

DOI: 10. 11973/jxgccl230557

不同冶炼工艺生产 H13 钢中非金属夹杂物特征及其对力学性能的影响

邸英南, 马党参, 周 健, 迟宏霄, 谷金波
(钢铁研究总院特殊钢研究院, 北京 100081)

摘 要: 采用真空感应+真空自耗(VIM+VAR)、电弧炉+炉外精炼+真空脱气+保护气氛电渣重熔(EAF+LF+VD+PESR)、EAF+LF+VD以及EAF+LF+VD+电渣重熔(ESR)等4种工艺冶炼H13热作模具钢, 并进行高温扩散、轧制、奥氏体化和回火处理, 研究了不同冶炼工艺生产H13钢中非金属夹杂物特征及其对力学性能的影响。结果表明: 4种冶炼工艺生产的试验钢回火组织均为回火马氏体+未溶碳化物+析出碳化物; VIM+VAR工艺生产的试验钢中非金属夹杂物含量最少且尺寸较小, 该钢的洁净度较高, 力学性能最佳; EAF+LF+VD工艺生产的试验钢中非金属夹杂物含量最高且尺寸大, 其碳化物质点易发生破碎, 该钢的塑性最低。细小且数量少的非金属夹杂物在拉伸过程中不易作为裂纹源加速材料断裂, 因此较高的洁净度可以提高H13钢的力学性能。

关键词: 冶炼工艺; 非金属夹杂物; 热作模具钢; 冲击韧性; 拉伸性能

中图分类号: TG14

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2024)11-0069-07

0 引 言

H13钢是国内外应用最广泛的热作模具钢, 具有优异的淬透性及良好的热强性, 主要用于制造压铸模、热锻模、热挤压模等。H13钢热作模具较为常见的失效方式为冷热疲劳开裂, 由于高强度可以延缓疲劳裂纹的萌生, 良好的韧性可以阻止裂纹的扩展, 因此提高H13钢的强韧性成为研究的热点^[1]。

钢的洁净度通常由钢中有害元素(磷、硫、氮、氢、氧)含量以及非金属夹杂物的数量、形态和尺寸来评价。有害元素含量越低, 夹杂物数量越少、尺寸越小, 钢的洁净度越好。当非金属夹杂物的尺寸小于2 μm, 并且数量少到彼此之间的距离大于10 μm时, 通常不会对材料性能造成影响^[2]。然而, 较多夹杂物的存在会破坏金属基体的连续性, 在交变载荷的作用下容易作为裂纹源, 从而降低材料的韧性、塑性等性能^[3]。因此, 在冶炼时需要严格控制冶炼工艺以降低钢中夹杂物的数量和尺寸。

H13钢常采用电弧炉+炉外精炼+真空脱气(EAF+LF+VD)工艺进行冶炼, 产品存在洁净度较差和明显的尺寸效应等不足, 并且制备的大规格铸锭的心部韧性较差。电弧炉+炉外精炼+真

空脱气+电渣重熔(EAF+LF+VD+ESR)工艺是21世纪生产优质合金钢的主要技术之一, 与电炉炼钢相比, 该工艺在金属液滴通过熔渣层时, 能利用熔渣的吸附作用有效去除钢中的非金属夹杂物, 从而提高金属的洁净度。早期的ESR在大气环境中进行, 电渣钢中会出现易氧化元素烧损和增氢等问题。为此, 研究人员开发出保护气氛电渣重熔(PESR)技术, 并将其与EAF+LF+VD结合(简称EAF+LF+VD+PESR)熔炼钢材, 以降低钢材中的氢含量^[4]。然而, ESR和PESR对于钢中氮含量的控制并不理想, 因此又提出一种真空感应+真空自耗(VIM+VAR)的超纯净冶炼技术, 该技术通过真空下的电弧超高温处理去除材料中的气体(氮含量明显降低)和其他杂质, 形成均匀、致密且纯度更高的铸锭, 进一步提高洁净度以提升材料的力学性能^[5]。作者采用上述4种不同冶炼工艺生产了H13热作模具钢, 借助ASPEX夹杂物仪研究了不同冶炼工艺生产的试验钢中非金属夹杂物的种类、数量和尺寸, 探究了其力学性能的影响。

