

## 低碳钢镁合金脱氧的研究

李尚兵 王 谦 何生平

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

**摘 要** 通过 MgO 质坩埚的 30 kg 感应炉, 研究了 AlMg、SiCaBaMg、SiCaBaAlMg 等镁合金 (含 8% ~ 15% Mg) 脱氧剂对 0.05% ~ 0.07% C 钢的脱氧行为。试验结果表明, 用 8% ~ 10% Mg 的 AlMg 合金脱氧时, 钢中氧含量降低到  $33.77 \times 10^{-6}$ , 用 15% Mg 的 SiCaBaAlMg 包芯线脱氧, 钢中氧含量降低到  $38.62 \times 10^{-6}$ 。镁合金在脱氧的同时具有较强的脱硫作用, 当钢中起始硫含量为 0.063% 时, AlMg 合金的脱硫率为 46.03%, SiCaBaAlMg 包芯线的脱硫率为 49.21%。

**关键词** 镁合金 低碳钢 脱氧

## Study on Low Carbon Steel Deoxidized by Magnesium Alloy

Li Shangbing, Wang Qian and He Shengping

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

**Abstract** The deoxidization behavior of magnesium alloy (8% ~ 15% Mg) deoxidizer- AlMg, SiCaBaMg, SiCaBaAlMg to 0.05% ~ 0.07% C steel has been studied by a 30 kg induction furnace with MgO crucible. Test results showed that with deoxidation using AlMg alloy contained 8% ~ 10% Mg the oxygen content in steel decreased to  $33.77 \times 10^{-6}$ , with deoxidation using SiCaBaAlMg alloy contained 15% Mg the oxygen content in steel decreased to  $38.62 \times 10^{-6}$ , while magnesium alloy had strong desulphurization effect during deoxidized period, with initial sulphur content 0.063% in steel the desulphurization rate by AlMg alloy was 46.03% and that by SiCaBaAlMg core wire was 49.21%.

**Material Index** Magnesium Alloy, Low Carbon Steel, Deoxidization

碱土金属复合合金以它对钢中 [O]、[S]、[P] 等有害元素有极强的亲和力及对钢中夹杂物的去除与变性处理的功效, 被国内外众多冶金工作者所认同<sup>[1-5]</sup>。目前, Ba、Ca 在钢液脱氧以及夹杂物变性等方面已得到了广泛的应用。Mg 与 Ca、Ba 等其它碱土金属元素具有相似的性质, Mg 目前主要应用于铁水预处理脱硫, 而对钢水脱氧以及夹杂物去除与变性能力等还缺乏统一的认识。

镁加入钢液中将经历  $Mg(s) \rightarrow Mg(l) \rightarrow Mg(g) \rightarrow [Mg]$  的转变过程, 发生溶解、脱氧、脱硫反应, 部分镁在加入的过程中将会烧损<sup>[6]</sup>。

Mg 的沸点低、蒸气压高, 1873 K 时在钢液中的溶解度为 0.1%<sup>[7]</sup>。Mg 在钢液精炼温度范围内的蒸气压可以用下式表示<sup>[8]</sup>:

$$\lg(P_{Mg}) = 6.99 - \frac{6818}{T}$$

式中:  $P_{Mg}$  - 镁的蒸气压/kPa;  $T$  - 钢液温度/K。

在 1873 K 时, 蒸气压  $P_{Mg} = 2.238$  MPa, 单独存在于钢液中很难发挥有效作用, 一般采用合金方式加入到钢液深处, 有利于提高镁的利用率。

