

## 300 kg 真空感应炉熔炼 08Cr9CoMo 钢的氧含量研究

金一标<sup>1,2</sup> 姚钰明<sup>1</sup> 李亚军<sup>3</sup> 彭祺珉<sup>1</sup>

(1 四川大西洋焊接材料股份有限公司, 自贡 643000; 2 四川大西洋申源特种材料科技有限责任公司, 自贡 643000;  
3 中国石油集团济柴动力有限公司成都压缩机分公司, 成都 610100)

**摘要** 采用 MgO 坩埚真空感应熔炼 08Cr9CoMo 钢, 纯铁经除锈与其他合金烘烤后按照 0.06% C、1.3% Co、9.0% Cr、1.5% Mo、0.02% La-Ce, 余量为铁配料, 真空度  $\leq 10$  Pa 通电, 熔化期控制真空度 25 ~ 30 Pa, 精炼期控制温度 1 600 °C 和真空度 10 Pa, 精炼 20 min, 出钢前添加 0.02% 稀土, 最终分析结果为 0.022% C、0.002 8% O。通过热力学计算了真空下碳脱氧能力, 随着真空度的降低碳脱氧能力显著增强, 热力学计算分析了 MgO 坩埚供氧与真空度的关系, 真空度低于 25 Pa 后坩埚分解供氧更显著, 当 MgO 坩埚分解供氧速率等于碳脱氧速率时钢液达到最低氧含量。

**关键词** 08Cr9CoMo 钢 真空感应熔炼 碳脱氧 坩埚分解

## Research on Oxygen Content in 08Cr9CoMo Steel Melting by 300 kg Vacuum Induction Furnace

Jin Yibiao<sup>1,2</sup>, Yao Yuming<sup>1</sup>, Li Yajun<sup>3</sup> and Peng Qimin<sup>1</sup>

(1 Sichuan Atlantic China Welding Consumables, INC., Zigong 643000; 2 Sichuan Atlantic ShenYuan Special Material Technology Co Ltd, Zigong 643000; 3 CNPC Jichai Power Company Limited Chengdu Compressor Branch, Chengdu 610100)

**Abstract** By vacuum induction melting 08Cr9CoMo steel using MgO crucible, the pure iron is derusted and baked with other alloys, the charging ingredients are 0.06% C, 1.3% Co, 9.0% Cr, 1.5% Mo, 0.02% La-Ce, the balance is iron, turn on the power with vacuum  $\leq 10$  Pa, controlling the vacuum 25 ~ 30 Pa during the melting period, controlling the liquid temperature 1 600 °C and the vacuum 10 Pa during the refining period, and refining for 20 min, adding 0.02% La-Ce before casting, the final analysis result is 0.022% C and 0.002 8% O. The carbon deoxidation capacity under vacuum is calculated by thermodynamics, and it is significantly enhanced as vacuum reduces, the relationship between oxygen supply of the MgO crucible and vacuum is analyzed by thermodynamic calculation, when the vacuum is lower than 25 Pa, the crucible decomposes and supplies oxygen more significantly, when the decomposition rate of the MgO crucible is equal to the carbon deoxidation rate, the molten steel reaches the minimum oxygen content.

**Material Index** 08Cr9CoMo Steel, Vacuum Induction Melting, Carbon Deoxygenation, Crucible Decomposition

真空感应熔炼主要用于生产高纯净度合金材料, 其产品广泛用于航空、船舶、核能、压力容器储罐等领域, 真空感应熔炼的真空度一般在  $10^3 \sim 10^{-2}$  Pa, 有利于促进钢液脱气、夹杂物分解、高蒸气压杂质挥发以及脱氧<sup>[1]</sup>。大气冶炼环境中通常采用铝、硅钙等脱氧剂, 生成的氧化产物在钢液凝固时若没有来得及上浮, 将会残留在钢中, 形成非金属夹杂, 真空感应熔炼可以使用碳作为还原剂, 钢液中碳与氧结合后生成 CO 气体排出, 脱氧产物不会残留在钢中。氧对合金材料质量的影响至关重要, 氧化夹杂物在钢材中会降低强度、影响冲击韧性、增加疲劳裂纹、降低蠕变持久性能<sup>[2-3]</sup>, 因此利用真空感应设备熔炼的优势主要在隔绝大气并脱氧, 但是面临坩埚材料分解供氧的问题, 本文主要研究了真空感应熔炼环境下碳脱氧机理, 以及坩埚供氧分析, 并结合真空熔炼分析了 08Cr9CoMo 合金氧含量的控制情况。