1 试样制备与试验方法

试验材料为H13热作模具钢, 分别采用VIM+VAR、EAF+LF+VD+PESR、EAF+LF+VD、EAF+LF+VD+ESR工艺进行熔炼。铸锭规格

收稿日期: 2023-11-23; 修订日期: 2024-10-08

作者简介: 邸英南(1996—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生

导师: 马党参正高级工程师

为 $\phi 305$ mm,经1 250 °C保温45 h高温扩散后,采用2 000 t快锻机快锻开坯,轧制成尺寸为 $\phi 20$ mm \times 3 000 mm的棒材。不同工艺冶炼的试验钢的化学成分如表1所示。采用线切割在成品棒材上制取若干尺寸为 $\phi 20$ mm \times 10 mm的金相试样,沿成品棒材轴向制取尺寸为10 mm \times 10 mm \times 55 mm的夏比U型缺口冲击试样和尺寸为 $\phi 5$ mm \times 65 mm \times M12 mm的拉伸试样。将试样在MFLXD111-12型箱式马弗炉中加热至1 030 °C保温30 min进行奥氏体化处理,油冷至室温,再加热至560 °C保温2 h进行回火处理,空冷,共回火两次。

表1 不同工艺冶炼H13热作模具钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of H13 hot-working die steel smelted by different processes

编号	冶炼工艺	质量分数/%										
		C	Si	Mn	Cr	Mo	V	S	P	H	O	N
1 [#]	VIM+VAR	0.36	1.00	0.38	5.11	1.31	0.92	0.000 6	0.005	0.000 07	0.000 7	0.001 4
2 [#]	EAF+LF+VD+PESR	0.37	1.07	0.43	5.20	1.48	0.93	0.000 9	0.011	0.000 05	0.000 8	0.007 4
3 [#]	EAF+LF+VD	0.40	1.06	0.36	5.12	1.32	0.93	0.001 1	0.017	0.000 06	0.001 8	0.016 0
4 [#]	EAF+LF+VD+ESR	0.40	0.99	0.45	5.10	1.41	1.04	0.002 6	0.014	0.000 16	0.001 3	0.009 1

2 试验结果与讨论

2.1 夹杂物统计及显微组织

由表2可以看出,4种工艺冶炼试验钢中的夹杂物均主要由氧化物(镁铝尖晶石、铝的氧化物及钙的氧化物)、硫化物(硫化钙、硫化锰)以及其他未检测出组成的多元素复合型夹杂物^[6-7]组成,其中氧化物占比均最高。结合表1分析可知:1[#]工艺冶炼试验钢中硫含量最低,4[#]工艺冶炼试验钢中硫含量最高,硫化物含量也最高,3[#]工艺冶炼试验钢中氧含量最高,氧化物含量也最高。试验钢中氧化物、硫化物含量的高低与实测的氧、硫含量的高低相对应。

表2 不同工艺冶炼试验钢中夹杂物的种类及含量

Table 2 Types and content of inclusions in different test steels smelted by different processes

夹杂物的种类	质量分数/%			
	1 [#] 工艺冶炼试验钢	2 [#] 工艺冶炼试验钢	3 [#] 工艺冶炼试验钢	4 [#] 工艺冶炼试验钢
镁铝尖晶石	52.73	68.84	70.36	45.99
铝的氧化物	14.55		6.85	18.76
钙的氧化物	4.00	2.97		10.62
硫化钙	6.18	5.93	5.85	
硫化锰		0.59	6.62	14.01
其他	22.54	21.67	10.32	10.62

将热处理后的金相试样用体积分数为4%的硝酸乙醇溶液腐蚀10 s后,采用OlympusGX53型光学显微镜和Quanta 650 FEG型热场发射扫描电镜(SEM)观察显微组织。在ASPEX EXPLORER型夹杂物分析仪上进行非金属夹杂物分析,设置识别最小夹杂物直径为2 μ m,检测面积均为50 mm²,统计3个面。根据GB/T 19748—2019,在JBN-300B型冲击试验机上进行室温冲击试验,测3个平行试样取平均值。根据GB/T 228.1—2021,采用WDW-300E型万能试验机进行室温拉伸试验,拉伸速度为5 mm \cdot min⁻¹,测3个平行试样取平均值。

