

真空感应炉冶炼 X120 管线钢脱氧和脱硫试验

姚春发¹ 李太全² 王敏² 李光斌¹

(1 钢铁研究总院结构材料研究所,北京 100081;2 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘要 在 150 kg 和 50 kg 氧化镁坩埚真空感应炉上进行 X120 管线钢($\% : 0.03 \sim 0.04\text{C}, 1.98 \sim 2.05\text{Mn}, \leq 0.9(\text{Cr} + \text{Mo} + \text{Nb} + \text{V} + \text{Ti})$)的脱氧和脱硫试验。结果表明,通过控制碳氧反应用碳脱氧和控制冶炼温度避免炉衬分解,可使钢中氧含量 $\leq 20 \times 10^{-6}$;在碳脱氧条件下,采用 CaO-BaO-CaF₂ 系精炼渣,可使钢中硫含量 $\leq 0.002\%$ 。通过扫描电镜观察发现,钢中存在来源于坩埚的 $\leq 5 \mu\text{m}$ MgO 夹杂。

关键词 X120 管线钢 真空感应炉 脱氧 脱硫

Experiment of Deoxidation and Desulphurization for X120 Pipeline Steel Melting by Vacuum Induction Furnace

Yao Chunfa¹, Li Taiquan², Wang Min² and Li Guangying¹

(1 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081;

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

Abstract The test of deoxidation and desulphurization of X120 pipeline steel - 0.03 ~ 0.04C, 1.98 ~ 2.05Mn, $\leq 0.9(\text{Cr} + \text{Mo} + \text{Nb} + \text{V} + \text{Ti})$ has been carried out by 150 kg and 50 kg vacuum induction furnaces with magnesium oxide crucible. Results showed that with controlling carbon-oxygen reaction using carbon for deoxidization and controlling melting temperature to avoid furnace lining decomposition, the oxygen content in steel was $\leq 20 \times 10^{-6}$ and with CaO-BaO-CaF₂ refining slag the sulphur content in steel was $\leq 0.002\%$. It was found by scanning electron microscope that there was $\leq 5 \mu\text{m}$ MgO inclusions in steel which originated from crucible.

Material Index X120 Pipeline Steel, Vacuum Induction Furnace, Deoxidation, Desulphurization

为满足超高强度管线钢对断裂韧性的要求,尤其是对管道裂纹动态延性扩展和止裂能力的要求,X120 管线钢要求超低硫($S \leq 20 \times 10^{-6}$)和超低氧($O \leq 20 \times 10^{-6}$)^[1]。在工业试制 X120 管线钢之前进行的实验室试验和基础研究中,如何在真空感应炉冶炼时将硫和氧含量同时控制在 20×10^{-6} 以下成为 X120 管线钢试制与开发技术关键之一。以往的实验研究结果表明,硫降不下来,氧也偏高。

控制真空条件下的碳氧反应以及合适的冶炼温度避免炉衬向钢液供氧,是控制钢中氧含量的关键。碳氧反应产生的气体上升到熔液界面大量析出,对于材料的去气有很好的效果。控制碳氧反应也可以进一步降低钢中的氮含量。配置和添加成分适当的精炼渣并控制精炼渣加入条件和时间,能够有效降低钢中的硫含量。本研究在全面分析真空冶炼过程中脱硫和氧含量控制技术的基础上,采用复合渣脱硫和氧含量综合控制技术,利用含硫 $\geq 60 \times 10^{-6}$ 的工业纯铁,在真空感应炉上冶炼出超低硫超低氧 X120 级管线钢,为真空感应熔炼技术创新和超高强度管线钢试制开发提供了重要参数和技术条件。

1 试验过程

1.1 单脱氧脱硫试验

为了研究碳脱氧及造渣脱硫真空冶炼工艺,在 150 kg 氧化镁预制坩埚真空感应炉上冶炼了一组钢,使用原料是工业纯铁($S \geq 60 \times 10^{-6}$),合金使用工业用铁合金。为了避免炉渣喷溅,每炉装入 85 kg,每炉配加一定量的碳作脱氧用;另一炉加入一定成分的精炼渣,作脱硫试验;其它炉次正常冶炼,作对比试验,结果如表 1。