### 1 实验过程及结果

#### 1.1 实验设备

熔炼设备: ZG-300 型真空熔炼炉, 容量为 300 kg/炉, 极限真空度  $6.67 \times 10^{-2}$  Pa, 漏气率:  $\leq 0.08$  Pa/min。坩埚材料: 电熔氧化镁 (MgO  $\geq 96.0\%$ ); 钢锭模: 规格  $\Phi 240$  mm ~  $\Phi 280$  mm, 高 1 050 mm。

检测设备: SPECTROLABM10 光电直读光谱, CS200HC 高频红外碳氧分析仪, TC500C 氧氮分析仪, SUPRATM40VP 扫描电镜。

#### 1.2 实验过程

08Cr9CoMo 钢的化学成分如表 1 所示, 主要成分为 Co、Cr、Mo、Fe, 并且对 O、N、Al 含量有控制要求, 因此除对原材料中 Al 含量严格控制外, 还需在工艺设计中必须考虑真空脱气, 才能使熔炼成分满足设计要求。选择碳作为脱氧剂, 单炉合金投料量为 300 kg, 熔炼操作过程如下。

表 1 08Cr9CoMo 钢化学成分/%  
Table 1 Chemical compositions of 08Cr9CoMo steel /%

项目	C	Mn	Si	Co	Cr	Mo	S	P	O	N	Al
标准要求	≤0.100	≤0.50	≤0.50	0.80~1.50	8.00~9.00	1.00~1.80	≤0.005 0	≤0.006	≤0.005 0	≤0.005	≤0.005
配料成分	0.060	-	-	1.30	9.00	1.50	-	-	-	-	-
实测成分	0.022	0.02	0.01	1.30	8.80	1.50	0.001 4	0.002	0.002 8	0.001 4	0.002

(1) 原材料准备: 纯铁除锈, 然后与 Cr、Mo、Co 一并在 200~250 °C 烘烤 4~10 h 待用。

(2) 配料, 比例如表 1 中所示, 余量为 Fe。

(3) 装料: 适当倾斜坩埚, 坩埚底部先铺一层纯铁块, 加入随炉碳的 1/3, 按照下紧上松的原则, 并将 Cr、Mo、Co 放在坩埚中下部, 加入随炉碳的 1/3, 上面继续加完剩余纯铁料, 放入随炉碳的 1/3, 料斗放入 La-Ce 混合稀土金属 60 g (0.02%)。

(4) 合炉盖, 抽真空, 真空度低于 10 Pa 时送电, 从 60~180 kW 阶梯输送功率, 开化后关闭高真空泵, 根据飞溅情况, 降低功率到 160 kW, 保持真空度 25~30 Pa, 倾斜坩埚 15°~20°, 直到完全熔清。

(5) 精炼期, 开启高真空泵, 控制真空度 10 Pa, 温度 1 600 °C, 精炼 20 min 后停电结膜。

(6) 充 Ar 0.03 MPa, 添加 60 g (0.02%) 稀土 (La-Ce) 并搅拌, 调整温度 1 520 °C, 带电浇铸出钢。

(7) 钢锭真空静置 30 min 后, 破空。

### 1.3 实验结果

钢锭经车床剥皮, 切除冒口, 打磨表面氧化物、冷豆、缺陷及裂纹, 锻造加热温度 1 150 °C, 保温 2 h, 终锻温度 900 °C, 锻造成 120 mm × 120 mm 方坯, 在方坯中部锯床切割取样, 进行直读光谱成分分析, 分析结果见表 1, 碳含量从 0.060% 降低到 0.022%, 烧损 0.038%, 氧含量实测 0.002 8%, 其他成分均满足标准要求。

## 2 分析与讨论

### 2.1 真空碳脱氧能力分析

真空熔炼下碳是非常好的脱氧剂, 其形成产物为 CO 气体可以上浮, 或者在电磁搅拌过程中随钢水翻滚到液面外, 被真空系统排出, 脱氧过程清洁、无残留脱氧产物。因此在特殊钢、高温合金和精密合金的真空熔炼中广泛采用碳作为脱氧剂<sup>[4]</sup>, 真空条件下碳与氧发生反应热力学关系式如式 (1)<sup>[5]</sup> 所示, 通过热力学方程, 可以得到理论条件下, 一定温度和真空度时碳脱氧反应达到平衡时的钢液溶解氧含量。



$$\Delta G^\theta = -22\,364 - 39.63 T \quad \text{J/mol} \quad (2)$$

$$K^\theta = \frac{p_{CO}}{a_C \cdot a_O} = \frac{p_{CO}}{[C] \cdot [O]} \cdot \frac{1}{f_C f_O} \quad (3)$$

