

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.04.010

无损电解提取弹簧钢中夹杂物实验研究

张 波, 崔鑫波, 严 怡, 祝文涛, 黄罗翼, 汤泳涛

(湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 以非水电解液为介质, 设计了一种无损电解弹簧钢方法, 并在某钢铁企业生产冶炼 51CrV4 弹簧钢过程中, 对 LF 精炼开始和钙处理结束时分别取钢样进行电解实验, 采用扫描电镜和能谱分析对电解得到的夹杂物进行形貌、尺寸和成分检测。实验结果表明: 在 LF 精炼开始时夹杂物主要为不规则多边形, 平均尺寸为 25 μm ; 经过钙处理后, 夹杂物转变为球形, 平均尺寸为 14 μm 。实验过程中还发现经钙处理后夹杂物表面出现高熔点 CaS 富集, 表明在钙处理时喂钙量过高, 应在冶炼过程中适当降低。

关键词: 无损; 电解; 弹簧钢; 夹杂物

中图分类号: TF769

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2017)04-0055-04

Study on the Extraction of Inclusions in Spring Steel Using the Method of Non-Destructive Electrolysis

ZHANG Bo, CUI Xinbo, YAN Yi, ZHU Wentao, HUANG Luoyi, TANG Yongtao

(School of Metallurgical and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With non-aqueous electrolyte as the medium, a non-destructive electrolytic method has been adopted to extract inclusions from spring steel. An electrolytic experiment has been carried out on the steel samples at the beginning of the LF refining and at the end of the calcium treatment in the process of smelting 51CrV4 spring steel in a steel enterprise, followed by an examination of the morphology, size and composition of the inclusions by scanning electron microscopy (SEM) and energy spectrum analysis. The results show that the inclusions are mainly irregular polygons in shape, with the average size about 25 μm at the beginning of LF refining, which are transformed into spherical shapes after the calcium treatment, with the average size reduced to 14 μm . It has also been found that there is a concentration of CaS with a high melting point on the surface of inclusions, indicating that the calcium content tends to be very high in the process of calcium treatment, which should be properly reduced in the process of smelting.

Keywords: non-destructive; electrolysis; spring steel; slag inclusion

0 引言

弹簧钢是一种非常重要的机械设备零件制造原

材料, 用其制造的零件需要承受较大的交变应力, 所以对其综合性能要求十分严格。据统计 80% 以上弹簧零部件失效是由疲劳破坏引起的, 而钢中大型不变

收稿日期: 2017-02-26

基金项目: 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室开放基金资助项目 (G201603), 湖南工业大学大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目

作者简介: 张 波 (1985-), 男, 湖北荆州人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事纯净钢冶炼技术方面的研究,
E-mail: tale-2002@163.com

通信作者: 崔鑫波 (1994-), 男, 山西长治人, 湖南工业大学学生, 主要研究方向为冶金工程,
E-mail: cxb351604@163.com

形夹杂物是导致弹簧疲劳破坏的主要因素^[1-6]。目前,钢铁企业对钢水洁净度的检测法主要采用全氧含量检测法和金相法,全氧含量检测可在一定程度上对钢中夹杂物总量进行定量分析,但无法得到钢中夹杂物的形貌、尺寸及种类情况。金相法能对钢中夹杂物数量及粒径分布进行统计分析,但检测结果具较大随机性。

本文以某钢企冶炼生产的高性能合金弹簧钢 51CrV4 为例,采用非水电解液对钢样进行无损电解,提取钢中夹杂物,并借助扫描电镜对夹杂物的形貌、成分及尺寸大小进行分析,以期为提高 51CrV4 弹簧钢的洁净冶炼提供参考依据。

1 夹杂物电解提取方法

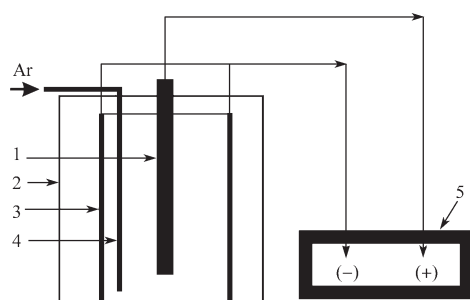
钢中夹杂物的电解实验是利用钢的基体和夹杂物在电解液中的溶解电位差别,通过选取合适的电解条件,使钢的基体发生溶解,而夹杂物得以保留的一种检测方法。在电解过程中要求电解液对夹杂物的侵蚀性尽可能小,且夹杂物易从电解物中分离^[7]。为此,本次电解实验采用四甲基氯化铵为导电剂、无水甲醇为溶剂、丙三醇和三乙醇胺为络合剂的非水电解液。电解液成分及主要实验参数设计如表 1 所示。

