

· 试验研究 ·

高速铁路车轴用 25CrMoVNi 超低氧钢 RH 精炼过程 非金属夹杂物的行为

魏鹏远¹ 姜敏¹ 杨叠¹ 王新华¹ 孙维² 汪开忠²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083;2 马鞍山钢铁股份有限公司技术中心,马鞍山 243000)

摘要 25CrMoVNi 钢由 120 t EAF-LF-RH 脱气- Φ 600 mm 圆坯连铸工艺生产,EAF 出钢时加 Al 预脱气使 $[Al]_s \geq 0.030\%$,并加入石灰造渣预精炼,LF 精炼时炉渣表面加 Al 粒扩散脱氧,LF 精炼渣的组成为($\%$):53 ~ 57CaO,10 ~ 13SiO₂,27 ~ 28Al₂O₃,6 ~ 9MgO,0.09 ~ 0.10MnO。RH 脱气精炼结果表明,RH 后 T[O] 由脱气前 0.001 3% ~ 0.001 5% 降至 0.000 5%;钢中 TCa 由 0.001 9% 降至 0.000 9% ~ 0.001 7%;夹杂物发生 MgO · Al₂O₃ → (MgO)_z(CaO)_x(Al₂O₃)_y 的转变;最后以尖晶石类固相夹杂物数量迅速减少,以钙铝酸盐类的液相夹杂物数量呈现出先增加后减少,钢中夹杂物由 6.7 个/mm² 下降至 2.7 个/mm²。

关键词 120 t EAF-LF-RH-CC 流程 RH 脱气 超低氧高铁车轴钢 夹杂物 尖晶石

Behavior of Nonmetallic Inclusions in Ultra-Low Oxygen Steel 25CrMoVNi for High Speed Rail Axles during RH Refining Process

Wei Pengyuan¹, Jiang Min¹, Yang Die¹, Wang Xinhua¹, Sun Wei² and Wang Kaizhong²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;
2 Technology Center, Ma'an Shan Iron and Steel Co Ltd, Ma'an Shan 243000)

Abstract The steel 25CrMoVNi is produced by 120 t EAF-LF-RH degassing- Φ 600 mm round bloom casting process with adding Al to pre-deoxidize during EAF tapping, and get $[Al]_s \geq 0.030\%$ and adding lime slagging for pre-refining, adding aluminium shot at surface of refining slag ($\%$: 53 ~ 57CaO, 10 ~ 13SiO₂, 27 ~ 28Al₂O₃, 6 ~ 9MgO, 0.09 ~ 0.10MnO) for diffusion deoxidation during LF refining. The RH degassing refining results show that at end RH process the T[O] decreases from beginning RH 0.001 3% ~ 0.001 5% to 0.000 5%; TCa in steel decreases From 0.001 9% to 0.000 9% ~ 0.001 7%; the inclusions transform from MgO · Al₂O₃ to (MgO)_z(CaO)_x(Al₂O₃)_y and into (CaO)_x(Al₂O₃)_y, finally the amount of spinel type solid phase inclusions decreases rapidly, the amount of calcium aluminate type liquid phase inclusions increases first and then decreases, and the number density of inclusions in steel decreases from 6.7/mm² to 2.7/mm².

Material Index 120 t EAF-LF-RH-CC Flowsheet, RH Degassing, Ultra-Low Oxygen Steel for High Speed Rail Axles, Inclusions, Spinel

以车轴为代表的超低氧钢是高速列车承受动载荷的关键零件,由疲劳引发的断裂是其破坏的主要形式^[1]。在交变应力下,材料的微观结构和亚结构发生不可逆的塑性变化,并伴随着循环硬化和软化。此时若存在脆性或不变形夹杂物,将以此萌生微观缺陷而引起疲劳起裂,进而发展为宏观裂纹,最终导致车轴失效。因此应对此类超低氧钢中夹杂物的数量和类型严格控制。

