



不同脱氧方式对模具钢 Cr12MoV 中夹杂物与碳化物演变规律的影响

聂邓云飞¹, 李 阳¹, 姜周华¹, 孙 萌^{1,2}, 马 帅¹, 毛昫愫¹

(1 东北大学冶金学院, 沈阳 110819; 2 昆士兰大学可持续矿物研究所, 澳大利亚 布里斯班 4072)

摘要: 为了研究不同脱氧方式对 Cr12MoV 钢中夹杂物与碳化物的影响, 利用 SEM-EDS、欧波同夹杂物自动分析系统 OTSInca 对单独铝脱氧、铝脱氧+稀土 Ce 复合脱氧、真空碳脱氧三种实验钢进行分析, 探究三种脱氧方式对 T. O、T. N 质量分数, 夹杂物的数量、尺寸、成分及形貌, 碳化物的析出特征与分布状态的影响。结果表明, 在 480 Pa 下碳的脱氧、脱氮效果强于 Al 和 Ce, 铸态样品中 T. O、T. N 质量分数可分别降低至 0.000 7% 和 0.002 7%。单独铝脱氧与真空碳脱氧所得实验钢中夹杂物以细小 Al₂O₃ 为主, 夹杂物数量密度分别为 165、95 个/mm², 平均面积分别为 0.70、0.66 μm², 铝脱氧+稀土处理后夹杂物以 Ce₂O₂S 为主, 夹杂物密度和平均面积分别为 120 个/mm²、2.0 μm², Ce 参与脱氧会使夹杂物总数减少、尺寸增大。单独铝脱氧与真空碳脱氧下碳化物均呈鱼骨状, 碳化物面积占比分别为 12.15% 和 12.29%, 铝脱氧+稀土 Ce 处理下碳化物呈细小的层片状或粒状, 碳化物面积占比为 11.70%, Ce 处理可显著细化碳化物、打断连续网状结构并降低析出量, 而真空碳脱氧相比于铝脱氧对碳化物形貌与析出没有明显影响。本实验在不考虑时间下认为 Cr12MoV 钢冶炼中真空碳脱氧取代铝脱氧是可行的, 具有净化钢液、优化钢中夹杂物性能的同时不影响碳化物析出的效果, 铝脱氧+稀土复合脱氧则在碳化物控制方面具有显著效果。

关键词: Cr12MoV 模具钢; 夹杂物; 碳化物; 稀土处理; 真空碳脱氧

DOI: 10.20057/j.1003-8620.N260039 **中图分类号:** TF133

Effect of Different Deoxidation Methods on the Evolution of Inclusions and Carbides in Cr12MoV Die Steel

Nie Dengyunfei¹, Li Yang¹, Jiang Zhouhua¹, Sun Meng^{1,2}, Ma Shuai¹, Mao Yunqie¹

(1 School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2 Sustainable Minerals Institute, The University of Queensland, Brisbane, 4072, Australia)

Abstract: To study the effects of different deoxidation methods on the evolution of inclusions and carbides in Cr12MoV steel, experimental steels smelted by three deoxidation processes (Al deoxidation, Al deoxidation combined with rare earth Ce composite deoxidation, and vacuum carbon deoxidation) were analyzed using scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and the OTSInca automatic inclusion analysis system (Oxford Instruments). The effect of the three deoxidation methods on the mass fractions of total oxygen (T. O) and total nitrogen (T. N), the number, size, composition and morphology of inclusions, as well as the precipitation characteristics and distribution of carbides in Cr12MoV steel were explored. The results show that at 480 Pa, carbon exhibits stronger deoxidation and denitrification effects than Al and Ce. The mass fractions of T. O and T. N in the as-cast samples can be reduced to 0.000 7% and 0.002 7%, respectively. In the experimental steels produced by single Al deoxidation and vacuum carbon deoxidation, inclusions are dominated by fine Al₂O₃, with number densities of 165/mm² and 95/mm², and average areas of 0.70 μm² and 0.66 μm², respectively. After Al deoxidation combined with rare earth treatment, inclusions are mainly Ce₂O₂S, with an inclusion number density of 120/mm² and an average area of 2.0 μm². The participation of Ce in deoxidation reduces the total number of inclusions but increases their size. Carbides in both single Al deoxidation and vacuum carbon deoxidation samples exhibit a fish-bone morphology and distribute continuously along grain boundaries to form a network structure, with area fractions of 12.15% and 12.29%, respectively. In contrast, carbides in the Al deoxidation + Ce treatment sample are fine lamellar or granular, distributing discontinuously along grain boundaries in a chain-like or particulate form without forming a continuous network structure, and the carbide area fraction is 11.70%. Ce treatment can significantly refine carbides, break the continuous network structure and reduce the precipitation amount. Compared with Al deoxidation, vacuum carbon deoxidation has no obvious effect on the morphology and precipitation of carbides. This study suggests that, without considering time, replacing partial Al deoxidation with vacuum carbon deoxidation in the smelting of Cr12MoV steel is feasible. It can purify molten steel and optimize the properties of inclusions without affecting carbide pre-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074075);教育服务东北振兴产学研用合作重点项目资助项目

作者简介: 聂邓云飞(2001—),男,硕士; **E-mail:** 670418138@qq.com; **收稿日期:** 2026-03-16

通信作者: 李 阳(1973—),男,博士,教授; **E-mail:** liy@smm.neu.edu.cn

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

cipitation. Al deoxidation combined with rare earth composite deoxidation has a significant effect on carbide control.

