

高碱度高 Al_2O_3 炉渣下合金钢液中非金属夹杂物的行为

陈斌 姜敏 王新华

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要 通过 MgO 坩埚硅钼电阻炉研究了(%) : 43 ~ 47 CaO - 5 ~ 10 SiO_2 - 46 ~ 54 Al_2O_3 高碱度炉渣下合金钢液(%) : 0.42C、1.14Cr、0.23Mo 中夹杂物的成分和组织形貌。结果得出,高碱度高 Al_2O_3 炉渣和钢液反应 90 min 后,钢中主要生成低熔点钙镁铝硅酸盐夹杂,该夹杂大部分上浮去除,留在钢中的为球形夹杂,有利于提高钢材的抗疲劳性能。当炉渣碱度约为 9 时,有利于生成钙镁铝硅酸盐夹杂。

关键词 合金钢 高碱度高 Al_2O_3 炉渣 夹杂物

Behaviour of Non-metallic Inclusions in Liquid Alloy Steel under High Basicity High Al_2O_3 Slag

Chen Bin, Jiang Min and Wang Xinhua

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

Abstract Ingredient and morphology of structure of inclusions in liquid alloy steel (0.42C, 1.14Cr, 0.23Mo) under high basicity slag 43 ~ 47 CaO - 5 ~ 10 SiO_2 - 46 ~ 54 Al_2O_3 have been studied by silicon molybdenum electric resistance furnace with MgO crucible. It was obtained that after reaction with high basicity high Al_2O_3 slag for 90 min, most of inclusions formed in liquid steel were calcium-magnesium-aluminum silicate inclusions which were easily removed from liquid steel, and the inclusions remained in steel were global particles being available to improve the fatigue resistance of steel products. It was available to form calcium-magnesium-aluminum silicate inclusions as the basicity of slag was 9.

Material Index Alloy Steel, High Basicity High Al_2O_3 Slag, Inclusions

钢中夹杂物数量越少、尺寸越小、分布越均匀、脆性夹杂物越少、形状越近似球形则钢材的疲劳寿命越长^[1-3]。本实验对高强度合金结构钢中夹杂物的控制进行了研究。

1 实验方法

目前生产低氧高强度合结钢所用的高碱度渣系如图 1 区域 A,炉渣碱度为 5 ~ 7,渣中 Al_2O_3 含量为 25% 左右,生成较高 CaO 含量的 D 类夹杂物,熔点较高轧制时不软化变形。本次实验选择渣系如图 1 区域 B,渣的质量分数组成(%) : 5 ~ 10 SiO_2 、43 ~ 47 Al_2O_3 、46 ~ 54 CaO ,生成较低熔点的钙铝酸盐类夹杂物 C_{12}A_7 (熔点 1455 °C),这种夹杂物在炼钢温度下成液态,容易上浮去除,留在钢中 C_{12}A_7 夹杂物为球形、几个微米级尺寸、在热轧时能够稍许变形,因此可以提高钢材的抗疲劳性能。

具体实验步骤:将初始酸溶铝含量不同的 100 g 钢样和 50 g 渣样装入内径为 30 mm 的 MgO 坩埚中,然后放入硅钼电阻炉内(SiMo 炉最高加热温度可达 1800 °C,±5 °C 恒温带长度为 20 cm,温度采用 PID 技术自动控制,控制精度为 ±1 °C),升温到

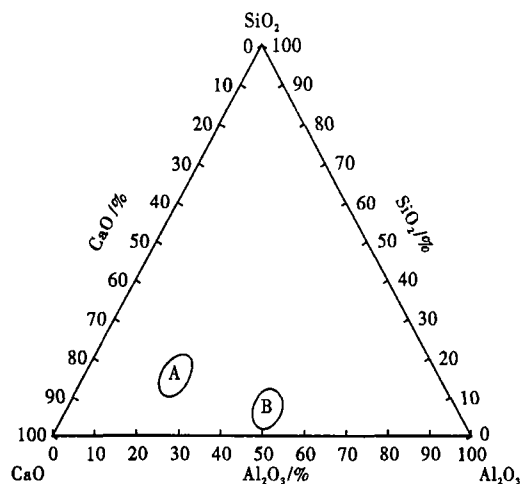


图 1 实验所用炉渣范围

Fig. 1 Range of slag ingredient for test

1600 °C 保温 90 min 快速取出 MgO 坩埚放入水中急冷,最后分离钢样和渣样,整个实验过程都在氩气的保护下,实验结束后,分析钢样和渣样的化学成分,钢样中的夹杂物用电子显微镜 SEM-EDS 分析。