钢中的总氧含量可以反映对疲劳性能危害最大的氧化物类夹杂物的数量,因此通过降低钢中的总氧含量(即超低氧冶炼)能有效改善钢材抗疲劳性能^[2]。

钢水的二次精炼工艺直接影响钢中氧含量,并将进一步影响最终产品的质量。目前,超低氧钢的真空处理方式主要有 RH 和 VD。相较于 VD 在处

理过程中较为严重的钢/渣混合,RH 在处理过程中钢/渣混合程度明显降低,因此 RH 精炼工艺是影响超低氧钢产品质量的关键环节。但是目前关于 RH 精炼过程中超低氧钢中非金属夹杂物的行为研究还少见报道,因此,本文以钢厂高速铁路列车车轴用 25CrMoVNi 钢为例,分析了 RH 精炼过程钢水非金属夹杂物的变化行为。

1 生产工艺与研究方法

工业实验采用 25CrMoVNi 钢,成分见表 1。生产工艺为“120 t 电弧炉-LF 精炼-RH 真空处理-圆坯连铸”,共进行 2 炉实验。在电弧炉出钢过程中,严格控制下渣,同时向钢包中加入足够数量的铝 ($[Al]_s > 0.030\%$) 进行脱氧并加入石灰造渣预精炼。LF 精炼期间另加入部分铝进行脱氧、加入渣料造渣并加入铁合金调整钢液成分。所用 Al 粒在炉

表 1 25CrMoVNi 钢化学成分标准 / %
Table 1 Standard for chemical composition of steel 25CrMoVNi / %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	V	T[O]	[N]
0.22 ~ 0.29	0.17 ~ 0.37	0.60 ~ 0.80	≤ 0.020	≤ 0.010	0.95 ~ 1.20	0.20 ~ 0.30	0.15 ~ 0.30	0.010 ~ 0.040	0.020 ~ 0.060	≤ 0.001 5	≤ 0.009 0

表 2 LF 精炼渣的组成 / %
Table 2 Ingredient of LF refining slag / %

炉次	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	MnO
1	52.91	10.46	27.54	9.42	0.170	0.10
2	56.79	13.40	26.63	5.52	0.143	0.09

渣表面加入以促进钢液的扩散脱氧。所用精炼渣系为高 CaO 含量的 CaO-Al₂O₃ 精炼渣, 以促使钢液中的 Al₂O₃ 尽快转变为钙铝酸盐, 精炼渣的组成见表 2。同时, LF 精炼过程保证大的 Ar 气搅拌, 使得夹杂物尽快上浮并被炉渣吸收。LF 出站后钢液中 T[O] 应小于 0.001 5%。RH 处理初期视钢液情况加入铝进一步脱氧并进行长时间循环处理。RH 精炼时间应保证大于 10 min 并尽可能增加提升气体流量。精炼结束后将钢液浇铸为断面 Φ600 mm 的圆坯。

实验使用自行设计的提桶取样器。为避免外源污染, 严格控制取样器加工过程。每次取样均取钢包内钢水和炉渣试样各一个。取样时间点为 RH 进站、处理 10 min、处理 20 min 和处理结束。

钢样中总氧(T[O])、氮使用 TC400 分析仪分析, Si、Mn、P、Als、T[Ca]、T[Mg] 元素浓度采用 ICP-AES 分析, C、S 元素浓度使用碳硫分析仪分析, 炉渣成分使用荧光法分析。钢样使用 ATM 自动磨抛工作站加工至镜面。抛光面上夹杂物的观察与统计使用 ASPEX PSEM EXPLORER。ASPEX 是一种适用于钢中夹杂物检测的 Auto SEM-EDS 分析设备, 其自动特征分析系统(Automated Feature Analysis System)能够自动、快速、准确的记录大面积样品表面所有夹杂物的化学成分、形貌特征(面积、最大直径、周长等)、分类等信息并可以按要求完成指定的统计与报告, 所用旋线算法(Rotary Chord Algorithm)能对夹杂物的化学成分与形貌测量更加准确^[2]。