Key Words: Cr12MoV Die Steel; Inclusions; Carbides; Rare Earth Treatment; Vacuum Carbon Deoxidation

Cr12MoV 钢属于典型高碳高铬莱氏体冷作模具钢,由于其拥有高淬透性、高硬度与优良耐磨性,被广泛用于制造形状复杂、工作负荷大的冷冲模具^[1-2],例如,冲裁模、冷墩模、剪切模、拉丝模等。国际高端冷作模具钢对洁净度与组织均提出指标, $w[\text{O}]$ 普遍在 20×10^{-6} 以下, $w[\text{S}] < 0.005\%$,按 ASTM E45—2005A 法标准评定夹杂物要在 2.0 级以下,共晶碳化物不均匀度要控制在 4 级以下^[3]。碳化物与夹杂物的成分及分布特征显著影响模具钢的综合性能,大量夹杂物会破坏金属基体的连续性,在基体受到交变载荷的作用下易成为裂纹源,进而降低材料的韧性与塑性^[4-6]。刘君等^[7]发现 CaO 与 Al_2O_3 为主的钙铝酸盐夹杂物有可能引起 4Cr13 模具钢钢板局部的点状缺陷。秦礼彬等^[8]采用真空碳脱氧冶炼 GCr18Mo 轴承钢,与铝脱氧相比夹杂物数量更少、尺寸更小。邢佳等^[9]发现软吹氩时间会影响夹杂物数量与尺寸,延长软吹时间有助于降低夹杂数量、细化平均尺寸。相关学者^[10-13]发现精炼渣组成成分会使夹杂物数量尺寸变化同时导致夹杂物中成分变化。朱春丽等^[14]发现电磁搅拌施加磁场后夹杂物最大直径明显降低,Al-Si-Ca-O 夹杂物的最大直径从 $29.29 \mu\text{m}$ 减小到 $9.28 \mu\text{m}$ 。受限于冶炼过程导致钢液中夹杂物无法完全去除,工业生产中多以夹杂改性与尺寸分布控制为主要控制思路^[15-18]。

已有研究表明,冷作模具钢中直接从钢液析出的一次碳化物,以及共析转变前形成的细小二次碳化物,均会对其力学性能与服役寿命产生显著影响^[19-21],在冷作模具工业使用中,处理后残留的大尺寸碳化物是材料早期失效的主要原因^[22-24]。目前对碳化物的主要控制方式有微量改性元素对碳化物的控制,不同的热处理制度等。Zhao 等^[25]发现稀土 La 和 Ce 能增加冷作模具钢中的 C 原子扩散能垒,减少碳化物析出并细化晶粒。王静等^[26]发现 Ti 能使 Cr12MoV 钢中的晶界处生成 $\text{Ti}(\text{N}, \text{C})$,起到打断碳化物网状结构的作用。Jiao 等^[27]发现 Mg 对 Mo 在凝固过程中由固相向液相的反扩散过程有抑制作用并且会加剧液相中 C 的偏析,降低 Mo 的偏析以及 C 的活度最终抑制 M_6C 的析出。Feng H 等^[28]研究发现在钢中增加 N 质量分数并适当降低 C 质量分数可减小共晶碳化物析出量,使钢中的碳氮化物以 M_{23}C_6

的顺序发生转变,从而改善碳化物偏析。李闪闪等^[29]研究发现冷速提高,凝固时间缩短会导致液析碳化物细化,但数量增加分布更加弥散均匀。Chi 等^[29]对深冷处理后的 Cr8 型冷作模具钢进行研究,发现相比常规热处理制度深冷处理后,钢中 M_6C 和 MC 型碳化物增加导致耐磨性明显提高。王荣建等^[30]发现先碳后铝脱氧工艺能够有效降低钢液有害元素的质量分数,但对铸坯中夹杂物的种类、形貌、尺寸和数量密度没有明显影响。

虽然前人对有关模具钢中夹杂物和碳化物的控制,如稀土处理对模具钢中夹杂物改性,打断碳化物减少碳化物析出方面已有相当多的研究,但对于改性夹杂,控制夹杂物尺寸分布影响最直接环节仍是脱氧,相比稀土处理与常规脱氧方式的,常规铝脱氧、稀土复合脱氧及真空碳脱氧三种工艺,针对 Cr12MoV 钢的系统性对比研究仍较为缺乏,三种不同脱氧方式对夹杂物和碳化物的作用一定程度影响了模具钢的使用性能。因此,本试验采用 Al 脱氧,Al+Ce 复合脱氧,真空碳脱氧三种不同脱氧方式冶炼 Cr12MoV 模具钢,并对钢中夹杂物和碳化物的演变行为进行了分析,以期同类产品的生产优化提供指导。

1 工艺流程及研究方法

1.1 工艺流程

以 Cr12MoV 钢为研究对象,使用 30 kg 真空感应炉冶炼了三种不同脱氧方式的实验钢,冶炼流程如图 1 所示,实验钢的主要成分见表 1。为便于表述,本研究将使用铝脱氧的实验钢命名为 1# 钢,将使用铝脱氧+稀土 Ce 复合脱氧的实验钢命名为 2# 钢,真空碳脱氧的实验钢为 3# 钢。在感应炉加入原料工业纯铁、工业铬、高纯钼随炉后,选择以 $w[\text{T.O}]$ 为 0.03% 来加入氧化铁粉末随炉冶炼,以确保原料中氧含量保持一致。在温度达到 1600°C 后,保温 20 min 以确保氧化铁粉末熔化进入钢液。如图 1(a) 所示,1# 钢在 20 min 时加入 0.04% Al,在 25 min 时加入 C,在 26 min 时加入 Si,27 min 时加入 Mn,28 min 时加入 V,在之后保温 5 min 开始降温,并在 1575°C 左右出钢。如图 1(b) 所示,2# 钢相比 1# 钢,不同点在于 20 min 时加入 0.04% $w[\text{Al}]$,在 31 min 时加入 0.03% $w[\text{Ce}]$,Si,

Mn, V加入时间不变,在26 min时加入Si,27 min时加入Mn,28 min时加入V,在加入Ce之后保温2 min开始降温,并在1 575 °C左右出钢。如图1(c)所示,3#实验钢不同点在于20 min时加入C并在25 min时开始抽真空,在30 min时将压强降至480 Pa,在40 min时结束真空,在43 min时加入Si,44 min时加入Mn,45 min时加入V,在之后保温5 min开始降温,并在1 575 °C左右出钢。

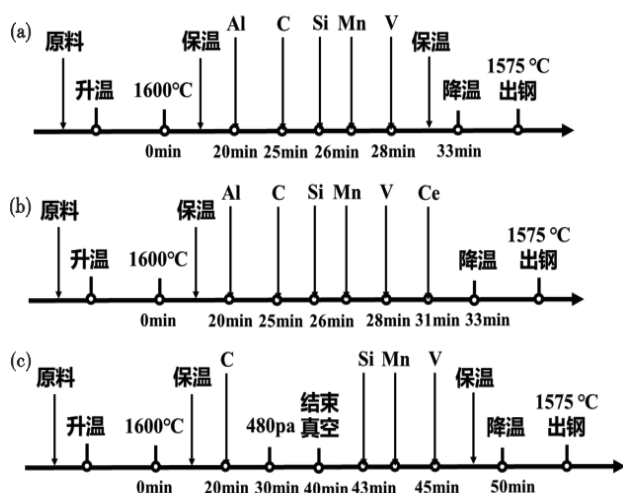


图1 实验钢冶炼流程:(a)1#钢,(b)2#钢,(c)3#钢

Fig. 1 Production process of experimental steel : (a) Steel 1#, (b) Steel 2#, (c) Steel 3#