表 1 电解实验参数设置

Table 1 Parameters setting in the process of the electrolysis experiment

电解液各组份体积分数/%				电流密度/ (A·cm ⁻²)	电解温度/ ℃
四甲基氯化铵	无水甲醇	丙三醇	三乙醇胺		
0.5~1.0	85.0~90.0	3.0~6.0	4.0~7.0	0.1~0.3	-5~5

电解装置如图 1 所示。



1—钢样; 2—电解槽; 3—阴极; 4—氩气管; 5—稳压直流电源

图 1 电解装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrolysis units

在电解过程中,控制试样的电流密度在 0.1~0.3 A/cm²,当电流密度过大时,会导致阳极溶解速度太快,电极表面及电解液温度迅速上升,从而导致阳极电化学过腐蚀、金属微粒剥落、样品表面恶化、提取相被溶解等问题。为控制电解速度,尽可能使钢的基体电解完全,电解液温度控制在 -5~5℃,并在电解过程中通入氩气以防止其氧化,同时通入氩气可以起

搅拌作用,加快电解过程中的传质,氩气流量控制在 6 mL/min 左右。

在电解槽中以待电解试样为阳极,以不锈钢圆筒为阴极,将整个电解槽放置在冰箱中进行控温。电解前需对样品进行预处理,以除去样品表面的氧化膜及油污,待干燥称重后进行电解。电解时钢的基体会以离子的形态进入溶液而溶解,非金属夹杂物则不被电解。电解过程的主要反应如下。

在阳极处发生氧化反应,为

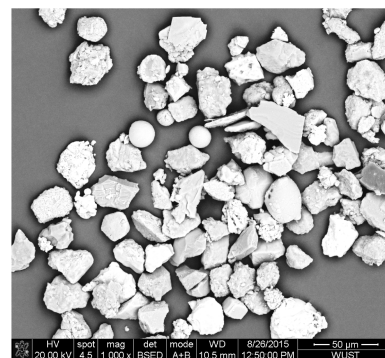


阴极处发生还原反应,为

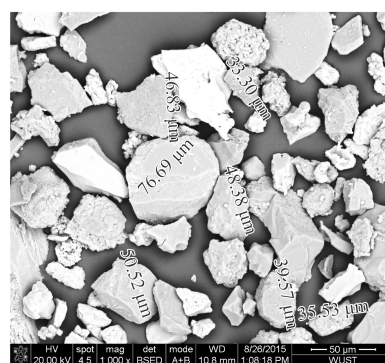


在电解过程中,根据电解液的变化情况,每隔 4 h 更换一次电解液,电解完毕取出试样,将试样上的阳极残留物以及电解液一并转入烧杯,进一步分离夹杂物。为了完整保留各种类型的夹杂物,可以使用物理的磁选方法进行分离。其过程是先用无水乙醇将其稀释,再经过超声处理,将渗碳体与夹杂物充分分散,然后通过磁铁将带磁性的渗碳体等从夹杂物中分离出来。

经分离后的夹杂物采用导电胶进行粘连,并通过扫描电镜对夹杂物形貌、尺寸及成分进行分析,图 2 为在扫描电镜下观察到的夹杂物形貌照片。



a) 夹杂物形貌



b) 夹杂物尺寸

图 2 电解提取后夹杂物形貌及尺寸

Fig. 2 Morphology and size of inclusions after the electrolytic extraction

相比于传统的显微夹杂物检测方法(金相法、图谱法),采用电解法可更加直观地看到钢中夹杂物的形态,在此基础上,结合能谱仪对夹杂物颗粒进行化学成分和粒径大小的统计分析,可得到不同成分或不同形状夹杂物的数量及粒径分布信息,从而实现对钢中夹杂物的全面分析。

2 钢中夹杂物分析

由于弹簧长期处于交变应力下工作,疲劳断裂是其最主要的破坏形式。而钢中D类和Ds类点状不变形夹杂物是导致弹簧疲劳破坏的主要原因,为此,开展弹簧钢冶炼过程中夹杂物形态及尺寸分布演变过程的研究,对提高其疲劳寿命具有重要意义。

51CrV4 弹簧钢是一种优质合金弹簧钢,被广泛应用于机械设备零件制造中。51CrV4 弹簧钢冶炼工艺如下:转炉→LF(Ladle Furnace)精炼→RH精炼(钢液循环脱气法)→钙处理(软吹)→连铸。在冶炼过程中钢水首先经过LF精炼完成温度和成分控制;然后,通过RH精炼过程对钢水进行脱气处理,降低钢中H、N元素含量并促进大尺寸夹杂物的上浮;最后,在钢包内对钢水进行钙处理,对夹杂物进行改质变性,并保证12 min以上的软吹时间,促进夹杂物的上浮以便去除。

