

超低氧特殊钢中大型夹杂物成因与防止对策研究

王新华*, 姜敏

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

Investigation on Formation Mechanism of the Large-Sized Inclusions in Ultra Low Oxygen Special Steels

Wang Xinhua*, Jiang Min

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology
Beijing, Beijing, 100083, China

1. 前言

用于制作轴承、弹簧、齿轮、传动轴等机械设备零部件的特殊钢, 要求具备优良抗疲劳破坏性能, 必须对钢中夹杂物进行严格控制。上世纪 80 年代日本山阳特殊钢厂发现将轴承钢氧含量降低至超低含量范围 (0.0004-0.0007%), 可大幅提高轴承的疲劳寿命。其后十几年时间里, 降低氧含量一直是高品质特殊钢冶金质量的控制重点, 目前国内外高水平特殊钢厂生产轴承、齿轮、轴件等特殊钢已能够稳定地将氧含量降低至 0.0004-0.0007%。

在对特殊钢实现了超低氧含量控制之后, 近年来业界开始侧重关注钢中个别大尺寸夹杂物控制问题, 这是因为即便在超低氧特殊钢中仍会有个别数百微米, 甚至毫米级的大型夹杂物存在, 而超低氧特殊钢疲劳寿命离散度较大的问题, 即认为是个别大型夹杂物所造成的^[1,2], 为此高水平钢厂除对特殊钢中的非金属夹杂物进行常规金相检验评级外, 还采用了超声波探伤方法专门对大尺寸夹杂物进行检测。

尽管大型非金属夹杂物对特殊钢的抗疲劳破坏性能影响很大, 但由于其数量很少, 采用常规的取样分析方法, 受试样的分析检测面积所限, 很难被检测到, 因此缺少对超低氧特殊钢中大型夹杂物的形成机理和防止对策的研究。本文以下结合作者的科研团队与马钢特钢公司和中天特钢公司合作开展的超低氧高铁车轴钢和轴承钢冶金工艺的试验研究, 对超低氧特殊钢中大型夹杂物的成因与控制技术进行论述和介绍。

2. 超低氧高铁车轴钢连铸坯中大型夹杂物分析检验

马钢生产高铁车轴钢采用“电炉-LF 精炼-RH 真空处理-大圆坯连铸”工艺流程, 通过 LF 精炼对电炉熔炼后钢水进行升温、合金化、脱氧、脱硫、去除夹杂物, 再利用 RH 真空精炼对钢液进行脱气、去除夹杂、成分微调等, 然后由大圆坯连铸机浇铸成直径 600mm 的圆坯。

为了对大型非金属夹杂物进行研究, 在总氧含量为 0.00059% 的车轴钢连铸圆坯上截取了大块试样, 采用 ASPEX 扫描电镜自动分析设备, 对总计 33170mm² 面积上尺寸大于 30 μ m 的夹杂物进行了分析检测, 图 1 给出了铸坯试样的取样位置。

在铸坯试样中共检测到 56 个大于 30 μ m 的氧化物类夹杂, 主要为两个类别: (1) 单个球状夹杂物, 尺寸均小于

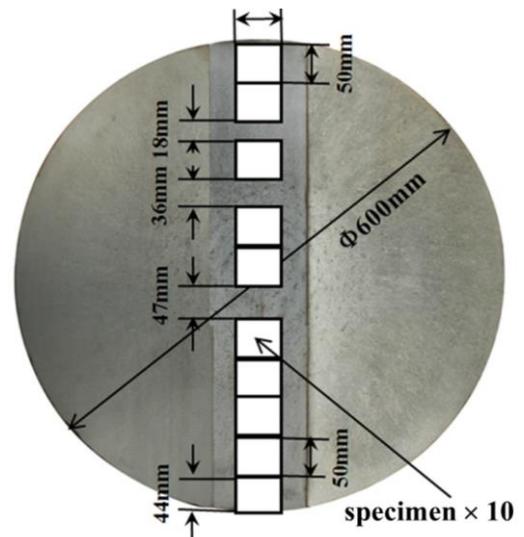


图 1 铸坯试样位置示意图
Fig.1 Illustration of the specimens taking from the continuous cast bloom