1.2 样品制备

为了探究该生产工艺下Cr12MoV模具钢不同脱氧方式下夹杂物和碳化物演变规律,本研究选择在圆柱形铸态钢样1#~3#靠底部1/2半径处,切取8个尺寸为10 mm×10 mm×5 mm的钢锭作为金相试样,经打磨、抛光后将试样表面处理至光亮无划痕,部分采用欧波同扫描电镜进行夹杂物统计分析后用于钢中夹杂物统计分析;另一部分经过8%硝酸酒精腐蚀15 s后,于扫描电镜下拍照观察进行碳化物统计分析。另在相同位置取尺寸为4 mm×4 mm×7 mm的试样,确保表面打磨光亮没有氧化层后,采用LecoTC500 N/O分析仪测定试样中全氧(T.O)质量分数以及全氮(T.N)质量分数。

2 结果与讨论

2.1 实验钢的成分变化

三种脱氧方式冶炼的Cr12MoV模具钢铸态样品T.N和T.O含量如图2所示。在使用铝脱氧的1#钢中使用铝脱氧,铸态样品 $w[\text{T.O}]$ 和 $w[\text{T.N}]$ 为0.001 53%和0.003 6%;2#钢使用铝脱氧和稀土处理,相比1#钢铸态样品 $w[\text{T.O}]$ 和 $w[\text{T.N}]$ 有略微减少,下降至0.001 32%和0.003 4%;而3#钢使用真空碳脱氧处理,铸态样品 $w[\text{T.O}]$ 和 $w[\text{T.N}]$ 是三组实验钢中最低的,分别为0.000 7%和0.002 7%;3#钢最终铸态样的T.N质量分数是三组实验钢中最小的,真空碳脱氧在脱氮效果上优于其他脱氧方式;在冶炼开始之前,加入氧化铁粉末来模拟原料中的铁锈,三组实验中氧化铁粉末均按 $w[\text{O}]$ 为0.03%添加,在到达1 600 °C后保温20 min,钢液表面没有粉末残留,可以认为氧化铁已经全部转化为溶解氧。1#钢添加的铝脱氧剂质量分数为0.04%,2#钢相比1#钢脱氧剂质量分数仅有0.02%,但是之后添加的Ce处理也起到了脱氧剂的作用,最终铸态样的T.O质量分数2#钢反而比1#钢小;3#钢采用的是真空碳脱氧,在480 Pa的压强下保持10 min,但Cr12MoV钢的高C含量使碳脱氧反应剧烈,在脱氧期间有明显的气泡,最终铸态样的T.O质量分数是三组实验钢中最小的,说明高碳钢在真空碳脱氧时,选用较高的真空度便可以在脱氧效果上优于其他脱氧方式。

2.2 实验钢中夹杂物与碳化物演变

2.2.1 夹杂物定量统计

通过欧波同夹杂物自动分析系统OTSInca对三组实验钢的夹杂物进行统计,将三组实验钢铸态钢样中夹杂物成分作成分三元相图,如图3所示。由图3可知,1#钢铸态样夹杂物是 Al_2O_3 为主要成分构成的复合夹杂物,夹杂物平均值(质量分数)为97% Al_2O_3 -2.5% SiO_2 -0.5% MgO ;2#钢铸态样夹杂物主要成分构成则是 CeAlO_3 与 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$,夹杂物平均值为1% Al_2O_3 -91% $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -7% CeAlO_3 ;3#钢铸态样夹杂物主要成分构成则是 SiO_2 、 Al_2O_3 ,夹杂物平均值为97% Al_2O_3 -2.4% SiO_2 -0.6% MgO ;1#钢与3#钢两者夹

表1 Cr12MoV模具钢的主要成分(质量分数)
Table 1 Target composition of Cr12MoV die steel

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ni
国标	1.45 ~ 1.70	≤0.40	≤0.40	≤0.025	≤0.008	11.00 ~ 12.50	0.40 ~ 0.60	0.15 ~ 0.30	≤0.25
目标值	1.50	0.20	0.20	≤0.025	≤0.008	12.00	0.40	0.20	≤0.25

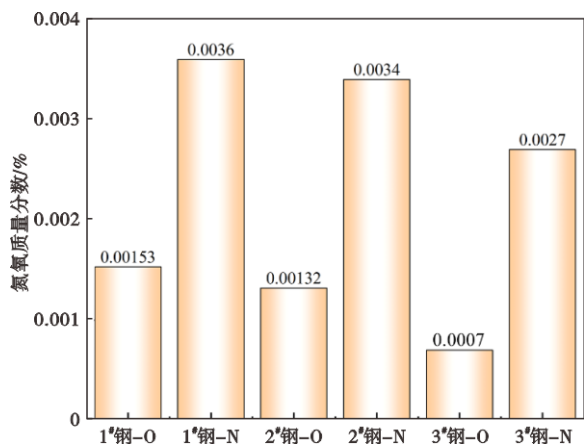


图2 试验钢钢样中N、O含量

Fig. 2 Variation of T. O and T. N of experimental steel samples

杂物均以 Al_2O_3 为主相, 仅含少量 SiO_2 、 MgO , 夹杂物类型未发生明显改变, 但是 3#钢的 MgO 质量分数有略微上升, 这是因为 3#钢采用真空碳脱氧, 镁砖耐材有部分 Mg 分解进入钢液, 而 3#钢中没有添加 Al , 夹杂物中的 Al_2O_3 来自原料中的杂质 Al ; 2#钢使用的是铝脱氧和稀土处理, 2#钢加入 $0.02\% w[Al]$ 是 1#钢加入 $0.04\% w[Al]$ 的一半, 之后加入了 0.03% 的 Ce , 这让稀土对夹杂物改性留下了少量 $CeAlO_3$, 没有全部转化为 Ce_2O_3S 。