根据 C、O 元素与钢液中其他元素相互作用系数关系<sup>[5]</sup>, 可计算出  $f_C = 0.60$ ,  $f_O = 0.44$ , 那么:

$$[C] \cdot [O] = \frac{p_{CO}}{K^\theta \times 0.0264} \quad (4)$$

式中:  $[C]$ - 碳氧反应达到平衡时钢液中溶解碳含量/%;  $[O]$ - 碳氧反应达到平衡时钢液中溶解氧含量/%;  $p_{CO}$ - 真空炉内 CO 气体分压与标准大气压比值;  $f_C, f_O$ - 钢液中碳、氧的活度系数;  $a_C, a_O$ - 钢液中碳、氧的活度。

通过式 (4) 可知, 温度与真空度影响真空碳脱氧反应进程, 精炼温度 1 600 °C, 计算出  $K^\theta = 411.6$ , 则确定真空度就可以得到相应的碳氧积, 控制真空度分别为 10 Pa, 100 Pa 时, 根据式 (4) 计算出碳脱氧达到平衡后碳、氧之间关系, 如图 1 所示。当钢液中溶解碳含量一定时, 降低真空度, 达到碳氧平衡时钢中溶解氧含量越低, 钢中溶解氧含量也会随着达到碳氧平衡时钢液中碳含量的增加而显著降低。本次实验精炼期真空度为 10 Pa, 钢液碳含量为 0.022%, 碳氧反应平衡时氧含量理论值为  $4.5 \times 10^{-4}$ %, 即使在 100 Pa 时, 平衡状态下仍可以达到  $4.5 \times 10^{-3}$ %, 可见碳在真空条件下的脱氧能力非常强。

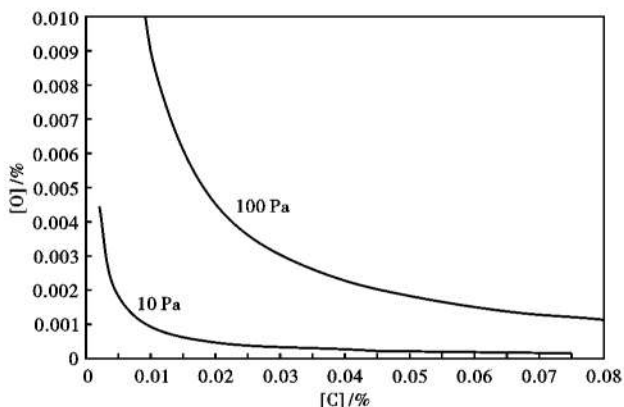


图 1 C 在真空度 10 Pa 和 100 Pa 1 600 °C 时脱氧能力  
Fig. 1 Deoxidation capacity of C with 10 Pa and 100 Pa vacuum at 1 600 °C

实际生产中碳脱氧反应还受到动力学条件影响,脱氧过程若要达到平衡,与反应时间、反应物传质、生成物的形核及长大等相关,那么 $[C]$ 、 $[O]$ 的扩散与生产物CO的形核长大显著影响真空炼钢的脱氧效率。牛建平<sup>[6]</sup>等人发现真空脱氧水平均位于 $p_{CO}$ 为 $1.01 \times 10^3 \sim 1.01 \times 10^2$  Pa,真空熔炼时碳脱氧反应并没有达到平衡,薛正良<sup>[7]</sup>等人研究认为碳含量过高时钢液中溶解氧的扩散速度是碳脱氧的控制因素。反应物向反应界面扩散取决于其浓度梯度,本次实验总碳含量为0.06%,发生碳脱氧反应时,氧的扩散速率将会是制约碳脱氧速率,氧在钢中向反应界面扩散速率为 $\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \beta_0 (C_0 - C'_0)$ ,将氧在钢中物质的量和物质的量的浓度换算为质量分数,那么脱氧效率:

$$-\frac{d[O]}{dt} = \beta_0 \cdot \frac{A}{V} ([O] - [O']) \quad (5)$$

式中: $A$ -反应相界面面积/ $m^2$ ;  $\beta_0$ - $[O]$ 传质系数/ $(m \cdot s^{-1})$ ;  $V$ -钢液体积/ $m^3$ ;  $[O]$ -钢液溶解氧含量/%;  $[O']$ -碳脱氧平衡时钢液溶解氧含量/%。