从表 1 中看出,脱氧试验钢中氧明显比其它炉次低,氮含量也较低;脱硫试验钢中硫也明显比其余炉次低。存在的问题是加入脱氧的碳量过低,使氧进一步降低较为困难;加入的渣料太少,起不到深脱硫作用,同时精炼渣的成分有待进一步优化。

1.2 氧硫双脱试验

氧硫双脱试验在 50 kg 氧化镁捣打坩埚感应炉上进行,试验中配加碳脱氧,同时加入一定成分的精炼渣进行脱硫。为了防喷溅,每炉装入 28 kg 钢料。使用原料是工业纯铁($S \geq 60 \times 10^{-6}$),合金使用实验室纯金属,石灰活性不小于 300。

表 1 单脱氧脱硫 X120 管线钢的主要化学成分/%

Table 1 Main chemical compositions of X120 pipeline steel melting with deoxidation or desulphurization practice / %

炉号	C	Si	Mn	P	S	N	O	Cr + Mo + Nb + V + Ti	试验
1	0.040	0.39	2.01	0.010	0.005 8	0.004 7	0.007 6	≤0.9	-
2	0.036	0.32	2.00	0.009 8	0.005 9	0.003 4	0.003 2	≤0.9	脱 O
3	0.038	0.16	2.05	0.015	0.004 3	0.004 2	0.005 4	≤0.9	脱 S
4	0.030	0.26	1.98	0.012	0.005 1	0.005 1	0.006 4	≤0.9	-

表 2 氧硫双脱 X120 管线钢的主要化学成分/%

Table 2 Main chemical compositions of X120 pipeline steel melting with simultaneous deoxidation and desulphurization practice / %

炉号	C	Si	Mn	P	S	N	O	Cr + Mo + Nb + V + Ti
1	0.04	0.26	2.01	0.011	0.002 0	0.004 3	0.002 6	≤0.9
2	0.03	0.32	2.05	0.012	0.001 8	0.004 3	0.002 0	≤0.9

从表 2 中看出, 试验是有成效的, 氧、硫都得到了很好的控制, 钢中氮也得到了较好的控制。

2 结果分析与讨论

2.1 钢液中的碳氧反应

溶解于钢液中的碳和氧在真空下反应产生 CO 气体^[2]:

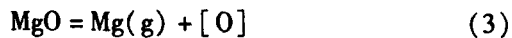


$$\Delta G^{\circ} = -22\,363 - 39.625 T \text{ (J/mol)} \quad (2)$$

式中: ΔG° - 吉布斯生成自由能/(J·mol⁻¹)。

在 1 600 °C 本试验钢液成分下, 100 Pa 真空下与 0.01% C 相平衡的钢中氧为 2.2×10^{-6} , 可见碳脱氧可以达到很好的效果。

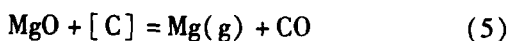
钢液中的氧一方面来自原料中的氧, 另一方面来自真空下炉衬材料的热分解反应(3):



$$\Delta G^{\circ} = 621\,984 - 208.12 T \text{ (J/mol)} \quad (4)$$

由图 1 中可以看出, 温度越高, 相同的真空度下炉衬向钢液中供氧越容易; 真空度越大, 炉衬向钢液供氧也越容易。随系统真空度提高和熔炼温度升高, MgO 的热稳定性逐渐下降。1 600 °C 时当系统压力低于 50 Pa 时, MgO 的热稳定性急剧下降。

当钢液中溶解有较高含量的碳时, 由式(6)可知真空炉衬材料的热分解反应式(5)将变得更加容易:



$$\Delta G^{\circ} = 599\,621 - 247.75 T \text{ (J/mol)} \quad (6)$$

碳氧反应主要发生在钢液自由表面和钢液与炉衬的上部接触面上, 而每 1 mm 深的钢液将产生 70 Pa 静压, 这时过高的真空度并不能对整个熔池的碳

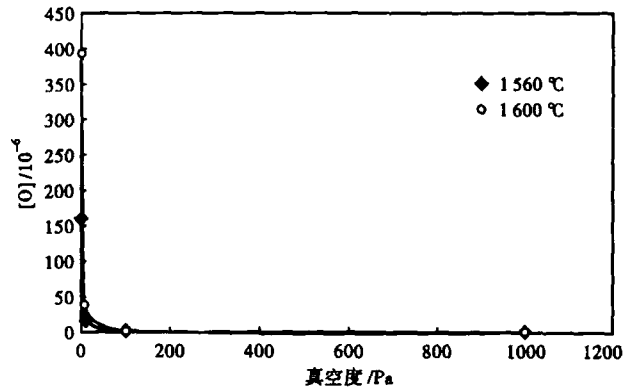


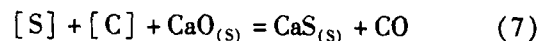
图 1 不同温度下 MgO 分解时真空度与 [O] 的关系

Fig. 1 Relation between [O] and vacuum during MgO being decomposed at different temperature

氧反应产生实质性的影响, 相反过高的真空度会降低氧化钙的热稳定性(如系统压力小于 1 Pa 时), 不利于钢液的深度脱氧。当炉衬材料一定时, 炉衬材料分解向熔池的供氧速度以及因炉衬材料供氧钢液可能达到的最高理论氧含量(炉衬中的氧), 实际上决定于熔池温度和熔炼真空度; 温度和真空度越高, 炉衬供氧使熔池达到的最高理论氧含量(炉衬中的氧)也越高。当钢液中实际氧含量高于炉衬供氧的最高理论氧含量(炉衬中的氧)时, 炉衬材料不发生热分解, 这时钢液中碳氧反应按式(1)进行; 当钢液中实际氧含量低于炉衬供氧的最高理论氧含量(炉衬中的氧)时, 炉衬材料的热分解将对钢液供氧。这时熔池液面上冒出的 CO 气泡主要来自反应式(5)。

2.2 真空脱硫

真空中, 钢液的硫可通过下面反应去除:



本次试验采用 CaO-CaF₂ 作为基本渣系, 加入 BaO。由于 BaO 的光学碱度为 1.15, 明显高于 CaO 的光学碱度, 因此具有更好的深脱硫作用。但 BaO 的加入量太高也会降低脱硫作用, 原因是 BaO(分子量是 153)的分子量远高于 CaO(分子量是 56), 其质量分数过高意味着碱度的下降; 同时从其硫化物的结构来看, 前者分子中离子之间的静电势小于后者, BaS 重新离解的倾向大于 CaS, 所以炉渣中 BaO

含量过高会对脱硫反应产生不利影响。

本试验中采用 CaO-BaO-CaF₂ 系脱硫渣取得了很好的脱硫效果。熔渣的组成为(%) :80CaO、15BaO、5CaF₂。

2.3 脱硫脱氧对脱氮的影响

氧、硫是表面活性元素,会对钢液脱氮产生影响。根据成国光等人的研究^[3],硫低于 150×10^{-6} 时,脱氮速率很快,并随钢液中硫含量的增加,脱氮速率相应降低。钢液的脱碳和脱氧与硫含量关系不大。

钢液脱氧会对钢液脱氮产生影响^[4]。由碳氧反应产生的 CO 气泡内有可能使钢液中氮含量低于与系统真空度平衡的氮含量,从而加速脱氮反应过程。根据傅杰等人的研究,即使在 [C] < 0.1% 的条件下,碳氧反应亦可提高脱氮速度常数促进深脱氮。

2.4 SEM 分析

通过扫描电镜 (SEM) 观察钢中夹杂物,发现存在大量的细小颗粒的 MgO 夹杂。部分夹杂物形貌、成分、能谱图见图 2 和图 3。

图 2 夹杂尺寸在 1 μm 左右,以 MgO 为主,表层吸附有 TiO₂、MnS、MnO 等合金的氧化物。

图 3 夹杂物尺寸在 2.5 μm 左右,以 MgO 为主,表层吸附有 TiO₂、CaS、CaO 等形成的复合夹杂。

试验钢中大部分夹杂物都是以 MgO 为主附带少量其他如 MnS、CaS、CaO 的复合夹杂。夹杂物中 MgO 的质量分数一般都在 70% 以上,且尺寸较小,均 < 5 μm ,分析原因,钢中大量 MgO 只可能来源于感应炉冶炼时的 MgO 坩埚,因为在冶炼中,钢中和渣中均未加 Mg,冶炼过程中 MgO 的唯一来源是 MgO 坩埚的侵蚀,说明在真空感应冶炼时坩埚也是供氧源之一。