将三组实验钢铸态钢样中夹杂物平均等效圆直径(ECD)、平均面积和密度变化列表见表2。三

组实验钢中, 1#钢在 $5.96 mm^2$ 面积中的 $<1 \mu m$ 尺寸夹杂物占比为 80.8% , $1\sim 2 \mu m$ 尺寸夹杂物占比为 17.6% , $>2\sim 3 \mu m$ 尺寸夹杂物占比为 1.1% , $>3 \mu m$ 尺寸夹杂物占比为 0.4% , 夹杂物密度为 165 个/ mm^2 , 夹杂物总面积为 $675.83 \mu m^2$, 单个夹杂物平均面积为 $0.70 \mu m^2$; 2#钢相比 1#钢, 在 $5.46 mm^2$ 面积中的 $<1 \mu m$ 尺寸夹杂物占比下降至 26.0% , $1\sim 2 \mu m$ 尺寸夹杂物占比上升至 54.7% , $>2\sim 3 \mu m$ 尺寸夹杂物占比上升至 16.8% , $>3 \mu m$ 尺寸夹杂物占比上升至 2.6% , 夹杂物密度下降至 120 个/ mm^2 , 夹杂物总面积上升至 $1319.15 \mu m^2$, 单个夹杂物平均面积为 $2.0 \mu m^2$, 2#钢夹杂物密度显著下降, 但是大尺寸夹杂物显著增多, 夹杂物总面积增大, 这是因为添加稀土 Ce 处理, 会将 Al 脱氧形成的 Al_2O_3 变性成 $CeAlO_3$ 和 Ce_2O_3S , 变性之后的夹杂物作为形核质点更容易长大, 导致最后夹杂物总体尺寸变大; 3#钢相比 1#钢, 在 $5.46 mm^2$ 面积中的 $<1 \mu m$ 尺寸夹杂物占比下降至 78.5% , $1\sim 2 \mu m$ 尺寸夹杂物占比上升至 20.2% , $>2\sim 3 \mu m$ 尺寸夹杂物占比上升至 1.4% , $>3 \mu m$ 尺寸夹杂物占比下降至 0% , 夹杂物密度下降至 95 个/ mm^2 , 夹杂物总面积下降至 $345.16 \mu m^2$, 单个夹杂物平均面积为 $0.66 \mu m^2$ 。可以看出三组实验钢中, 3#钢样夹杂物密度最低, 并且大尺寸夹杂物显著减少, 夹杂物总面积减小, 这是因为真空碳脱氧处理后, 钢中部分溶解氧生成 CO , 溶解氧能生成的夹杂物减少。

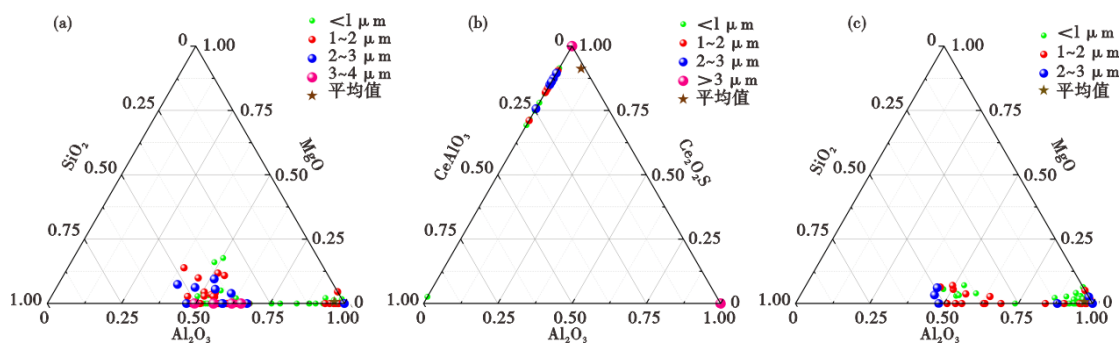


图3 各组实验钢夹杂物成分分布图: (a) 1#钢, (b) 2#钢, (c) 3#钢

Fig. 3 Composition distribution diagram of each group of experimental steel inclusions : (a) Steel 1#, (b) Steel 2#, (c) Steel 3#

表2 试验钢夹杂物分布统计结果

Table 2 Experimental steel inclusions distribution statistics

试样号	夹杂物尺寸占比/%				夹杂物密度 个/ mm^2	夹杂物总面积/ μm^2	夹杂物平均面积/ μm^2
	$<1 \mu m$	$1\sim 2 \mu m$	$>2\sim 3 \mu m$	$>3 \mu m$			
1#钢	80.80	17.60	1.10	0.40	165	675.83	0.7
2#钢	26.00	54.70	16.80	2.60	120	1319.15	2
3#钢	78.50	20.20	1.40	0	95	345.16	0.66

2.2.2 典型夹杂物形貌

利用扫描电镜观察了冶炼过程中的典型夹杂物形貌如图4-6所示。从图4可知,1#钢样中典型夹杂物尺寸主要为1 μm左右,以Al₂O₃为核心、外部包裹MnS的夹杂物,EDS点扫描分析主体结构由1% w[SiO₂]、98% w[Al₂O₃]、1% w[MgO]和外侧包裹5% w[Al₂O₃]、95% w[MnS]组成。从图5可知,2#钢样中典型夹杂物主要以Ce₂O₃S为主,EDS点扫描分析主体结构由98% w[Ce₂O₃S]、2% w[CeAlO₃]组成。从图6可知,3#钢样中典型夹杂物主要以Al₂O₃为核心、外部包裹MnS的夹杂物,EDS点扫描分析主体结构由1% w[SiO₂]、98% w[Al₂O₃]、1% w[MgO]和外侧包裹2% w[Al₂O₃]、98% w[MnS]组成。可以看出真空碳脱氧所得夹杂物相比Al脱氧,夹杂物成分和类型没有明显变化,但是真空碳脱氧的夹杂物中Al₂O₃明显尺寸减小,这是因为真空碳脱氧中Al来自原料中的杂质Al,没有额外添加脱氧剂。

