土(RE),稀土为表面活性元素,加入高碳硅锰铸钢后与钢液中的残余氧结合,形成稀土氧化物。而钒和钽与钢中碳、氮元素形成高熔点的碳、氮化合物等。在一定条件下高熔点的稀土氧化物和碳、氮化合物可作为液态金属的非均匀形核核心,同时,通过 SEM 和能谱分析观察到了大量的稀土氧化物和碳、氮化合物,见图 2、图 3 和图 4。

稀土氧化物具有很高的熔点,根据 Turnbull^[7]提出的错配度理论,高熔点化合物能否成为新结晶相的非自发晶核,可用两相晶格间的错配度 δ 来判定,即

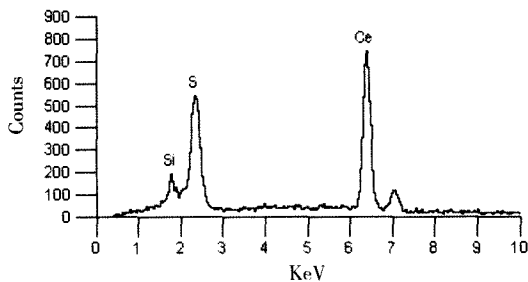
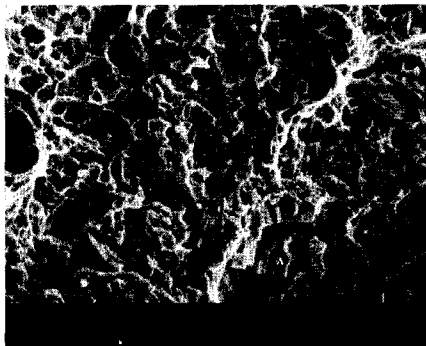


图2 高碳硅锰铸钢中稀土化合物的能谱分析图

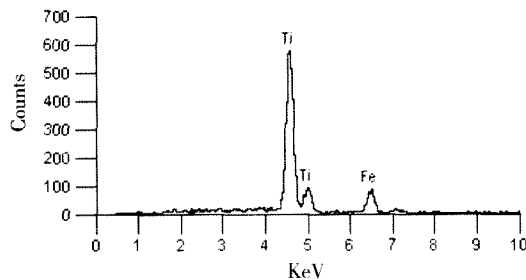
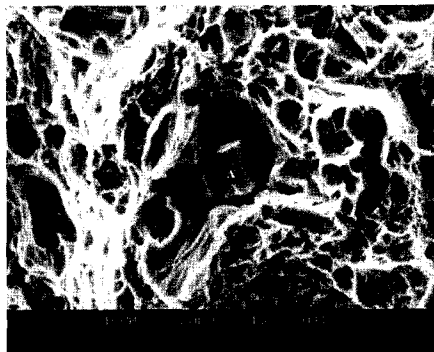


图4 高碳硅锰铸钢中钛化合物的能谱分析图

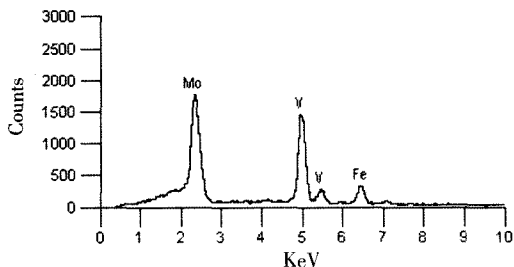
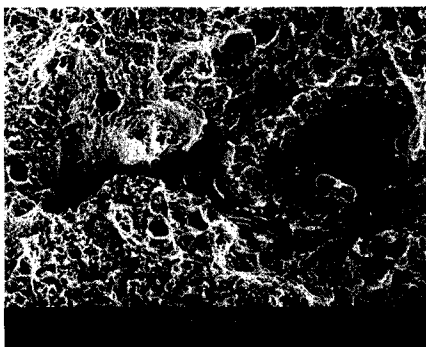


