

铸造高锰钢复合孕育的动力学效应和应用

王仲珏

(安徽工程科技学院, 芜湖 241000)

摘要 采用 $V_{\text{渣}} + Ti + Zn$ 复合孕育剂在炼钢炉和钢包中对高锰钢进行“二步法”处理, 起到控制和改善碳化物的析出量和形态, 净化钢液, 净化晶界和细化晶粒的孕育效果。叙述了稀土复合变质效果, 钢水成分、微合金化元素, 孕育剂成分, 界面扰动的动力学效应。应用表明, 成分(%)为 0.90 ~ 1.15C, 11.5 ~ 14.0Mn, 1.0 ~ 1.5Cr 高锰钢经 $V_{\text{渣}} + Ti + Zn$ 复合孕育处理后, 铸态力学性能有显著改善: 钢的抗拉强度、延伸率、冲击韧性分别由 401 MPa、3.7% 和 2.3 J/cm² 提高到 491 MPa、8.4% 和 23 J/cm²。

关键词 高锰钢 $V_{\text{渣}} + Ti + Zn$ 复合孕育 动力学效应

Application and Dynamics Effect of Compound Inoculation for High Manganese Steel

Wang Zhongjue

(Anhui University of Science and Technology, Wuhu 241000)

Abstract As the high manganese steel is treated by “top step process” in steelmaking furnace and in ladle using $V_{\text{slag}} + Ti + Zn$ compound inoculation agent, the inoculation effect to control and improve precipitated amount and morphology of carbide, clean grain boundary and fine grain shall be got. The dynamics effects of compound inoculation modified effect of rare earth elements, composition of liquid steel, microalloying elements, inoculation composition and interface fluctuation are presented in this paper. The application results showed that the as cast mechanical properties of 0.90 ~ 1.15C, 11.5 ~ 14.0Mn, 1.0 ~ 1.5Cr high manganese steel were obviously improved by $V_{\text{slag}} + Ti + Zn$ compound inoculation treatment, the tensile strength, elongation and impact toughness of steel were respectively increased to 491 MPa, 8.4% and 23 J/cm² from 401 MPa, 3.7% and 2.3 J/cm².

Material Index High Manganese Steel, $V_{\text{slag}} + Ti + Zn$, Compound Inoculation, Dynamic Effect

高锰钢复合孕育能有效地减少和消除碳化物的网状析出, 组织中出现孤立弥散、游离状的碳化物, 这在很大程度上提高了铸件铸态的强韧性, 减轻了水韧处理的组织调整任务^[1]。

1 复合孕育的作用

改性高锰钢的冶金任务主要是: 减少碳化物析出量; 控制碳化物析出形态; 通过细化、强化、稳定奥氏体, 实现实际工况、材料呈现较小变形情况下就能体现出良好的加工硬化的特性。因此, 变质与孕育是冶金处理技术中十分重要的内容。

此类高锰钢采用 $V_{\text{渣}} + Ti + Zn$ 复合孕育剂, 在炼钢炉和钢包实行“二步法”处理, 也按孕育合金的异质形核的生核能大小设计分级处理的顺序; V (以 $V_{\text{渣}}$ 形式)、Cr、Mo(大型板件酌加 Nb)等合金元素作为微合金化元素在预脱氧后加入。

(1) 钒、钛均为正偏析元素, V 的分配系数 K

< 0.4 , Ti 的分配系数 $K < 0.1$, 由此可见, 以 V 、 Ti 元素为主的复合孕育剂与变质剂元素 Re 一样, 均为强成分过冷元素, 同样起促进奥氏体枝晶细化, 改变奥氏体形态和细化晶粒的作用。

(2) 钒钛在复合孕育中的作用, 表现在两个方面: ① 钛在钢中被氧化、硫化、氮化, 保护了钒; ② 钒钛形成的复合碳化物更稳定。

(3) 由于 V 、 Ti 或 Nb (以及作为微合金化处理时可能加入的 Cr 、 Mo 等元素) 的加入形成发达的奥氏体枝晶, 随后的结晶过程被限于只能在枝晶内进行, 碳化物的形成和长大由此受到枝晶的影响; 再则由于 V 和 Ti 与碳的亲合力很强, 故进行异质形核的同时, 在该类局域则会减慢碳的扩散速度, 出现使连续脱溶的碳化物延缓甚至断续的长大, 从而不仅使网状脱溶碳化物的生长形态得到了强烈的遏止, 而且明显减少了这种碳化物的数量。

(4) 钢液经孕育处理后, 具有较大的过冷倾向, 并主要以均匀分布的外来晶核作为结晶核心。因此, 冷却速度对结晶时过冷度的影响较小, 结晶过程几乎在整个体积内同时进行^[2]。其工程意义是: 厚大铸件的断面, 组织较均匀、性能较一致。对高锰钢施行分级化处理的主要目的在于: ① 控制各类变质、孕育组织的形核、长大过程; ② 增强各类变质、孕育组织的抗衰退能力。

