

冷镢钢冶炼用新型复合脱氧剂的研究

王厚昕 李正邦

(钢铁研究总院,北京 100081)

李 阳 姜周华

(东北大学材料与冶金学院,沈阳 110004)

摘 要 用 1 kg MoSi₂ 炉实验研究了成分(%)为 ≤0.08C, ≤0.06Si, ≥0.02Al 的 SWRM6 冷镢钢用 2.5 kg/t Al 块 + 2.5 kg/t 复合脱氧剂包芯线或 5.0 kg/t AlMgFe 块脱氧后钢中溶解氧含量-[O]和夹杂物成分的变化。结果表明,在 1 873 K 钢中初始溶解氧为 600 × 10⁻⁶ ~ 850 × 10⁻⁶ 时,Al 脱氧 30 min 后,[O]为 6 × 10⁻⁶ ~ 17 × 10⁻⁶,再经喂复合脱氧剂包芯线 30 min 后,除喂 FeCaAl 线的炉次 [O] 较高为 13 × 10⁻⁶,喂 FeSiMgBaCaAl、FeMgCaAl、FeCa 线炉次的 [O] 均达到 3 × 10⁻⁶ ~ 4 × 10⁻⁶。单用 70% ~ 80% Al-10% ~ 15% Mg-Fe 合金脱氧 30 min 后的炉次的 [O] 即达到 4 × 10⁻⁶。典型夹杂物分析表明,用 AlMgFe 合金脱氧产生较大颗粒夹杂物,易上浮排除。

关键词 冷镢钢 复合脱氧剂 溶解氧 夹杂物

A Study on New Deoxidants for Cold Heading Steel Refining

Wang Houxin and Li Zhengbang

(Metallurgy Process Research Division, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Li Yang and Jiang Zhouhua

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract The variation of dissolved oxygen content in molten steel- [O] and inclusion ingredient of SWRM6 cold heading steel (≤0.08C, ≤0.06Si, ≥0.02Al) deoxidized refining by 2.5 kg/t Al block + 2.5 kg/t compound deoxidants or 5.0 kg/t AlMgFe block has been studied by 1 kg MoSi₂ furnace. The results showed that at 1 873 °C with dissolved oxygen content 600 × 10⁻⁶ ~ 850 × 10⁻⁶ in steel and deoxidized by Al for 30 min, the [O] was 6 × 10⁻⁶ ~ 17 × 10⁻⁶, and then feeding compound deoxidants to deoxidize for 30 min, the [O] in steel could decreased to 3 × 10⁻⁶ ~ 4 × 10⁻⁶ by feeding FeSiMgBaCaAl, FeMgCaAl, or FeCa wire, except for heats by feeding FeCaAl for 30 min, of which the [O] in steel was 13 × 10⁻⁶. Alone deoxidized by 70% ~ 80% Al - 10% ~ 15% Mg - Fe alloy for 30 min, the [O] in steel decreased to 4 × 10⁻⁶. The analysis on typical inclusion in steel showed that the formed larger size inclusions in steel deoxidized by alloy AlMgFe easily went up and were removed from molten steel.

Material Index Cold Heading Steel, Compound Deoxidant, Dissolved Oxygen, Inclusion

冷镢钢金属塑性好,多用于生产互换性较高的标准件,如螺栓、螺母、螺钉、铆钉、自攻螺钉等各类紧固件和各种冷镢钢成型的零配件^[1]。在冷镢钢加工过程中变形量大(60% ~ 70%)^[2]、变形速度快,要求冷镢钢必须具有良好的加工性能和机械性能。目前,国内标准件生产所需的冷镢钢原料大部分从美国、日本、韩国等国家进口。本研究试图研发含 Ba、Mg 等碱土金属元素的新型脱氧剂,以期望实现好的脱氧效果,提高钢水纯净度,从而获得具有良好加工性能、机械性能和可靠工作性能的冷镢钢以替代进口。

1 实验条件和方法

实验在 MoSi₂ 炉内进行,采用 Φ65 mm × 80 mm 高纯 MgO 坩埚,测温采用双铂铑热电偶,实验温度为 1 873 K,实验过程中通 Ar 气保护,流量为