由表3可以看出:3[#]工艺冶炼试验钢中非金属夹杂物的数量最多,为1[#]工艺冶炼试验钢的4.72倍;4种工艺冶炼试验钢中非金属夹杂物面积均主要集中在10~15 μ m²,其占比从大到小排序依次为2[#]工艺冶炼试验钢、3[#]工艺冶炼试验钢、4[#]工艺冶炼试验钢、1[#]工艺冶炼试验钢,分别为78%,76.9%,60.5%,58.9%。可见,1[#]工艺冶炼试验钢中较大尺寸的非金属夹杂物占比最低,洁净度最优。

表3 不同工艺冶炼试验钢中夹杂物的面积及数量统计

Table 3 Area and quantity statistics of inclusion in different test steels smelted by different processes

夹杂物的面积/ μ m ²	夹杂物的数量/个			
	1 [#] 工艺冶炼试验钢	2 [#] 工艺冶炼试验钢	3 [#] 工艺冶炼试验钢	4 [#] 工艺冶炼试验钢
[2,5)	3	2	108	53
[5,10)	110	72	191	297
[10,15)	162	263	1 000	535

由图1和表4可见:4种冶炼工艺生产的试验钢中较为典型的非金属夹杂物均呈黑色或深灰色,为不规则形状;1[#]工艺冶炼试验钢中非金属夹杂物的尺寸明显小于其他3种工艺冶炼试验钢,钢材质量较好;3[#]工艺冶炼试验钢中非金属夹杂物呈灰色且尺寸较大。试验钢中非金属夹杂物主要为氧化物(含镁铝尖

