

17-7PH 沉淀硬化不锈钢电渣重熔过程洁净度的变化

徐涛¹, 王鹏¹, 周鹏程¹, 冯朝生¹, 韩继鹏¹, 施晓芳², 常立忠²

(1 安徽富凯特材有限公司特种冶金部, 绩溪 245300; 2 安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243000)

摘要: 采用 35 t 电弧炉-AOD 脱碳-LF 精炼-模铸工艺制备了 17-7PH 沉淀硬化不锈钢自耗电极, 并通过气体保护电渣炉重熔得到了 2 t 重的电渣锭。利用 ASPEX 扫描电镜分析了电渣重熔前后 17-7PH 钢中夹杂物数量、尺寸、成分的变化规律, 并采用 SEM-EDS 进一步观察夹杂物的形貌及组成。研究结果发现, 电渣重熔后, O 含量由 6.6×10^{-6} 降至 5.7×10^{-6} , N 含量由 200×10^{-6} 降至 180×10^{-6} 。重熔前后夹杂物的类型没有变化, 重熔后总的夹杂物数量大幅减少, 特别是大颗粒夹杂物的数量明显减少、尺寸减小。电渣锭中总的夹杂物以 AlN 夹杂物为主, 其尺寸较大、数量最多。为了提高 17-7PH 钢电渣锭的洁净度, 应尽可能减少自耗电极中的 N 含量, 以减少电渣重熔过程 AlN 夹杂物的生成量。

关键词: 17-7PH 不锈钢; 电渣重熔; 夹杂物; AlN

Changes of Cleanliness during Electroslag Remelting of 17-7PH Precipitation Hardening Stainless Steel

Xu Tao¹, Wang Peng¹, Zhou Pengcheng¹, Feng Chaosheng¹,
Han Jipeng¹, Shi Xiaofang², Chang Lizhong²

(1 Special Metallurgy Division, Anhui Fukai Special Material Co., Ltd., Jixi 245300;
2 School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243000)

Abstract: 17-7PH precipitation hardening stainless steel consumable electrode is prepared by 35 t electric arc furnace-AOD decarbonization-LF refining-ingot casting process, and 2 t electroslag ingot is obtained by gas shielded electroslag furnace. The change law of inclusion number, size and composition in 17-7PH steel before and after electroslag remelting are analyzed by ASPEX scanning electron microscope, and the morphology and type of inclusions in steel is further observed by SEM-EDS. The experimental results show that, after electroslag remelting, the oxygen content decreases from 6.6×10^{-6} to 5.7×10^{-6} and the nitrogen content decreases from 200×10^{-6} to 180×10^{-6} . The types of inclusions don't change before and after remelting, but the total number of inclusions decreases significantly, especially the number and size of large particle inclusions decrease significantly. The total inclusions in electroslag ingot are mainly AlN inclusions, which are large in size and most in quantity. In order to improve the cleanliness of 17-7PH steel electroslag ingot, it is necessary to reduce the nitrogen content of consumable electrode as much as possible, so as to reduce the formation of AlN inclusions formed during electroslag remelting.

Material Index: 17-7PH Stainless Steel; Electroslag Remelting; Inclusion; AlN

17-7PH 是以 18-8CrNi 为基础发展起来的奥氏体-马氏体沉淀硬化不锈钢, 其硬度和强度高, 疲劳性能优良, 耐腐蚀性好^[1-2], 广泛用于仪器、仪表及航空工业中。良好的冶金质量是 17-7PH 钢性能得以充分发挥的前提, 其中洁净度即夹杂物的控制至关重要^[3-4]。尽管电渣重熔在高端金属材料制备中发挥了巨大的作用^[5], 但是关于电渣重熔对 17-7PH 不锈钢中夹杂物的作用规律还缺乏足够的研究。为此, 详细分析了电渣重熔前后 17-7PH 不锈钢中夹

夹杂物的分布状态及演变规律, 为更好的提高钢的洁净度提供依据。

1 试验方法

17-7PH 不锈钢金属自耗电极的制备工艺流程如下: 35 t 电弧炉-AOD 脱碳-LF 精炼-模铸, 模铸锭直径为 $\Phi 350$ mm, 单支锭重 2 t。以模铸锭为自耗锭, 将其表面打磨处理后在 5 t 气体保护电渣重熔炉上进行电渣重熔, 渣系为传统的 30% Al_2O_3 -70%