每个样品扫描约 10 mm² 检测区域并记录最大直径(长轴直径) > 1 μm 的夹杂物。在样品加工和分析过程中, 尽可能的保持样品

的清洁。数据分析过程中, 为了避免偶然性的外源污染(灰尘、水中杂质、加工残留、划痕等)对检测结果的影响, 需严格参考能谱测量结果和二次电子相, 对自动统计所得的夹杂物数据进行鉴别。

2 实验结果与分析

2.1 钢中总氧与氮含量

工业试验的钢样成分见表 3。由于进站前 LF 精炼过程已经完成合金化与初步的脱氧任务, 此时钢中 Als 均大于 0.030%, 可认为钢样中的 T[O] 能够作为反映钢中非金属氧化物夹杂数量的指标, 用以估测氧化物夹杂的脱除情况。RH 精炼结束后, 钢中 T[O] 分别由约 0.001 4% 降至 0.000 5%, 降幅约为 64%。T[O] 的降幅在冶炼前期(进站-精炼 10 min)尤为显著, 精炼进行 10 min 后, 即已减少约 50%。考虑到钢中 T[O] 与小颗粒夹杂物(< 50 μm)的数量密切相关^[3,4], 这一结果表明, RH 的脱氧能力可归功于其能够对较小颗粒夹杂物有效的去除。在整个 RH 过程中, [N] 分别由 0.005 7%、0.006 5% 变为 0.005 7%、0.005 8%。RH 进站 10 min 后, 两炉钢的 [N] 均下降约 36%, 达到约 0.003 9%, 脱氮效果良好, 但随着冶炼时间的增加, 钢中氮含量逐渐升高, 与 RH 进站时持平。这可能是由于上升管气体切换为氮气所致。

2.2 钢中非金属夹杂物特征

RH 精炼过程典型夹杂物的形貌和化学成分见图 1。在进站试样中, 夹杂物以块状的 Mg-Al 尖晶石为主(图 1a)。精炼 10 min 后, 夹杂物形貌和成分均有较大的变化, 其主要有 3 种类型:(1)较大颗粒(> 10 μm)球状钙铝酸盐, 含有少量的 MgO, 部分

表 3 RH 脱气不同阶段钢样分析成分 / %
Table 3 Analysis of steel samples at different RH degassing period / %

炉号	阶段 / min	C	Si	Mn	P	S	Als	T[Ca]	T[Mg]	T[O]	[N]
1	进站	0.27	0.26	0.74	0.002	<0.001	0.050	0.001 9	0.000 2	0.001 5	0.005 7
	10	0.29	0.26	0.72	0.002	0.001	0.041	0.001 8	0.000 5	0.000 7	0.003 4
	20	0.27	0.26	0.72	0.003	0.001	0.045	-	-	0.000 6	0.004 0
	结束	0.27	0.27	0.72	0.003	0.001	0.042	0.001 7	0.000 6	0.000 5	0.005 7
2	进站	0.26	0.25	0.74	0.004	0.001	0.027	-	0.000 7	0.001 3	0.006 5
	10	0.26	0.24	0.71	0.004	0.002	0.044	-	0.000 6	0.000 7	0.003 8
	20	0.27	0.24	0.70	0.004	0.002	0.037	0.001 7	0.000 6	0.000 7	0.004 4
	结束	0.26	0.24	0.70	0.005	0.001	0.038	0.000 9	0.000 5	0.000 5	0.005 8

含有微量硫化钙(图1b₁);
 (2)块状氧化铝(图1b₂);
 (3)块状Al-Mg-Ca酸盐(图1b₃)。RH精炼20min后至精炼结束,夹杂物几乎全部变为球状、细小尺寸的钙铝酸盐(图1c)。

将夹杂物的主要成分投影于CaO-Al₂O₃-MgO三元系,可得到试验RH精炼过程中试样夹杂物的变化过程,如图2所示。

图2中曲线包围区域为使用FastSage6.3计算得到的1873K液相区,该区域主要组分为12CaO·7Al₂O₃,其右侧(约CaO<30%,MgO>5%)、右上(约CaO<30%,MgO>5%)、左侧(约CaO>60%,MgO<5%)分别为CaO·Al₂O₃、MgO·Al₂O₃、3CaO·Al₂O₃。可以看到,随着精炼时间的增加,夹杂物成分分布区域逐渐集中:由固相的Mg-Al尖晶石逐渐变为固相、液相均存在的(CaO)_x(Al₂O₃)_y(MgO)_z,至出站,成分基本变为液相的12CaO·7Al₂O₃。