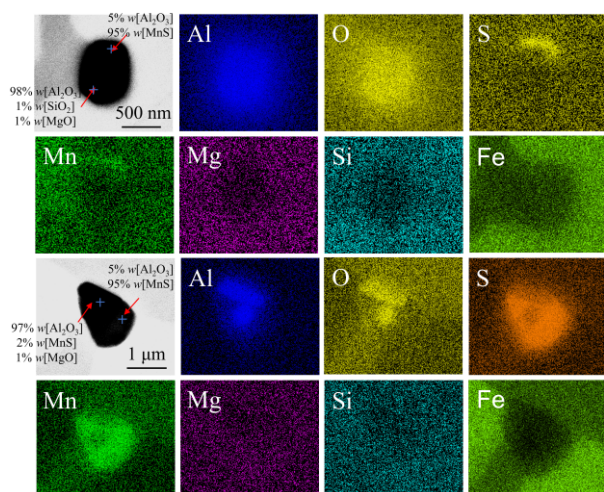


图4 1#实验钢中典型夹杂物形貌

Fig. 4 Typical morphology of inclusions in experimental steel 1#

2.2.3 典型碳化物形貌

利用扫描电镜观察了冶炼结束后的典型一次碳化物形貌如图7所示。三组钢样中碳化物都主要在晶界处析出,根据前人研究^[32-33]Cr12MoV钢中碳化物主要为M₇C₃型碳化物和少量M₂₃C₆型碳化物。1#钢中碳化物由图7(a)所示,碳化物主要呈粗大网状或连续骨架状。碳化物形态不规则,以粗大的片状和块状为主。2#钢中碳化物由图7(b)所示,碳化物形貌发生明显转变,呈细小的层片状或粒状,沿晶界呈断续链状或颗粒状分布,未形成连续网络。

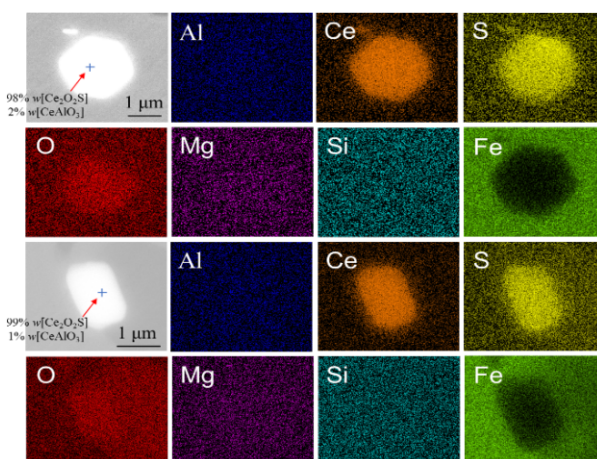


图5 2#实验钢中典型夹杂物形貌

Fig. 5 Typical morphology of inclusions in experimental steel 2#

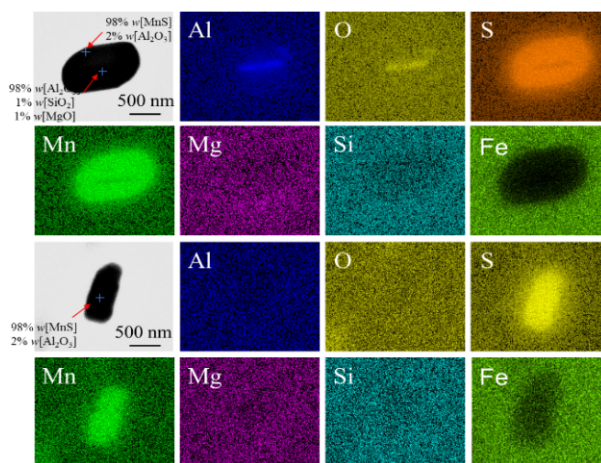


图6 3#实验钢中典型夹杂物形貌

Fig. 6 Typical morphology of inclusions in experimental steel 3#

碳化物尺寸显著细化,分布更均匀,对基体的割裂作用显著降低。3#钢中碳化物由图7(c)所示,碳化物形貌与1#钢高度相似,以网状和骨架状为主,沿晶界分布,部分区域形成连续碳化物。由此可以看出,单独铝脱氧与真空碳脱氧下碳化物均呈粗大网状或骨架状分布,沿晶界连续分布形成网状结构,铝脱氧+稀土Ce处理下碳化物呈细小的层片状或粒状,沿晶界呈断续链状或颗粒状分布,未形成连续网状结构。Ce处理可显著细化碳化物、打断连续网状结构并降低析出量,而真空碳脱氧对碳化物形貌没有明显影响。

使用Image-Pro Plus 6.0对三组实验钢的一次碳化物析出面积进行统计,每一组实验钢选择10张如图7大小(放大倍数1000倍)的照片,统计之后取平

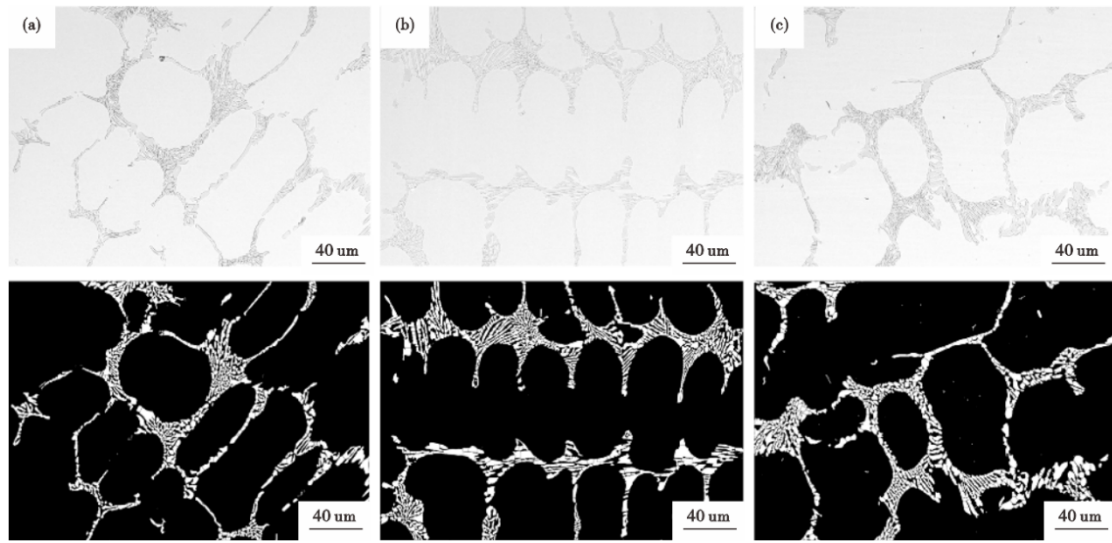


图7 实验钢中碳化物典型形貌:(a)1#钢,(b)2#钢,(c)3#钢
 Fig. 7 Typical morphology of carbides in the experimental steel : (a) Steel 1#, (b) Steel 2# (c) Steel 3#