增加反应物 $[O]$ 的传质系数 $\beta_0$ ,增加碳氧反应界面 $A$ ,均有利于促进脱氧动力学,在真空感应熔炼中合理利用电磁搅拌功能,增强钢水搅动混合作用,可提高钢液中各元素传质速率,适当倾斜坩埚,增加钢液面积,有利于增加碳氧反应界面。陈子宏<sup>[8]</sup>等人研究了真空下脱氧速率反应关系,认为大功率搅拌有利于加快 $[C]$ 、 $[O]$ 向反应界面扩散,促进生成CO反应,马秀萍<sup>[9]</sup>等人通过实验得出增加电磁搅拌可以提高脱氧速率,缩短熔炼时间。

CO的形核与形核率也会影响碳脱氧效率,当发生均相形核时,新相CO与钢液自由能之差 $\Delta G_v$ 是形成CO的驱动力,CO新相和钢液的界面能 $\sigma$ 是阻力,当驱动力超过界面张力时,CO气泡可以自由形核,如果与界面能相等时是CO气泡形核临界条件,临界条件下对应临界形核半径,当CO新相晶核半径超过临界半径时,CO新相可以自由形核。当钢液中发生异相形核时,设液相为1,固相为2,CO新相为3, $\theta$ 为新相在固相上的接触角,则3个界面张力之间会达到平衡,那么可计算出异相形核需要克服的能量 $\Delta G'_k$ ,其中 $\sigma_{13}$ 为CO气泡与钢液界面能<sup>[5]</sup>。

$$\Delta G'_k = \frac{4\pi r_k^2 \sigma_{13}}{3} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (6)$$

从式(6)可见,影响新相形核的关键因素是新-

旧相的界面张力与新相在固相上接触角 $\theta$ ,当接触角越小, $\Delta G'_k$ 越小,CO新相形核能更低,更容易发生CO气泡形核,所以在真空感应熔炼的熔化期,固态金属和液态金属共存时,CO气泡可以大量的在固态原材料表面发生异相形核,此时碳脱氧反应激烈,大量实验也证明熔化期间脱氧率更高,其次坩埚内表面也可以给钢水中碳脱氧提供异相形核的条件,坩埚表面不同的形貌也将影响CO新相形核率,当CO新相与坩埚内表面接触角 $\theta$ 一定时,相同曲率半径状态下,凹曲面处形核率最高,因为较小体积的晶胚便能达到临界晶核半径,当CO临界晶核形成后,形成新相的质点要从旧相经过界面向新相供给,加快C、O元素的传质也是CO形核长大的必要因素。

CO气泡在钢液中形核后,经历长大,上浮,离开钢液面,才能实现碳持续脱氧,所以在真空熔炼中必须满足CO气泡压力超过炉内气体压力和钢液静压力之和,那么,(1)降低炉内气体压力即提高真空度有利于气泡长大排出;(2)低钢水静压力,即CO气泡在液-气界面附近生成时钢水静压力最低时,有利于CO气泡长大排出。经过以上分析,为了促进真空条件下碳脱氧能力及效率,需要采用如下工艺及操作方法:选择大直径、低高度坩埚,熔炼时适当倾斜坩埚,有利于增大钢液面积,减少钢水装炉量,选择合适的精炼温度与真空度,采用电磁搅拌加强对钢液混合搅动等工艺与操作均有利于促进碳脱氧反应进行。

## 2.2 真空熔炼坩埚供氧分析

真空感应熔炼氧的来源有如下方面:原材料表面氧化物、水分或原材料制造过程中内部夹杂有氧化物;非连续式真空炉破空导致的吸氧;坩埚及辅助浇铸系统的耐火材料与钢水接触可发生分解供氧;浇铸锭模表面吸附的氧或者表面形成的氧化物与钢水接触后可发生供氧;真空熔炼系统本身具有的漏气也将会造成空气向熔炼室扩散,并有机会通过气-液界面向钢液供氧。在确保真空装备、原材料纯度符合技术要求时,那么耐火材料对钢质量的影响将越发显著,并且已经成为限制洁净钢生产的重要因素<sup>[10]</sup>,因此主要分析坩埚耐火材料在真空条件下向钢液分解供氧的问题。