40 μm ，主要组成为 Al_2O_3 和 CaO ，在钢液温度下为液态；（2）簇群状 Al_2O_3 - CaO - MgO 系夹杂物， Al_2O_3 含量高（70-93%），尺寸也大（ $\sim 340\mu\text{m}$ ），在铸坯试样中检测到的尺寸大于 $100\mu\text{m}$ 的夹杂物全部为此类夹杂物。

图 2（a-d）给出了铸坯试样中检测到的大尺寸簇群状 Al_2O_3 - CaO - MgO 系夹杂物形貌照片，研究中对构成此类夹杂物簇群的诸多单个颗粒进行了 EDS 能谱分析，由图 2（e）所示分析结果可以看到，构成大尺寸夹杂物簇群的微小颗粒间成分有明显不同，表明其在形成簇群前为单独的夹杂物颗粒，即铸坯中大型簇群状夹杂物是由钢液中微小夹杂物聚合而成的。

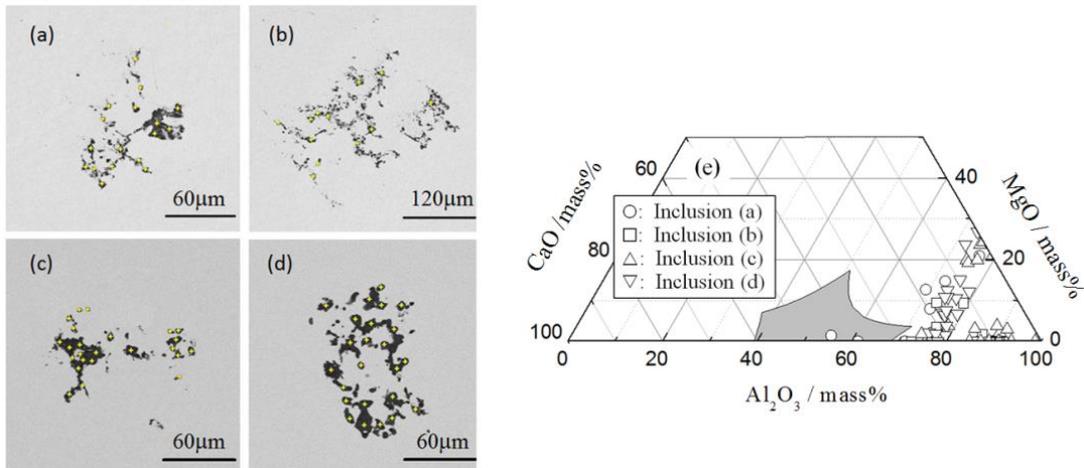


图 2 簇群状夹杂物(a)、(b)、(c)、(d)中诸多颗粒的 EDS 分析结果

Fig.2 EDS analysis results of small particles which constitute inclusion (a), (b), (c) and (d), respectively.

3. 炉外精炼过程超低氧特殊钢中夹杂物成分变化

为了弄清超低氧特殊钢铸坯中大型夹杂物的形成机理，在马钢高铁车轴钢炉外精炼过程分别提取钢包内的钢水试样，采用 ASPEX 扫描电镜自动分析设备，对钢水试样中尺寸大于 $1\mu\text{m}$ 的氧化物类夹杂进行成分分析。