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974002); 安徽省自然科学基金资助项目(2208085J37)

作者简介: 徐涛(1986-), 男, 工程师; **E-mail:** 442703012@qq.com; **收稿日期:** 2022-03-25

通讯作者: 常立忠(1977-), 男, 博士, 教授; **E-mail:** clz1997@163.com

表 1 17-7PH 不锈钢自耗电电极 (a) 和电渣锭 (b) 化学成分/%

Table 1 Chemical composition of 17-7PH stainless steel consumable electrode (a) and ESR ingot (b)/%

项目	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Al	O	N
(a) 自耗电电极	0.062	0.50	0.80	16.73	6.88	0.001	0.034	1.02	0.000 66	0.020 0
(b) 电渣锭	0.063	0.51	0.79	16.74	6.88	0.001	0.034	1.01	0.000 57	0.018 0
标准	≤0.09	≤1.00	≤1.00	16.00~18.00	6.50~7.75	≤0.03	≤0.035	0.75~1.50	-	-

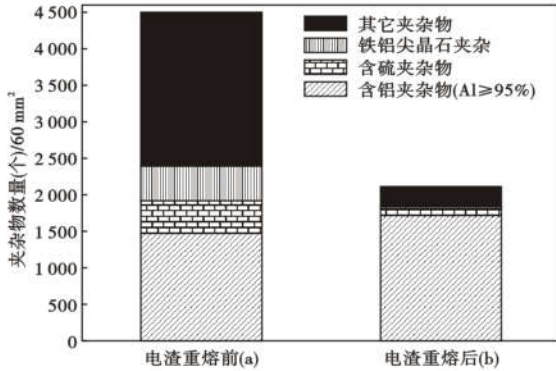


图 1 17-7PH 钢电渣重熔前 (a) 后 (b) 夹杂物数量/60 mm² 的变化

Fig.1 Change of inclusion quantity/60 mm² of 17-7PH steel before (a) and after (b) electroslag remelting

CaF₂, 结晶器直径为 Φ450 mm, 填充比为 0.78 (直径比)。为了确保获得质量优异的电渣锭及保持过程的稳定性, 经过调研及详细分析后, 确定重熔电压为 36~37V, 电流为 9 000~10 000 A, 熔速为 5~6 kg/min。自耗电电极和重熔钢锭的化学成分如表 1 所示。

为了分析电渣重熔前后 17-7PH 不锈钢中夹杂物的变化, 分别在自耗电电极及电渣锭中取 20 mm × 20 mm × 20 mm 的试样, 对其进行打磨、抛光、清洗处理后, 利用 ASPEX 扫描电镜对选定面积 (60 mm²) 内 1.0 μm 以上的夹杂物进行扫描统计, 分析不同尺寸、不同成分的夹杂物分布情况^[6-7]。采

用 JSM-6510LV 型扫描电镜进一步观察夹杂物的形貌、分析其组成。

2 电渣重熔前后洁净度的变化

由表 1 可知, 电渣重熔后 O 含量降低了 0.9×10^{-6} , N 含量降低了 20×10^{-6} , 其他元素变化很小。因此, 从气体变化上分析, 电渣前后洁净度变化不大。但是, 从冶金角度考虑, 更需要关注的应该是钢中的夹杂物成分、数量、尺寸等分布规律。

2.1 夹杂物数量与尺寸的变化

图 1 为 17-7PH 不锈钢 60 mm² 面积内电渣重熔前后夹杂物数量的变化。本文中所有夹杂物的分布均为 60 mm² 面积内夹杂物的数量。

从图 1 可以看出, 电渣重熔前后夹杂物的类型没有变化, 均由含 Al 夹杂物、含 S 夹杂物、镁铝尖晶石类夹杂物及其它夹杂物等四类夹杂物组成, 其中其它夹杂物主要是包含 Al、Si、Ti、Mn、S 等元素的复合夹杂物。但是经过电渣重熔后夹杂物的数量发生了明显变化。重熔之前, 自耗电电极中共有 4 511 个夹杂物, 其中含铝夹杂 1 481 个、含硫夹杂 456 个、镁铝尖晶石类夹杂 475 个、其它夹杂 2 099 个。经过电渣重熔以后, 夹杂物总数量降为 2 107 个, 降幅达 53%。其中含硫夹杂降至 77 个、镁铝尖晶石类夹杂降至 40 个、其它夹杂物降至 264 个。但是, 含铝夹杂则增加至 1 726 个。

