

· 工艺技术 ·

超低氧钢 20CrMoH 和 60Si2MnA 中 TiN 夹杂的控制

李海波¹ 王 鄂¹ 王新华¹ 王万军¹ 张 玮²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 首钢技术研究院,北京 100041)

摘 要 研究了超低氧(10×10^{-6})钢 20CrMoH 和 60Si2MnA 转炉终点 [C] 和 LF 渣 (TiO_2) 对转炉终点 [Ti] 和 LF 精炼过程 $\Delta[\text{Ti}]$ 的影响,以及 [S]、[N] 对 TiN 生成的影响。结果表明,试验钢 TiN 夹杂有两类:(1)单独 TiN;(2)CaS 为核心的复合 TiN。20CrMoH 钢中 TiN 夹杂较少,60Si2MnA 钢中 TiN 占夹杂总量的 50%~60%。随铸坯中 S 含量的增加,TiN 夹杂含量增加;当 [Ti] 为 $(69 \sim 80) \times 10^{-6}$, [N]、[S] 分别从 $(60 \sim 74) \times 10^{-6}$ 和 $(30 \sim 35) \times 10^{-6}$ 降至 $(27 \sim 35) \times 10^{-6}$ 和 $(14 \sim 20) \times 10^{-6}$ 时,TiN 个数从 4.4~6.1 个/ cm^2 降低到 0.4~1.1 个/ cm^2 ;当 [S] $\leq 0.002\%$,钢中无 CaS-TiN 复合夹杂析出。

关键词 超低氧 20CrMoH 钢 60Si2MnA 钢 TiN 工艺控制

Control of TiN Inclusion in Ultra-low Oxygen Steel 20CrMoH and 60Si2MnA

Li Hiabo¹, Wang Ying¹, Wang Xinhua¹, Wang Wanjun¹ and Zhang Wei²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100041)

Abstract The effect of converter end [C] and (TiO_2) in LF slag on converter end [Ti] and $\Delta[\text{Ti}]$ during LF refining process, as well as the effect of [S] and [N] on formation of TiN in ultra-low oxygen ($[\text{O}] 10 \times 10^{-6}$) steel 20CrMoH and steel 60Si2MnA have been studied. Results showed that there were two kinds of TiN inclusion: (1) individual TiN and (2) compound TiN with core of CaS; TiN was minor in inclusions in steel 20CrMoH, but TiN accounted for 50%~60% of total inclusions in steel 60Si2MnA; with increasing S content in cast billet the TiN content increased; as [Ti] was $(69 \sim 80) \times 10^{-6}$, [N] and [S] respectively decreased from $(60 \sim 74) \times 10^{-6}$ and $(30 \sim 35) \times 10^{-6}$ to $(27 \sim 35) \times 10^{-6}$ and $(14 \sim 20) \times 10^{-6}$, the TiN number decreased from 4.4~6.1 per cm^2 to 0.4~1.1 per cm^2 ; and as [S] $\leq 0.002\%$, there was no CaS-TiN compound inclusion precipitated in steel.

Material Index Ultra-low Oxygen, Steel 20CrMoH, Steel 60Si2MnA, TiN, Process Control

随着纯净钢冶炼技术的提高,当钢中的T[O]降到0.001 0%左右时,钢中的氧化物夹杂已经很少。由于 TiN 夹杂的尖利棱角和不变形性,对弹簧钢的疲劳寿命影响很大,在粒度相同时,TiN 夹杂的危害性远远超过氧化物夹杂^[1],所以控制钢中 TiN 的产生对提高钢的疲劳寿命至关重要。

1 试验钢的化学成分和生产流程

冶炼钢种为 20CrMoH 和 60Si2MnA (表 1),要求钢中的T[O]和[N]尽量低,采用的冶炼工艺方法分别为:80t 转炉 + LF + VD + CC (280mm × 380mm);

表 1 20CrMoH 和 60Si2MnA 钢的化学成分/%
Table 1 Chemical compositions of steel 20CrMoH and 60Si2MnA /%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
20CrMoH	0.17 ~ 0.23	0.17 ~ 0.37	0.55 ~ 0.90	≤ 0.025	≤ 0.025	0.85 ~ 1.25	0.15 ~ 0.25
60Si2MnA	0.56 ~ 0.64	1.60 ~ 2.00	0.60 ~ 0.90	≤ 0.025	≤ 0.025	≤ 0.35	-

140 t 转炉 + LF + RH + CC (200 mm × 200 mm)。出钢过程采用足够的 Al 脱氧,在精炼过程中采用 CaO-Al₂O₃ 系炉渣精炼,碱度 (CaO/Al₂O₃) 控制在 1.0~2.0 之间,以保持炉渣的流动性,尽快吸收 Al₂O₃ 夹杂,快速降低钢液总氧量;同时在精炼过程中炉渣中分批加入 Al 粒,控制炉渣 (FeO) 小于 1%。