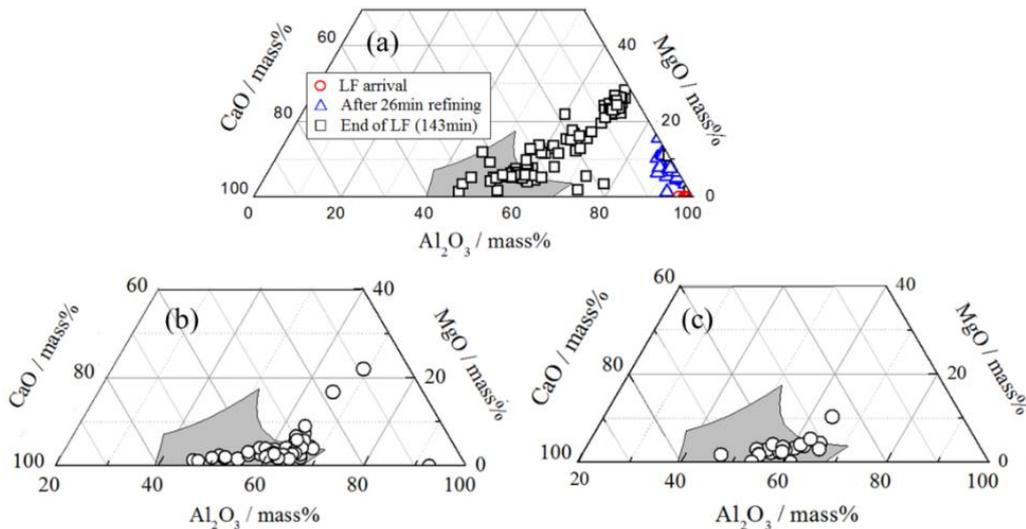
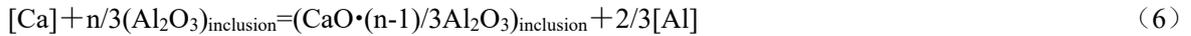
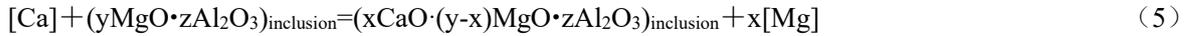
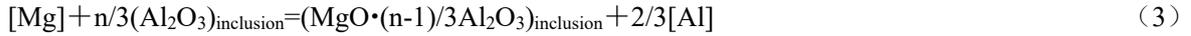


图 3 炉外精炼过程钢水中非金属夹杂物成分变化 ((a) LF 精炼过程, (b) RH 精炼 17min, (c) RH 结束)

Fig.3 Compositions of the inclusions in steel samples taken (a) in LF refining, (b) after 17min refining in RH and (c) at end of RH refining

图 3 为分别在 LF 精炼前、LF 精炼 26min、LF 精炼结束、RH 精炼 17min 和 RH 精炼结束时提取的钢水试样中夹杂物成分变化情况，图中深灰色标注区域为熔点低于 1600°C 的液态夹杂物成分区。可以看到，在 LF 精炼过程钢液中的夹杂物先由铝脱氧产物 Al_2O_3 向 $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系尖晶石类夹杂转变，再进而由 $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系向 $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物的转变。须特别指出的是，经过较长时间的 RH 精炼（此次试验 RH 真空精炼时间为 33min），钢液中夹杂物已近乎全部转变为液态 $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物。

LF 精炼开始后夹杂物由 Al_2O_3 向 $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物转变，是因为在钢液含较高 Al ($\geq 0.015\%$) 和采用高碱度、低 Fe_2O_3 精炼炉渣的工艺条件下，[Al] 与钢包衬或顶渣中的 MgO 和顶渣中 CaO 发生 (1) - (6) 式所示化学反应，而经过 RH 精炼钢液中残留的夹杂物主要为低 MgO 含量的 $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系液态夹杂物，主要是因为：(1) RH 精炼具备强大的去除夹杂物能力（钢液大范围流动、混合），(2) 固态夹杂物与钢液间表面张力大，更容易去除。



4. 连铸中间包钢水试样中夹杂物成分变化

超低氧高铁车轴钢连铸中间包钢水试样中检测到的夹杂物绝大多数为单颗粒夹杂物，尺寸小于 $10\mu\text{m}$ ，图 4 为在中间包内钢水试样中检测到的夹杂物成分分布。可以看到，与 RH 精炼结束钢水中夹杂物成分相比，中间包钢水中夹杂物的成分有两处显著不同：(1) 生成了诸多 Al_2O_3 含量很高（70-85%）、MgO 含量近乎为零的高熔点 $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物；(2) 重新生成了诸多高熔点 $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系尖晶石类夹杂。