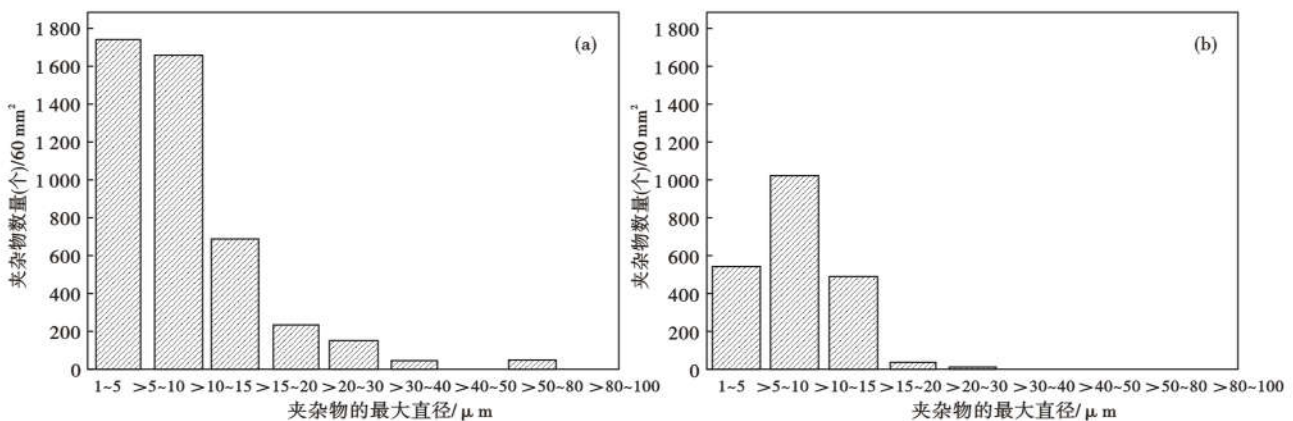


图 2 17-7PH 钢电渣重熔前 (a) 后 (b) 夹杂物尺寸分布

Fig.2 Distribution of inclusions sizes in 17-7PH steel before (a) and after (b) of electroslag remelting

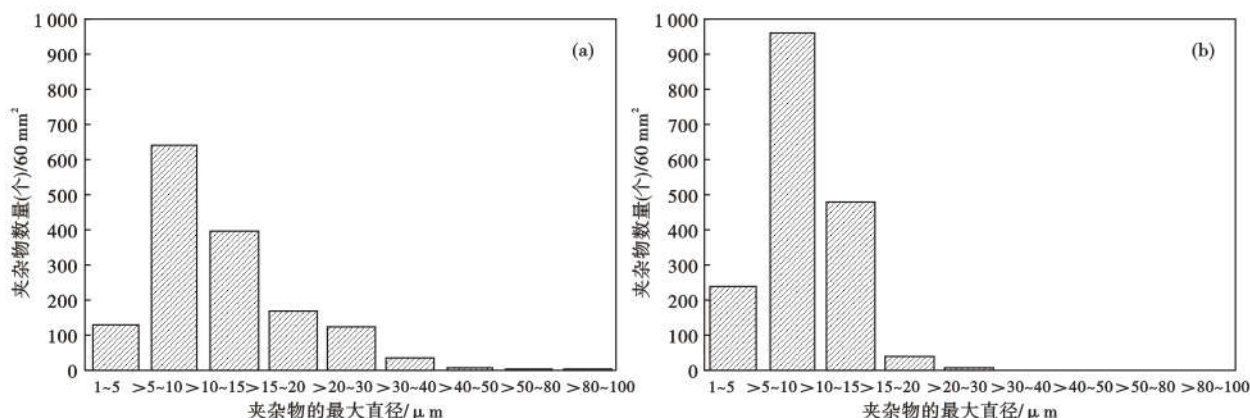


图 3 17-7PH 钢电渣重熔前(a)后(b)含 Al 夹杂物尺寸分布

Fig. 3 Distribution of bearing-Al inclusions sizes in 17-7PH steel before (a) and after (b) of electroslag remelting