6 L/min。实验钢种为 SWRM6,成分见表 1。为保证综合冶炼效果,本实验的精炼渣碱度定为 4,加入量为钢水质量的 5%,精炼渣的成分(%): 60CaO, 15SiO₂, 10Al₂O₃, 10MgO, 5CaF₂。

表 1 实验冷镢钢 SWRM6 的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test cold heading steel SWRM6/%

项目	C	Si	Mn	P	S	Als
标准	≤0.08	≤0.06	≤0.6	≤0.045	≤0.045	≥0.02
内控	≤0.06	≤0.03	0.25 ~ 0.55	≤0.03	≤0.03	0.02 ~ 0.05

从钢种成分看,冷镢钢属于低碳低硅铝镇静钢。目前,现场生产多采用 DS-LD-Ar-LF-CC 工艺流程,要求 T.[O] 含量较低的情况下同时要防止钢水增硅和浇注时水口结瘤。根据经验,在出钢

时,钢渣混冲的良好动力学条件下,用 Al 进行强制脱氧,把氧脱到最低。然后,经过吹氩站、LF 的长时间处理,使 Al_2O_3 夹杂物充分上浮。在 LF 结

束时,采用钙处理使夹杂物球化变性。研制的关键是研究开发出无硅或低硅的新型脱氧剂。表 2 为几种脱氧剂的成分。

表 2 精炼脱氧剂的成分/%

Table 2 Chemical composition of deoxidants during refining /%

编号	合金种类	C	Si	Al	Mg	Ba	Ca	Fe	状态
1	FeSiMgBaCaAl	≤ 2	≤ 10	20 ~ 30	20	2 ~ 5	10 ~ 15	余量	包芯线
2	FeCaAl	≤ 2	-	20 ~ 30	-	-	30 ~ 60	余量	包芯线
3	FeMgCaAl	≤ 2	-	25 ~ 35	15 ~ 20	-	25 ~ 35	余量	包芯线
4	FeCa	≤ 2	-	-	-	-	25 ~ 30	余量	包芯线
5	AlMgFe	≤ 2	-	70 ~ 80	10 ~ 15	-	-	余量	块状

实验过程中,将盛有 1 kg 工业纯铁的 MgO 坩埚放入 MoSi_2 炉内,升高温度达到 1 873 K 时钢水熔融,用定氧探头测定钢液中的溶解氧。为模拟现场情况,用石英管向钢液中吹入氧气,使钢水溶解氧含量尽可能达到 800×10^{-6} 以上,取原始钢样。首先用 Al 脱氧(加入量为 2.5 kg/t 钢水),并调整钢水成分至钢种要求;30 min 后喂入不同的包芯线(加入量为 2.5 kg/t 钢水),继续进行 30 min 的夹杂物变性实验。整个过程取 7 个时间点的样品,时间分别是:0,10,30,35,40,50 和 60 min。随后,对样品进行夹杂物数量、种类、分布及尺寸检测分析。对于以块状形式加入的 AlMgFe(加入量为 5.0 kg/t 钢水)合金,为增强对比性,冶炼时间同样定为 60 min,并且在相应的时间点取样。

2 实验结果及分析讨论

2.1 终点钢液化学成分分析

对终点钢样进行常规化学元素分析,结果表明终点成分均满足钢种的标准要求,只是部分炉次的钢中 C、Si 含量偏高接近上限。出现 C 含量较高的原因:一方面是由于合金中含有一定的碳(合金是用石墨坩埚炼制的);另一方面是由于 FeMn 中碳含量较高的缘故,也不排除操作时石墨保护套中的碳落入钢液中使钢水增碳。实验中的硅含量较高,主要原因是由于脱氧剂中的 Si 含量较高造成的。

2.2 实验过程中氧含量的变化情况

图 1 给出了实验过程中溶解氧变化曲线。从图中可以看出,由于初始溶解氧含量有所不同,导致 Al 脱氧末(30 min 时)各组实验的溶解氧含量有所不同,在 $(6 \sim 17) \times 10^{-6}$ 之间变化。而喂线后,除喂 FeCaAl 线的实验溶解氧较高(13×10^{-6})外,

