

试验研究

镁合金脱氧对优质高碳钢氧含量和夹杂物的影响

田青,朱万军,吉玉,任安超,张友登
(武汉钢铁(集团)公司研究院,湖北 武汉 430080)

摘要:为进一步提高钢水洁净度,减少夹杂物对产品性能的影响,在实验室研究的基础上,采用含Mg合金包芯线在优质高碳钢上进行了脱氧工艺的工业性试验研究,并对不同脱氧工艺条件下钢中T[O]和夹杂物组成、形貌和尺寸进行了研究。结果表明:镁合金脱氧可使钢中全氧降至 13×10^{-6} 以内,且夹杂物在钢中呈细小、弥散状分布,脱氧效果优于铝脱氧。

关键词:镁合金;脱氧工艺;钢中全氧;夹杂物

中图分类号:TC142.1

文献标识码:B

文章编号:1004-4620(2014)05-0032-04

国外学者对含镁合金在脱氧和对钢中夹杂物产生影响等方面的研究结果表明,含镁合金脱氧可以使钢水中氧含量降到较低水平,使钢中夹杂物细化并均匀分布。但是,在炼钢温度下镁的蒸气压较高,很容易从钢液中逸出,因而使得镁用于处理钢液的研究难度较大。不过镁在钢水中的溶解度较高,通过采用含镁合金复合脱氧剂或采用喂合金包芯线方法,实现含镁合金用于钢液脱氧是完全可行的。国内学者对含镁合金的脱氧行为进行理论研究起步较晚,为了解含镁合金在工业性生产中所产生的效果,武钢研究院与东北大学采用含镁合金包芯线作为优质高碳钢试验用脱氧剂,通过检测分析钢液全氧含量以及夹杂物形态、尺寸、成分、性质和分布,共同研究了含镁合金脱氧剂在高碳优质钢中所起作用。

1 实验室试验结果及分析

将工业纯铁加入MgO坩埚,渣量为钢水量的5%,升温至1600℃,试验过程中通Ar气保护,氩气流量6L/min。首先用Al脱氧,并调整钢水成分至钢

种要求,40min后取样进行全氧和夹杂物分析,之后喂入不同的包芯线,再进行30min的夹杂物变性试验。钢水凝固后分析其T.O和夹杂物数量、种类、分布及尺寸。试验炉次安排见表1。

表1 脱氧试验炉次安排

| 炉次 | 脱氧剂 | 加入量/(kg·t ⁻¹) | 喂线 | 喂线量/(kg·t ⁻¹) |
|----|------|---------------------------|--------------|---------------------------|
| 1 | Al | 2.5 | FeSiMgBaCaAl | 2.5 |
| 2 | Al | 2.5 | FeCaAl | 2.5 |
| 3 | Al | 2.5 | FeMgCaAl | 2.5 |
| 4 | Al | 2.5 | FeCa | 2.5 |
| 5 | AlMg | 5.0 | | |

1.1 试验过程全氧含量的变化情况

试验过程全氧含量的变化情况见图1、表2。

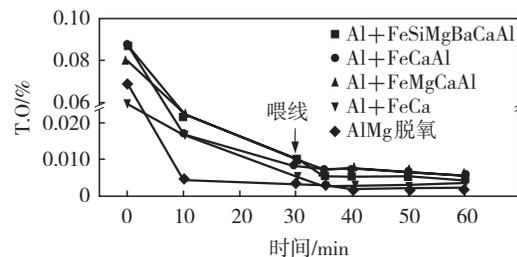


图1 试验过程全氧含量的变化情况

表2 试验过程全氧含量的变化情况 %

| 炉次 | 包芯线 | Al脱氧 | | | 喂线 | | | |
|----|--------------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 0 min | 10 min | 30 min | 5 min | 10 min | 20 min | 30 min |
| 1 | FeSiMgBaCaAl | 0.086 | 0.022 0 | 0.010 0 | 0.005 7 | 0.005 7 | 0.005 6 | 0.004 7 |
| 2 | FeCaAl | 0.087 | 0.017 0 | 0.008 3 | 0.007 4 | 0.007 2 | 0.006 7 | 0.005 6 |
| 3 | FeMgCaAl | 0.080 | 0.023 0 | 0.010 0 | 0.007 4 | 0.007 7 | 0.006 9 | 0.005 7 |
| 4 | FeCa | 0.060 | 0.017 0 | 0.005 4 | 0.002 8 | 0.003 0 | 0.002 8 | 0.003 3 |
| 5 | AlMg* | 0.069 | 0.008 2 | 0.004 5 | 0.003 3 | 0.002 5 | 0.002 2 | |

