

夹杂物特性对 10CrNi3MoV 钢冲击韧性的影响

杨治争, 严翔, 熊玉彰, 官计生
(宝武集团中央研究院, 武汉 430080)

摘要: 基于 200 t BOF-LF-RH-板坯连铸的 10CrNi3Mo 钢冶金生产流程, 分别通过向钢液喂入硅钙包芯线和钙镁复合包芯线, 对夹杂物进行变性处理, 之后通过 4 300 厚板轧机轧制 35 mm 板并进行热处理。利用等电位溶液电解、扫描电镜与能谱、夹杂物分析仪等设备和方法对试验钢的夹杂物进行定量、定性分析, 获得夹杂物的特性参数, 主要表现为变性后夹杂物单位面积数量减少约 40%, 平均间距增加近 1 倍。结合夏比冲击试验结果, 得出夹杂物变形处理对冲击韧性特别是低温冲击韧性有明显改善的结论。

关键词: 200 t BOF-LF-RH-板坯连铸流程; 10CrNi3Mo 钢; 夹杂物; 变性处理; 冲击韧性

Effect of Inclusion Characteristics on Impact Toughness of 10CrNi3Mo Steel

Yang Zhizheng, Yan Xiang, Xiong Yuzhang, Guan Jisheng
(Baowu Group Central Research Institute, Wuhan 430080)

Abstract: Based on 200 t BOF-LF-RH-CC slab metallurgical process to produce 10CrNi3Mo steel, silicon-calcium cored wire and calcium-magnesium composite cored wire are injected respectively into liquid steel to modify inclusions, and the slabs are rolled to 35 mm plates with 4 300 mm heavy plate rolling mill then to carried out heat treatment. The inclusions of test steel are analyzed quantitatively and qualitatively by means of SPEED, SEM & EDS and INCA etc. The obtained main performance is that the number of inclusions per unit area is reduced by about 40% and the average distance is nearly doubled after modification. Combined with the Charpy impact test results, it is concluded that the inclusion deformation treatment is obviously improve to the impact toughness, especially the low-temperature impact toughness.

Material Index: 200 t BOF-LF-RH-Slab Cast Process; 10CrNi3Mo Steel; Inclusion; Modification Treatment; Impact Toughness

10CrNi3Mo 钢是海洋焊接结构用中高合金高强度钢, 在保持高强度的基础上, 需要良好的强度和韧塑性配比, 特别是低温冲击韧性, 以满足其在复杂环境应用的需要。纯净度是影响超高强度钢韧塑性的重要因素, 降低钢中非金属夹杂物的总量, 并控制其形状和分布, 是提高钢材韧性的重要途径。随着冶金技术和设备更新, 代表纯净度水平的杂质元素和气体含量在不断优化, 但在特定工艺流程条件下, 一定时期内的纯净度水平将达到相对平衡, 则控制夹杂物的数量、形态和分布等成为提升钢材性能的主要途径。

向钢液中喂入含 Ca 合金, 对钢液中以 Al_2O_3 为主的夹杂物进行变性处理^[1-5], 使其演变为钢液中液态或者半液态的铝酸钙类夹杂物, 是目前应用最为广泛的夹杂物变性方法, 其相关机理也得到广泛的研究, 但是大尺寸铝酸钙类夹杂物钢材中残留带来的钢板探伤缺陷和性能波动问题也持续存在。Mg

和 Ca 性质相似, 在钢铁冶金的温度条件下与 O 的结合力极强。采用合适的 Ca-Mg 复合处理^[6-9], 一方面可以更有效地对 Al_2O_3 进行变性处理, 另一方面可减少甚至避免超大尺寸铝酸钙类夹杂物对成品钢板合格率和性能的不利影响, 而小尺寸弥散分布的小型复合夹杂物, 对成品性能具有正向作用。

本文基于特定的冶金工艺流程, 开展 10CrNi3MoV 钢的纯净度分析和夹杂物控制研究, 重点进行对不同途径的夹杂物变性处理效果及对成品冲击韧性影响的研究, 确定与所述冶金流程相适应的夹杂物控制方法。