图3 高碳硅锰铸钢中钒化合物的能谱分析图

$$\delta = \frac{\alpha_C - \alpha_N}{\alpha_N} \quad (1)$$

式中 α_C ——化合物低指数面的点阵间距；
 α_N ——新结晶相低指数面的点阵间距。

δ 值越小,两相匹配愈好,化合物越易成为非自发晶核^[9]。Bramfitt^[9]按照错配度理论研究多种化合物在纯铁及钢中凝固的行为。发现稀土氧化物及碳、氮化钛、钒与 γ -Fe 晶格间具有很低的错配度,例如 RE_2O_3 、TiN 与 γ 相的错配度分别为 5.0% 和 3.9%。一般可认为,当两相错配度小于 12%,高熔点的化合物相能作为非自发核心,促进形核,使铸态组织细化,而且,错配度越小,效果越明显^[9]。稀土氧化物,碳、氮化

钛与高温 γ 晶格具有很低的错配度,同时又具有很高的熔点,因此强烈的促进形核,可成为结晶核心,使铸态晶粒细化。

另外,稀土、钒、钛加入钢中还可以明显提高钢液的过冷度^[9],根据液态金属生核速度公式^[10]:

$$u = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_A + \Delta F^*}{kT}\right) \quad (2)$$

式中 u ——单位体积液体中每秒产生的晶核数;

N ——单位体积液体中的原子总数;

k ——波尔兹曼常量;

h ——普朗克常量;

T ——绝对温度, K;

ΔF_A ——液态金属中原子扩散激活能;

ΔF^* ——临界晶核形成功,其值为

$$\Delta F^* = \frac{1}{3} \left(\frac{16\pi\sigma_{LS}^3 T^2}{L^2 \Delta T^2} \right) \quad (3)$$

式中 σ_{LS} ——液体和晶体界面上表面能, N/m;

L ——结晶潜热, J/m³;

ΔT ——过冷度, K。

式(2)由两项组成,由于临界晶核形成功 ΔF^* 反比于 ΔT^2 ,故随着过冷度的增大, $\exp\left(\frac{\Delta F^*}{kT}\right)$ 项迅速增大,即生核速度也相应增大。过冷度增大时原子热运动减弱, $\exp\left(\frac{\Delta F_A}{kT}\right)$ 项减小,降低生核速度。由于金属原子的活动能力强,在普通铸造凝固条件下,增加过冷度,都会促进生核速度增大,加快凝固,可以获得细小的组织。