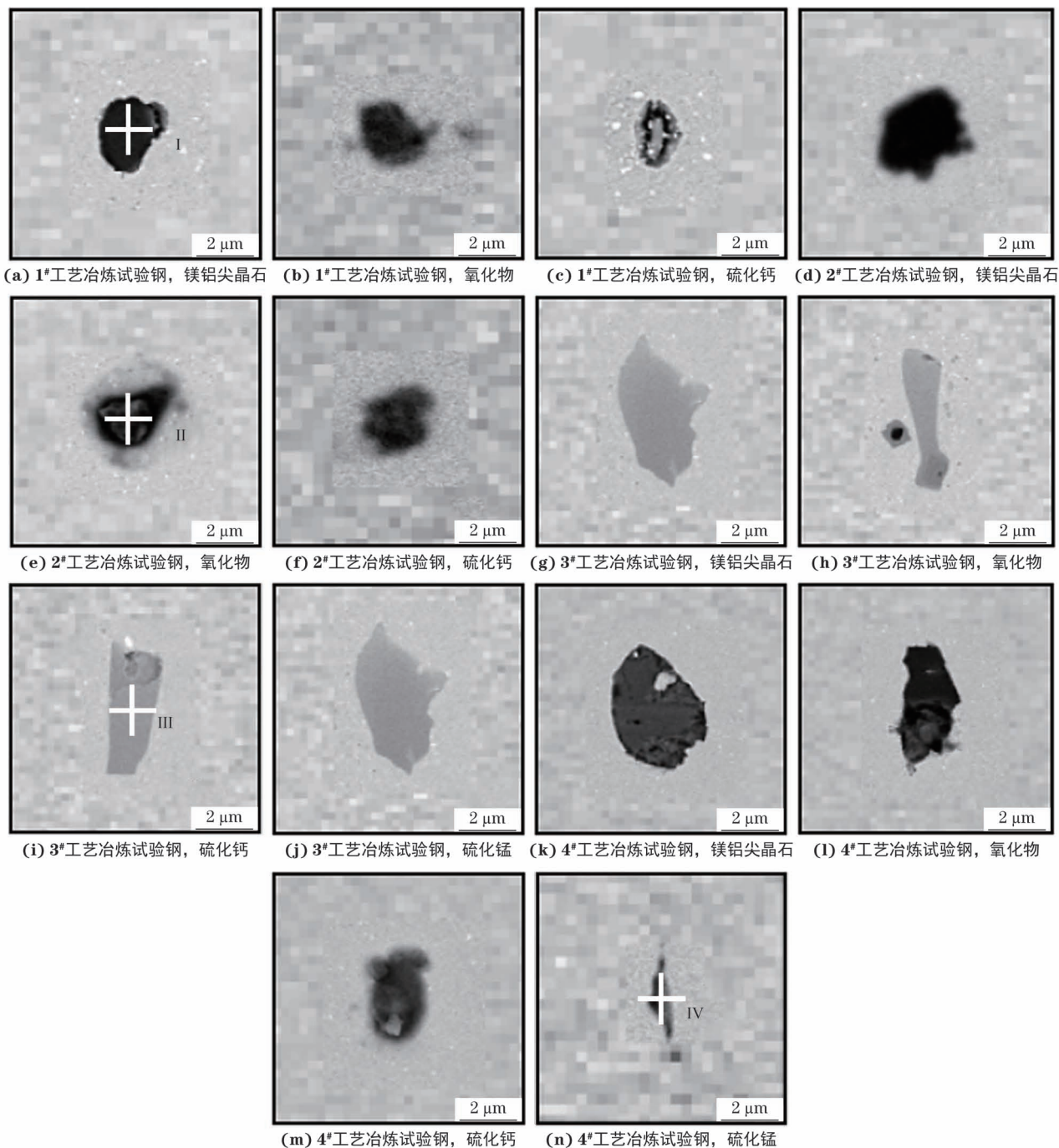


图1 不同工艺冶炼试验钢中夹杂物的微观形貌

Fig. 1 Micromorphology of inclusions in different test steels smelted by different processes: (a-c) magnesium aluminate spinel, oxide and calcium sulfide in 1[#] process smelting test steel; (d-f) magnesium aluminate spinel, oxide and calcium sulfide in 2[#] process smelting test steel; (g-j) magnesium aluminate spinel, oxide, calcium sulfide and manganese sulfide in 3[#] process smelting test steel and (k-n) magnesium aluminate spinel, oxide, calcium sulfide and manganese sulfide in 4[#] process smelting test steel

晶石)和硫化钙,3[#]和4[#]工艺冶炼试验钢中还存在较高含量硫化锰。镁铝尖晶石非常坚硬且熔点极高,在热加工过程中不易变形,对钢的质量影响较大^[8];铝或钙的氧化物主要来源于脱氧过程中的残留物以及混入钢中的保护渣,当其尺寸较大时会对钢的力学性能产生不利影响^[9-10];硫化钙主要为钙处理后所形成

的残留于钢中的不变形夹杂物,其无各向异性且数量较少,对钢的性能影响较小^[11]。

由图2和表5可见:4种冶炼工艺生产的试验钢组织均为回火马氏体+未溶碳化物+析出碳化物,马氏体板条清晰,析出碳化物呈细小颗粒状和带状;在低倍下观察到2[#],3[#]和4[#]工艺冶炼试验钢中均存

表4 图1中不同位置夹杂物EDS分析结果
Table 4 EDS analysis results of inclusions at different positions shown in Fig. 1

位置	质量分数/%					
	Al	Mg	O	Ca	Mn	S
I	34.27	22.79	32.79	5.36		4.79
II	61.38	3.66	31.67	3.29		
III	12.53	3.88	13.27	38.69		31.63
IV	6.82	7.16	7.92	3.72	34.87	39.51

在明显的非金属夹杂物,经EDS分析推测分别为镁铝尖晶石、TiN和镁铝尖晶石^[6-7],直径分别为1.24, 0.97, 2.13 μm ;在同倍数下未观察到1[#]工艺冶炼试验钢中存在明显的较大尺寸非金属夹杂物。

2.2 力学性能

由图3可见:1[#]工艺冶炼试验钢的回火硬度较高,冲击韧性与2[#]工艺冶炼试验钢相当,明显优于其余2种工艺冶炼试验钢;3[#]工艺冶炼试验钢的冲击吸收功最低,这是由于其夹杂物含量最高且尺寸较大。根据位错理论^[12],非金属夹杂物阻碍位错沿滑移面运动,当位错运动不能绕过夹杂物时,夹杂物便成为