1 实验材料与方法

实验材料为 10CrNi3MoV 钢板, 其生产工艺流程为: 200 t BOF 冶炼 → LF 精炼 → RH 真空处理 → 双流板坯连铸 [210 mm × (1 400 ~ 1 500) mm] →

表 1 10CrNi3MoV 钢的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of 10CrNi3MoV steel /%

C	Si	Mn	P	S	Als	Ni	Cr	Mo	V
0.10	0.25	0.50	≤0.010	≤0.002	0.015 ~ 0.025	3.0	1.0	0.2	0.08

注: P、S、Als 每一炉的生产中会略有波动, 因此, 只确定目标范围。

表 2 硅钙和钙镁包芯线的成分/%
Table 2 Components of silicon-calcium and calcium-magnesium cored wires /%

类型	C	Ca	Si	Mg	RE	Al	P	S	Fe 及其它
硅钙包芯线/1 [#]	0.8	30	60	-	-	0.8	≤0.2	≤0.2	余量
钙镁包芯线/2 [#]	0.9	15	50	20	2	1.0	≤0.2	≤0.2	余量

注: (1) 包芯线粉芯含量为 220 ~ 240 g/m, 使用 0.4 mm 厚的 08Al 铁皮包裹, 总重为 420 ~ 450 g/m。 (2) 2[#] 包芯线以稀土镁合金和镁铝合金配制而成, 其中稀土含量约为 2%。

4 300 mm 厚板轧机轧制 → 超声波探伤 → 调质处理 (890 °C 淬火 + 630 °C 回火) → 成品, 主要钢板厚度为 35 mm。化学成分如表 1 所示。

转炉双渣法冶炼, 出钢 P ≤ 0.006%。LF 工序造白渣深脱硫精炼, 终点 S 含量 ≤ 0.002%。RH 按深脱气模式进行, 在极限真空度 (≤ 67 Pa) 循环时间 ≥ 15 min。在 RH 真空处理结束后, 采用不同的夹杂物变性处理途径, 分别向钢液中喂入含有硅钙粉和钙镁合金复合粉的包芯线^[2-9] (成分见表 2), 喂入速度 4 ~ 5 m/s, 喂入量为 0.6 ~ 1.0 kg/t, 对钢液中的夹杂物进行变性处理, 喂入结束, 钢包底部供氩对钢液进行软吹搅拌, 软吹时间 5 ~ 8 min。

在钢液、铸坯以及成品钢板中取样, 使用 SPEED^[10-13] (Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution, SPEED) 等电位电解法, 以直径 1 μm 滤网过滤留存夹杂物, 使用扫描电镜 (FEI QUANTA 400) 配合能谱仪 (EDAX) 进行夹杂物形貌观察和成分分析。

从调质后的钢板芯部横向取样, 加工尺寸为 55 mm × 10 mm × 10 mm 的 V 形缺口试样, 通过夏比冲击 (GBT 229-2007), 每个冲击温度一组试样 6 件。使用 PSW750 摆锤冲击试验机进行测试。加工

Φ5 mm × 55 mm 的试样, 使用 Z600E 拉伸试验机进行拉伸性能测试。

使用扫描电镜测定夏比冲击试样断口界面夹杂物韧窝平均间距, 用 dSEM 表示见式 (1), 对夹杂物成分进行详细分析和分类, 使用 INCASteel 全自动夹杂物分析仪, 对夏比冲击试样横截面夹杂物的尺寸、数量等进行综合分析。同时引入体积分数参数 f_v 见式 (2), 也对夹杂物成分进行分类分析。

$$d = \sqrt{\frac{A}{N}} \quad (1)$$

式中: A-所测视场总面积; N-所测视场中夹杂物总数。

$$f_v = f_w \cdot \frac{f_m}{f_i} \quad (2)$$

式中: f_v , f_w -夹杂物的体积和质量分数; f_m , f_i -夹杂物和钢基体的密度, 钢基体密度以 7.85 g/cm³, Al₂O₃ 密度以 2.8 g/cm³ 计, 铝酸钙、镁铝尖晶石、镁铝钙复合物分别以 3.0、3.5、3.2 g/cm³ 计。