夹杂物对钢性能的影响不仅仅是夹杂物的数量,更重要的是夹杂物的尺寸^[8-9]。大颗粒夹杂物数量越多,对钢的危害就越大,因此,分析电渣重熔前后夹杂物尺寸的分布更有意义。图 2 为电渣重熔前后夹杂物尺寸的分布。

从图 2 可以看出,尽管电渣重熔之前电极中的夹杂物以小颗粒夹杂物为主,但是仍然存在数量较多的大颗粒夹杂,其中大于 20 μm 的夹杂物共有 240 个,最大的尺寸高达 95.65 μm 。经过电渣重熔后,不仅仅夹杂物数量大幅降低,更重要的是大颗粒夹杂物的数量明显降低,仅有 10 个夹杂物的尺寸大于 20 μm ,最大的夹杂物尺寸为 27.56 μm ,与电渣重熔之前相比分别下降了 91.7% 和 71.2%。

2.2 不同类型夹杂物的变化

如前所述,电渣重熔后钢中夹杂物的数量、尺寸明显下降,进一步分析各类型夹杂物的尺寸变化有助于了解影响夹杂物变化的关键因素,从而可进一步提高电渣重熔去夹杂的能力。

2.2.1 含 Al 夹杂物

在本文中,含 Al 夹杂物是指夹杂物中 Al 含量 $\geq 95\%$ 的夹杂物(不包括夹杂物中的 O、N 等元素)。电渣重熔前后含 Al 夹杂物尺寸变化如图 3 所示。

从图 3 可以看出,尽管含 Al 夹杂物的数量在电渣重熔后有所增加,但是大颗粒夹杂物的数量却明显减少。电渣重熔之前,自耗电极中大于 20 μm 的夹杂物共有 170 个,占夹杂物总数的 11.5%,最大夹杂物的直径为 95.65 μm ;而电渣重熔以后,大于 20 μm 的夹杂物共有 7 个,仅占夹杂物总数的 0.4%,最大夹杂物的直径仅为 23.25 μm 。

在铝脱氧钢中,含 Al 的夹杂物一般以氧化铝夹杂为主。而在 17-7PH 不锈钢中,Al 含量高达 1% 以上,远超过一般钢中的 Al 含量。由于钢中含有较高的 Cr,钢中的 N 含量也比较高。因此,17-7PH 钢中的含 Al 夹杂物既有 AlN 夹杂,也有氧化铝夹杂存在。由于 Al、N 含量较高,生成的高铝夹杂物主要是 AlN 夹杂,JSM-6510LV 型扫描电镜能谱分析结果也证明了这一点,图 4 为 AlN 夹杂的能谱图。AlN 呈多边形、深黑色的形貌。