2 实验结果

经过 90 min 反应后,钢水成分(%) : 0.34 ~ 0.36C、0.19 ~ 0.24Si、0.61 ~ 0.64Mn、0.008 ~

0.014P、0.000 4 ~ 0.001 0 S、0.000 2 ~ 0.000 8 Ca、0.000 1 ~ 0.000 6 Mg、1.10 ~ 1.16Cr、0.22 ~ 0.24Mo、0.008 ~ 0.010Al₂O₃、0.000 6 ~ 0.001 3 T[O]；炉渣成分(%)：41.65 ~ 44.00CaO、5.73 ~ 8.07SiO₂、40.12 ~ 41.87Al₂O₃、8.39 ~ 9.55MgO、0.16 ~ 0.59FeO、0.065 ~ 0.120MnO；碱度(CaO + MgO)/SiO₂：6.27 ~ 9.15。对钢中夹杂物的形貌和组成进行分析检测,发现钢水试样在1 600 ℃时非金属夹杂物主要有 3 类：(1) CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系非金属夹杂物；(2) MgO-Al₂O₃ 系非金属夹杂物；(3) 硫化物夹杂。本次实验共观察了 780 个夹杂物,其中第一类夹杂占到 81.5%，第二类夹杂占 15.1%，第三类夹杂占 3.4%。统计不同尺寸的这 3 类夹杂物占所观察到的夹杂物总数(780 个)的百分比如表 1。由表 1 可知,钢中尺寸 ≤ 2 μm 夹杂物占到夹杂物总数的 77.05%，只有 1% 的夹杂物尺寸大于 5 μm。

表 1 尺寸不同的夹杂物占夹杂物总数的百分比/%

Table 1 Ratio between each size inclusions and sum of inclusions / %

夹杂物 尺寸/μm	夹杂物 CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	夹杂物 MgO-Al ₂ O ₃	夹杂物 硫化物
<1	20.897	7.051	2.564
1~2	37.821	7.949	0.769
2~3	14.872	0.128	0
3~5	6.923	0	0
>5	1.026	0	0

3 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系夹杂物分析

将每炉钢样中这类夹杂物的平均成分标记在 (CaO + MgO)-Al₂O₃-SiO₂ 伪三元系上如图 2,处理过程中将夹杂物中 MgO 和 CaO 含量一并考虑,忽略 MnO、TiO₂ 等微量组元,由图 2 看出每炉这类夹杂物的平均成分正好落在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系中低熔点区域(熔点低于1 500 ℃)。通过电子显微镜观察到的这种钙镁铝硅酸盐夹杂的形状都为球形。

从表 1、图 2 看出,合金钢液在1 600 ℃条件下经过 90 min 高碱度、高 Al₂O₃ 含量炉渣处理以后,钢中夹杂物绝大多数都是低熔点、球状、微米级的钙镁铝硅酸盐夹杂,达到了实验控制的目标。从实验过程中还发现,90 min 反应结束后炉渣碱度(CaO + MgO)/(SiO₂)的范围为 6.27 ~ 9.15,随着炉渣碱度的增加,夹杂物中平均 CaO 含量有缓慢增加的趋势,夹杂物类型也有如下的转变趋势:CA→C₃A。当

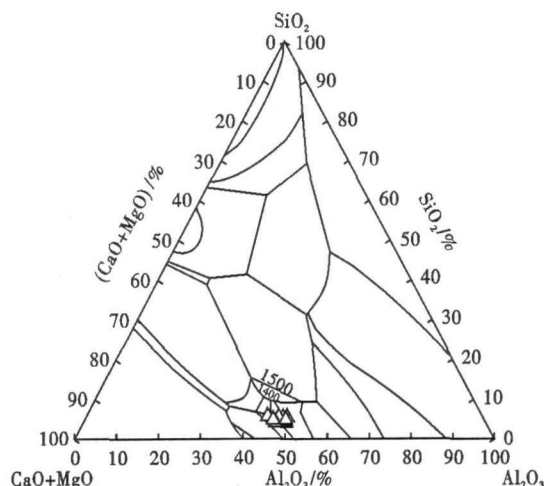


图 2 每炉次钙镁铝硅酸盐夹杂物平均成分的分布
Fig. 2 Distribution of average ingredient of calcium-magnesium-aluminum silicate inclusions in each heat