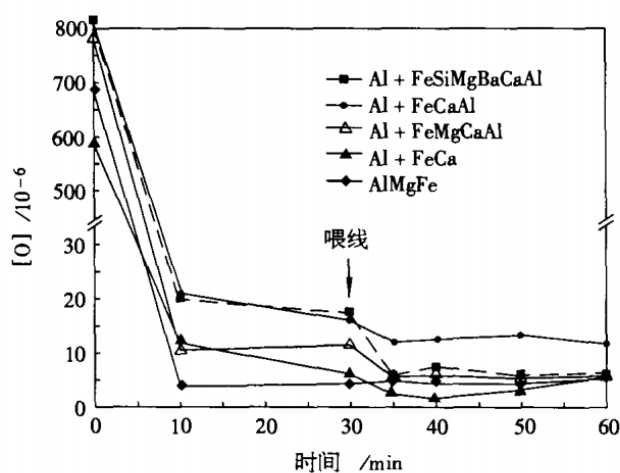


图 1 使用不同脱氧剂精炼过程中溶解氧变化曲线
Fig. 1 Variation of dissolve oxygen content in molten steel in refining by different deoxidants

其余 3 组实验的溶解氧均较低,在 $(3 \sim 4) \times 10^{-6}$ 之间。另外,AlMg 合金脱氧炉次的溶解氧含量也较低,为 4×10^{-6} 。

2.3 典型夹杂物的成分和形貌分析

用扫描电镜、能谱仪对脱氧实验试样进行形貌和成分分析。当先用 Al 脱氧再分别喂 FeCa 包芯线和 FeCaAl 包芯线时,终点典型夹杂物成分相似,多为 Al_2O_3 -CaO 复合夹杂物,只是 FeCaAl 包芯线的终点脱氧产物中还有含微量 CaO 的 Al_2O_3 - SiO_2 夹杂,这是由于 FeCaAl 包芯线中含有一定的 Al,其脱氧产物易于与 SiO_2 反应生成 Al_2O_3 - SiO_2 夹杂的缘故。

先 Al 脱氧后喂入 FeSiMgBaCaAl 包芯线的实验过程中,夹杂物发生如下变化:首先,Al 脱氧生成絮状 Al_2O_3 夹杂;喂入 FeSiMgBaCaAl 包芯线后,生成大量的 Al_2O_3 - MgO - CaO - MnO 夹杂和 Al_2O_3 - SiO_2 夹杂;随着夹杂物变质的进行,喂线终点的夹

杂物变成大量的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 夹杂,其中含有少量的 MnO 和 SiO_2 ,另外,还发现了 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 夹杂,其中含有部分 MgO 。

而 Al 脱氧后喂 FeMgCaAl 包芯线实验过程中夹杂物则发生如下变化:Al 脱氧生成大量 Al_2O_3 夹杂;喂入 FeMgCaAl 包芯线后,生成大量的 Al_2O_3 含量较高的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 夹杂,夹杂物中不同程度地含有少量 MnO 和 CaO ;喂线终点时,这种情况并没有多大改变,夹杂物仍然以 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 尖晶石混合相为核心,外围是 CaO 、 MnO 的“包裹”结构。值得注意的是,喂线终点时,这种类

型的夹杂物尺寸较小,夹杂物半径在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。出现这种现象的原因主要是由于初期形成的夹杂物由于钙处理的原因易于聚集并长大而上浮,随着钙含量的降低, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 尖晶石相的夹杂物的聚集、长大变得很困难,从而以极细小的夹杂物形式均匀分布于钢中。