均值,冶炼结束后的3种工艺生产的试验钢的碳化物面积占比如图8所示。可以看出1#钢中碳化物面积占比为12.15%,2#钢中碳化物面积占比为11.70%,3#钢中碳化物面积占比为12.29%,三组钢中2#钢中碳化物析出有少量下降。1#和3#钢样中晶粒尺寸差距很大排列杂乱,碳化物在晶粒周围几乎都有析出,连成了网状结构,2#钢样加入了稀土Ce处理,晶粒尺寸较为均匀,并且排列规整,碳化物在部分晶粒边缘没有析出,这是因为添加Ce影响了C在钢中的扩散系数,让部分晶粒边缘碳化物没有析出。可以看出采用真空碳脱氧相比常规Al脱氧并不会影响一次碳化物的析出,碳化物析出量没有增大或者减少,而采用Al+稀土脱氧相比常规Al脱氧,碳化物析出量有减少的趋势。

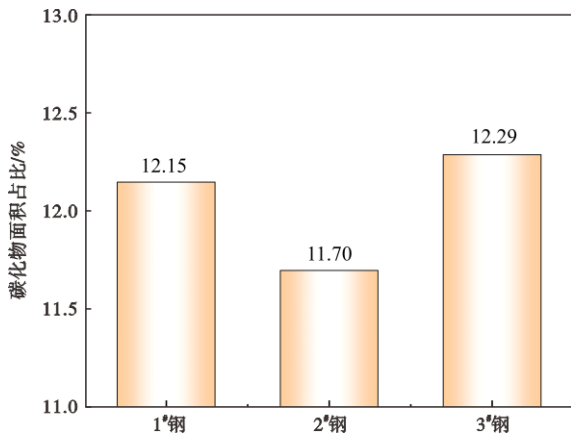


图8 实验钢中典型碳化物面积占比
 Fig. 8 Area fraction of typical carbides in the experimental steel

2.3 演变机理探讨

1#钢夹杂物生成阶段在加入Al时,Al与钢中的溶解氧反应生成 Al_2O_3 夹杂,按照钢中溶解氧的来源分析,加入的Al是过量的,在夹杂物生成过程中有更多的形核点,因此,形成了许多小尺寸的 Al_2O_3 夹杂,少部分与坩埚中分解的Mg反应生成镁铝尖晶石。3#钢夹杂物生成阶段在真空碳脱氧结束时,真空碳脱氧时压强在480 Pa,C比Al的还原性强,与溶解氧反应生成CO,在真空结束后,工业纯铁(铝脱氧生成)中留存的Al与溶解氧生成 Al_2O_3 夹杂,少部分与坩埚中分解的Mg反应生成镁铝尖晶石。

使用Factsage对实验钢冶炼中2#钢的成分进行解析计算,绘制以 $w[Al]$ 为0.02%,在1500℃下Ce/O

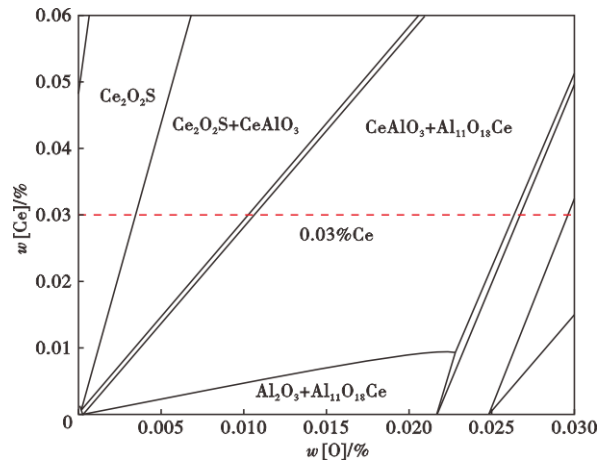


图9 1500℃下Ce/O夹杂物优势区域图
 Fig. 9 Predominant region diagram of Ce/O inclusions at 1500 °C

的夹杂物优势区域图,如图9所示。2#钢夹杂物生成阶段在加入Al和加入Ce时,加入 $w[\text{Al}]$ 为0.02%后与钢中的溶解氧反应生成 Al_2O_3 夹杂,此时在钢中 $w[\text{O}]$ 在0.0025%左右,加入 $w[\text{Ce}\%]$ 为0.03%时生成夹杂物如图9中红线所示,生成夹杂物为 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 和 CeAlO_3 ,在反应后生成夹杂物平衡点向左偏移,更多的生成 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 。按照钢中溶解氧的来源分析,加入其中的Al不足以消耗钢液中的全部溶解氧,在最开始加入Al时,会形成相较于1#钢尺寸较大的 Al_2O_3 夹杂,在之后加入Ce后,会先将 Al_2O_3 先变性成 CeAlO_3 再变性成 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$,在钢液中形成大尺寸的 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 夹杂;这与2#钢相比1#钢夹杂物尺寸整体上升,数量明显下降的夹杂物统计结果相对应。

碳化物的生长需要熔体中其他区域的C、Cr等溶质元素扩散过来才能满足成分要求,而Cr12MoV钢中Cr质量分数远高于C质量分数,因此,其生长过程会主要受C扩散系数 D_c 影响。在钢中的作用如图10所示,C会在钢液凝固的过程中选择性偏析,在凝固前沿形成C的富集,随着晶粒长大在晶界处大量富集,而一次碳化物先在未凝固区域产生形核核心,随着温度下降晶粒长大,富集的C使碳化物在形核核心上继续析出并且被挤压到晶界处,最终在

晶界处形成骨架状碳化物。

在Fe-12Cr-1.5C及Fe-12Cr-1.5C-0.03Ce体系中,C原子的扩散系数通过分子动力学模拟结合爱因斯坦关系式计算得到^[34]。首先统计体系内所有C原子在不同时刻的位置,按公式(1)得到C原子的均方位移,液相中原子迁移表现为随机行走, $r(t)^2$ 与时间呈良好线性关系。

$$r(t)^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N [r_i(t+t_0)^2 - r_i(t_0)^2] \quad (1)$$