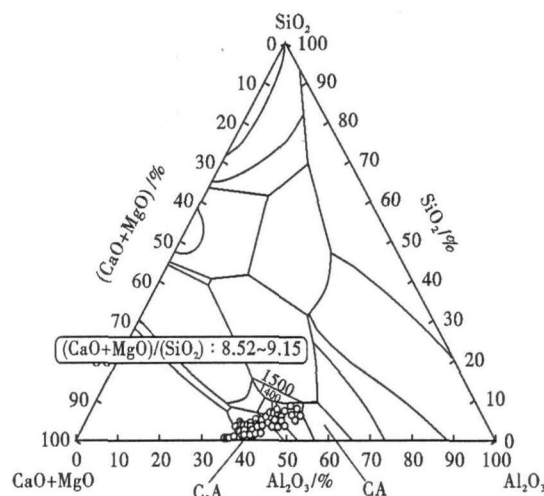


图 3 夹杂物在伪三元系中的分布, (CaO + MgO)/(SiO₂) = 8.52 ~ 9.15

Fig. 3 Distribution of inclusions in pseudoternary component system, (CaO + MgO)/(SiO₂) = 8.52 ~ 9.15

碱度增加到 8.52 ~ 9.15 时,夹杂物成分绝大部分都落在 C₁₂A₇ 区域内(图 3)。为了将夹杂物成分控制在 C₁₂A₇ 范围内,应把炉渣的碱度控制在 9 左右。

4 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 与钢液平衡热力学计算

根据元素相互作用系数^[4,5]和钢水成分的数据,可得出1 873 K 时各元素的亨利活度系数: $f_{Si} = 1.265$, $f_O = 0.536 6$, $f_{Al} = 1.126 2$, $f_{Ca} = 0.003$ 。

将每炉钢样中 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 夹杂的平均成分(其中将夹杂物中 MgO 和 CaO 含量一并考虑)折算成摩尔分数标在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系中 Al₂O₃ 等活度图、SiO₂ 等活度图和 CaO 等活度图,如图 4。从图 4 看出,CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系夹杂与钢液平衡时夹杂物中 $a_{Al_2O_3} = 0.03$, $a_{SiO_2} = 0.000 6$, $a_{CaO} = 0.4$ 。

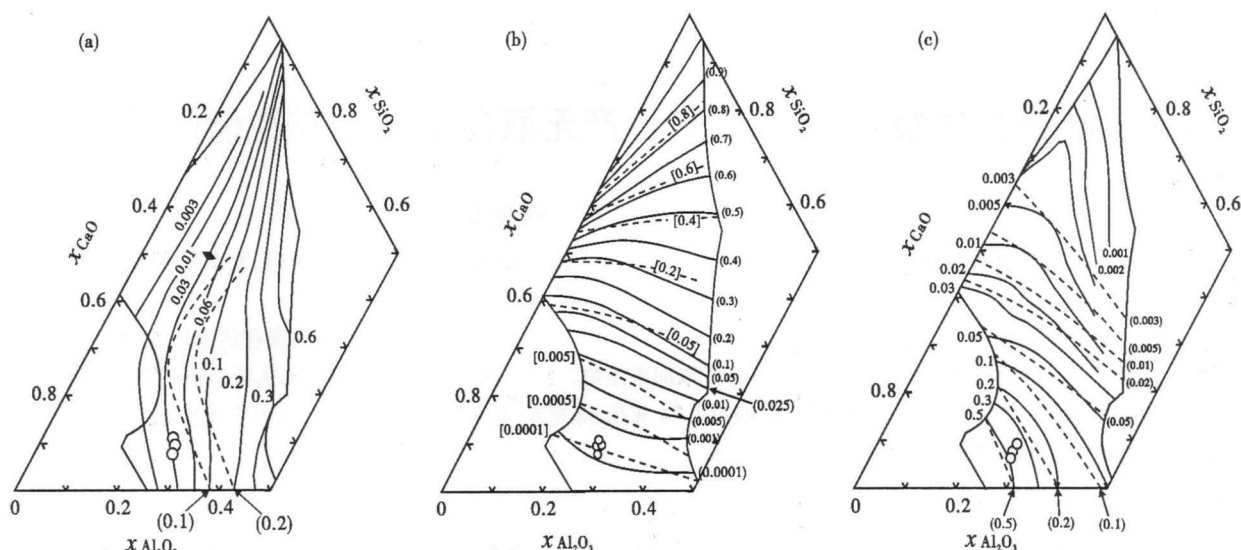
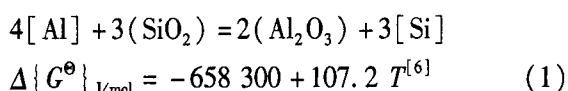