本次实验分别在LF精炼开始(试样1)和钙处理结束时(试样2)取钢水提样,并通过线切割制成 $\phi 10\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ 的圆棒样进行电解。通过能谱仪对不同类型夹杂物的成分进行检测,其中典型夹杂物成分如图3~4所示。

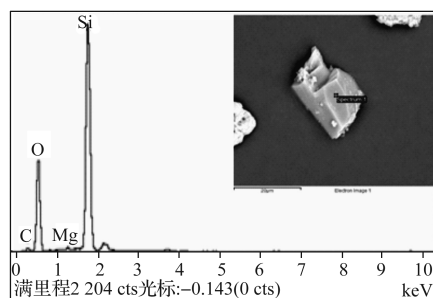
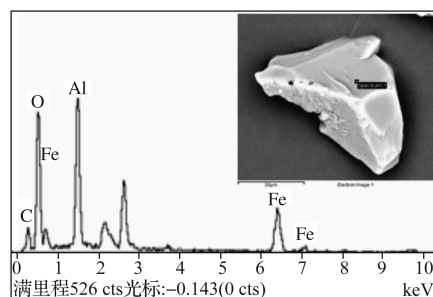
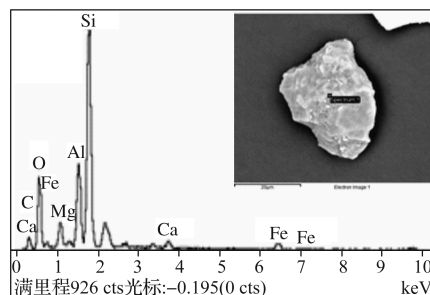
a) SiO_2 b) Al_2O_3 c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

图3 试样1电解提取典型夹杂物结果

Fig. 3 Morphology and composition of inclusions after the electrolytic extraction of sample 1

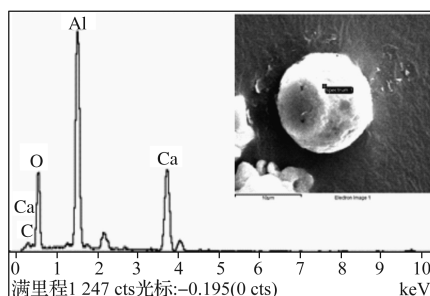
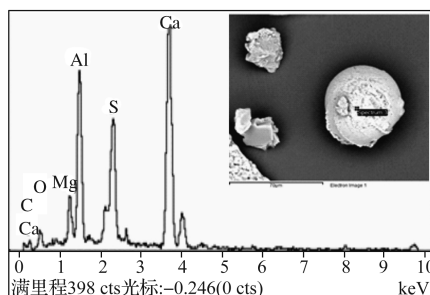
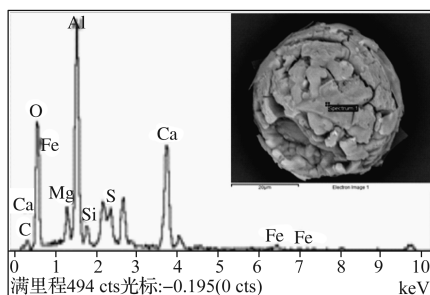
a) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO+CaS}$ c) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO+CaS}$

图4 试样2电解提取典型夹杂物结果

Fig. 4 Morphology and composition of inclusions after the electrolytic extraction of sample 2

从图3~4中夹杂物分析结果可以看出,在精炼开始阶段和连铸阶段,钢中夹杂物的形貌和成分完全不同。在精炼开始阶段,钢中夹杂物为脱氧产物,其成分为 SiO_2 夹杂、 Al_2O_3 夹杂以及部分 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合夹杂,从形貌上看夹杂物为不规则多边形,平

均尺寸为 25 μm 。经过 RH 精炼后, 夹杂物基本上转变为球形, 主要为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂, 平均尺寸为 14 μm ; 还存在一些 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 夹杂, 此类夹杂物主要以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 尖晶石为内核, 外面包裹着低熔点的 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, 这是由于 51CrV4 钢精炼在冶炼后期进行了钙处理, 将不规则的 Al_2O_3 类夹杂物转变为球形 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂, 从而减少夹杂物对钢材质量的影响; 但在部分球状夹杂物表面发现有高熔点 CaS 富集, 此类夹杂物尺寸偏大且难以去除。据文献 [8-10] 分析, 此类夹杂物主要是由于在钙处理过程中喂钙量过高导致, 因此, 应适当降低钙处理过程中的喂钙量。