2 实验结果

2.1 纯净度及夹杂物

2.1.1 总体纯净度情况

表 3 不喂包芯线 (1[#]), 喂硅钙线 1.0 kg/t (2[#]) 和喂钙镁线 0.6 kg/t (3[#]) 实验钢液 (包芯线喂入 5 min 后) 和铸坯中的典型元素含量

Table 3 Typical elements content in testing molten steel (cored wire injection after 5 min) and casting slab without feeding cored wire (1[#]), with feeding silicon-calcium 1.0 kg/t (2[#]) and with feeding calcium-magnesium 0.6 kg/t (3[#])

序号	包芯线	喂入量	部位	元素含量/%					
				P	S	Ca	Mg	T[O]	Als
1 [#]	未喂	0	钢液	0.008	0.002 0	<0.002 0	<0.001 0	0.001 9	0.022
			铸坯	0.008	0.002 0	<0.002 0	<0.001 0	0.001 9	0.019
2 [#]	硅钙线	1.0 kg/t	钢液	0.009	0.001 8	0.003 7	<0.001 0	0.001 3	0.025
			铸坯	0.009	0.001 6	0.002 9	<0.001 0	0.001 2	0.024
3 [#]	钙镁线	0.6 kg/t	钢液	0.007	0.001 5	0.002 6	0.001 7	0.001 4	0.018
			铸坯	0.008	0.001 4	0.002 1	0.001 5	0.001 4	0.017

表 4 喂包芯线对 10CrNi3MoV 钢连铸坯中电解夹杂物含量的影响/%

Table 4 Effect of feeding cored wire on content of electrolytic inclusions in slab of 10CrNi3MoV steel / %

类型	总量	Al ₂ O ₃	CaS	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	其它
未喂	0.011 8	0.008 3	0.000 6	0.001 2	0.000 5	0.001 2
硅钙线	0.007 2	0.003 6	0.001 0	0.000 6	0.000 6	0.001 4
钙镁线	0.007 6	0.004 2	0.001 1	0.000 4	0.000 4	0.001 5

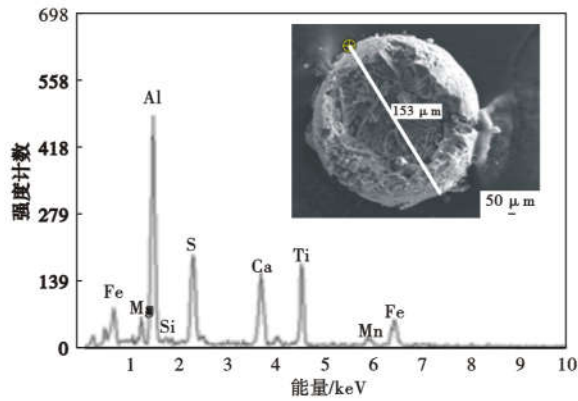


图 1 1#实验钢铸坯大尺寸疏松 (CaO)_x(TiO₂)_y(Al₂O₃)_z 复合夹杂物

Fig. 1 Large size porosity (CaO)_x(TiO₂)_y(Al₂O₃)_z compound inclusion of cast slab of 1# test steel

由于镁的活性略低于钙,因此,同等条件下,其收得率理论上应高于钙,因此实际中钙镁复合包芯线的喂入量少于硅钙包芯线。共取 3 炉典型实验钢试样进行分析,具体类型及部分成分如表 3 所示。

3 组试验钢铸坯 SPEED 等电位电解收集的夹杂物含量及分类如表 4 所示。

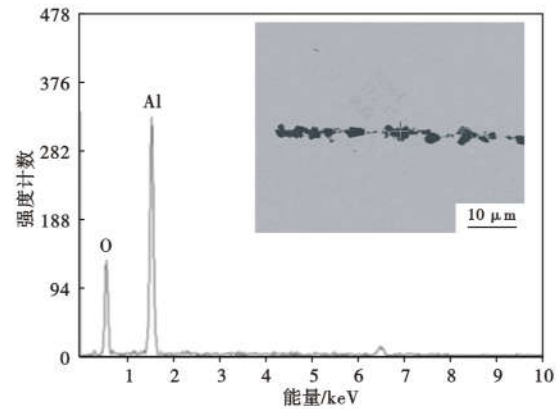


图 2 1#实验钢探伤不合格板材中大尺寸 Al₂O₃ 夹杂物
Fig. 2 Large size Al₂O₃ inclusions in 1# test steel plate unqualified by non-destructive testing