阻碍位错运动的势垒,造成位错塞积,引起应力集中,进而形成裂纹源并诱发裂纹不断扩展,从而对冲击韧性造成较大不利影响。

由图4可以看出,1[#]工艺冶炼试验钢的拉伸性能最好。由图5可以看出:1[#],2[#],3[#]和4[#]工艺冶炼试验钢拉伸断口均主要由纤维区、放射区和剪切唇等3部分组成,放射区直径分别为1.98,2.05,2.65,2.40 mm;4种工艺冶炼试验钢的断裂方式均为微孔聚集型断裂^[13]。在拉伸过程中,首先在尺寸较大的夹杂物周围发生微孔的形核和长大,随着塑性变形的持续进行尺寸较小的夹杂物周围微孔形核,最后钢基体发生微孔形核和长大^[14]。3[#]工艺冶炼试验钢中大尺寸夹杂物数量最多,在塑性变形过程中更容易产生位错塞积并导致应力集中,因此该试验钢的塑性最低。由图5还可以看出,3[#]和4[#]工艺冶炼试验钢拉伸断口的韧窝内存在破碎的碳化物质点。这些碳化物由于尺寸较大,在应力作用下发生破碎,并沿着破碎的方向形成二次裂纹并快速扩展,从而加速了断裂的发生^[15],因此数量多且尺寸大的碳化物也是导致这两种工艺冶炼试验钢塑性较低的原因之一。

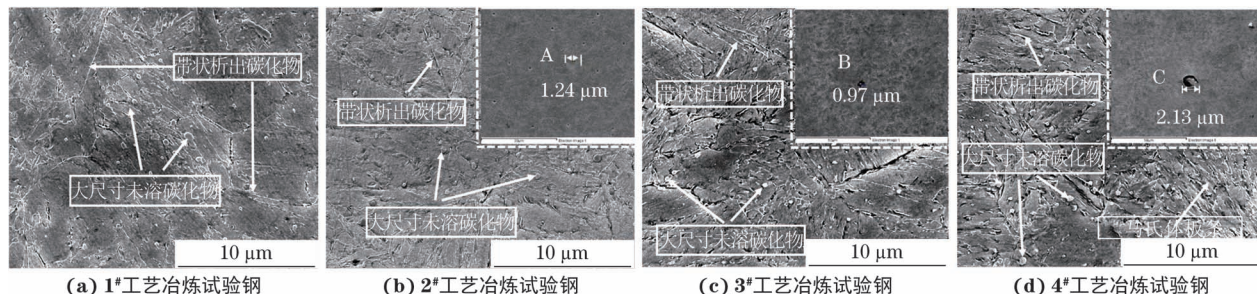


图2 不同工艺冶炼试验钢回火后的SEM形貌

Fig. 2 SEM morphology of different test steels smelted by different processes after tempering:(a) 1[#] process smelting test steel; (b) 2[#] process smelting test steel; (c) 3[#] process smelting test steel and (d) 4[#] process smelting test steel

表5 图2中不同位置的EDS分析结果
Table 5 EDS analysis results of different positions shown in Fig.2

位置	质量分数/%				
	Al	Mg	O	Ti	N
A	39	13.47	47.53		
B	3.97	2.98	5.49	42.35	45.21
C	36.98	13.93	49.09		

由图6和表6可知:1[#]工艺冶炼试验钢中不存在以夹杂物质点为核心的韧窝;2[#]和3[#]工艺冶炼试验钢(位置2和3)中均观察到镁铝尖晶石类型的夹杂物,3[#]工艺冶炼试验钢中夹杂物的尺寸明显较大;

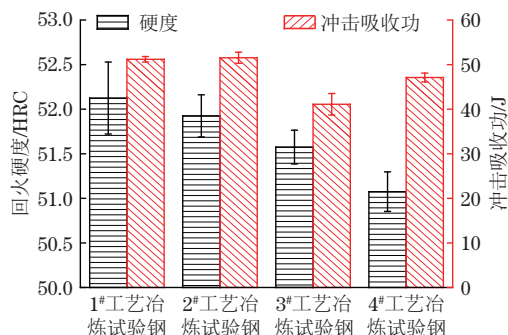


图3 不同工艺冶炼试验钢的回火硬度及室温冲击韧性

Fig. 3 Tempering hardness and impact toughness at room temperature of different test steels smelted by different processes

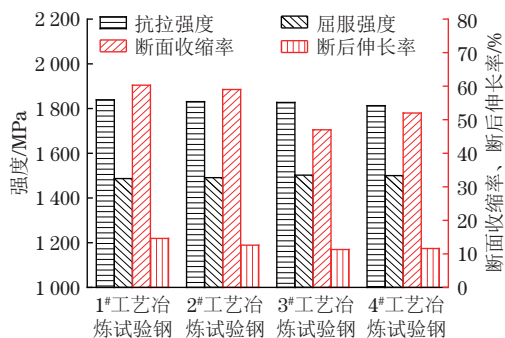


图4 不同工艺冶炼试验钢的室温拉伸性能

Fig. 4 Tensile properties at room temperature of different test steels smelted by different processes