对 AlMgFe 合金脱氧实验终点时的试样的典型夹杂物用扫描电镜、能谱仪进行形貌和成分分析,发现夹杂物颗粒较小,形状比较规则,具体变化过程如图 2 所示。

在 AlMgFe 合金的脱氧初期,由于初始钢液中

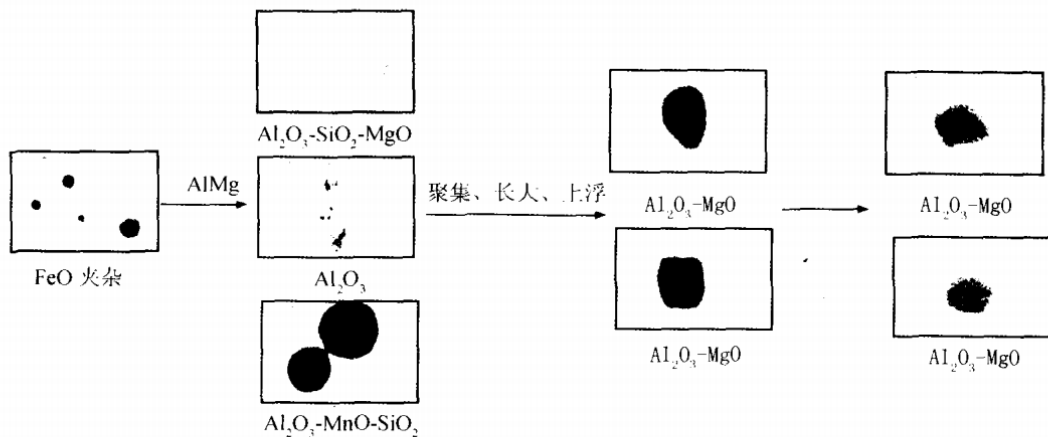


图 2 AlMgFe 合金脱氧过程中夹杂物组分的变化

Fig.2 Change of ingredient of inclusions in steel during deoxidation by AlMgFe Alloy

的溶解氧较高,Al、Mg 分别与钢液中的氧反应生成 Al_2O_3 和 MgO ;同时,用于钢液成分调整的 Mn 也会与氧反应生成 MnO 。随着夹杂物的生成、聚集、长大,钢液中将生成各种类型的夹杂物,如尺寸较大的不规则 Al_2O_3 夹杂、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ 复合夹杂物。随着反应的进行,较大颗粒的夹杂物逐渐上浮排除,钢液中的夹杂物则以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复合夹杂为主,由于钢液中 Mn 含量较高,夹杂物中也会含有一定的 MnO 。图 3 是典型 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复合夹杂的面分布图。

2.4 夹杂物定量分析

将 5 组脱氧实验的终点试样(60 min 钢样)进行研磨、抛光后,用 LEICA Q5501W 图象仪、DM-RME 显微镜进行观察,放大倍率为 500 倍,每个试样观察 30 个视场,对各视场用图象处理系统进行自动与半自动处理,表 3 列出了 30 个视场中夹杂

物的分布情况。

从表 3 可以看出,所有实验终点样品中夹杂物平均半径都小于 $5\ \mu\text{m}$,未发现半径超过 $20\ \mu\text{m}$ 的大型有害夹杂物。由此看来,Al 脱氧产生的 Al_2O_3 夹杂转变为不同成分的复合夹杂,有较大的上浮去除速度,残余夹杂物尺寸均较小而且形态均得到明显改善,多为球状。 AlMg 合金的脱氧终点夹杂物以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复合夹杂为主,其平均半径为 $1.61\ \mu\text{m}$,仅有少数夹杂半径大于 $2\ \mu\text{m}$,在钢中细小弥散分布。

2.5 新型脱氧剂中各元素的作用探讨

冷镢钢要求低碳低硅,无论从钢中的氧含量还是从夹杂物结果看,为其设计的几种复合脱氧剂具有很好的脱氧效果,都能够满足该钢种的脱氧要求。这表明成分合适的碱土金属合金具有很好的脱氧效果。这源于碱土金属元素与氧有很强的亲和力。Ba 的脱氧能力仅次于 Ca,远大于 Al,

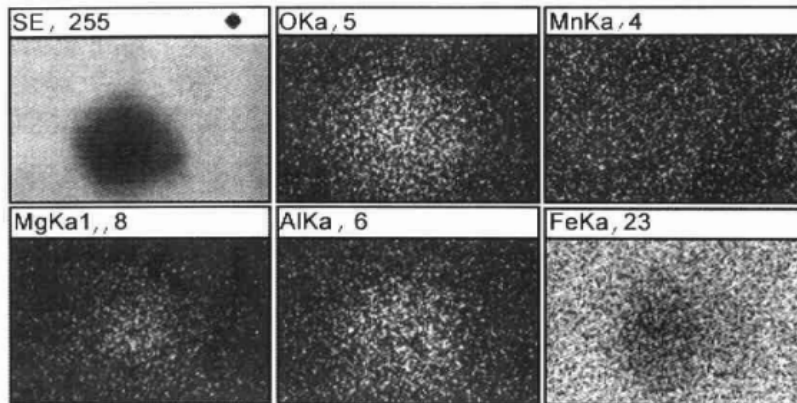


图 3 AlMgFe 合金脱氧 60 min 时夹杂物面分布
Fig.3 Surface distributions of inclusions in steel deoxidized by AlMgFe alloy for 60 min