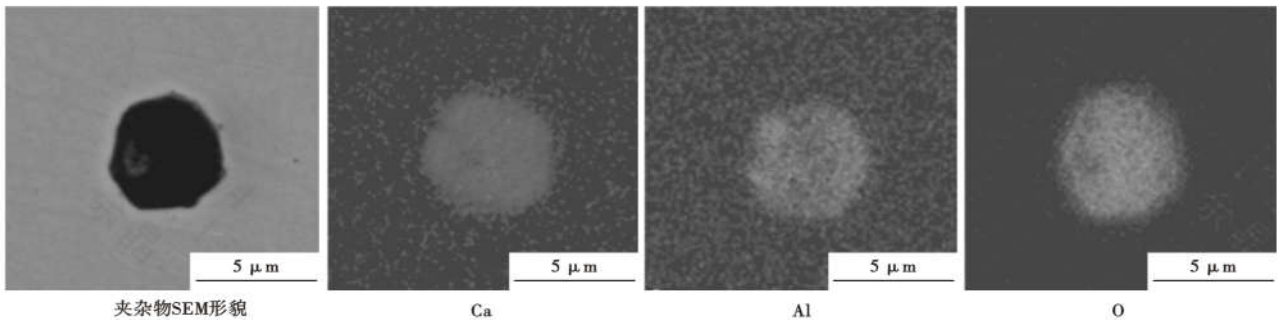


图 3 2#实验钢铸坯试样中典型铝酸钙夹杂物 EDS(能谱仪)面扫描成分分布
Fig. 3 Composition distribution of typical (CaO)_x(Al₂O₃)_z inclusion in 2# test steel cast slab, EDS mapping

从表 3、4 可以看出,由于冶金过程相对稳定,3 组实验钢的 P、S 含量处于同一水平,喂入硅钙包芯线和钙镁复合包芯线后,浇注后的铸坯中 T[O] 含量有所下降,纯净度总体得以优化,与 T[O] 含量相对应,喂入包芯线后的 2、3 号实验钢,铸坯电解夹杂物总量明显下降,主要因 Al₂O₃ 夹杂物含量大幅降低,同时钢液中 Ca 含量增加,CaS 夹杂物含量提高约 10%。总体来说,喂入两种包芯线,对钢液的整体纯净度控制均有益。

2.1.2 夹杂物的特性参数

2.1.2.1 夹杂物的形貌特征

结合图 1 ~ 图 4 可以看出:

(1) 不进行喂线处理的钢中,存在松散球状复合夹杂物和条带状 Al₂O₃ 夹杂物,这些夹杂物尺寸超大,轧后可能沿轧制方向延伸,会引起钢板的探伤不合格及冲击性能下降。

(2) 钢液中喂入硅钙包芯线处理后,Al₂O₃ 类夹杂物转变为液态或者半液态的 (CaO)_m · (Al₂O₃)_n (缩写为 C_mA_n,下同) 类夹杂物,一方面利于夹杂物碰撞长大上浮去除,另一方面塑性化后,引起探伤不合格的几率下降。

(3) 喂入钙镁复合包芯线处理后,夹杂物易于演变为以 MgO · Al₂O₃ 为核心的 CaO-MgO-Al₂O₃ (简化为 CMA,下同) 复合夹杂物,其一般在钢液中