实验使用坩埚材料为电熔氧化镁, $MgO \geq 96.0\%$ ,真空熔炼过程中坩埚耐火材料向钢液供氧的理论基础是MgO发生分解反应,如式(7)所示<sup>[11]</sup>,生成 $Mg_{(g)}$ 和 $[O]$ 。



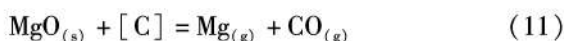
$$\Delta G^{\ominus} = 621\,984 - 208.12 T \quad \text{J/mol} \quad (8)$$

$$K^{\ominus} = \frac{p_{\text{Mg}} \cdot [\text{O}] \cdot f[\text{O}]}{a_{(\text{MgO})}} \quad (9)$$

$$[\text{O}] = \frac{1.01 \times 10^5 \cdot a_{(\text{MgO})}}{P'_{\text{Mg}} \cdot f[\text{O}]} \cdot e^{\frac{621\,984 - 208.12 T}{-RT}} \quad (10)$$

式中:  $[\text{O}]$ - 坩埚 MgO 供氧达到平衡时钢液中溶解氧含量/%;  $P'_{\text{Mg}}$ - 真空炉内 Mg 气体分压/Pa;  $f[\text{O}]$ - 钢液中氧的活度系数;  $a_{\text{MgO}}$ - 氧化镁的活度;  $a_{\text{O}}$ - 钢液中氧的活度。

由式(10)可见, MgO 分解供氧达到平衡时钢液溶解氧含量与真空度、温度相关, 因为生成物中 Mg 的熔点与沸点均低于熔炼温度, 降低真空度有利于 Mg 蒸汽挥发, 促进分解反应进行。控制温度 1 600 °C, 真空度 10 Pa, MgO 分解向钢液供氧  $[\text{O}] = 0.0034\%$ , 当钢液中含有  $[\text{C}]$  时, 碳会促进 MgO 分解, 将式(1)与式(7)合并得到式(11)。



$$\Delta G^{\ominus} = 599\,620 - 247.75 T \quad \text{J/mol} \quad (12)$$

式(11)中生成物为等体积  $\text{Mg}_{(\text{g})}$  和  $\text{CO}_{(\text{g})}$ , 气体分压  $p'_{\text{Mg}}$  等于 1/2 真空度, 则当反应达到平衡状态时, 钢液溶解氧含量理论水平达到 0.006 8%, 图 2 计算出 MgO 坩埚炉衬在 1 600 °C 时向钢液供氧达到平衡时钢中溶解氧含量与真空度关系。

由图 2 可见, 提高真空度(降低炉内压力) MgO 炉衬的热稳定性降低, 当真空度低于 25 Pa 时, 钢中溶解氧含量增长趋势更加显著。在真空熔炼过程中, 熔化期钢液氧含量最高, 此时坩埚 MgO 不容易发生分解, 当反应进行到精炼中、后期时, 碳脱氧持续一段时间后, 钢液中溶解氧含量低于坩埚 MgO 分解反应平衡氧含量时, 坩埚将开始向钢液供氧, 如果

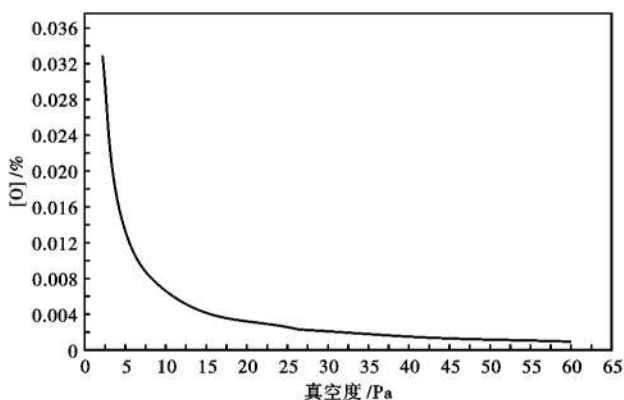


图 2 真空度对 1 600 °C MgO 坩埚钢液中氧含量的影响  
Fig. 2 Effect of vacuum on oxygen content in liquid in MgO crucible at 1 600 °C