4[#]工艺冶炼试验钢(位置4)中发现硫化锰类型的夹杂物^[6-7]。第二相质点对韧窝的形核起到重要的作用。1[#]工艺冶炼试验钢中的夹杂物数量少、尺寸小,这使得其在拉伸过程中需要经历更大的塑性变形,才能

在这些细小的夹杂物和基体处形成显微孔洞,并在滑移的作用下长大并相互连接形成韧窝^[16],这些韧窝分布均匀且尺寸较小,因此该工艺冶炼试验钢表现出更好的拉伸性能。在3[#]工艺冶炼试验钢中,大尺寸且坚硬的镁铝尖晶石夹杂物的存在以及碳化物颗粒的破碎致使其塑性较低。

3 结论

(1)真空感应+真空自耗(VIM+VAR)工艺生产的H13钢中硫含量较低,非金属夹杂物含量较少且尺寸较小,钢材的洁净度较高。

(2)4种冶炼工艺生产的H13钢回火后的组织均为回火马氏体+未溶碳化物+析出碳化物。VIM+VAR工艺生产的H13钢与电弧炉+炉外精炼+真空脱气+保护气氛电渣重熔(EAF+LF+VD+

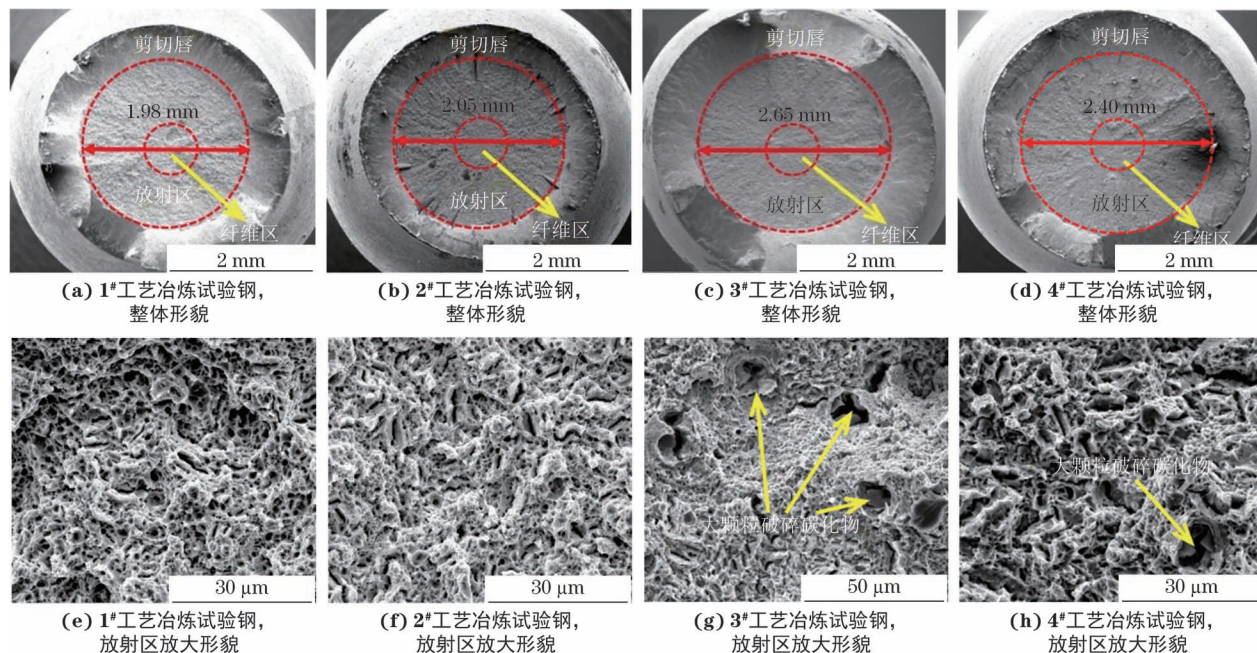


图5 不同工艺冶炼试验钢拉伸断口的 SEM 形貌

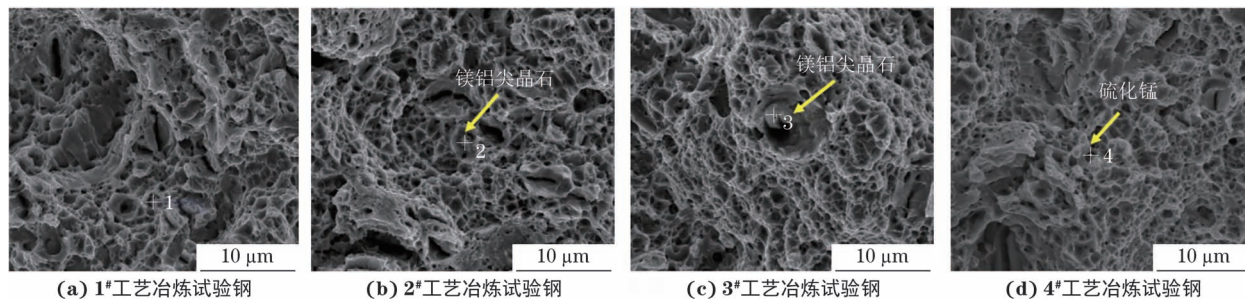
Fig. 5 SEM morphology of tensile fracture surface of different test steels smelted by different processes: (a-d) overall morphology of 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] process smelting test steels and (e-h) magnified morphology of radial area of 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] process smelting test steels

图6 不同工艺冶炼试验钢拉伸断口中夹杂物的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphology of inclusions on tensile fracture surface of different test steels smelted by different processes: (a) 1[#] process smelting test steel; (b) 2[#] process smelting test steel; (c) 3[#] process smelting test steel and (d) 4[#] process smelting test steel

表6 图6中不同位置的EDS分析结果
Table 6 EDS analysis results at different positions shown in Fig. 6

位置	质量分数/%								
	Al	Mg	O	V	Mo	Cr	Fe	Mn	S
1				43.34	6.26	7.14	43.26		
2	17.01	19.05	36.31	4.39		2.33	20.91		