3.2 变质处理对高碳硅锰铸钢元素偏析的影响

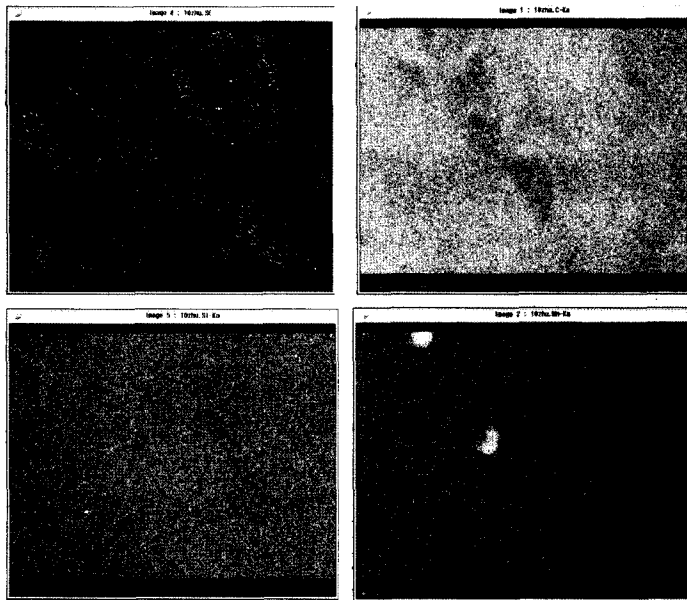


图5 高碳硅锰铸钢变质处理前的元素面分布图

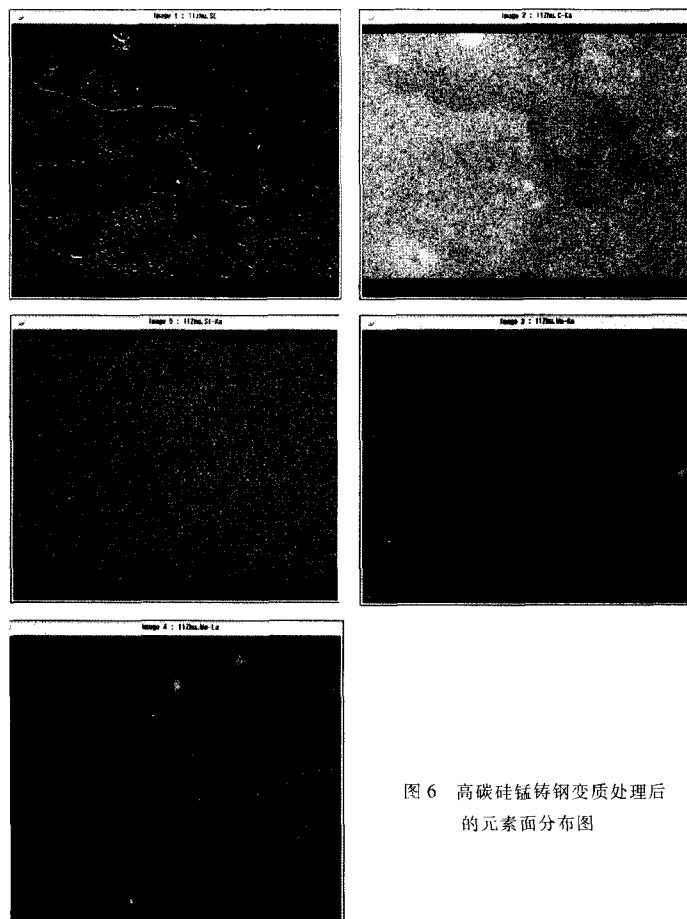


图6 高碳硅锰铸钢变质处理后的元素面分布图

从高碳硅锰铸钢变质前后元素的面分布分析结果可以看出,变质处理前,元素偏析明显,特别是碳元素偏析尤为明显,见图5。经稀土钒钛复合变质处理后,元素偏析有减轻的趋势,见图6。元素偏析的减轻得益于凝固组织的细化和凝固速度的提高。元素偏析的减轻有利于合金铸造组织和热处理组织的均匀化,也有利于改善高碳硅锰铸钢力学性能。

4 结论

(1)高碳硅锰铸钢经稀土、钒钛处理后,凝固组织明显细化,其中经稀土处理后,平均晶粒直径由 $80\mu\text{m}$ 缩小至 $65\mu\text{m}$,经钒钛处理后,平均晶粒直径缩小至 $50\mu\text{m}$,而加入稀土钒钛复合处理后,平均晶粒直径则缩小至 $40\mu\text{m}$ 。

(2)普通高碳硅锰铸钢元素偏析明显,加入稀土钒钛复合处理后,元素偏析明显减轻。

参 考 文 献

- 1 S K Putatunda. Influence of austempering temperature on microstructure and fracture toughness of a high-carbon, high-silicon and high-manganese cast steel[J]. Materials and Design, 2003, 24(6):435~443
- 2 E V Pereloma, I B Timokhina, Russell K F and M K Miller. Characterization of clusters and ultrafine precipitates in Nb-containing C-Mn-Si steels[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(3):471~476
- 3 J Zrnik, I Mamuzic, P Lukas, O Muransky, P Jencus and Z Novy. Characterization of clusters and ultrafine precipitates in Nb-containing C-Mn-Si steels[J]. Metalurgija, 2006, 45(2):85~91
- 4 徐继彭, 姚三九, 严有为, 刘生发, 范小明, 方明伦, 等. 等温淬火高碳硅锰铸钢的抗磨性能[J]. 中国铸造装备与技术, 2005(1):20~22
- 5 S K Putatunda. Fracture toughness of a high carbon and high silicon steel[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2001, 297(1~2):31~43
- 6 王龙妹. 稀土元素在新一代高强韧钢中的作用和应用前景[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(1):48~54
- 7 D Turnbull, B Vonnegut. Nucleation Catalysis [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1952, 44(6):1292~1298
- 8 B L Bramfitt. Planar lattice registry theory and its application on heterogistry nuclei of metal[J]. Metall. Trans., 1970, 1(7):1987~1995
- 9 黄四亮. 稀土、钒、钛复合变质超高锰耐磨铸钢试验研究[J]. 矿山机械, 2001(2):51~53
- 10 李庆春. 铸件形成理论基础[M]. 北京:机械工业出版社, 1982, 86~93