2 复合孕育的动力学效应

2.1 变质效果

用稀土复合变质剂得到的变质效果对复合孕育效果的影响的动力学效应主要体现在它对钢液冶金作用的多功能上^[3]。即在凝固过程和高温下能否充分和同时起到下列作用: (1) 起变质剂作用。细化奥氏体晶粒; 控制奥氏体、碳化物结晶; 减少非金属夹杂、改变夹杂形态; (2) 起脱氧剂、脱硫剂和去气剂作用。净化钢液, 净化晶界, 增强抗“衰退”能力; (3) 起还原剂作用。在凝固过程和高温下还原被氧化、硫化的合金元素, 保证变质和其它处理过程冶金质量以及凝固组织及形态的稳定性。

2.2 钢水成分

在钢液成分里 C-Si-Mn 三元素含量的选择对复合孕育效果影响的动力学效应主要有:

(1) 含碳量过高时, 会在铸态组织中出大量的呈网状分布的较粗大的碳化物。这主要是因为随着 C 浓度的增加, 钢液存在的浓度起伏为碳化物的均质形核提供了较大的几率, 从而不利于孕育态下碳化物的异质形核、长大。

(2) 含硅量过高会降低碳在奥氏体中的溶解度, 增加碳化物的析出量, 由于采用分级稀土复合变质, 硅的脱氧作用明显降低。

(3) 在铸态下, 锰量的提高对抑制碳化物析出、生长有利。

2.3 微合金化元素

微合金化元素的选择对复合孕育效果影响的动力学效应主要体现在:

(1) 电子探针分析(表 1)可得, V、Ti、Mo 和 Cr 的偏析系数均小于 1 ($K'_i < 1$) 为正偏析; 分配系数也均小于 1 ($K_i < 1$) 说明它们富集于奥氏体结晶前沿的液体中并形成较大的成分过冷, 从而促进了奥氏体枝晶的细化。

表 1 合金元素在钢中奥氏体晶内和晶间的分布
Table 1 Distribution of alloying elements in grain and grain boundary of austenite

元素	钢中平均含量/%	奥氏体枝晶中心/%	奥氏体枝晶边缘/%	分配系数 K	偏析系数 K
Ti	0.26	痕量	0.02	< 0.1	< 0.1
V	0.40	0.11	0.13	0.300	0.846
Mo	1.44	0.44	0.53	0.337	0.838
Cr	0.74	0.63	0.64	0.858	0.984

(2) V、Ti、Mo 和 Cr 元素或相关化合物通过固溶过程, 强化和稳定了奥氏体的形核长大, 从而增大了奥氏体的脱溶阻力。

2.4 孕育剂成分

$V_{\text{渣}} + Ti + Zn$ 组成的孕育剂对复合孕育效果影响的动力学效应主要体现在:

(1) 分级孕育以 $V_{\text{渣}} + Zn$ 处理在前, Ti 处理在后可稳定地保证 V 的孕育处理效果。因为在 VC 质点形核、成长过程中, 前期, 由于 Zn 是低熔点合金, 在 Zn 蒸气的环境下, V 元素易得到有效保护; 后期, 由于 Ti 元素更易氧化、硫化、氮化, 使 V 元素得到 Ti 的有效保护, 且钒钛形成的复合碳化物更稳定。

(2) 孕育处理后, 改变了碳原子的脱溶方式, 使其由原来的连续脱溶转变为主要以异质形核的块状碳化物为基的不连续脱溶, 出现片层状碳化物。这是因为固态下这种脱溶产物的形核阻力小所致^[4]。这有效地解决了连续脱溶造成的碳化物强烈网状生长态势的问题。

2.5 界面扰动

将未受变质、孕育、微合金化处理的钢液结晶界面设为未受干扰的状态, 则此界面恒为等速运动的平面, 在运动坐标系中其界面方程为 $Z = 0$; 钢液在经受变质、孕育、微合金化的处理时必然在界面邻近处引起一定的变化, 造成所谓温度干扰和浓度干扰(特殊工艺条件下会出现外力干扰), 其界面方程(以正弦波展开)为:

$$Z(x, t) = \varphi(x, t) = \delta(t) \sin(ux)$$

式中: $\delta(t)$ —扰动振幅; W —扰动角频率; 通常经历一段时间后, 干扰振幅与时间成指数关系, 即 $\delta(t) \approx \text{常数} \cdot \exp(Pt)$, 于是有:

$$P = \frac{d\delta(t)}{dt} = \frac{\delta'}{\delta}$$

可以看出,势场中干扰的行为决定于 P 值。 P 为正值,干扰的振幅随时间而增长,界面不稳定; P 为负值,干扰振幅衰减,界面趋于稳定。而 P 值的大小决定了振幅增长和衰减的速率。界面扰动不但能以波的特性描述扰动对影响冶金处理效果的动力学效应,而且还能从另一个角度,即粒子的运动方式来描述实际在界面邻近处发生对影响冶金处理效果的动力学效应,而且还能从另一个角度,即粒子的运动方式来描述实际在界面邻近处发生的扰动对影响冶金处理效果的动力学效应。