此时碳脱氧速率高于坩埚供氧速率, 那么钢中溶解氧含量继续下降, 当碳脱氧速率与坩埚供氧达到相当时, 此时钢中氧含量最低。

用式(5)方式计算 MgO 坩埚供氧速率:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = \beta_{\text{炉衬}} \cdot \frac{A_{\text{炉衬}}}{V} ([\text{O}]_{\text{炉衬}} - [\text{O}]) \quad (13)$$

当钢液碳脱氧速率等于 MgO 分解向钢液增氧速率反应时, 此时钢液中氧含量最低, 利用式(5)和式(13)计算出坩埚影响最终氧含量的动力学控制因素见式(14), 增加  $[\text{O}]$  的传质系数, 增加碳氧反应界面  $A$ , 降低炉衬分解向钢液扩散传质系数, 降低炉衬与钢液接触面积, 均有利于降低钢液中最终氧含量, 并且最终  $[\text{O}]_{\text{min}}$  始终是小于是  $[\text{O}]_{\text{炉衬}}$ , 因此坩埚炉衬分解供氧速率不超过碳脱氧速率时, 钢液中溶解氧含量会持续降低。

$$[\text{O}]_{\text{min}} = \frac{\beta_{\text{炉衬}} + A_{\text{炉衬}}}{\beta_{\text{O}}A + \beta_{\text{炉衬}}A_{\text{炉衬}}} \cdot [\text{O}]_{\text{炉衬}} \quad (14)$$

式中:  $A_{\text{炉衬}}$ - 炉衬供氧反应相界面面积/ $\text{m}^2$ ;  $\beta_{\text{炉衬}}$ - 炉衬分解向钢液扩散传质系数/ $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ ;  $[\text{O}]_{\text{炉衬}}$ - 炉衬分解供氧达到平衡时钢液溶解氧含量/%。

坩埚炉衬分解供氧会消耗钢液中的碳, 如果随着钢液中碳元素被消耗, 碳元素降低后, 那么碳的扩散速率就成为脱氧限制环节, 碳脱氧速率低于坩埚供氧速率后就会发生钢液增氧, 薛正良<sup>[12-13]</sup>等人研究分析了真空度和熔炼温度对 MgO 炉衬分解钢液饱和和溶解氧的影响规律, 通过实验观察发现炉衬分解向熔池供氧主要发生在精炼阶段, 表现为熔池冒亮白色气泡, 并导致增氧。虽然 MgO 坩埚容易发生分解供氧, 但是在熔炼特殊钢、高温合金材料时使用最广泛的坩埚材料仍是 MgO, 常全举<sup>[14]</sup>研究认为 MgO 坩埚表层存在气孔, 有利于在熔体的较低部分, 仍然能通过坩埚壁排出气态的反应产物, 以此来解释尽管 MgO 的化学稳定性不高, 但是还可在 MgO 坩埚中生产出低含氧量的高纯度铁熔体。根据前面异相形核计算结果也表明, MgO 坩埚可以给钢液中碳氧反应提供异相形核界面, 促进 CO 气泡在坩埚壁上形核, 其次坩埚表面凹坑有利于 CO 形核, 因为较小体积的 CO 晶胚便能达到临界晶核半径。

在实际生产中, 建议合理使用随炉碳, 确保在熔化期钢液中溶解碳含量能够快速去除钢中氧, 提高脱氧速率, 进入精炼期时钢中溶解碳含量不易过高, 否则很容易发生坩埚 MgO 分解供氧, 精炼期时间也至关重要, 要避免坩埚供氧速率超过碳脱氧速率, 否

则钢液会出现增氧。虽然高真空条件下 MgO 稳定性降低,但是在冶炼镍基高温合金、超级不锈钢等合金时仍然需要高温、高真空,因为此时有利于促进夹杂物分解、易挥发有害元素的去除,并在合金化过程中适当补充脱氧元素,例如 NiMg 合金、混合稀土金属等,钢锭可以直接锻造成材,或者增加电渣重熔工序。