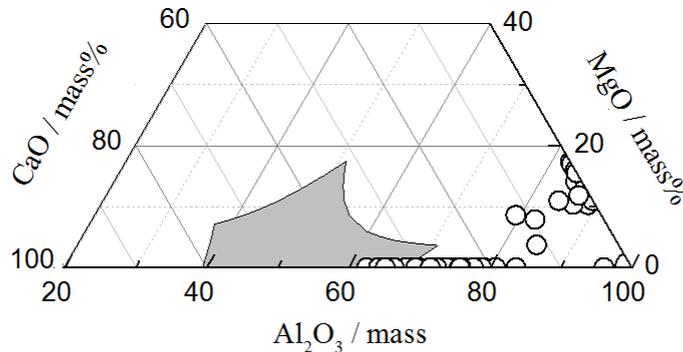


图 4 中间包钢水试样中检测到的夹杂物组成分布

Fig.4 Compositions of the inclusions in steel sample taken from tundish

根据 J.Nakashima 等的研究^[3]，中间包钢水中高 Al_2O_3 含量的 $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物主要来自钢包浇铸后期下渣或中间包覆盖渣卷入。钢水中重新生成高熔点 $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系尖晶石类夹杂，则主要是因为连铸过程，钢包包衬中 MgO 继续与钢液 [Al] 发生 (1) - (3) 式反应，但由于不再具备 RH 精炼强去除夹杂物能力，生成的尖晶石类夹杂物得以保留于钢液中。

将图 4 所示中间包钢水中夹杂物成分与图 2 所示铸坯试样中构成大型夹杂物簇群的夹杂物颗粒成分相比较，可以看到两者在高 Al_2O_3 含量的 $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂，尤其在 $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系尖晶石类夹杂物方面非常相似，这也证明铸坯中大型夹杂物簇群是由钢液中诸多微小夹杂物聚合而成的。

根据以上研究结果，作者认为：铸坯中大型夹杂物簇群的形成主要因为：(1) 连铸过程钢液中微小夹杂物碰撞聚合为大型夹杂物簇群，并为坯壳所捕捉，保留与铸坯中，此类夹杂物簇群尺寸相对较小（数百微米）；(2) 连铸过程高熔点 $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物粘接、堆积于中间包塞棒棒头、中间包上水口“碗部”或浸入式水口内壁表面，即发生“结瘤”，结瘤物脱落被带入结晶器内钢液中，部分来不及上浮、去除而成为铸坯中大型夹杂物簇群，此类夹杂物数量少，但尺寸很大（可达数毫米）。

5. 采取措施减少超低氧特殊钢中大型非金属夹杂物

在弄清超低氧含量特殊钢大型夹杂物的形成原因后，作者的科研团队与中天特钢公司合作开展了相关的工业试验研究。试验中采用的特殊钢钢种为超低氧含量 GCr15 轴承钢，转炉冶炼、LF 精炼、RH 精炼仍采用常规工艺，但对钢水包和连铸中间包包衬耐材做了较大改动：钢水包渣线部位仍采用 MgO-C 质耐材，其余部位更换为 Al₂O₃ 质耐材，中间包衬则全部采用 Al₂O₃ 质耐材。连铸采用 320mm×280mm 大方坯铸机，不对钢水进行钙处理。此外，还采取了专门措施保证钢水包浇铸末期足够剩钢，以防止发生下渣。

试验结果表明，钢包和中间包包衬改用 Al₂O₃ 质耐材对抑制 MgO-Al₂O₃ 系尖晶石类夹杂物的生成非常有效。之前采用 MgO-C 质钢包和中间包包衬，使用 ASPEX 扫描电镜自动分析设备得到的连铸中间包钢水中的纯尖晶石类夹杂（Spinel pure）和富尖晶石类夹杂（Spinel rich）数量之和为 185 个/100mm²。改用 Al₂O₃ 质钢包和中间包包衬后，中间包钢水中的纯尖晶石类和富尖晶石类夹杂物量减少至 24.3 个/mm²，降低了 85% 以上。