2 试验结果与讨论

2.1 钢液及铸坯中的夹杂物分析

真空结束后两钢种的T[O]均达到0.001 0%左右,已经满足超低氧钢生产的要求。冶炼过程中钢液的夹杂物变化的主要过程为:Al₂O₃ → 尖晶石 MgO · Al₂O₃ → CaO-MgO-Al₂O₃ 复合夹杂物,夹杂物中的 CaO 含量逐渐增加,在 VD 真空结束时,夹杂物已经转变为低熔点的 CaO-MgO-Al₂O₃ 复合夹杂物。夹杂物转变的原因为:钢液中的 [Al] 与炉渣中的 MgO 和 CaO 反应生成的 [Ca]、[Mg] 与脱氧产物 Al₂O₃ 夹杂反应。在钢液中提取的样品中夹杂物是以氧化

物为主的夹杂,没有发现 TiN 夹杂;而在铸坯中观察到的夹杂物,50% ~ 80% 是 TiN 夹杂或 TiN 与 CaS 的复合夹杂,因此可以推测,铸坯中的 TiN 夹杂主要是在钢液凝固过程中产生的。

2.2 钢液中 Ti 的来源与控制

2.2.1 转炉终点 [C] 与钢液 [Ti] 的关系

由于 20CrMoH 与 60Si2MnA 要求的 [C] 不同,所以转炉终点的 [C] 控制不同。转炉终点 [C] 与

[Ti] 的关系如图 1(a),对于 20CrMoH 转炉终点 [C] 控制在 0.04% ~ 0.11% 之间,转炉终点 [Ti] 控制在 0.002 0% ~ 0.004 0% 之间;而对于 60Si2MnA,由于钢种要求 [C] 较高,所以转炉终点 [C] 控制在 0.10% ~ 0.26% 之间,由于钢液吹炼的时间较短,转炉终点氧的活度较低,[Ti] 保持在 0.005 0% ~ 0.008 0% 之间。

由 [Ti] 分析发现,在精炼阶段,钢液中的 [Ti]

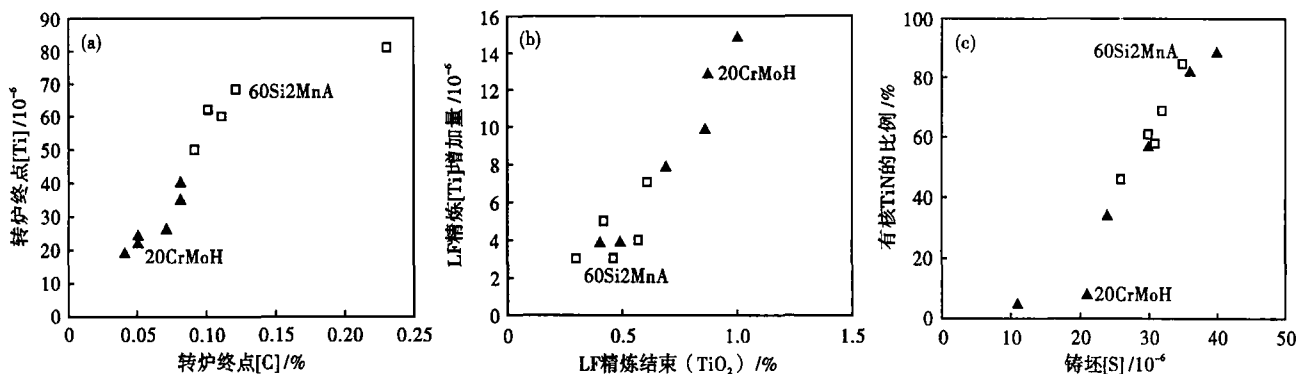


图 1 (a) 转炉终点 [C] 对终点 [Ti] 的影响;(b) 精炼渣 (TiO₂) 对 LF 精炼过程 Δ[Ti] 的影响;(c) 铸坯 S 含量对有 CaS 核 TiN 比例的影响

Fig. 1 (a) Effect of converter end [C] on end [Ti]; (b) effect of refining slag (TiO₂) on Δ[Ti] during LF refining process; (c) effect of S content in cast billet on ratio of TiN containing core CaS

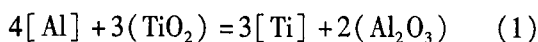
保持增加,但是转炉终点 [Ti] 的影响最大,所以为了减少钢液中 TiN 夹杂,首先应控制转炉终点 [Ti]。