本实验采用 Mg 合金脱氧, 并与相同条件下的 Al 脱氧做对比, 考察脱氧、脱硫以及夹杂物的变化情况, 发现 Mg 合金脱氧的整体效果显著。

### 1 实验方法及原料制备

#### 1.1 实验条件及方法

实验在 30 kg 中频感应炉内进行, 坩埚内衬采用 MgO 质, 钢水加入量约为 15 kg, 渣量为钢水量的 5%, 实验温度控制在 1873 K。为统一实验初始钢样, 先在 100 kg 感应炉上冶炼 80 kg 实验用钢料, 由低碳钢成品料添加 FeO 和 FeS 调控钢中的氧、硫, 钢水最终成分 (%) 为: 0.05 ~ 0.07C、 $\leq 0.02Si$ 、 $\leq 0.08Mn$ 、0.025P、0.063S, 以及  $353.2 \times 10^{-6}T[O]$ 、 $93.93 \times 10^{-6}N$ , 实验时每炉切割 15 kg。模拟工业原料配制精炼渣组分与含量见表 1。实验模拟钢厂炼钢脱氧工艺制度, 先用 SiMn、SiAlBa 初脱氧, 再采用不同的终脱氧剂脱氧, 最后喂 SiCa 线, 终脱氧剂成

表 1 精炼渣成分/%

Table 1 Ingredient of refining slag / %

CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>
51.4	24.2	11.4	8.0	5.0

表2 终脱氧剂成分

Table 2 Chemical composition of terminal deoxidizer

终脱氧剂	脱氧剂成分 /%				
	Si	Al	Mg	Ba	Ca
Al		≥96			
AlMg		90~92	8~10		
SiCaBaMg	55		15	15	13
SiCaBaAlMg	45	15	15	8	13

分如表2所示。

实验开始时先供电升温,将钢样随炉升温至1873 K,随后加入渣料,等渣料熔化后,用SiMn、SiAlBa初脱氧后用取样器取初始钢样,喂SiCa线后终点取双样,进行分析检验。实验中由于感应炉的强烈搅拌作用,加快了反应的进行,冶炼时间确定为25 min,等钢样熔化后采用低电流(<100 A)供电,尽量减少钢水的卷渣及二次氧化,取样时先断开电源,等钢水稍微平静后取双样,重复上述步骤直至4组实验全部结束。

### 1.2 镁合金脱氧剂的制备

用MoSi<sub>2</sub>炉冶炼AlMg合金,温度控制在1073 K,先将铝块称重后加入到石墨坩埚熔化,取出坩埚,加渣料(低熔点盐类)待其熔化均匀且覆盖到铝液表面后,再加入预先称重的金属镁块,待镁块熔化后熔入铝液,最后搅拌均匀,随坩埚空冷破碎后得到所需合金,测定合金中Al、Mg含量。实验时AlMg合金表面采用铁皮包裹,另与重物捆绑,使脱氧剂能够加入到钢水的深处,与钢水充分接触,减少合金元素的烧损。SiCaBaMg、SiCaBaAlMg包芯线的制备是将合金粉外部用0.3 mm厚的薄钢带包裹,在直缝咬口处要密实坚固,不得开裂和漏粉,制成Φ10 mm的自制包芯线,其加工制造方法与现场用合金包芯线相同。

实验中合金的加入量,应综合考虑初始钢样的成分、脱氧、脱硫、合金化以及烧损(烧损按30%计算)等因素。先采用SiMn(832 g)和SiAlBa(125 g)初脱氧、合金化,再加入各组终脱氧剂(100 g),最后喂Si-Ca线(60 g)。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 全氧的变化情况

由于感应炉的搅拌作用,活跃了熔池,加快了脱氧反应的进行,氧含量急剧降低,实验中各组全氧变化情况见表3。采用SiMn、SiAlBa初脱氧后,钢水T[O]由初始 $353.2 \times 10^{-6}$ 降低到 $110 \times 10^{-6}$ 左右。随后加入各组终脱氧剂,T[O]都不同程度降低。其

表3 不同脱氧剂的脱氧情况

Table 3 Deoxidization conditions of different deoxidizer

终脱氧剂	起始T[O]/ 10 <sup>-6</sup>	终点T[O]/ 10 <sup>-6</sup>	脱氧率/ %
Al	110	38.23	65.23
AlMg	107	33.77	68.44
SiCaBaMg	109	62.51	42.65
SiCaBaAlMg	112	38.62	65.52