值得注意的是,在RH冶炼10min后,钢液中的Mg-Al尖晶石数量已大量减少,与此同时,液相区内夹杂物的数量明显增多。相关研究表明,尽管从热力学计算来看,在钢液环境下,由于[Ca]的存在,Mg-Al尖晶石是极为不稳定的,但这一过程非常缓慢^[5-6]。此次试验结果表明,RH过程可能促进了部

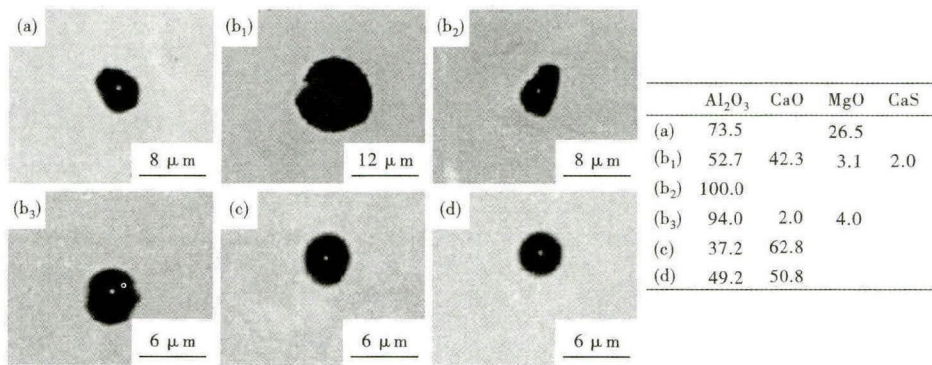


图1 RH脱气不同阶段钢中典型夹杂物的形貌和化学成分(/%):(a)进站;(b)10min;(c)20min;(d)出站

Fig.1 Morphology and analysis /% of typical inclusions in steel at different RH degassing period: (a) before RH; (b) RH for 10min; (c) RH for 20min; (d) end RH

分Mg-Al尖晶石向Ca-Al酸盐转变。Okuyama等通过动力学计算,认为该过程的反应限制性环节为Mg在钢液中的传质^[7]。因此可进一步推测,这一结果可能是由于RH冶炼极大的钢液循环量促进了钢液均质化所引起的,即较大的湍流耗散导致了Mg在钢液中的扩散系数大大增加。夹杂物成分转变结果表明,在RH精炼过程中尽管钢液炉渣反应不活跃,但由于钢液循环较好,钢液-夹杂物之间的反应依然能够很好地进行,实际生产中可以利用这一短时间对夹杂物进行低熔点化改性。

2.3 夹杂物数量变化

定义单位面积夹杂物数量为其数量密度,得到图3(a)。可以看出,每炉次夹杂物的数量密度均有所减少。夹杂物数量密度由约6.7个/mm²下降至约2.7个/mm²,去除率为59.7%,去除速率呈零级