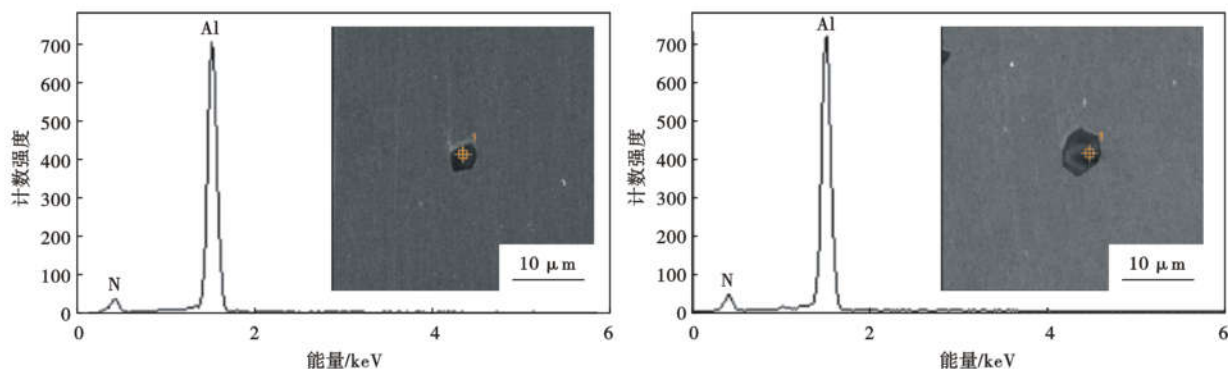


图 4 17-7PH 钢 AlN 夹杂的能谱图

Fig. 4 Energy spectrum of AlN inclusions in 17-7PH steel

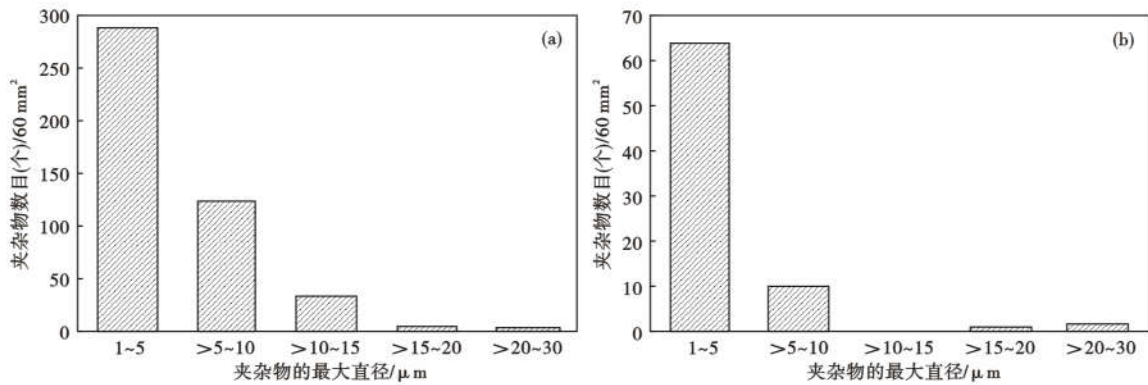


图 5 17-7PH 钢电渣重熔前(a)后(b)含 S 夹杂物尺寸分布

Fig. 5 Distribution of bearing-S inclusions sizes in 17-7PH steel before (a) and after (b) of electroslag remelting

2.2.2 含 S 夹杂物

含 S 夹杂物主要包括硫化锰、硫化钙、硫化物-氧化物复合夹杂物,图 5 为电渣重熔前后夹杂物的尺寸的变化。

从图 5 可见,电渣重熔前后钢中的含 S 夹杂物尺寸均比较小。自耗电极中 ≥15 μm 的夹杂物共有

9 个,而最大夹杂物尺寸为 27.74 μm;电渣重熔后 ≥15 μm 的夹杂物共有 3 个,而最大夹杂物尺寸为 27.76 μm。电渣前后夹杂物尺寸变化不大的主要原因在于自耗电极中的 S 含量极低(10 × 10⁻⁶)。但是夹杂物的数量在电渣重熔后降低了 83.1%,这主要得益于重熔渣系对夹杂物的吸附。

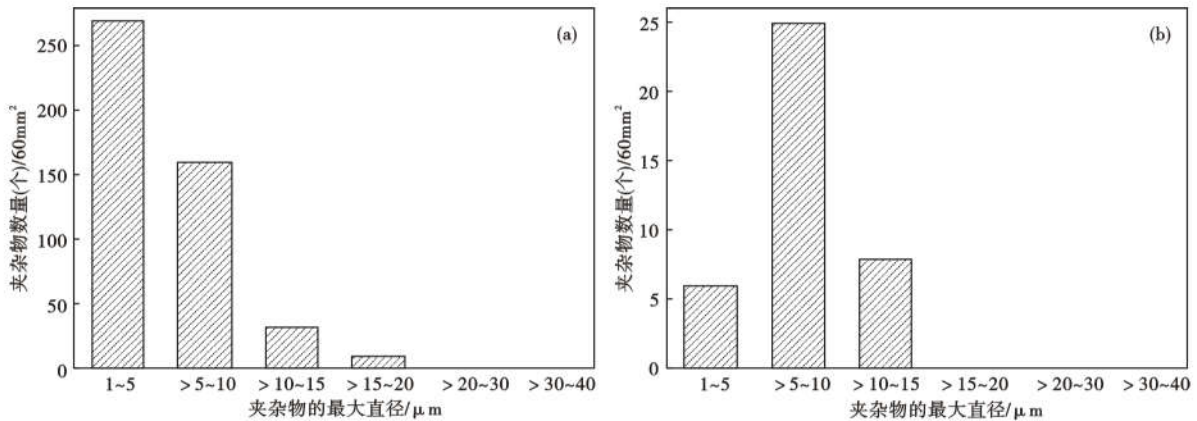


图 6 17-7PH 钢电渣重熔前(a)后(b)镁铝尖晶石夹杂物尺寸分布

Fig. 6 Distribution of Mg-Al spinel inclusions sizes in 17-7PH steel before (a) and after (b) of electroslag remelting