注:AlMg合金脱氧的取样时间分别为0、5、10、20、40、60min。

从图1中可以看出,初始全氧含量不同,Al脱氧终点的全氧含量略有不同,在0.0054%~0.0010%之间。喂线后,全氧含量最低的炉次为喂FeCa包芯

线试验,其次为喂FeSiMgBaCaAl包芯线试验,而喂FeCaAl和喂FeMgCaAl包芯线的试验终点全氧含量相对较高。但是,由于喂FeCa包芯线试验前的全氧含量最低(0.0054%),到达喂线终点时,其全氧含量最低(0.0033%),但其脱氧率为39%;而喂FeSiMg-BaCaAl包芯线试验的终点全氧含量(0.0047%)高于

收稿日期:2014-07-02

作者简介:田青,男,1962年生,1984年毕业于武钢职工大学钢铁冶金专业。现为武汉钢铁(集团)公司研究院高级工程师,从事炼钢工艺研究工作。

喂 FeCa 包芯线,但由于其喂线起点全氧含量较高(0.010%),其脱氧率达到了53%;另外,即使是终点全氧含量较高的喂 FeCaAl 和喂 FeMgCaAl 包芯线试验的脱氧率也达到了33%和43%。因此,从全氧含量的角度考虑,喂 FeCaAl 的效果最差,其次为喂 FeMgCaAl 包芯线,而喂 FeCa 和 FeSiMgBaCaAl 包芯线的效果大体相当。AlMg 合金脱氧试验的效果较好,其脱氧终点的全氧含量达到了0.002 2%,优于所有喂线试验的全氧含量。

1.2 夹杂物的成分和形貌分析

用扫描电镜、能谱仪对试验过程试样进行形貌和成分分析,喂线前的夹杂物分布见图2。

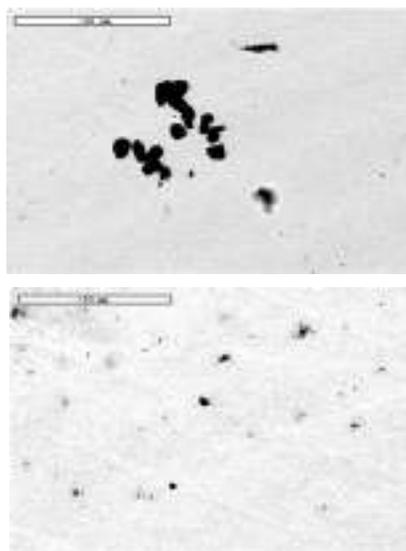


图2 喂线前的夹杂物分布 ×1 000

图2中大部分为Al脱氧后产生的团簇状的 Al_2O_3 夹杂,另外,还发现部分 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合夹杂,其能谱谱线和成分见图3。

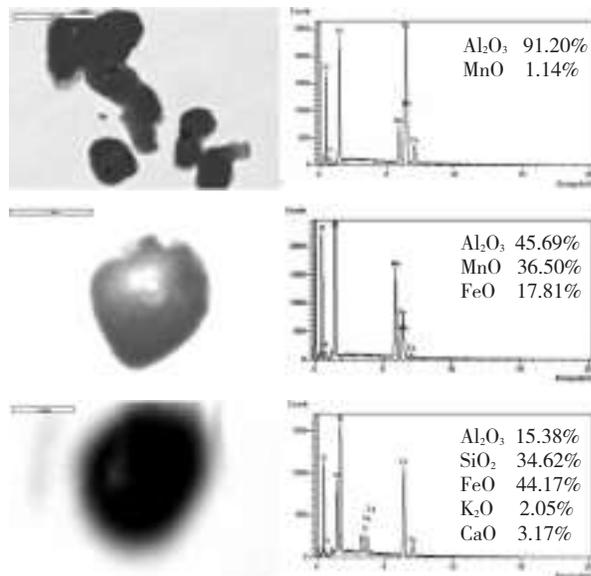


图3 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合夹杂的形貌、能谱谱线和成分

从图2、图3中可以看出,由于喂线前采用Al脱

氧,试样中的夹杂物绝大部分是 Al_2O_3 夹杂,该夹杂特别容易聚集成群落状存在于钢液中。另外, Al_2O_3 夹杂与脱氧产生的 MnO 和钢液中存在的 SiO_2 结合,生成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合夹杂。