### 3 实验结果分析

真空感应熔炼中必须先检查真空系统抽气速率与漏气速率是否满足工艺要求;检查坩埚状况,坩埚如修补后必须烘烤,并洗炉后再使用,本次使用坩埚直径约 400 mm,完全熔化后,钢液高度约 350 mm;原材料必须处理,并烘烤后方可使用,计算原材料中理论 [O] 总量,控制碳的加入量,本次原材料总 [O] 为 0.016%,碳加入量为 0.060%;在装料过程中碳分 3 层装炉,碳随着炉料熔化逐步进入钢液,因熔化期氧含量最高,维持熔化期较高的真空度有利于加快碳脱氧。本次熔化期控制真空度 25 ~ 30 Pa,也可以避免熔化期碳含量较高而导致炉衬分解供氧,原料熔化开后调整输入功率从 180 kW 降到 160 kW,减缓熔化速度,相应增加 CO 异相形核的机会,同时钢液较少时钢水静压力也小,CO 气泡更容易长大上浮,熔化期过程中保持坩埚倾斜 15° ~ 20°,有利于增加钢液表面积,增加碳脱氧界面,钢液熔化完后,最后 1/3 碳可以进入精炼期脱氧。合理选择精炼时间尤为重要,精炼时间如过长,碳元素会因脱氧被消耗,坩埚供氧速率超过碳脱氧速率后钢液会增氧,本次设定精炼时间 20 min,冶炼完成后最终氧含量满足标准要求。

对锻造坯料中部样块线切割取样,采用 SU-

PRATM40VP 扫描电镜对样块夹杂物进行形貌观察与成分分析,如图 3 所示。图 3(a) 中发现单个球形夹杂物,尺寸 10 ~ 15  $\mu\text{m}$ ,能谱分析主要为 35.16% Ce、16.98% La、28.61% O、0.41% Al、13.86% B,夹杂物主要成分为稀土氧化物。图 3(b) 中发现大量细小的夹杂物,尺寸 2 ~ 5  $\mu\text{m}$ ,偏聚分布,能谱分析后主要组成为:55.17% Ce、17.83% La、12.72% O、8.34% S,夹杂物主要成分为稀土硫化物、稀土氧化物。

钢中夹杂物与全 [O] 含量有直接的关系,稀土元素具有强烈的脱氧、脱硫能力,出钢前经过稀土合金化处理,目的是对钢液深脱氧、并改善夹杂物形态,从图 3 中可见,经过稀土处理后,夹杂物细小、并球形化,有利于降低夹杂物对合金性能影响。本次选择原材料中所使用的纯铁及合金材料 S 含量带入总量约 0.001 8%,稀土加入量也相对较低为 0.02%,但是在扫描电镜与能谱对试样观察分析中发现大量的稀土硫化物组成的夹杂物如图 3(b) 所示,稀土与氧和硫反应的关系为:当钢液中氧含量较高时,稀土会优先与氧结合,当氧含量降低到一定程度后,稀土才会与硫元素结合,由此可判断,本次真空熔炼采用碳脱氧已经去除钢液中绝大部分氧,所以减少了稀土生成氧化物夹杂数量,也促使稀土与钢液中极低的硫含量生成稀土硫化物。

稀土与氧和硫反应后生成的夹杂物在钢液中会上浮,并被坩埚壁吸附,但是由于电磁搅拌的作用,稀土夹杂物可能会再次进入钢液中,并被浇铸到钢锭中,随着温度降低从钢液中析出,成为内生夹杂物,因此本次产品最终氧含量在 0.002 8%,硫含量从原材料 0.001 8% 降低到 0.001 4%,证明稀土夹杂

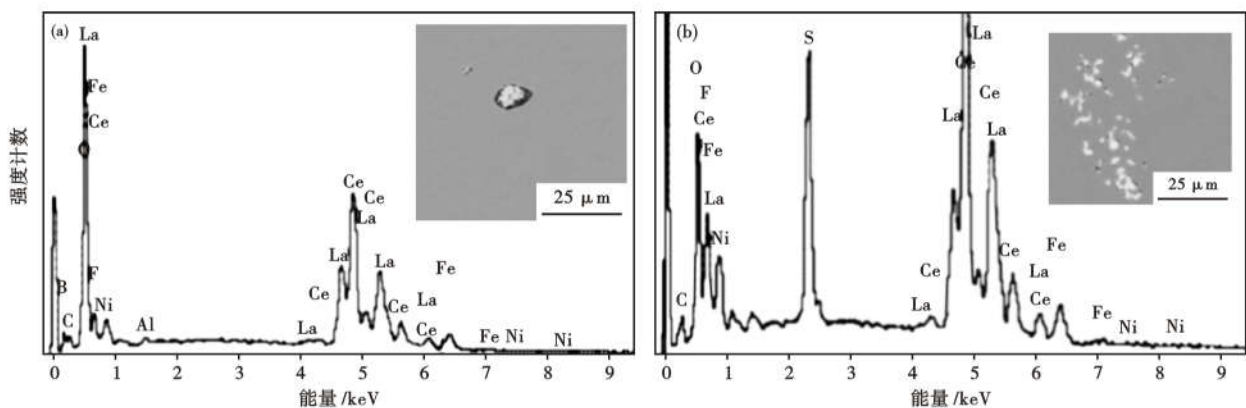


图 3 08Cr9CoMo 钢中单个球形(a)和聚集细小(b)夹杂形貌和成分

Fig. 3 Morphology and composition of single granular (a) and cluster fine (b) inclusion in 08Cr9CoMo steel