利用公式(2)爱因斯坦关系式计算不同温度下C原子的自扩散系数。进一步对 $\ln D$ 与 $1/T$ 进行线性拟合,依据公式(3)阿伦尼乌斯方程得到C原子的扩散激活能 Q 。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{r(t)^2}{6t} \quad (2)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, N 为某种元素的原子个数; t 为时间,s; D 为原子扩散系数, m^2/s ; D_0 为扩散常数, m^2/s ; Q 为扩散激活能, J/mol ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为热力学温度,K。

计算结果表明:无Ce时,C原子的扩散激活能 $Q \approx 63.2 \text{ kJ}/\text{mol}$,加入0.03% $w[\text{Ce}]$ 后,C原子的扩散激

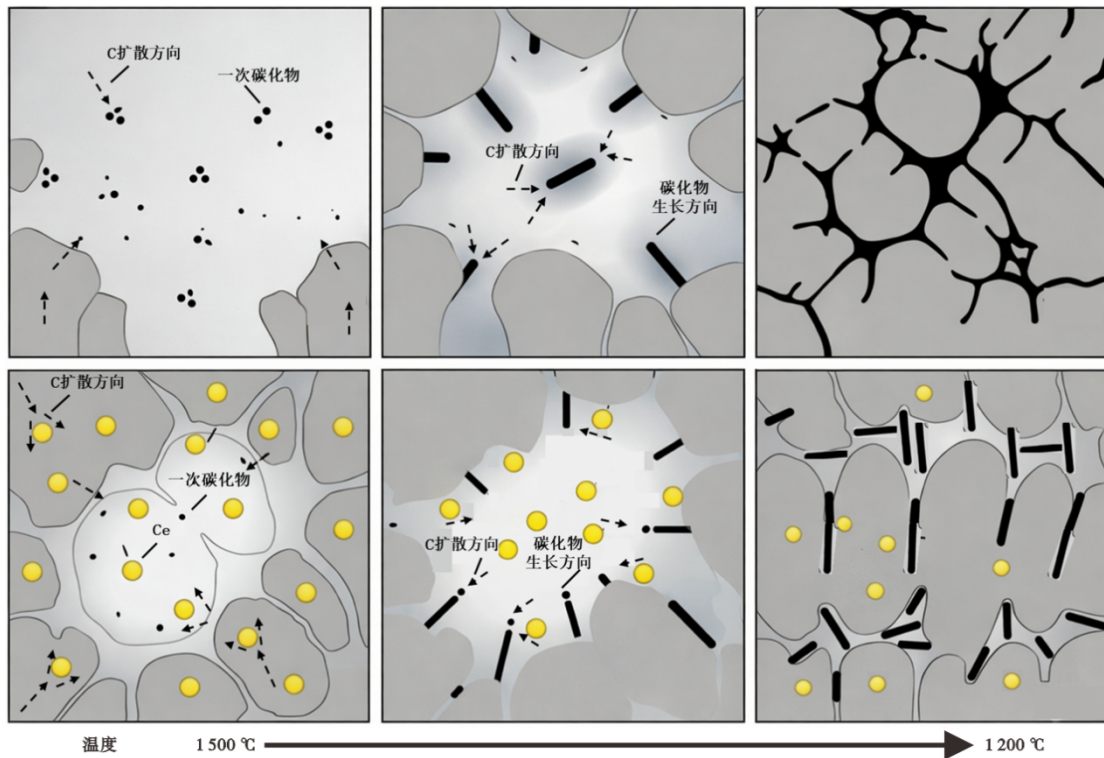


图10 实验钢中碳化物形成机理

Fig. 10 Formation mechanism of carbides in experimental steel

活能 $Q \approx 73.2 \text{ kJ/mol}$, 半径和体积较大的 Ce 原子阻碍 C 原子的扩散, 即 Ce 原子的体积效应减弱了 C 原子的扩散; 另一方面, 化学性质活泼的 Ce 与 C 原子较强的相互吸引也阻碍了 C 原子的扩散。说明相比于没有加 Ce 组, 加入 Ce 显著提高 C 原子扩散能垒, 降低 C 扩散系数 D_c , 抑制其扩散行为。C 在钢液凝固的过程中向未凝固区域扩散, 加入 Ce 抑制其扩散行为能减少凝固前沿 C 的富集, 相比未加 Ce, C 更多留在凝固区域, 减少了碳化物析出的量, 并且 C 富集程度下降导致碳化物析出的速度下降, 产生了类似打断碳化物的效果, 形成层状碳化物。

3 结论

本研究利用 SEM-EDS、欧波同夹杂物自动分析系统 OTSInca 对单独铝脱氧、铝脱氧+稀土 Ce 复合脱氧、真空碳脱氧三种脱氧工艺冶炼的实验钢进行

分析, 得出如下主要结论:

1) 铝脱氧、铝脱氧+稀土 Ce 处理、真空碳脱氧三种脱氧方式中, 真空碳脱氧终样 $w[\text{T.O}]$ 最低为 0.000 7%, 说明压强在 480 Pa 时 Cr12MoV 钢真空碳脱氧反应便可以进行, 并且脱氧效果优于铝脱氧。

2) 铝脱氧与真空碳脱氧夹杂物以细小 Al_2O_3 为主, 真空碳脱氧会降低夹杂物密度与尺寸。而铝脱氧+稀土 Ce 处理夹杂物以 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 为主, 夹杂物尺寸由铝脱氧的 $0.7 \mu\text{m}^2$ 增加至 $2.0 \mu\text{m}^2$, 密度由铝脱氧的 165 个/ mm^2 下降至 120 个/ mm^2 。

3) 稀土 Ce 能显著细化碳化物、打断网状分布并降低析出量, 单独铝脱氧与真空碳脱氧对碳化物形貌影响相近, 均为粗大连续网状结构, 碳化物析出量变化不大, 真空碳脱氧对一次碳化物的析出影响不显著。