1.3 AlMg合金脱氧试验的夹杂物成分和形貌分析

用扫描电镜、能谱仪对AlMg合金脱氧试验40 min时的试样的夹杂物形貌和成分进行分析,结果显示夹杂物颗粒较小,形状比较规则,图4为脱氧40 min时夹杂物分布,其能谱谱线和成分见图5。



图4 AlMg合金脱氧40 min时夹杂物分布

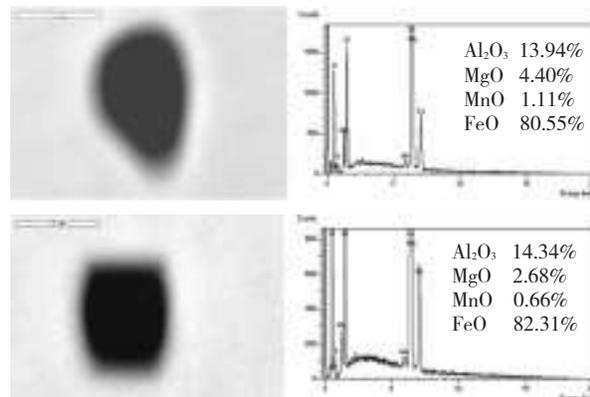


图5 AlMg合金脱氧40 min时夹杂物的形貌、能谱谱线及成分

从图5中可以看出,在AlMg合金的脱氧进行到40 min时,钢液中的夹杂物基本上只有含少量MnO的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复合夹杂。

1.4 AlMg合金脱氧的夹杂物尺寸和数量分析

AlMg合金脱氧的夹杂物尺寸和数量的变化及夹杂物在各半径区间的分布情况示于表3。

将夹杂物在各区间的分布换算成质量分数,其结果示于表4。

从AlMg合金脱氧的全过程可以看出,由于在脱氧初期生成了大量的脱氧产物,脱氧5 min时的夹杂物总数量最大。随着脱氧反应的进行,夹杂物不断聚集、长大,夹杂物的数量不断降低,从脱氧40 min和60 min的夹杂物平均半径来看,其数值基本未发生变化。与前面进行的喂线试验相比,AlMg合金脱氧终点的夹杂物尺寸较小,为 $1.61\ \mu\text{m}$,其夹杂物半径低于 $2\ \mu\text{m}$ 的比例也达到了99.40%,这说明使用AlMg合金脱氧时,夹杂物在钢中呈细小、弥散状分布。

表3 AIMg合金脱氧试验的夹杂物分布情况

| 时间/min | 夹杂物半径分布/个 | | | | | 总数/个 | 总面积/ μm^2 |
|--------|---------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|----------------------|
| | 0~2.0 μm | 2.1~5.0 μm | 5.1~10.0 μm | 10.1~20.0 μm | 20.1~50.0 μm | | |
| 0 | 2 120 | 41 | 9 | 1 | 0 | 2 171 | 4 802.556 |
| 5 | 3 962 | 37 | 9 | 0 | 0 | 4 008 | 4 986.598 |
| 40 | 1 069 | 22 | 1 | 1 | 0 | 1 093 | 1 819.799 |
| 60 | 1 820 | 8 | 1 | 2 | 0 | 1 831 | 2 953.423 |