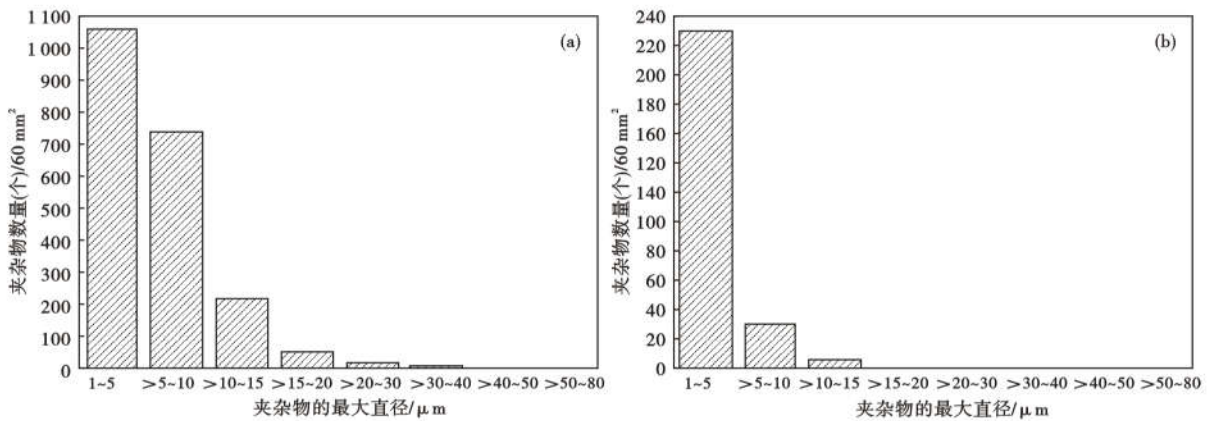


图 7 17-7PH 钢电渣重熔前(a)后(b)其它类型夹杂物尺寸分布

Fig. 7 Distribution of other type inclusions in 17-7PH steel sizes before (a) and after (b) of electroslag remelting

2.2.3 镁铝尖晶石夹杂物

图 6 为镁铝尖晶石夹杂物电渣重熔前后夹杂物的尺寸的变化。

从图 6 可以看出,钢中的镁铝尖晶石类夹杂尺寸较小,自耗电电极中仅有 1 个夹杂物尺寸超过 30 μm ,其它夹杂物均小于 20 μm ;经过电渣重熔后,夹杂物的数量大幅降低,所有的夹杂物均小于 20 μm 。

2.2.4 其它夹杂物

本文中,将除含 Al 夹杂物、含 S 夹杂物及镁铝尖晶石以外的夹杂物归类为其它夹杂,这类夹杂物组成比较复杂,包含 Al、Ti、S、Mn、Si 等多种元素,其在电渣重熔前后夹杂物的变化如图 7 所示。

从图 7 可以看出,自耗电电极中此类夹杂物数量较多,但是大部分夹杂物尺寸较小,15 μm 以上的夹杂物共有 77 个,最大的夹杂物尺寸为 52.22 μm ;电渣重熔后夹杂物的数量降低了 87.4%,所有的夹杂物尺寸均小于 15 μm ,最大的夹杂物尺寸为 12.68 μm 。

3 结果分析与讨论

从上述结果可以看出,电渣重熔后夹杂物的数量明显减少,大颗粒夹杂物得以去除。然而,电渣过程对于不同类型夹杂物的去除效果有所不同。对于镁铝尖晶石类夹杂物、含 S 夹杂物及其它夹杂物,电渣重熔后其数量明显下降,而对于含 Al 夹杂物,其数量反而增加。尽管电渣对于大颗粒的夹杂物都有一定的吸附效果,但是重熔后不同类型的大颗粒夹杂物的数量有所不同。