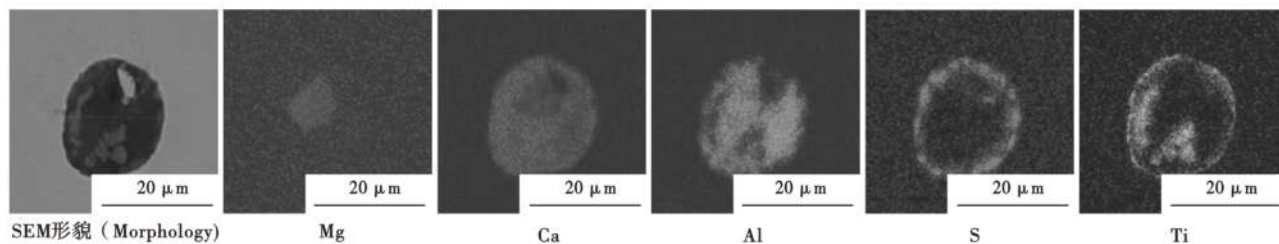


图 4 3# 实验钢铸坯试样中典型复合夹杂物 EDS 面扫描成分分布

Fig. 4 Composition distribution of typical compound inclusion in 3# test steel cast slab, EDS mapping

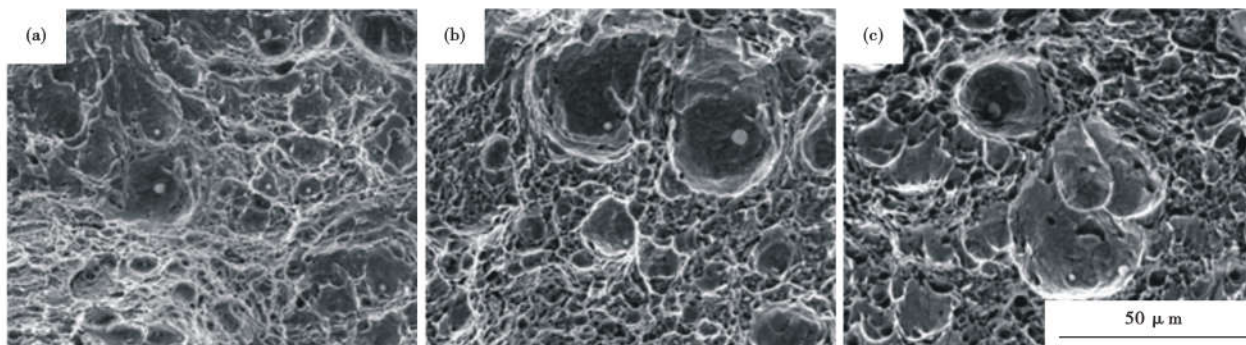


图 5 不同试样冲击断口形貌及夹杂物分布特征:1# 不规则 Al₂O₃, 2# 球状铝酸钙, 3# 铝酸钙镁类

Fig. 5 Morphological character and inclusions distribution on impact interface of different samples: 1# Irregular Al₂O₃, 2# Spherical CaMn, 3# Spinel CMA

为半液相夹杂物,外层常存在 S 附着的与 Ca 的可逆反应生成的一层 CaS。

2.1.2.2 夹杂物的尺寸分布特征参数

如图 5 所示,1# 实验钢试样中 Al₂O₃ 夹杂物含量较多,冲击断口界面的韧窝密集分布,部分韧窝直接重叠相连,2#、3# 试样,残留的复合夹杂物尺寸相对较大,但是数量明显较少,在冲击断口界面上的韧窝呈现数量更少、深度更大且间距基本重叠的特点。相应的如图 6 中所显示,由于夹杂物间距较近,1# 实验钢试样冲击断口中夹杂物底部的微孔有扩张合并现象,2# 试样中的微孔保持原有状态。

将 INCAsteel 统计的夹杂物成分以三元相图表示如图 7 所示。

从图 7 所示的夹杂物三元相图看出,硅钙线和钙镁复合包芯线处理后的夹杂物在钢液中多数处于液相区,其中 2# 试样夹杂物中的 CaS、3# 试样夹杂物中 MgO 的含量基本都在 25% 以下,3# 试样钙镁复合线处理后有部分二相夹杂物存在。

与图 5 显示的结果相一致,表 5 中扫描电镜多视场的夹杂物分布统计结果,也显示出 1# 试样与 2、3# 试样的明显差距,主要表现为 1# 试样体积和质量分数高出 2、3# 近一倍,2#、3# 总体处于同一水平。