表4 AIMg合金脱氧试验的夹杂物分布比例

| 时间/min | 夹杂物半径分布/% | | | | | 总数/个 | 总面积/ μm^2 |
|--------|---------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|----------------------|
| | 0~2.0 μm | 2.1~5.0 μm | 5.1~10.0 μm | 10.1~20.0 μm | 20.1~50.0 μm | | |
| 0 | 97.65 | 1.89 | 0.41 | 0.05 | 0 | 2 171 | 4 802.556 |
| 5 | 98.85 | 0.92 | 0.22 | 0 | 0 | 4 008 | 4 986.598 |
| 40 | 97.80 | 2.01 | 0.09 | 0.09 | 0 | 1 093 | 1 819.799 |
| 60 | 99.40 | 0.44 | 0.05 | 0.11 | 0 | 1 831 | 2 953.423 |

2 复合脱氧剂工业试验

2.1 试验内容

采用AIMg合金包芯线作为优质高碳钢试验用脱氧剂,检验分析钢液全氧含量以及夹杂物组成、尺寸和分布,并与原脱氧剂进行对比分析,总结出新型复合脱氧剂对高质量高碳钢钢液氧含量和夹杂物的控制效果。为了保证产品的正常质量,试验在原工艺的基础上增加喂AIMg包芯线。对比炉次:炉号522035~522040,出钢加Al脱氧,经过VD处理。试验炉次:炉号A512030,出钢加Al脱氧,VD处理后加AIMg包芯线

2.2 工业试验结果分析

2.2.1 精炼过程炉渣成分分析

表5为精炼过程中炉渣成分的变化情况。从表5中可以看出,对比冶炼炉次(522035~522040)中转炉的炉渣中含有18%~22%SiO₂,1.6%~2.3%MnO,45%~52%CaO,1.3%~2.7%Al₂O₃,9%~13%MgO和9%~14%TFe,各炉次相差不大。而试验炉次(512030)中,转炉的SiO₂、MnO、MgO的炉渣成分和对比冶炼炉次相同,但含40%CaO,略低于对比冶炼炉次;4.6%Al₂O₃,略高于对比冶炼炉次;22.9%TFe,远高于对比冶炼炉次,这说明冶炼时钢水的氧化较严重。因此,LF操作中应适当增加石灰的加入量,以利于脱硫操作;另外,加强沉淀和扩散脱氧操作,以降低钢液和渣中的氧含量。

从精炼结束的炉渣成分分析情况看,实际生产中试验炉次控制得很好,其中0.21%MnO和1.02%TFe量均低于对比冶炼炉次(分别为0.21%~0.30%和1.08%~2.96%),说明其沉淀和扩散脱氧处理效果较好;20.40%SiO₂和11.53%Al₂O₃均与对比冶炼炉次(分别为15.99%~25.81%和7.88%~17.16%)相当;58.17%CaO略高于对比冶炼炉次(40.84%~52.90%),这是由于LF操作中增加石灰的加入量,以