2.2.2 精炼炉渣组成对 [Ti] 的影响

精炼过程中精炼渣的组成如表 2 所示,表 3 为精炼过程中 [N]、[Ti]、[S] 的变化。由于 60Si2MnA 要求的 [Si] 高于 20CrMoH,在合金过程中加入 SiFe 合金,所以精炼渣的碱度控制得较低,在精炼结束时,[S] 高于 20CrMoH。

在精炼过程中,由于 [Al] 控制较高(0.040% 左

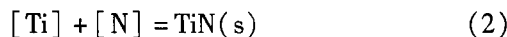
右),而且在炉渣中加入 Al 粒进行强扩散脱氧,所以 [Ti] 增加的原因可能是发生反应(1),生成的 Ti 进入钢液。



炉渣中的 TiO₂ 含量越高,LF 精炼时 [Ti] 增加越多(图 1b)。由于 60Si2MnA 炉渣 (TiO₂) 少于 20CrMoH,而且钢液中本身 [Ti] 较高,[Ti] 增加的幅度较小,Δ[Ti] 在 0.001 0% 以下。根据反应式(1),60Si2MnA 的 [Ti] 高时,反应平衡不容易向右移动,[Ti] 再增加比较困难。

2.3 [S] 对 TiN 夹杂生成的影响

由于 TiN 夹杂主要出现在铸坯,所以推测 TiN 夹杂可能主要是在凝固的过程中析出。根据反应式(2)计算^[2],TiN 夹杂在试验钢种的冶炼温度下是不能生成的。



$$\Delta G^0 = -291\,000 + 107.91 T$$

$$\lg [Ti][N] = -\frac{13\,850}{T} + 4.01$$

钢水的试样提取出来后空冷,由于试样很小,冷却速度较大,TiN 夹杂不容易析出,而铸坯冷却速度

表 2 LF 精炼渣的组成/%

Table 2 Ingredient of LF refining slag /%

钢种	(CaO + MgO) / (SiO ₂ + Al ₂ O ₃)	S	FeO + MnO	TiO ₂
20CrMoH	2.62 ~ 4.10	0.83 ~ 1.25	0.44 ~ 0.75	0.46 ~ 0.98
60Si2MnA	1.85 ~ 2.54	0.09 ~ 1.08	0.46 ~ 0.89	0.32 ~ 0.65

表 3 20CrMoH 和 60Si2MnA 钢精炼过程中 [N]、[Ti]、[S] 的变化/10⁻⁶

Table 3 Change of [N], [Ti] and [S] of steel 20CrMoH and 60Si2MnA during refining process /10⁻⁶

钢种	LF 精炼结束			VD 结束		
	[N]	[Ti]	[S]	[N]	[Ti]	[S]
20CrMoH	22 ~ 25	25 ~ 56	20 ~ 35	14 ~ 19	32 ~ 68	20 ~ 30
60Si2MnA	60 ~ 76	53 ~ 88	30 ~ 40	52 ~ 74	55 ~ 86	30 ~ 40

较慢, TiN 夹杂能够析出。

考察 TiN 夹杂物的形态, 发现在 [S] 较低的炉次中, TiN 单独析出, 而在 [S] 较高的炉次, TiN 夹杂是以 CaS 夹杂为核心^[3]。从图 1(c) 可以看到, 随着 [S] 的增加, TiN 类夹杂中, 以 CaS 为核心的 TiN 夹杂占的比例明显增加, 当 [S] 低于 0.002 5% 时, TiN 夹杂中已经没有 CaS 核心; 而当 [S] 为 0.004 0% 时, TiN 夹杂基本都是以 CaS 为核心析出。

对两种 TiN 夹杂颗粒大小进行比较分析, 发现有 CaS 核心的 TiN 颗粒(图 2b) 明显比无核心的 TiN 颗粒(图 2a) 大 1 ~ 2 μm。虽然是 CaS 与 TiN 的复

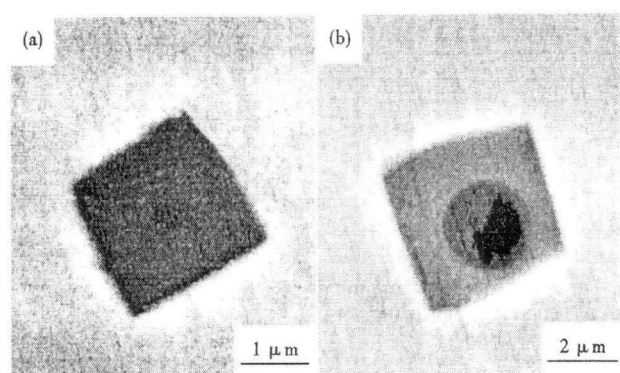


图 2 20CrMoH 和 60Si2MnA 钢铸坯中 TiN 夹杂形貌, SEM: (a) TiN; (b) CaS(核心)-TiN

Fig. 2 Morphology of TiN inclusions in cast billet of steel 20CrMoH and 60Si2MnA; (a) individual TiN; (b) CaS (core)-TiN compound inclusion