3 复合孕育的应用

采用电弧炉、工频炉熔炼,对普通高锰钢 ZGMn13(%:C 0.90 ~ 1.15, Mn 11.5 ~ 14.0, Mn/C 10 ~ 14, Cr 1.0 ~ 1.5, Si 0.35 ~ 0.70, $P < 0.05$, S < 0.02, RE 0.04 ~ 0.08) 进行改性处理采用复合孕育剂 $V_{\text{渣}} + \text{Ti} + \text{Zn}$, 其加入量为: $V_{\text{渣}}$ (含 V_2O_5 10%, 按加入 0.10% ~ 0.18% V 计算 $V_{\text{渣}}$ 加入量); Ti 以钛铁形式加入, 按加入量 0.04% ~ 0.06% Ti 计算; Zn 以金属锌锭形式加入, 按加入 0.006% ~ 0.012% Zn 计算。

此外普通高锰钢和复合孕育处理和高锰钢均实施稀土变质处理, 采用 1# 稀土硅铁按 RE_残 0.04% ~ 0.08% 配置加入量。

两者铸态力学性能对比见表 2。

表 2 未孕育和孕育处理铸态 ZGMn13 高锰钢的力学性能
Table 2 Mechanical properties of as cast ZGMn13 high manganese steel without and with inoculation treatment

组别	孕育状态	σ_s /MPa	δ /%	a_k /J·cm ⁻²	HB
1	未孕育	401	3.7	8	210
2	孕育	491	8.4	23	221

为保证高锰钢复合孕育的处理工艺所产生的动力学效应能充分起到控制碳化物的析出量和改善析出状态、净化钢液、净化晶界和细化晶粒等良好的孕育效果, 还酌情采用了下述几方面的工艺手段。

(1) 控制磷含量: 削弱磷元素对降低零件使用寿命造成的不利影响。试验建立的高锰钢磷含量对材料正常使用寿命影响的状态判据:

$$p \leq 0.04\%$$

安全

$$0.06\% \geq p \geq 0.04\% \quad \text{安全}$$

$$0.08\% \geq p \geq 0.06\% \quad \text{临界}$$

$$p \geq 0.08\% \quad \text{危险}$$

削弱磷的不利影响, 在现有的生产条件下主要采用的措施为: ① 完善和改进高锰钢冶炼工艺。控制返回料和低磷碳素钢的配比, 返回料占 70% 左右为宜; 控制浇注温度在 1 350 °C 左右; 熔炼温度以 1 500 ~ 1 550 °C 为宜。② 控制合适的化学分配比。硅含量一般为 0.3% ~ 0.8%, 含硅高促使磷的析出; 用铝脱氧并确保其在钢中有一定的残余量。当 $P < 0.06\%$ 时, 加入 0.5 ~ 0.8 kg Al/t; 当 P 为 0.06% ~ 0.10% 时, 加入 1.2 ~ 1.6 kg Al/t。③ 使用微合金化技术及采用加快冷却的铸造工艺。对磷、碳含量高且大而厚的铸件可酌情加入微量钛铁, 钒铁或铌铁来细化晶粒; 采用稀土复合变质剂; 小件采用温型、中、大件采用冷型浇注或配合使用内外冷铁。

(2) 对于加 Cr 高锰钢, 铸件水韧处理后进行 ~ 250 °C 的回火处理, 可明显促进 C-Mn 原子簇的有序展开, 通过这些有序微区的随机均匀分布而增强对位错的钉扎作用, 从而可提高其耐磨性能。一般铸件回火时间为 6 h 以上。

(3) 在直浇道上安置泡沫陶瓷过滤片可有效地起到过滤作用, 并降低了缩松倾向从而使密度增加, 提高了抗冲击性能和抗磨性能。

4 结语

进行高锰钢复合孕育是提高其冶金质量的一个重要的技术途径, 复合孕育给钢液带来的实际效果, 实质是冶金综合处理中的系统动力学效应对钢液在高温下, 在凝固过程中产生影响的结果。

参考文献

- 1 李隆盛. 铸钢及其熔炼. 北京: 机械工业出版社, 1981: 54
- 2 李庆春. 铸件形成理论基础. 北京: 机械工业出版社, 1985: 94
- 3 王仲珏. 稀土变质处理高锰钢的质量稳定性. 安徽机电学院学报, 1999(2): 17
- 4 茅洪祥. 微合金化技术在高锰钢中的应用. 热加工工艺, 1997(6): 26

王仲珏(1952-), 男, 教授, 硕士生导师。主要从事金属材料工程和成型技术的研究, 曾获得省、市科技进步奖 6 项。

收稿日期: 2005-04-23