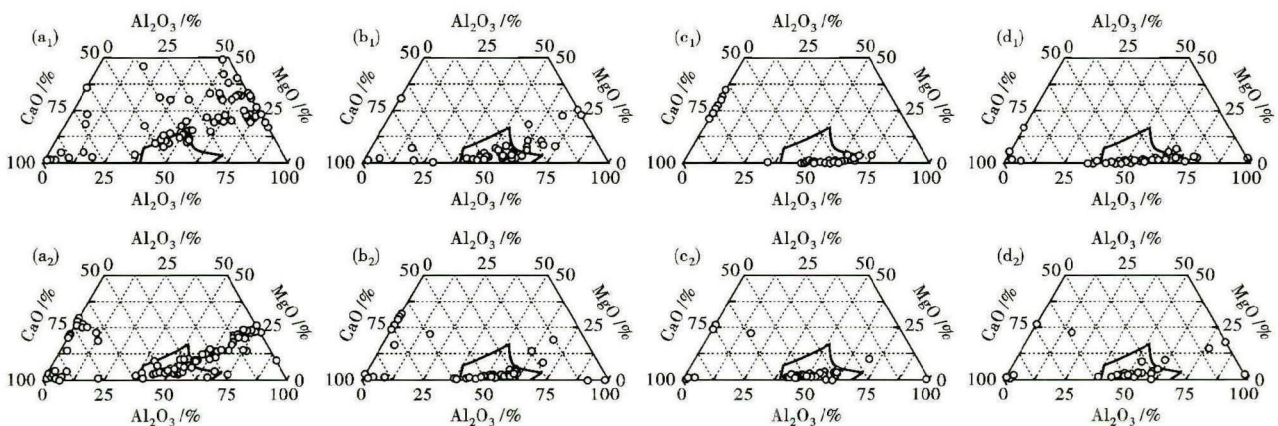


图2 RH精炼过程夹杂物成分变化:第1炉(a₁)(b₁)(c₁)(d₁);第2炉(a₂)(b₂)(c₂)(d₂);(a₁)(a₂)进站;(b₁)(b₂)RH10min;(c₁)(c₂)RH20min;(d₁)(d₂)出站

Fig.2 Change of ingredient of inclusions in steel during RH refining process: No1 heat (a₁)(b₁)(c₁)(d₁); No2 heat (a₂)(b₂)(c₂)(d₂); (a₁)(a₂) before RH; (b₁)(b₂) RH for 10min; (c₁)(c₂) RH for 20min; (d₁)(d₂) end RH

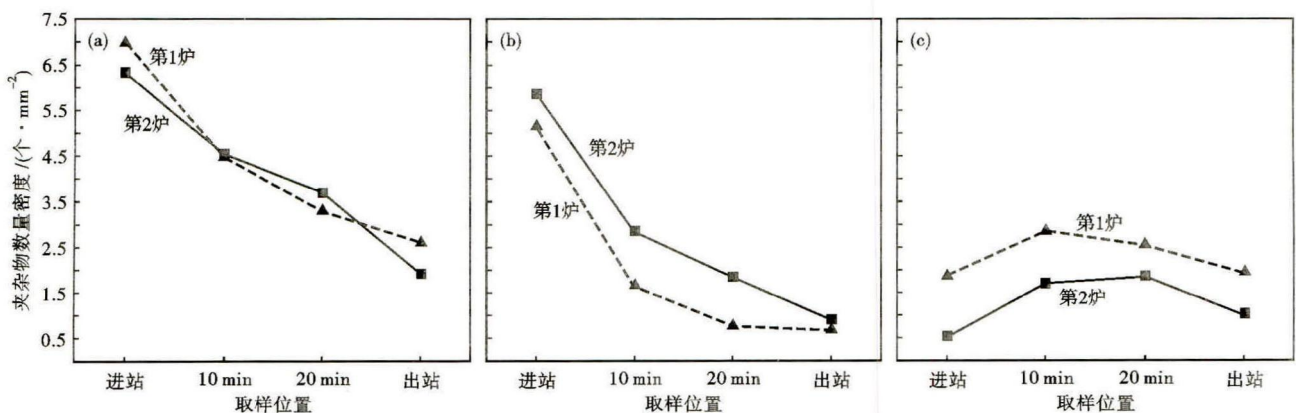


图 3 RH 精炼过程夹杂物数量密度变化特征:(a) 所有夹杂物;(b) 固相夹杂物;(c) 液相夹杂物

Fig. 3 Change characteristics of number density of inclusions in steel during RH refining process: (a) all inclusions; (b) solid phase inclusions; (c) liquid phase inclusions