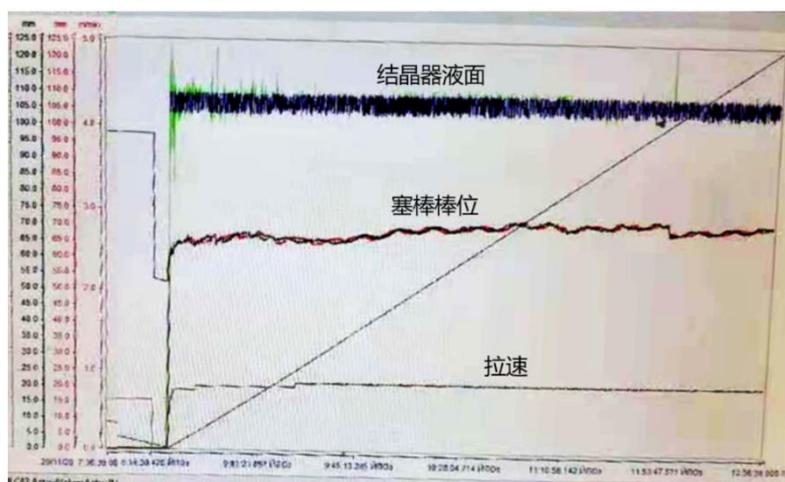


图 5 GCr15 轴承钢连铸过程中间包塞棒棒位和结晶器液面波动的变化

Fig.5 The TD stopper position change and mold level fluctuation in continuous casting of GCr15 bearing steel

图 5 为生产 GCr15 轴承钢采用 Al₂O₃ 质钢包和中间包包衬后连铸过程塞棒棒位和结晶器液面波动的情况，可以看到，在整个浇次 8 炉连续浇铸过程，塞棒棒位和结晶器钢水液面平稳，没有发生“长棒”情况。连铸结束后塞棒棒头和浸入式水口内壁表面光滑，没有“结瘤”发生。对轧制后轴承钢棒材进行水浸超声波探伤检验，检测的试样全部合格。

6. 结论

超低氧特殊钢中少数大型夹杂物的生成，主要是在连铸过程[Al]与钢包包衬中 MgO 反应，生成[Mg]并进而生成 MgO-Al₂O₃ 系尖晶石类夹杂物，聚合为大型夹杂物簇群，或在塞棒棒头、中间包水口“碗口”、浸入式水口内壁表面“结瘤”，部分结瘤物脱落进入结晶器钢液来不及上浮，成为钢中的大型夹杂物。此外，钢水包下渣，生成高 Al₂O₃ 含量的 CaO-Al₂O₃ 系夹杂物，也是超低氧特殊钢大型夹杂物的成因。

在超低氧特殊钢生产中将钢包和中间包衬耐材改为 Al₂O₃ 质，可非常有效地抑制连铸过程钢液中生成 MgO-Al₂O₃ 系尖晶石类夹杂，中间包钢液中纯尖晶石类和富尖晶石类夹杂物减少了 85% 以上。浇铸过程塞棒棒位和结晶器钢水液面平稳，浇铸后的塞棒棒头和浸入式水口内壁表面光滑，无“结瘤”发生。对轧制后轴承钢棒材中大型夹杂物进行水浸超声波检测，所检测的试样全部合格。

参考文献

- [1] K. Kawakami. Clean Baring Steel[C]//ISIJ. Technology for Control of Nonmetallic Inclusions and Production of Clean Steel, The 182·183th Nishiyama Technical Memorial Seminar. Tokyo·Osaka: 2004: 151-179
- [2] 杨晓蔚. 对轴承钢的一般认识和深入认识[J]. 轴承, 2012, (9): 54-58
- [3] J. Nakashima, K. Miyazawa, et al. Origin of Inclusions in Ladle Transition Part of Continuously Cast Slabs[J]. Tetsu-to-Hagane, 2007, 93(5): 348-354.