参考文献

- [1] Zhang J G, Xu H B, Shi H S, et al. Microstructure and properties of spray formed Cr12MoV steel for rolls[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 111(1-3): 79-84.
- [2] 杜思敏, 李 雄, 林发驹. 热处理工艺对 Cr12MoV 钢组织及硬度的影响[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(3): 148-154.
- [3] 李晨辉, 谢 尘, 吴晓春, 等. 国内外 Cr12 型模具钢组织和性能对比[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(S1): 47-50.
- [4] Zhitenev A, Salynova M, Shamshurin A, et al. Database Clustering after Automatic Feature Analysis of Nonmetallic Inclusions in Steel[J]. Metals, 2021, 11(10): 1650.
- [5] 于壮壮, 滕全全, 张俊美, 等. 20CrMo 活塞缸体的淬火裂纹分析[J]. 材料热处理学报, 2025, 46(6): 136-143.
- [6] 鲁 松, 朱莉娜, 王 颂, 等. 夹杂物对高铁车轮钢超高周疲劳性能的影响研究[J]. 装备维修技术, 2025(3): 4-7.
- [7] 刘 君, 胡暑名, 蒋 鹏. 4Cr13 模具钢探伤缺陷的成因分析及控制[J]. 山西冶金, 2024, 47(7): 144-146.
- [8] 秦礼彬, 郭曙强, 郑红妍, 等. GCr18Mo 轴承钢真空碳脱氧研究[J]. 上海金属, 2020, 42(1): 60-67+76.
- [9] 邢 佳, 杜晓建, 张欣杰, 等. 喂钙量与软吹氩对 316L 不锈钢中夹杂物的影响[J]. 特殊钢, 2022, 43(2): 31-35.
- [10] Yuan T X, Zhang L F, Ren Y, et al. Effect of slag modification on inclusions in Si - Mn-killed 304 stainless steels[J]. Steel Research International, 2021, 92(4): 2000506.
- [11] 杨宏伟, 苏丽娟, 李光强, 等. 精炼渣对 SUS444 铁素体不锈钢中夹杂物的影响[J]. 炼钢, 2014, 30(4): 42-46+51.
- [12] 张乐辰, 包燕平, 王 敏, 等. TP347H 精炼渣二次氧化控制及夹杂物变性处理[J]. 工程科学学报, 2016, 38(S1): 1-7.
- [13] Zhang H, Peng Y B, Zhang S, et al. Effects of refining slag on transformation and removal of inclusions in type 430 stainless steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(2): 702-715.
- [14] 朱春丽, 张龙飞, 苏云龙, 等. 电磁搅拌对 304 不锈钢电渣锭夹杂物的影响[J]. 钢铁研究学报, 2022, 34(9): 933-943.
- [15] 刘 青. 304 不锈钢中典型夹杂物诱发腐蚀行为研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
- [16] 董 方, 杨 洋. 稀土元素 Ce 对 409L 不锈钢退火组织和热疲劳性能的影响[J]. 特殊钢, 2016, 37(6): 56-59.
- [17] Liu H H, Fu P X, Liu H W, et al. Effects of Rare Earth elements on microstructure evolution and mechanical properties of 718H pre-hardened mold steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 50: 245-256.
- [18] Jiang Z H, Wang P, Li D Z, et al. Effects of rare earth on microstructure and impact toughness of low alloy Cr-Mo-V steels for hydrogenation reactor vessels[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 45: 1-14.
- [19] Du N Y, Liu H H, Cao Y F, et al. Formation mechanism of MC and M2C primary carbides in as-cast M50 bearing steel[J]. Materials Characterization, 2021, 174: 111011.
- [20] Liu W F, Guo Y F, Cao Y F, et al. Transformation behavior of primary MC and M 2 C carbides in Cr4Mo4V steel[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 889: 161755.
- [21] Zhou X F, Liu D, Zhu W L, et al. Morphology, microstructure and decomposition behavior of M2C carbides in high speed steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2017, 24(1): 43-49.
- [22] 高志玉, 何 维, 景秀坤, 等. Cr12MoV 钢冲裁模的失效分析与热处理工艺优化[J]. 金属热处理, 2021, 46(3): 206-212.
- [23] 高为国. Cr12MoV 钢冷冲裁模的失效分析及热处理工艺的改进[J]. 湖南工程学院学报(自然科学版), 2005, 15(2): 37-40.
- [24] 刘艺梦, 王会强, 张 森, 等. Cr12MoV 钢滚丝轮的失效分析

- [J]. 热处理, 2023, 38(1): 55-58.
- [25] Zhao Q C, Wang X F, Pan Z M, et al. Effects of rare earth elements addition on mechanical properties and corrosion behavior of GCr15 bearing steel under different heat treatment conditions[J]. Corrosion Communications, 2023, 9: 65-76.
- [26] 王 静, 成 虹, 黄付军, 等. Cr12MoV 模具钢变质处理研究[J]. 铸造技术, 2012, 33(12): 1394-1396.
- [27] Jiao W C, Li H B, Feng H, et al. Significant improvement of cleanliness and macro/microstructure of As-cast AISI M42 high-speed steel by Mg treatment [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(2): 1196-1211.
- [28] Feng H, Li H B, Jiao W C, et al. Significance of partial substitution of carbon by nitrogen on strengthening and toughening mechanisms of high nitrogen Fe-15Cr-1Mo-C-N martensitic stainless steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2019, 50(11): 4987-4999.
- [29] 李闪闪, 陈 云, 巩桐兆, 等. 冷速对高碳铬轴承钢液析碳化物凝固析出机制的影响[J]. 金属学报, 2022, 58(8): 1024-1034.
- [30] Chi H X, Ma D S, Yong Q L, et al. Effect of cryogenic treatment on properties of Cr8-type cold work die steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2010, 17(6): 43-59.
- [31] 王荣健. 先碳后铝脱氧工艺对铝镇静钢洁净度的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2022.
- [32] 郑 鹏, 刘松涛, 徐翔宇, 等. Cr12MoV 钢铸坯碳化物解析[J]. 中国冶金, 2024, 34(9): 45-54.
- [33] 章 昊, 周 敏, 唐季平, 等. Cr12MoV 钢的耐磨性与其碳化物相关性研究[J]. 上海金属, 2021, 43(1): 42-49.
- [34] 邓朝辉, 陈 云, 巩桐兆, 等. 高纯稀土对 M50 钢液析碳化物的影响[J]. 材料研究学报, 2023, 37(12): 915-923.