反应速率方程表征, $k = 0.14 \text{ min}^{-1}$ 。将成分投影点落在液相线包围区域内的夹杂物视为液相夹杂物, 包围区域外的夹杂物视为固相夹杂物。值得关注的是, 若就固、液相夹杂物分别统计, 其变化趋势不一致, 如图 3(b, c) 所示; 总体而言, 固相夹杂物数量密度快速下降, 由约 6.5 个/mm^2 下降至约 1 个/mm^2 , 去除率为 84.6%, 去除速率呈一级速率方程表征, $k = 0.05 \text{ min}^{-1}$ 。与此不同的是, 两炉钢中的液相夹杂物数量密度均经历先升高后降低的过程, 其出站样品中数量密度较进站样品相近。

RH 精炼前期(进站-精炼 10 min), 固相夹杂物数量密度急剧减少, 而液相夹杂物数量密度呈现出上升趋势。此后, 固相夹杂物数量密度进一步减少, 但去除速率开始减缓。与此同时, 液相夹杂物数量密度则由上升阶段转入下降阶段(第 1 炉)或经历平台后开始下降(第 2 炉)。基于液相夹杂物的脱除速率明显小于固相夹杂物的脱除速率这一特点, 笔者认为对以 Mg-Al 尖晶石、 Al_2O_3 为主的固相夹杂物而言, 较以 $(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ 型液相夹杂物更容易发生碰撞长大, 进而能够更快的脱离钢液。这一现象可能是由于其不同的表面张力特性引起的^[8]。

3 结论

(1) RH 精炼过程中, 钢液中夹杂物按 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{MgO})_z(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y \rightarrow (\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ 反应路径发生成分转变; 这一特征表明, 尽管 RH 精炼过程钢-渣反应不活跃, 但夹杂物-钢液之间的反应依然在进行。RH 精炼过程强烈的钢液循环, 有利于加快尖晶石向钙铝酸盐的转变, 实际生产中可对这一精炼时间段进行充分利用。

(2) RH 精炼过程液相 $(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ 夹杂物

与固相夹杂物 (Mg-Al 尖晶石、 Al_2O_3) 的脱除速率不同, 固相夹杂物的脱除速率总体大于液相夹杂物。由于精炼过程中尖晶石逐渐转变为液态的钙铝酸盐, 液相夹杂物表现出先增多后减少的变化趋势。

(3) 随着 RH 精炼时间的增加, 钢中夹杂物整体呈现出快速减少的趋势。对于有超低氧冶炼需求的钢种, 选择适当的 RH 精炼时间是非常重要的。

参考文献

- [1] 徐罗平. 机车车轴断裂失效分析[J]. 机车车辆工艺, 2005, 41(3): 19-21.
- [2] 杨叠, 姜敏, 雷少龙, 等. 超低氧钢中复合夹杂物形成的实验室研究[J]. 钢铁研究学报, 2014, 6(1): 13-15.
- [3] Li-Feng Z. Inclusion and Bubble in Steel A Review[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2006, 13(3): 1-8.
- [4] Zhang L, Thomas B G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness[J]. ISIJ International, 2003, 43(3): 271-291.
- [5] Jiang M, Wang X, Chen B, et al. Laboratory Study on Evolution Mechanisms of Non-metallic Inclusions in High Strength Alloyed Steel Refined by High Basicity Slag[J]. ISIJ International, 2010, 50(1): 95-104.
- [6] Yang W, Zhang L, Wang X, et al. Characteristics of Inclusions in Low Carbon Al-Killed Steel during Ladle Furnace Refining and Calcium Treatment[J]. ISIJ International, 2013, 53(8): 1401-1410.
- [7] Okuyama G, Yamaguchi K, Takeuchi S, et al. Effect of Slag Composition on the Kinetics of Formation of Al_2O_3 -MgO Inclusions in Aluminum Killed Ferritic Stainless Steel[J]. ISIJ International, 2000, 40(2): 121-128.
- [8] Yang G, Wang X, Huang F, et al. Transient Inclusion Evolution during RH Degassing[J]. Steel Research International, 2013, 84(1): 26-34.

魏鹏远(1990-), 男, 硕士研究生(北京科技大学), 2012年西安建筑科技大学(本科)毕业, 精炼连铸工艺研究。
E-mail: way_1990419@163.com

收稿日期: 2014-12-01