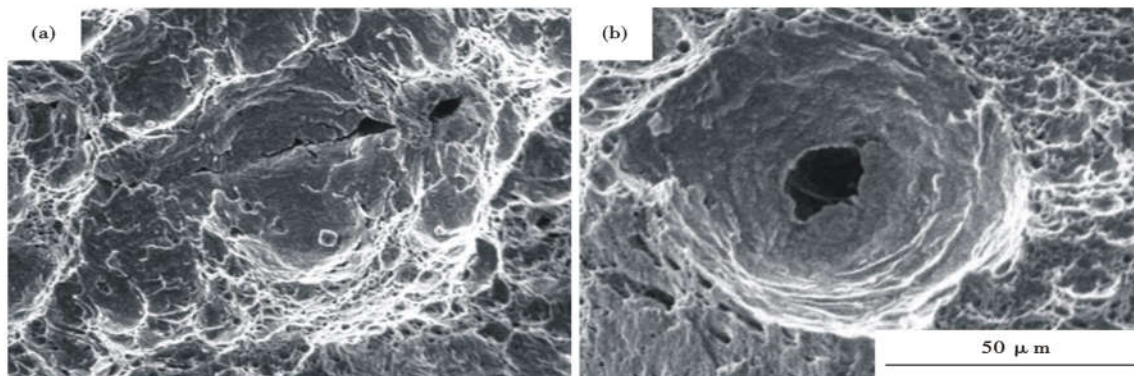


图 6 不同试样 -40 °C 冲击断口夹杂物(a) 裂纹和(b) 孔洞特征

Fig. 6 (a) Crack and (b) hole features of inclusion at -40 °C impact interface of different samples

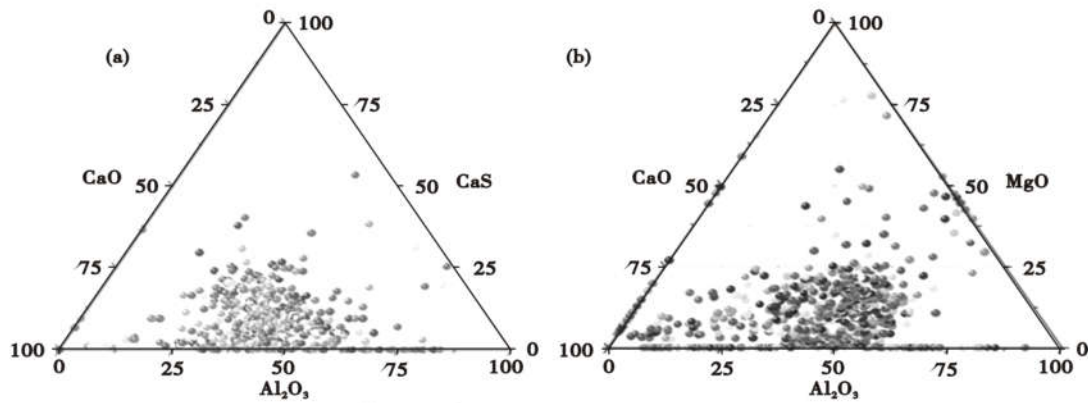


图 7 2[#](a) 和 3[#](b) 实验钢中夹杂物的三元相图

Fig. 7 Ternary phase diagram of inclusions in 2[#](a) and 3[#](b) test steel

表 5 1[#], 2[#] 和 3[#] 实验钢冲击断口试样的夹杂物含量与分布
Table 5 Distribution and content of inclusions in impact fracture of 1[#], 2[#] and 3[#] test steel

参数	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$f_w/\%$	0.030 5	0.016 6	0.017 9
$f_v/\%$	0.013 4	0.006 9	0.007 0
夹杂物间距 $d_T^{SEM}/\mu\text{m}$	17.42	31.34	34.17

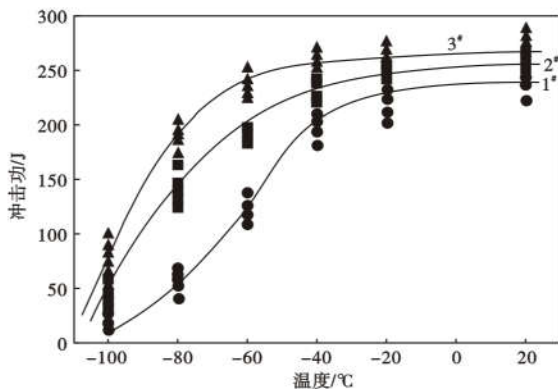


图 8 调质的 1[#], 2[#] 和 3[#] 实验钢板的冲击吸收功

Fig. 8 Impact toughness of quenched and tempered 1[#], 2[#] and 3[#] test steel plate