图 8 为电渣重熔后最大直径大于 10 μm 的不同类型夹杂物。从图 8 可以看出,电渣重熔后 17-7PH 钢中较大颗粒的夹杂物主要是以含铝的夹杂物为主,而其余的夹杂由于渣系的“吸附”得到有效的去除。因此,提高 17-7PH 钢中的洁净度,关键在于进一步去除电渣锭中的 AlN 夹杂。为此,首先要分析含 Al 夹杂物,即 AlN 的形成过程。

钢中的氮和铝的溶解度积如式(1)所示^[10]。

$$\lg K = 5.63 - \frac{12864}{T} \quad (1)$$

根据式(1),作出温度变化时形成 AlN 夹杂所需的 Al、N 含量,如图 9 所示。

由图 9 可知,随着钢中 N 含量的增加和温度的降低,对应的平衡 Al 含量逐渐降低。在本文中,17-

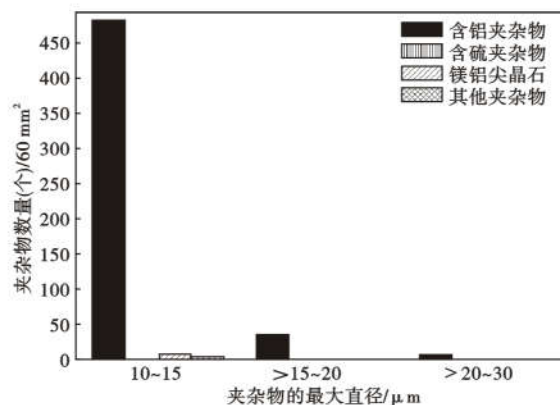


图 8 17-7PH 钢电渣重熔后最大直径大于 10 μm 的夹杂物
Fig. 8 Inclusions with maximum diameter greater than 10 μm in 17-7PH steel after ESR

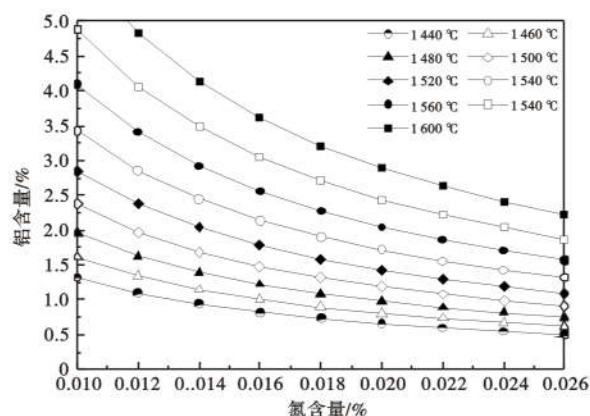


图 9 不同温度钢中 Al-N 平衡图
Fig. 9 Equilibrium diagram Al-N in steel at different temperatures

7PH 钢中的 N 含量为 0.020% (自耗电电极中),在传统的炼钢温度下 (~1600 $^{\circ}\text{C}$),与之对应的平衡 Al 含量为 2.8%;而钢中实际的 Al 含量为 1.02%,远低于平衡铝。因此,在正常冶炼条件下,不易形成 AlN 夹杂。然而,在冶炼完成至浇铸,钢液温度逐渐降低,当温度降低至 1485 $^{\circ}\text{C}$ 时,达到 AlN 形成的热力学条件,AlN 夹杂开始析出。而经计算发现 17-7PH 钢的液相线温度为 1470 $^{\circ}\text{C}$ ^[11],也就是说,AlN 仍然是在钢液中形成,因此,其尺寸较大。而在电渣重熔过程中,由于渣池的温度较高,特别是电极末端作为放电区,其温度高达 1800~2000 $^{\circ}\text{C}$,使得电极末端液滴的过热度大幅增加。因此,自耗电电极中 AlN 夹杂完全分解进入金属熔池。金属熔池中的氮和铝在温降及凝固过程重新形成 AlN 夹杂。由于电渣重熔过程传热速度较快,冷却速度大,导致新形成的 AlN 夹杂来不及长大,因此,其尺寸较小,而数量增加。这也是为什么与自耗电电极相比,电渣重熔