表 3 脱氧终点钢液中夹杂物分布/%
Table 3 Distribution of inclusion in molten steel at end of deoxidation /%

炉次	脱氧剂	夹杂物半径分布/ μm					平均	总数/个	总面积/ μm^2
		0~2.0	2.1~5.0	5.1~10.0	10.1~20.0	20.1~50.0			
1	Al + FeSiMgBaCaAl	95.55	4.27	0	0.18	0	3.42	569	1 945.32
2	Al + FeCaAl	96.71	3.11	0	0.17	0	2.68	578	1 525.575
3	Al + FeMgCaAl	95.83	3.87	0.30	0	0	2.26	671	1 518.143
4	Al + FeCa	99.31	0.64	0.04	0	0	0.91	2 335	2 118.585
5	AlMgFe	99.40	0.44	0.05	0.11	0	1.61	1 831	2 953.423

Mg 的脱氧能力虽低于 Ba 但仍强于 Al。大量研究证实^[3-5], Ca、Mg、Ba 在高温下互溶, Ba 能降低 Ca、Mg 的蒸气压, 明显减少 Ca、Mg 的氧化和蒸发, 提高 Ca、Mg、Ba 的利用率, 延长含 Ca、Mg、Ba 合金反应的时间, 提高合金的脱氧、脱硫能力。

此外, Ca、Ba、Mg、Sr 等碱土金属与 Si、Al 结合力大, 高温下互溶, 可大幅度提高它们在钢中的溶解度。因此, 在不影响钢种成分的情况下, 设计合金成分时部分合金含有一定量的 Si 或 Al。由此, 可以得到一个结论: 脱氧剂中同时含有几种脱氧元素, 它们彼此相互作用会增强单个元素的脱氧能力和夹杂物变性能力。

3 结论

(1) 采用先用 Al 脱氧再喂复合包芯线冶炼冷镦钢是一个可行的工艺路线, 从实验结果看, 喂 FeMgCaAl 包芯线时钢中氧含量较低、残余夹杂物细小弥散, 具有综合的脱氧效果。

(2) 直接采用 AlMg 脱氧剂也可以达到甚至超过先用 Al 脱氧再喂复合包芯线的效果, 简化冷镦钢生产的脱氧工艺。

(3) 含碱土金属的复合脱氧剂有较好的脱氧

能力和夹杂物变性效果。

(4) 含 Mg 的脱氧剂在脱氧过程中, 易生成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 尖晶石的混合相为核心而外围是 CaO、MnO 等氧化物的“包裹”结构, 该结构细小弥散地分布在钢中。

参考文献

- 1 宗维锡. 金属学. 北京: 冶金工业出版社, 1984
- 2 吴瑞祥. 影响冷镦钢质量的主要因素及控制措施研究. 湖南冶金, 2002(2): 22
- 3 Hilty D C, Popp V T. Improving the Influence of Calcium on Inclusion Control. Electric Furnace Proceedings, 1969, 27: 52
- 4 Jager H, Holzgruber W. Chemical Metallurgy of Iron and Steel. London: Iron and Steel Inst, 1973
- 5 王忠英, 张 鉴, 王福刚, 等. 硅铝钡合金对轴承钢脱氧实验研究. 钢铁研究, 1997, 25(5): 7
- 6 韩其勇, 唐 历, 王庆奎. 含钡合金在钢生产中的应用. 钢铁研究学报, 1992, 4(3): 98

王厚昕(1977-), 男, 博士生。2001 年东北大学冶金科学与工程专业毕业, 从事炼钢工艺优化、钢水精炼和氮冶金研究。

收稿日期: 2005-04-06