中AlMg的T[O]最低达到 $33.77 \times 10^{-6}$ ,其次为SiCaBaAlMg包芯线。

从热力学计算可知,在钢液精炼温度范围内,镁的脱氧能力大于铝,而从本实验各组T[O]对比可以看出,镁合金脱氧与铝脱氧相比效果并不明显,镁合金除AlMg、SiCaBaAlMg包芯线脱氧后T[O]与铝脱氧后T[O]相当外,镁合金SiCaBaMg包芯线脱氧后T[O]比铝脱氧后T[O]高,T[O]均在 $(30 \sim 65) \times 10^{-6}$ 之间。这主要是由于实验感应炉的容量较小,除Al脱氧反应比较平稳外,实验中各组镁合金脱氧剂反应速度较快,有时发生少量翻卷,镁的收得率大幅下降。

### 2.2 硫的变化情况

实验各组的硫变化情况见表4。在相同的实验条件下,镁合金脱氧剂的脱硫效果比较明显。镁合金脱氧剂在脱氧的过程中,钢水中的硫含量也不同程度的降低。

由于钢液开始的硫含量0.063%较高,脱氧剂的收得率低,导致加入量不足,所以脱硫后各组的硫含量普遍偏高,但总体趋势明显。采用Al脱氧时,当钢液中的氧降低到一定程度后,脱硫主要是由精炼渣完成,从实验数据分析来看,本次实验所用的精炼渣脱硫率不高。

从表4可以看出,Al脱氧后脱硫率仅为7.94%,而镁合金脱氧剂的脱硫率在22.22%~49.21%之间,与Al脱硫相比,镁合金具有较好的脱硫效果。实验中SiCaBaAlMg包芯线脱硫率为49.21%;AlMg的脱硫率达到46.03%;SiCaBaMg包芯线的脱硫率不高,主要是由于其脱氧效果差所致。

从表3和表4对比可以看出,各组镁合金脱硫

表4 不同脱氧剂的脱硫情况/%

Table 4 Desulphurization conditions of different deoxidizer /%

终脱氧剂	起始[S]	终点[S]	脱硫率
Al	0.063	0.058	7.94
AlMg	0.063	0.034	46.03
SiCaBaMg	0.063	0.049	22.22
SiCaBaAlMg	0.063	0.032	49.21

率随全氧含量的降低而升高。从硫的变化情况可以看出,镁合金脱氧剂与 Al 脱氧相比,优势在于脱氧的同时还可以起到良好的脱硫作用。

### 2.3 夹杂物的变化情况

所取初始样和脱氧后的钢样经过粗磨、细磨和抛光后,在金相显微镜下观察,每个观察面观察 50 个视域,放大倍数为 500 倍。按夹杂尺寸( $\mu\text{m}$ ): <

10、10~20、20~30、>30 进行分级数量统计,本研究采用洁净度指数法对钢中夹杂物进行评价,夹杂物统计结果与洁净度指数见表 5。

从表 5 可以看出,除 SiCaBaAlMg 包芯线脱氧后夹杂物数量相对减少外,其它各组镁合金脱氧与 Al 脱氧相比,夹杂物的总数并没有明显减少,有的还有增高的趋势,但从夹杂物的粒径分布统计结果看,脱

表 5 终脱氧剂对钢中夹杂物的尺寸数量和尺寸分布的影响  
Table 5 Effect of terminal deoxidizer on distribution of amount and size of inclusion in steel

脱氧剂	<10 $\mu\text{m}$		10~20 $\mu\text{m}$		20~30 $\mu\text{m}$		>30 $\mu\text{m}$	合计/ 个	洁净度指数/ (个 $\cdot\text{mm}^{-2}$ )
	个数/个	比例/%	个数/个	比例/%	个数/个	比例/%	个数/个		
Al	75	64.66	36	31.03	5	4.31	0	116	28.04
AlMg	90	84.11	14	13.08	3	2.80	0	107	15.57
SiCaBaMg	83	68.03	36	29.51	3	2.46	0	122	25.79
SiCaBaAlMg	82	86.73	15	15.31	1	1.02	0	98	12.95