3 结论

(1) 在管线钢真空熔炼过程中,通过控制碳氧反应应用碳脱氧和控制冶炼温度避免炉衬分解向钢液供氧,可以有效控制钢中的氧,使钢中的氧含量 <

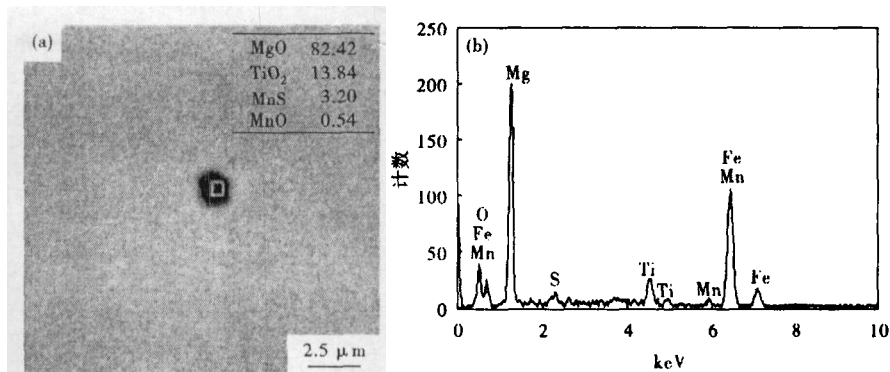


图 2 含 MnS 的 MgO-TiO₂ 复合夹杂物的形貌 (a) 和能谱 (b)

Fig. 2 Morphology (a) and energy spectrum (b) of MgO-TiO₂ complex inclusion containing MnS

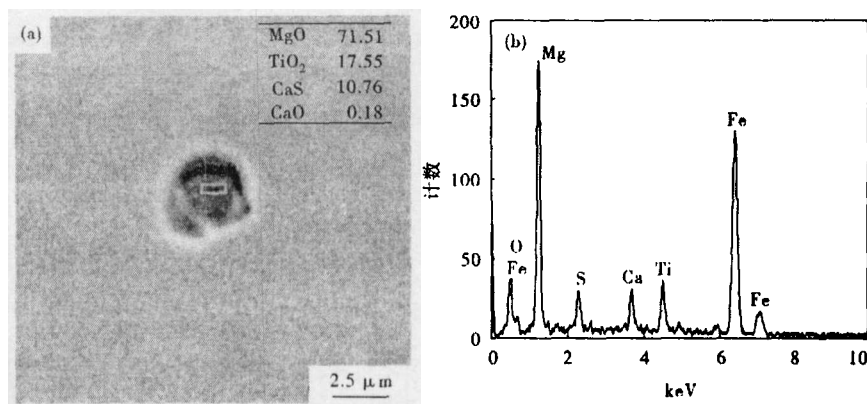


图 3 含 CaS 的 MgO-TiO₂ 复合夹杂物的形貌 (a) 和能谱 (b)

Fig. 3 Morphology (a) and energy spectrum (b) of MgO-TiO₂ complex inclusion containing CaS

20×10^{-6} 。

(2) 在碳脱氧的条件下,采用合适成分的精炼渣和控制精炼渣加入条件和时间,可以去除钢中大部分的硫,使钢中的硫含量 $\leq 20 \times 10^{-6}$ 。

(3) 利用碳脱氧形成的动力学条件,充分利用真空感应炉冶炼高真空以及钢液循环流动的特点,可以明显降低钢中的氮。

(4) 真空感应冶炼管线钢时,坩埚也是供氧源之一。

参考文献

- 1 李桂荣,王宏明. 管线钢冶炼工艺的特点. 特殊钢, 2002, 23(5): 23
- 2 曲英. 炼钢学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980
- 3 成国光,赵冲,李小平. 表面活性元素影响钢液脱氮动力学. 化工冶金, 1997(18): 169
- 4 傅杰,唱鹤鸣,迪林. 钢液真空脱氮动力学研究. 钢铁, 2000, 35(10): 24

姚春发(1964-),男,工程师,北京化工学院毕业,真空感应炉冶炼工艺研究。

收稿日期:2008-02-11