3 结论

1) 通过电解的方式能较完整得到钢中夹杂物, 通过扫描电解和能谱分析可检测得到夹杂物形貌、尺寸及组成等信息;

2) 采用电解的方法分别对 51CrV4 弹簧钢冶炼过程中 LF 精炼开始和钙处理结束时的钢样进行实验, 对夹杂物进行检测分析发现, 在 LF 精炼开始时夹杂物主要为不规则多边形, 平均尺寸为 25 μm , 在经过钙处理后, 夹杂物转变为球形, 平均尺寸为 14 μm 。

参考文献:

- [1] 薛正良. 弹簧钢氧化物夹杂成份及形态控制技术研究[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2001.
XUE Zhengliang. Study on the Composition and Morphology of Oxide Inclusion in Spring Steel Control[D]. Beijing: Central Iron and Steel Research Institute, 2001.
- [2] 薛正良, 李正邦, 张家雯, 等. 弹簧钢夹杂物形态控制[J]. 钢铁, 1999, 34(4): 20-23.
XUE Zhengliang, LI Zhengbang, ZHANG Jiawen, et al. Spring Steel Inclusion Shape Control[J]. Iron and Steel, 1999, 34(4): 20-23.
- [3] 张继明, 张建峰, 杨振国, 等. 高强钢中最大夹杂物尺寸估计与疲劳强度预测[J]. 金属学报, 2004, 40(8): 846-850.
ZHANG Jiming, ZHANG Jianfeng, YANG Zhenguo, et al. Maximum Size of Inclusions Estimation and Fatigue Strength Prediction in High-Strength Steel[J]. Journal of Metals, 2004, 40(8): 846-850.
- [4] 申勇, 申斌, 吴静, 等. 弹簧钢的技术发展及生产工艺现状[J]. 金属制品, 2009, 35(3): 22-25.
SHEN Yong, SHEN Bin, WU Jing, et al. Technology Development and Production Process Situation of Spring Steel[J]. Steel Wire Products, 2009, 35(3): 22-25.
- [5] 徐德祥, 尹钟大. 高强度弹簧钢的发展现状和趋势[J]. 钢铁, 2004, 39(1): 69-71.
XU Dexiang, YIN Zhongda. The Tendency to High Strength of Spring Steels and the Effect of Alloying Elements[J]. Iron and Steel, 2004, 39(1): 69-71.
- [6] 谢文新, 沈建军. 60Si₂CrVAT 弹簧钢 EAF-LF(VD)-CC 工艺实践[J]. 特殊钢, 2003, 24(3): 56-57.
XIE Wenxin, SHEN Jianjun. Processing Practice of EAF-LF(VD)-CC for Spring Steel 60Si₂CrVAT[J]. Special Steel, 2003, 24(3): 56-57.
- [7] 邢阳, 鞠新华, 杨瑞. 电解提取和检测钢中细微夹杂物的方法研究[C]// 第十七届全国炼钢学术会议论文集. 杭州: 中国金属学会, 2012: 845-890.
XING Yang, JU Xinhua, YANG Rui. Study on the Methods of Electrolytic Extraction and Detection of Subtle Inclusions in Steel[C]// Proceedings of the 17th National Conference on Steel. Hangzhou: The Chinese Society for Metals, 2012: 845-890.
- [8] 韩志军, 林平, 刘浏, 等. 20CrMnTiH1 齿轮钢钙处理热力学[J]. 钢铁, 2007, 42(9): 32-36.
HAN Zhijun, LIN Ping, LIU Liu, et al. Thermodynamics of Calcium Treatment of 20CrMnTiH1 Gear Steel[J]. Iron and Steel, 2007, 42(9): 32-36.
- [9] 郭宝奇, 包燕平, 王敏, 等. 20Mn2 钢钙处理过程钙铝比对夹杂物转变的影响[J]. 炼钢, 2015, 31(3): 36-41.
GUO Baoqi, BAO Yanping, WANG Min, et al. Effects of $w(\text{Ca})/w(\text{Al})$ on Transformation of Inclusions in the Calcium Treatment in 20Mn2 Steel[J]. Steelmaking, 2015, 31(3): 36-41.
- [10] 龚坚, 王庆祥. 钢液钙处理的热力学分析[J]. 炼钢, 2003, 19(3): 56-59.
GONG Jian, WANG Qingxiang. Thermodynamic Analysis of Calcium Treatment on Liquid Steel[J]. Steelmaking, 2003, 19(3): 56-59.

(责任编辑: 申剑)