表5 精炼过程炉渣成分的变化

| 熔炼号 | 工位/ % | SiO ₂ / % | MnO /% | CaO/ % | Al ₂ O ₃ / % | MgO/ % | Fe/ % | 碱度 |
|--------|----------|-------------------------|-----------|-----------|---------------------------------------|-----------|----------|------|
| 522035 | 转炉 | 21.43 | 2.24 | 45.52 | 1.41 | 9.38 | 13.08 | 2.56 |
| | 吹Ar站 | 16.63 | 0.69 | 52.31 | 9.95 | 11.26 | 3.54 | 3.82 |
| | LF结束 | 16.53 | 0.31 | 51.97 | 13.30 | 12.99 | 1.77 | 3.93 |
| | 精炼结束 | 16.29 | 0.16 | 53.00 | 16.44 | 8.91 | 2.13 | 3.80 |
| 522036 | 转炉 | 18.92 | 1.93 | 46.43 | 2.15 | 9.42 | 15.09 | 2.95 |
| | 吹Ar站 | 20.20 | 1.00 | 43.57 | 10.00 | 12.21 | 3.53 | 2.77 |
| | LF结束 | 21.13 | 0.22 | 52.18 | 10.54 | 12.08 | 1.72 | 3.06 |
| | 精炼结束 | 20.80 | 0.27 | 40.84 | 7.88 | 24.95 | 1.44 | 3.16 |
| 522037 | 转炉 | 17.58 | 1.95 | 47.09 | 1.57 | 8.72 | 18.13 | 3.17 |
| | 吹Ar站 | 20.49 | 2.12 | 46.55 | 9.65 | 9.01 | 3.36 | 2.71 |
| | LF结束 | 19.52 | 0.36 | 51.60 | 11.76 | 13.96 | 1.61 | 3.36 |
| | 精炼结束 | 22.46 | 0.21 | 51.44 | 12.14 | 11.95 | 1.16 | 2.82 |
| 522038 | 转炉 | 20.27 | 1.95 | 48.40 | 1.48 | 10.28 | 13.04 | 2.89 |
| | 吹Ar站 | 18.16 | 0.68 | 50.42 | 11.65 | 12.13 | 3.07 | 3.44 |
| | LF结束 | 22.40 | 0.30 | 48.12 | 11.12 | 13.12 | 2.08 | 2.73 |
| | 精炼结束 | 19.28 | 0.21 | 44.69 | 12.47 | 15.77 | 1.08 | 3.13 |
| 522039 | 转炉 | 19.59 | 1.55 | 49.52 | 2.80 | 10.27 | 13.41 | 3.05 |
| | 吹Ar站 | 19.26 | 0.86 | 49.44 | 10.82 | 8.79 | 2.98 | 3.02 |
| | LF结束 | 21.54 | 0.23 | 51.38 | 10.80 | 10.08 | 1.42 | 2.85 |
| | 精炼结束 | 25.81 | 0.30 | 52.90 | 10.02 | 7.02 | 1.53 | 2.32 |
| 522040 | 转炉 | 18.11 | 1.71 | 47.87 | 2.62 | 12.62 | 13.80 | 3.34 |
| | 精炼结束 | 19.54 | 0.24 | 50.97 | 11.17 | 11.54 | 2.96 | 3.20 |
| 512030 | 转炉 | 18.77 | 1.60 | 40.42 | 4.58 | 9.29 | 22.91 | 2.65 |
| | 精炼结束 | 20.40 | 0.21 | 58.17 | 11.53 | 5.91 | 1.02 | 3.14 |

利于脱硫操作造成的;5.91%MgO略低于对比冶炼炉次,这是由于一方面LF操作中增加了其他渣料的加入量,另一方面由于操作或分析误差的原因,从原生产炉次的精炼结束的炉渣MgO含量来看,其含量很不稳定,从7.02%到24.95%,波动较大。

因此,从总体上来看,采用喂AIMg线的试验炉次在精炼过程控制效果较好,在钢液(炉渣)初始氧含量较高的情况下,依然取得了较好的冶金效果。

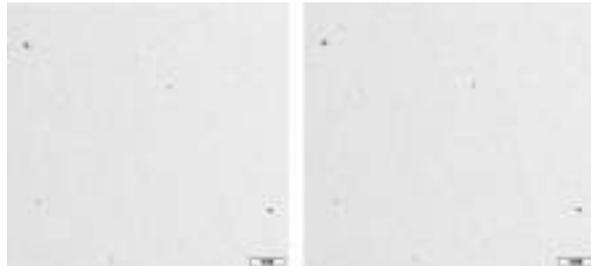
2.2.2 钢中全氧含量

在连铸坯中心部位分别取3个试样进行检验分析,试验炉(炉号512030)铸坯平均全氧含量为20×

10^{-6} (23×10^{-6} 、 18×10^{-6} 、 20×10^{-6})；而对比炉(炉号522040)铸坯平均全氧含量为 25×10^{-6} (28×10^{-6} 、 23×10^{-6} 、 25×10^{-6})。试验炉铸坯的全氧含量对比炉低。

2.2.3 精炼终点夹杂物的尺寸及分布

图6a、b为原脱氧工艺(Al脱氧)与新脱氧工艺(AlMg脱氧)LF精炼结束时钢中夹杂物的尺寸和分布情况。从图6中可以看出,新脱氧工艺钢中的夹杂物尺寸较小且分布较均匀。



a 原脱氧工艺 430× b 新脱氧工艺 430×

图6 夹杂物的低倍形态

用图象仪对精炼终点钢样进行夹杂物定量检验分析,每个试样观察30个试场,测试试样的夹杂物总数量、总面积、平均面积、夹杂物面积百分比以及夹杂物最大直径的平均值。检测结果见表6。