通过 INCAsteel 的统计结果显示, 1[#] 试样中夹杂物的数量为 42.1 个/mm², 其中粒径 10 μm 以下的占比为 98.7%, 最大有超过 100 μm 的夹杂物存在; 2[#] 试样夹杂物的数量为 24.5 个/mm², 粒径 10 μm 以下的占比为 97.2%, 有 50 μm 以上夹杂物存在; 3[#] 试样夹杂物数量为 21.2 个/mm², 粒径 10 μm 以下的占比为 94.4%, 粒径 10 ~ 20 μm 占比 5.4%, 但无 50 μm 以上夹杂物存在。这些均与图 5 和表 5 中显示的结果相一致。

2.2 冲击韧性

各组实验钢试样均经相同的工艺调质热处理, 各组试样强度均达到钢种要求, 且处于同一水平, 延

伸率处于 18% ~ 25%, 差距也不大。

从图 8 的结果可以看出, 1[#] 实验钢在各个温度的冲击吸收功均明显低于 2、3[#] 实验钢, 2、3[#] 实验钢的韧脆转变温度约为 -80 °C, 而 1[#] 实验钢仅为 -60 °C 左右, 随着试验温度的升高, 3 组实验钢的冲击韧性差距有所缩小。2、3[#] 钢的冲击吸收功总体相差不大, 韧脆转变趋势基本一致。而与夹杂物类型、含量及间距等特性也直接对应, 即夹杂物含量多、间距小, 则冲击吸收功低, 反之亦然。

3 结果讨论

(1) 通过向 RH 脱气处理后的钢液中喂入包芯线进行夹杂物变性处理, 使固态的 Al₂O₃ 类夹杂物有效转变为铝酸钙类和铝酸镁钙类复合液态或者半液态夹杂物, 此类夹杂物易于碰撞和合并为更大尺寸的夹杂物从而上浮, 这是 2[#]、3[#] 实验钢种夹杂物明显少于 1[#] 实验钢的主要原因。

(2) Al₂O₃ 与钙反应生成的铝酸钙类夹杂物在钢液中以纯液态和半液态形式存在, 但由于钙的活性极大, 收得率较低, 硅钙处理对夹杂物的变性均匀性不足, 造成钢中仍可能有粒径 50 μm 以上大尺寸的 Al₂O₃ 或铝酸钙类夹杂物残留, 相对的, 钙镁复合线处理时, 镁的活性低于钙, 加入钢液后反应更为平稳, 且初期生成的大量极细 MgO · Al₂O₃ 尖晶石颗粒可作为复合夹杂物的形质核心, 促进夹杂物的分散化, 形成的复合夹杂物同样大部分上浮去除, 残留的夹杂物平均尺寸也较小。

(3) 在夏比冲击试验时, 微孔洞在夹杂物周围的形成、长大和聚合是影响冲击断裂过程的主要因素^[14-17], 从而影响冲击时的裂纹形成功, 低温冲击试验时, 特别是在韧脆转变温度附近, 形成功所占比例较大, 因此夹杂物的影响更明显, 而在常温试验

时,裂纹扩展功(撕裂功)比例明显增加,裂纹的影响相对减弱。在图 7 中,夹杂物数量、间距等特性对冲击韧性有直接影响,夹杂物数量少、尺寸小、间距大,受冲击时其周围的微孔洞不易扩展合并,外部剪切力不会直接造成区域性、贯穿性撕裂进而降低吸收能量,而夹杂物数量多、彼此间距小,微孔洞扩展合并趋势明显增加,且当超大尺寸或脆性夹杂物存在时,可以直接成为裂纹扩展源,在外力作用下极易造成区域贯穿撕裂,吸收能力明显下降,在力学测试时表现为试样冲击吸收能量异常下降,冲击韧性变差。这是减少夹杂物数量、控制夹杂物向小尺寸塑性夹杂转变,可明显提高冲击韧性、特别是低温冲击韧性的根本原因。