图4 各炉钢夹杂成分在1 873 K $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系中 Al_2O_3 (a), SiO_2 (b), CaO (c) 等活度图^[5]中的位置

Fig. 4 Location of each heat inclusions in isoactivity curves^[5] for Al_2O_3 (a), SiO_2 (b) and CaO (c) in $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system at 1873K

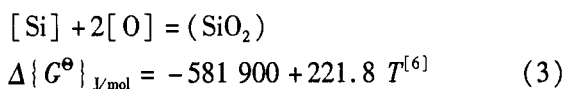
钢液中 Al 与炉渣中 SiO_2 的反应如下:



$$[\text{Al}] = \left(\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 \times f_{[\text{Si}]}^3 \times [\text{Si}]^3}{a_{\text{SiO}_2}^3 \times f_{[\text{Al}]}^4 \times K} \right)^{1/4} \quad (2)$$

将 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.03$, $a_{\text{SiO}_2} = 0.000\,6$, $\text{Si} = 0.21\%$, $f_{\text{Si}} = 1.265$, $f_{\text{Al}} = 1.126$ 和式(1)的有关数据代入式(2)得到在1 873 K 下,合金钢液与 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 夹杂反应平衡时钢液中酸溶铝的质量分数为0.009 6%,与实验结果酸溶铝质量分数范围0.008%~0.010%基本吻合。

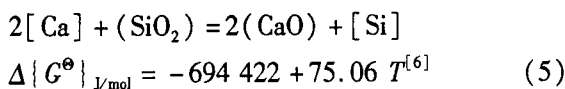
钢液中氧与钢液中硅的反应如下:



$$[\text{O}] = \left(\frac{a_{\text{SiO}_2}}{K \times f_{[\text{Si}]} \times [\text{Si}] \times f_{[\text{O}]}^2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

将 $a_{\text{SiO}_2} = 0.000\,6$, $\text{Si} = 0.21\%$, $f_{\text{Si}} = 1.265$, $f_{\text{O}} = 0.536$ 和式(3)的相关数据代入式(4),得到在1 873 K 平衡状况下,钢液中溶解 $[\text{O}] = 0.000\,39\%$ 。

钢液中 Ca 与炉渣中 SiO_2 的反应如下:



$$[\text{Ca}] = \left(\frac{a_{\text{CaO}}^2 \times f_{[\text{Si}]} \times [\text{Si}]}{a_{\text{SiO}_2} \times f_{[\text{Ca}]}^2 \times K} \right)^{1/2} \quad (6)$$

将 $a_{\text{CaO}} = 0.4$, $a_{\text{SiO}_2} = 0.000\,6$, $\text{Si} = 0.21\%$, $f_{\text{Si}} = 1.265$, $f_{\text{Ca}} = 0.003$ 和式(5)的有关数据代入式(6),

得到在1 873 K 平衡状况下钢液中 $[\text{Ca}] = 0.000\,53\%$,与实验结果钢中钙质量分数范围0.000 2%~0.000 8%基本吻合。

5 结论

(1)高碱度、高 Al_2O_3 含量的炉渣和合金钢液反应 90 min 后,钢中夹杂物大部分是微米级、球状、较低熔点、在热轧时能够稍许变形的钙镁铝硅酸盐夹杂,这种夹杂能够提高钢材的抗疲劳性能,避免钢材产生各向异性。

(2)如需得到低熔点的钙镁铝硅酸盐夹杂,应将炉渣的碱度尽可能控制在 9 左右。

“973”国家重大基础研究基金资助项目(2004CB619106)

参考文献

- Ders J, Thivard B, Genta A. Improvent of Steel Wire for Cold Heading. Wire Journal International, 1992, 10: 73
- 結城晋, 梶川和男, 山口曼. 軸受鋼の寿命におよぼす介在物および組織の効果. 鉄と鋼, 1966(52): 747
- Lankford J. Effect of Oxide Inclusions on Fatigue Failure. International Metals Reviews, 1977, 22(9): 221
- Sifworth G K, Elliott J F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. Metal Science, 1974, 18: 298
- Cho S-W, Suito H. Assessment of Calcium-oxygen Equilibrium in Liquid Iron. ISIJ Int., 1994, 34(3): 265
- Hiroki Ohta, Hideaki Suito. Activities in $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ Slags and Deoxidation Equilibria of Si and Al. Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, 27B(4): 943

陈 斌(1980-),男,博士研究生,控制钢中夹杂物,提高钢材的抗疲劳性能。

收稿日期:2007-09-10