合夹杂, 但是由于 CaS 夹杂完全分布在 TiN 夹杂的核心, 并没有改变夹杂物与钢基体接触面的形貌, 没有减小 TiN 夹杂的危害, 所以无论对有 CaS 核心或无 CaS 核心的 TiN, 首先都要减小其尺寸, 要尽量避免 CaS 对 TiN 夹杂析出的促进作用。

3 降低 [N]、[S] 对 TiN 夹杂生成的影响

对超低氧钢 (10×10^{-6} [O]) 20CrMoH 铸坯中的 TiN 夹杂相对较少, 而 60Si2MnA 铸坯中 50% ~ 60% 的夹杂物为 TiN。对于 [C] 较高的 60Si2MnA, 控制钢液中的 [Ti] 难度很大, 所以在试验中主要控制钢液中的 [N] 和 [S], 在 60Si2MnA 生产过程中采取的主要措施是:

(1) 在吹氩搅拌钢液的过程中, 避免钢液裸露, 减少钢液吸 N;

(2) 避免转炉出钢时加入 SiFe, 改在精炼结束时加 SiFe 调节 [Si], 提高精炼渣碱度, 控制钢液 [S] 在 0.002 0% 以下;

(3) 真空开始后要求快速提高真空度, 并且保证高真空度下 (≤ 100 Pa) 精炼时间 ≥ 20 min。

分别选取工艺改进前后 3 个炉次的 60Si2MnA 钢铸坯试样, 对其中的 TiN 夹杂进行统计比较, 只统计 $\geq 1 \mu\text{m}$ 的 TiN 夹杂。从表 4 可以看出, 工艺改进前后, [Ti] 变化不大, [N] 平均降低 0.003 6%, [S] 平均降低 0.001 6%, 试样单位面积上的 TiN 夹杂总

表 4 60Si2MnA 钢工艺改进前后铸坯 [N]、[Ti]、[S] 和 TiN 夹杂的变化

Table 4 Change of [N], [Ti], [S] and TiN inclusion in steel 60Si2MnA before and after process improvement

项目	精炼渣组成/%				真空时间/ min	元素含量/ 10^{-6}			TiN 平均个数/(个· cm^{-2})		
	S	(CaO + MgO)/(SiO ₂ + Al ₂ O ₃)	TiO ₂	FeO + MnO		[N]	[S]	[Ti]	有核	无核	总计
改进前	0.09	2.35	0.39	0.89	14	60	32	72	4.9	1.2	6.1
	0.14	1.92	0.46	0.67	16	67	35	69	5.5	1.6	7.1
	0.18	2.54	0.50	0.84	15	74	30	74	3.1	1.3	4.4
改进后	0.61	2.84	0.58	0.42	24	27	20	80	0.4	0.7	1.1
	0.95	3.51	0.41	0.52	23	32	16	69	0.1	0.6	0.7
	1.18	3.30	0.31	0.61	21	35	14	71	0	0.4	0.4

数明显减少, [S] 为 0.003 5% 和 0.001 4% 的炉次相比, 单位面积上的有核 TiN 夹杂数量差别最大。

4 结论

(1) TiN 夹杂是在钢液凝固的过程中析出, 凝固前沿 CaS 夹杂的存在促进了 TiN 的析出, 有 CaS 核心的 TiN 夹杂比无核心的大 1 ~ 2 μm。

(2) 通过控制 [N] 和 [S], 能有效减少铸坯中 TiN 夹杂的量。控制 [S] $\leq 0.002 0\%$, 大部分 TiN 夹杂不再以 CaS 为核心析出。

参考文献

- 1 蒋国昌. 纯净钢与二次精炼. 上海: 上海科技出版社, 1996
- 2 傅杰, 朱剑, 迪林, 等. 微合金钢中 TiN 的析出规律研究. 金属学报, 2000, 36(8): 801
- 3 Philippe Rocabois, Jean Lehmann, Henri Gaye, et al. Kinetics of Precipitation of Non-metallic Inclusions During Solidification of Steel. Journal of Crystal Growth 1999(198/199): 838

李海波(1975-), 男, 博士生, 2008 年北京科技大学毕业, 纯净钢冶炼和钢中非金属夹杂的研究。

收稿日期: 2007-09-03