3	13.43	32.69	40.45			2.84	10.59		
4						5.35	45.43	27.29	21.93

PESR)、EAF+LF+VD以及EAF+LF+VD+电渣重熔(ESR)工艺生产的H13钢相比具有较高的硬度和韧性以及强度和塑性。

(3)EAF+LF+VD工艺生产的H13钢中非金属夹杂物含量高、尺寸大,且存在碳化物质点破碎,因此塑性最低。细小且数量少的非金属夹杂物在断裂过程中不易作为裂纹源加速材料断裂,因此较高的洁净度可以提高H13钢的力学性能。

参考文献:

[1] 陈再枝,马党参.国内外模具钢产品的进展[J].特殊钢,2006,27(5):37-39.
CHEN Z Z, MA D S. Advance in die steel products at home and abroad[J]. Special Steel, 2006, 27(5): 37-39.

[2] 袁传泉.非金属夹杂物在炼钢过程中的控制方法研究[J].冶金与材料,2024,44(8):1-3.
YUAN C Q. Research on control methods of non-metallic inclusions in steelmaking process[J]. Metallurgy and Materials, 2024, 44(8): 1-3.

[3] 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.

[4] 李正邦.21世纪电渣冶金的新进展[J].特殊钢,2004,25(5):1-5.
LI Z B. A new advance electroslag metallurgy in the 21th century[J]. Special Steel, 2004, 25(5): 1-5.

[5] 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.
SHI Z Y, XU H F, XU D, et al. Characterization of inclusions in GCr15 bearing steel by ASPEX and rotary bending fatigue methods[J]. Iron & Steel, 2019, 54(4): 55-62.

[6] 阳燕,刘建华,包燕平,等.热作模具钢H13的非金属夹杂物研究[J].钢铁,2011,46(9):45-49.
YANG Y, LIU J H, BAO Y P, et al. Investigation on

inclusion of H13 hot die steel[J]. Iron & Steel, 2011, 46(9): 45-49.

[7] 周健,马党参,朱娇,等.H13热作模具钢表面点蚀分析[J].物理测试,2013,31(1):5-10.
ZHOU J, MA D S, ZHU J, et al. Pitting corrosion on H13 hot work die steel surface[J]. Physics Examination and Testing, 2013, 31(1): 5-10.