物还是有一部分被去除,本次生产试验也证明采用碳脱氧与稀土合金化处理能够生产 08Cr9CoMo 钢。

#### 4 结论

(1)使用 MgO 坩埚真空感应熔炼 08Cr9CoMo 钢,分层装入随炉碳,真空度 ≤ 10 Pa 通电,熔化期控制真空度 25 ~ 30 Pa,倾斜坩埚 15° ~ 20°,精炼期控制温度 1 600 ℃ 和真空度 10 Pa,精炼 20 min,出钢前添加 0.02% La - Ce,最终分析结果为 0.022% C, 0.0028% O,夹杂物主要为稀土硫化物、稀土氧化物。

(2)通过热力学计算了真空下碳脱氧能力,随着真空度的降低碳脱氧能力显著被加强。影响碳脱氧反应的因素有反应物向反应界面的扩散速率,生成物的形核率。分析了碳脱氧动力学影响因素,碳含量较高时,氧的扩散是碳脱氧的限制环节。

(3)通过热力学计算分析了 MgO 坩埚供氧与真空度的关系,当真空度低于 25 Pa 后氧化镁坩埚向钢液供氧更显著;当钢液中碳含量很高时,容易促进 MgO 坩埚分解;当坩埚分解供氧速率超过碳脱氧速率时,钢液会增氧。

#### 参考文献

[1] 刘喜海,徐成海,郑显峰. 真空冶炼[M]. 北京:化学工业出版社,2011:4-10.

[2] Huang Xuebing, Zhang Yun and Hu Zhuangqi. Effect of Small Amount of Nitrogen on Properties of a Ni-based Superalloys [J]. Metall Mater. Trans. A, 1999, 30A (7):1755-1761.

[3] 袁超,郭建亭,王铁利,等. 返回料添加比例对铸造钴基高温合金 K460S 组织与性能的影响[J]. 金属学报, 2000, 36(9):961-965.

[4] 魏季和. 铁和镍真空熔炼用碳脱氧的物理化学原理[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 1978(1):1-5.

[5] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002.

[6] 牛建平,杨克努,孙晓峰,等. 用 CaO 坩埚真空感应熔炼镍基高温合金脱氧研究[J]. 金属学报, 2002, 38(3):304-306.

[7] 薛正良,李正邦,张家雯,等. 真空感应熔炼碳脱氧研究[J]. 钢铁, 2003, 38(6):12-14.

[8] 陈子宏,薛正良. 真空感应炉冶炼低铝高纯净钢的工艺研究[J]. 铸造技术, 2011, 32(10):1361-1-1363.

[9] 马秀萍,周同金,刘东方,等. 真空感应熔炼工艺对镍基高温合金氧氮含量的影响[J]. 铸造, 2019, 28(7):731-733.

[10] 王力,李光强,刘昱,等. 不同碳含量的 MgO-C 耐火材料与超低碳钢液的相互作用[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(8):616-618.

[11] 陈家祥. 钢铁冶金学(炼钢部分)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1999.

[12] 薛正良,齐江华,高俊波. 超低氧钢熔炼过程中炉衬与钢液的相互作用[J]. 武汉科技大学学报, 2005, 28(2):120-121.

[13] 薛正良,高俊波,齐江华. 真空感应熔炼过程炉衬材料向钢液供氧现象的研究[J]. 特殊钢, 2005, 26(1):6-8.

[14] 常全举. 真空感应冶炼高纯钢氮氧含量控制研究[D]. 沈阳:东北大学, 2015:10-12.

金一标(1986-),男,硕士(2012年武汉科技大学),工程师, 2010年武汉科技大学(本科)毕业,特种冶炼研究。  
E-mail:562249327@qq.com

收稿日期:2021-03-16

# 欢迎订阅 2022 年《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183      定价:16.00 元/期 96.00 元/年      邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道316号、大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社

电话:0714-6297386 6297313 0714-6297888-8010