氧后夹杂物的粒径不同程度减小,<10 $\mu\text{m}$ 的夹杂物个数明显增多,20~30 $\mu\text{m}$ 的夹杂物个数相对减少。

镁合金脱氧剂中 AlMg 和 SiCaBaAlMg 包芯线与 Al 脱氧相比,洁净度指数明显降低,其中 SiCaBaAlMg 洁净度指数最低为 12.95 个/ $\text{mm}^2$ 。金相观察没有发现 >30 $\mu\text{m}$  的大型夹杂物。大部分夹杂物在钢中随机弥散分布,未发现单一  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等夹杂物,夹杂物大多以铝酸盐、硅酸盐等复合脱氧产物形式出现。

### 2.4 讨论

镁合金应用于钢液脱氧,可以减少低碳铝镇静钢脱氧时在钢中产生的大量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂,在后续的连接过程中会恶化保护渣物化性能,有时会引起连铸水口结瘤,造成钢液连浇过程中断等危害。同时过多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂滞留于钢中,使钢的高温强度、疲劳性能降低。

实验所用的镁合金脱氧剂,脱氧脱硫效果较好,脱氧后易与初脱氧产物一起形成  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$  等低熔点复合夹杂物,有利于脱氧产物的上浮与排除,可减弱簇状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂对钢的危害。

### 3 结论

(1) 本实验用镁合金脱氧后,  $T[\text{O}]$  在  $(30 \sim 65) \times 10^{-6}$  之间。从  $T[\text{O}]$  角度考虑,采用 AlMg 合金和 SiCaBaAlMg 包芯线脱氧,终点全氧含量较低, AlMg 达到  $33.77 \times 10^{-6}$ ,其脱氧效果优于其它各组实验;脱氧剂中适量的 Mg 含量可以加快反应速度,活跃熔池。

(2) 镁合金脱氧与铝脱氧相比,在脱氧的同时具有较强的脱硫能力。实验中各组硫含量有不同程度降低,  $T[\text{O}]$  越低脱硫率越高。实验中 SiCaBaAlMg 包芯线脱硫率为 49.21%, AlMg 的脱硫率达到 46.03%。

(3) 与铝脱氧相比,镁合金脱氧后夹杂物粒径较小,分布较弥散,其中 SiCaBaAlMg 包芯线洁净度指数最低为 12.95 个/ $\text{mm}^2$ ;金相观察显示,夹杂物多为复合夹杂,钢水的洁净度明显提高。

### 参考文献

- 1 阎占辉,黄冬华,肖清安,等.含镁、碱土金属复合合金的开发与炼钢应用.铁合金,2001(5):7
- 2 郭培民,李正邦,薛正良.高钒钢高铬钢用铝镁合金脱磷.特殊钢,2000,21(5):23
- 3 Won-Gap SEO. Deoxidation Equilibria Among Mg, Al and O in Liquid Iron in the Presence of  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  Spinel. J. ISIJ International, 2003,43(2):201
- 4 Hiroki OHTA. Calcium and Magnesium Deoxidation in Fe-Ni and Fe-Cr Alloys Equilibrated with  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  Slags. J. ISIJ International, 2003,43(9):1293
- 5 Hiroki OHT. Activities in  $\text{CaO MgO-Al}_2\text{O}_3$  Slags and Deoxidation Equilibria of Al, Mg and Ca. J. ISIJ International, 1996,36(8):983
- 6 陈家祥.炼钢常用图表数据手册.北京:冶金工业出版社,1984
- 7 韩其勇,董 历,王庆奎.含钒合金在钢生产中的应用.钢铁研究学报,1992,4(3):98
- 8 Wivk O. The Phosphorus. Problem in Iron and Steelmaking. Scand. J. Metallurgy, 1993(3):130

李尚兵(1978-),男,硕士研究生,2004年重庆大学毕业,从事碱土金属净化钢液的研究。