表6 精炼终点夹杂物的定量分析结果

| 炉号 | 脱氧剂 | 总数 /个 | 总面积 / μm^2 | 平均面积 / μm^2 | 面积比 例/% | 平均最大 直径/ μm |
|--------|-----------|----------|--------------------------|---------------------------|------------|---------------------------|
| 522040 | Al | 147 | 484.36 | 3.29 | 0.036 | 2.16 |
| 512030 | Al+AlMg处理 | 131 | 417.03 | 3.18 | 0.031 | 2.32 |

从表7中可以看出,采用MgAl脱氧试验钢的精炼终点夹杂物的数量、总面积、平均面积和面积百分比均低于对比冶炼炉次,而夹杂物最大直径的平均值略高于正常冶炼炉次,可能与异常操作有关。为了进一步分析其原因,将夹杂物尺寸按最大径划分不同的区间,计算不同区间内夹杂物所占百分比的数据,见表7。

从表7中可以看出,采用MgAl脱氧试验钢精炼

表7 精炼终点夹杂物不同最大径区间所占比例 %

| 炉号 | 0~2.0 μm | 2.1~5.0 μm | 5.1~10.0 μm | 10.1~15.0 μm | 15.1~50.0 μm | >50.0 μm |
|--------|------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|
| 522040 | 0 | 8.8 | 47 | 19.0 | 25.2 | 0 |
| 512030 | 3 | 13.0 | 45 | 23.7 | 4.6 | 10.7 |

终点夹杂物的最大直径小于 $15 \mu\text{m}$ 的比例为 84.7%,而原工艺的比例为 74.8%,因此,加MgAl合金处理有细化夹杂物的作用。新工艺中夹杂物大于 $50 \mu\text{m}$ 占 10.7%,这可能是在Mg处理过程中钢液面严重翻卷,出现卷渣所造成的,这也是试验炉次夹杂物最大直径的平均值略高于正常冶炼炉次的原因。钢液面严重翻卷也是下一步亟待解决的关键问题。

4 结论

4.1 采用AlMg合金复合脱氧的炉次终点全氧含量最低,其脱氧效果优于所有的喂线试验。脱氧终点的夹杂物以 Al_2O_3 -MgO 复合夹杂为主,夹杂物中含有一定的MnO,其夹杂物的尺寸较小,在钢中弥散分布。

4.2 优质高碳钢采用新型MgAl合金脱氧剂进行脱氧,可使铸坯全氧含量的平均值达到 12×10^{-6} ,钢中夹杂物的数量、总面积、平均面积和面积百分比以及最大直径的平均值有所降低,细小夹杂物比例有所增加,这说明Mg在优质高碳钢处理过程中,具有增加钢水中的脱氧能力和改善夹杂和细化钢中夹杂物尺寸的作用。

参考文献:

- [1] 李阳.碱土金属合金对钢液脱氧极其夹杂物控制研究[D].沈阳:东北大学,2003.
- [2] 周得光,傅杰,李晶,等.轴承钢中镁的控制及作用研究[J].钢铁,2002,37(7):23-25.
- [3] 岑永权.有效防止钢水中夹杂物聚集长大的方法[J].上海金属,1995(2):64.

Effect of Deoxidation by Mg-alloy on Total Oxygen and Inclusions in Quality High Carbon Steel

TIAN Qing, ZHU Wanjun, JI Yu, REN Anchao, ZHANG Youdeng

(Research and Development Center of Wuhan Iron and Steel(Group)Corp, Wuhan 430080, China)

Abstract: In order to improve the cleanliness of molten steel and decrease the effect to products caused by inclusions, the industrial experiments of deoxidation by Mg-alloy were carried out in quality high carbon steel which was based on the results in lab. The total oxygen, the compositions, the morphology and the size of the inclusions with different deoxidation process were investigated. The results showed that the total oxygen in molten steel deoxidized by Mg-alloy is less than 13×10^{-6} and the inclusions are small and dispersive, which indicates that the effect of deoxidation by Mg-alloy is better than Al.

Key words: magnesium alloy; deoxidation technology; total oxygen; inclusion