[8] MIZUNO K, TODOROKI H, NODA M, et al. Effects of Al and Ca in ferrosilicon alloys for deoxidation on inclusion composition in type 304 stainless steel[J]. Iron and Steelmaker, 2001, 28: 93-101.

[9] 赵凤林,李仁超,许诚信,等.氧化铝夹杂的形态[J].钢铁,1990,25(2):18-22.
ZHAO F L, LI R C, XU C X, et al. Morphology of Al₂O₃ inclusion[J]. Iron & Steel, 1990, 25(2): 18-22.

[10] 张国滨,宁玫,周欣欣.钢中非金属夹杂物分析[J].理化检验(物理分册),2021,57(12):1-7.
ZHANG G B, NING M, ZHOU X X. Analysis of non-metallic inclusions in steel[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing), 2021, 57(12): 1-7.

[11] 杨俊,王新华,王万军.超低氧钢中硫化钙夹杂析出的热力学讨论及控制[J].钢铁,2011,46(6):45-49.
YANG J, WANG X H, WANG W J. Thermodynamic evaluation and control of precipitation of calcium sulfide inclusion in ultra-low oxygen steel[J]. Iron & Steel, 2011, 46(6): 45-49.

[12] 李言祥,陈祥.非金属夹杂物对等温淬火高硅铸钢力学性能的影响[J].铸造,2000,49(9):525.
LI Y X, CHEN X. Effect of non-metallic inclusions on mechanical properties of austempered high silicon cast steel[J]. Foundry, 2000, 49(9): 525.

[13] 李红英.金属拉伸试样的断口分析[J].山西大同大学学报(自然科学版),2011,27(1):76-79.
LI H Y. Fracture analysis of the metal tensile specimen[J]. Journal of Shanxi Datong University (Natural Science Edition), 2011, 27(1): 76-79.

[14] 刘龙龙,赵玲燕,王吉良,等.非金属夹杂物对高碳含

- 铜 TWIP 钢拉伸性能的影响[J]. 机械工程材料, 2015, 39(8): 59-64.
- LIU L L, ZHAO L Y, WANG J L, et al. Influence of non-metallic inclusions on tensile properties in high carbon copper-bearing TWIP steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2015, 39(8): 59-64.
- [15] 惠卫军, 董瀚, 陈思联. 非金属夹杂物和表面状态对高强度弹簧钢疲劳性能的影响[J]. 特殊钢, 1998, 19(6): 8-14.
- HUI W J, DONG H, CHEN S L. Influence of non-metallic inclusion and surface condition on fatigue property of high strength spring steel[J]. Special Steel, 1998, 19(6): 8-14.
- [16] 田晶晶, 李玉龙, 胡广立, 等. 两种超高强度钢的拉伸力学性能研究及断口分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32(4): 31-35.
- TIAN J J, LI Y L, HU G L, et al. Tensile behavior and fractography of two kinds of ultra-high strength steels[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2009, 32(4): 31-35.

Characteristics of Non-metallic Inclusions in H13 Steel Produced by Different Smelting Processes and Their Effect on Mechanical Properties

DI Yingnan, MA Dangshen, ZHOU Jian, CHI Hongxiao, GU Jinbo

(Institute of Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: H13 hot-working die steel was smelted by vacuum induction melting+vacuum arc remelting (VIM+VAR), electric arc furnace+ladle furnace+vacuum degasses+protective atmosphere electroslag remelting (EAF+LF+VD+PESR), EAF+LF+VD and EAF+LF+VD+electroslag remelting (ESR) processes, and then was treated with high temperature diffusion, rolling, austenitizing and tempering. The characteristics of non-metallic inclusions in H13 steel produced by different smelting processes and their effect on mechanical properties was studied. The results show that the tempered microstructure of the test steel produced by four smelting processes was composed of tempered martensite+undissolved carbide+precipitated carbide. The test steel produced by VIM+VAR process had the lowest content and small-sized non-metallic inclusions, indicating high cleanliness, which led to the best mechanical properties. The test steel produced by EAF+LF+VD process had the highest content and large size of non-metallic inclusions, and the carbide particle breakage appeared, resulting in the lowest plasticity of the steel. Small and few non-metallic inclusions were not easy to be crack sources to accelerate material fracture during the tension process, so higher cleanliness could improve the mechanical properties of H13 steel.

Key words: smelting process; non-metallic inclusion; hot-working die steel; impact toughness; tensile property