(4)较少的钙镁复合线处理即可达到与纯硅钙线处理相当的夹杂物控制效果,一方面是因为钙镁复合线处理时有效成分的收得率更为稳定,另一方面是因为更易形成多元复合夹杂物,促进夹杂物上浮去除。同时,在实际生产中,钙镁复合线处理时,部分镁铝尖晶石可能在多炉连浇时沉积在浸入式水

口内,影响连铸过程的稳定性,这在超过 10 炉以上的连浇生产中需要注意。

4 结论

(1)通过喂入硅钙包芯线、钙镁复合包芯线对钢液进行处理,促进夹杂物变性,可有效降低 10CrNi3MoV 钢中夹杂物总量,从平均 42.1 个/mm² 分别降至 24.5 个/mm² 和 21.5 个/mm²,处理后钢中残余的夹杂物基本演变为液相、半液相铝酸钙和铝酸钙镁复合夹杂物。

(2)夹杂物变性处理后,质量分数、体积分数都下降 40% 以上,平均夹杂物间距增加近 1 倍。同等条件下,夹杂物间距越大,冲击吸收功越高,冲击韧性越好,这一点在低温状态下更为明显。

(3)使用仅为硅钙线重 60% 的钙镁复合线喂入钢液,即可达到基本相当的夹杂物去除和变性处理效果,但是后者需要结合生产实践特别是连铸工艺进行应用。

参考文献

- [1] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
- [2] Ye G, Jonsson P, Lund T. Thermodynamics and Kinetics of Modification of Al₂O₃ Inclusions[J]. ISIJ International, 1996, 36(S): 105-111.
- [3] Hilty D C, Farrell J W. Modification of Inclusions by Ca[J]. Iron and Steel Maker, 1975, 2(5): 17-22.
- [4] Holappa L, Hamalainen M, Liukkonen M, et al. Thermodynamic Examination of Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel[J]. Iron Making and Steel Making, 2003, 30(2): 111-115.
- [5] Yousef Tabatabaei, Kenneth S. Coley, Gordon A., et al. Model of Inclusion Evolution During Calcium Treatment in the Ladle Furnace[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49B: 2022-2025
- [6] 沼田光裕,樋口善彦. Ca-Mg 添加时的溶钢中介在物组成变化[J]. 铁与钢, 2011, 97(1): 1-6
- [7] Zhe Yu, Chengjun Liu, Evolution Mechanism of Inclusions in Medium-Mn Steel by Mg Treatment with Different Aluminum Contents[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2019, 50B: 773-781.
- [8] Fu J, Yu Y G, Wang A R, et al. Inclusion Modification with Magnesium Treatment For 35CrNi3MoV Steel[J], Journal of Materials Science&Technology, 1998, 14(1): 53-56.
- [9] Ye G, Jonsson P, Lund T. Thermodynamics and Kinetics of Modification of Al₂O₃ Inclusions[J]. ISIJ International, 1996, 36(S): 105-111.
- [10] 张德堂. 钢中非金属夹杂物图谱[M]. 北京:国防工业出版社, 1980.
- [11] 张毅,都君飞,缪乐德. 钢中非金属夹杂物的分析研究进展[J]. 宝钢技术, 2008(2): 35-40.
- [12] 方克明. 钢中的夹杂物研究从表征到改性[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(10): 439-441.
- [13] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 2010.
- [14] 李晓源,时捷,董瀚. 夹杂物特征参数对 40CrNi2Mo 钢塑性的影响[J]. 材料研究学报, 2002, 24(1): 91-96.
- [15] 李静媛,章为夷,魏成富,等. 钢中夹杂物与钢的性能及断裂[M]. 北京:冶金工业出版社, 2012.
- [16] 魏成富,李静媛,田继丰,等. 分形维数与 D₆AC 钢的韧化[J]. 材料科学与工程, 1995, 13(3): 35-40.
- [17] 叶瑞英,李静媛,马红,等. D₆AC 钢冲击断口的分形研究[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 47-51.