后夹杂物的总量明显增加,而大颗粒夹杂物反而减少。但是,电渣重熔过程并没有改变 AlN 形成的热力学条件,AlN 仍可以在液态钢液中形成,因此,电渣锭中仍然存在大于 20 μm 的 AlN 夹杂。

由于 17-7PH 钢为含 Al 钢,钢中 Al 含量较高,为了减少大颗粒 AlN 夹杂的形成,只有尽可能减少钢中的 N 含量,避免 AlN 在钢液中形成,如图 9 所示,当钢中的 N 含量降至 0.015% 以下时,才能使得 AlN 仅在凝固过程形成。而金属熔池由于传热迅速,凝固过程重新形成的 AlN 夹杂物尺寸也相对较小。

由于电渣重熔过程降氮能力有限,因此,必须尽可能降低金属自耗电极中的 N 含量,才能减少 AlN 夹杂物的生成量、减小其尺寸

4 结束语

(1) 17-7PH 不锈钢电渣重熔过程中 O 含量几乎没有变化,N 含量有轻微的下降;电渣重熔前后夹

杂物的类型没有变化,均由含 Al 夹杂物、含 S 夹杂物、镁铝尖晶石类夹杂物及其它夹杂物等四类夹杂物组成。经过电渣重熔后夹杂物的总体数量明显下降,但是含 Al 夹杂物数量明显增加。

(2) 电渣重熔后大颗粒夹杂物的数量、最大尺寸明显降低,仅有 10 个夹杂物的尺寸大于 20 μm,最大的夹杂物尺寸为 27.56 μm,与电渣重熔之前相比分别下降了 91.7% 和 71.2%。无论何种夹杂物类型,大颗粒夹杂物数量、尺寸均出现了不同程度的下降。

(3) 电渣锭中的含 Al 夹杂物主要是 AlN 夹杂,在电渣锭中数量最多、尺寸最大;而其它类型的夹杂物由于渣的“吸附”而大量去除。减少 AlN 夹杂物的形成是提高 17-7PH 电渣锭洁净度的关键,而减少自耗电极中的 N 含量,是降低电渣重熔过程 AlN 夹杂的有效途径。

参考文献

[1] 李明达. 17-7PH 不锈钢泵轴弯曲失效及显微组织研究[D]. 大连:大连海事大学,2015.

[2] 赵昌平,靳丹萍,刘欢欢,等. 时效处理对 17-7PH 不锈钢微观组织和维氏硬度的影响[J]. 有色金属材料与工程,2021,42(2): 13-18.

[3] 刘城城,张立峰,任 英,等. 非金属夹杂物对不锈钢耐点蚀性能影响的综述[J]. 钢铁研究学报,2021,33(10):1040-1051.

[4] 魏高洋,鲁思渊,李积回,等. 夹杂物对 30Cr13 和 Stavax ESR 马氏体不锈钢耐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报,2019,40(1): 125-132.

[5] 李正邦. 电渣冶金理论与实践[M]. 北京:冶金工业出版社,2010:14.

[6] 史智越,徐海峰,许 达,等. 采用 ASPEX 和旋弯疲劳法表征 GCr15 轴承钢夹杂物[J]. 钢铁,2019,54(4):55-62.

[7] 张敬蕊,胡庆利,赵乃胜,等. ASPEX 全自动夹杂物分析仪试样的制备工艺[J]. 理化检验(物理分册). 2018,54(10): 712-715.

[8] 冯业飞,周晓明,邹金文,等. 夹杂物对 FGH96 合金低周疲劳寿命的影响[J]. 稀有金属材料与工程. 2021,50(7):2455-2463.

[9] 田 超,刘剑辉,董 瀚. 高洁净轴承钢夹杂物评价与滚动接触疲劳寿命[J]. 上海金属. 2018,40(4):1-5 + 12.

[10] Wada Harue, Pehlke Robert. Nitrogen Solubility and Aluminum Nitride Precipitation in Liquid Iron, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-Ni-Mo alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1978, 9(3):441-448.

[11] 王振东,曹孔健,何纪龙. 感应炉冶炼[M]. 北京:化学工业出版社,2007:637.

**欢迎全国冶金、机械、耐材及相关
行业在《特殊钢》杂志上刊登工艺设备
和技术、产品研发宣传广告**

联系人:陈颖

电话:13812128736