

## CaAl<sub>2</sub> 合金对低碳钢水的脱氧试验

谢 健<sup>1</sup> 吴永来<sup>2</sup>

(1 江苏信息职业技术学院, 无锡 214153; 2 宜兴市振球炉料有限公司, 宜兴 214266)

**摘 要** 在热力学计算的基础上, 对中频感应炉中 100 kg 0.15C-1.36Mn 钢水分别进行加 1 kg AlFe、1 kg AlFe + 喂 0.5 kg 钙线和 1 kg CaAl<sub>2</sub> 的终脱氧试验。结果表明, AlFe、AlFe + Ca、CaAl<sub>2</sub> 终脱氧的脱氧率分别为 79.3%、87.2% 和 85.0%, 用 CaAl<sub>2</sub> 终脱氧, 炉渣中低熔点相 12(CaO)·7(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和 (CaO)·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·2(SiO<sub>2</sub>) 比例明显增多, CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相减少或消失, 因此 CaAl<sub>2</sub> 有较强的去除钢中夹杂物的功能。

**关键词** 低碳钢 CaAl<sub>2</sub> 合金 复合脱氧

## Deoxidation Experiment of Low Carbon Steel Liquid by CaAl<sub>2</sub> Alloy

Xie Jian<sup>1</sup> and Wu Yonglai<sup>2</sup>

(1 College of Jiangsu Information Professional Technology, Wuxi 214153; 2 Yixing Zhenqiu Furnace Material Co Ltd, Yixing 214266)

**Abstract** Based on thermodynamics calculation, the end deoxidation of 100 kg 0.15C-1.36Mn steel liquid in medium frequency induction furnace is carried out respectively by added 1 kg AlFe, 1 kg AlFe + feeding 0.5 kg Ca wire, and 1 kg CaAl<sub>2</sub>. Results show that deoxidation rate of liquid by AlFe, AlFe + Ca and CaAl<sub>2</sub> is respectively 79.3%, 87.2% and 85.0%; with end oxidation by CaAl<sub>2</sub>, the ratio of low melting point phases 12(CaO)·7(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and (CaO)·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·2(SiO<sub>2</sub>) in slag obviously increases, and the CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase in liquid are on the decrease or trace, therefore the CaAl<sub>2</sub> has strong function to remove inclusions in steel.

**Material Index** Low Carbon Steel, CaAl<sub>2</sub> Alloy, Compound Deoxidation

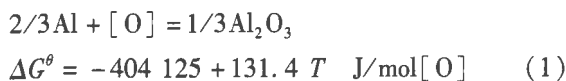
常用的复合脱氧剂有: Al-Fe、Si-Ca、Si-Ba、Si-Mn、Si-Ca-Ba 等<sup>[1-3]</sup>, 但在冶炼低硅、低碳钢种时, 含硅的脱氧剂不能使用, 而采用铝作终脱氧剂辅以钙处理的脱氧工艺时, 易产生钙回收率低、较高的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂、残 Al 较高和结水口等不良后果<sup>[4-7]</sup>, 钢中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高会使耐热钢的蠕变脆性和高温强度降低, 轴承钢、重轨钢和车轮钢的疲劳性能恶化<sup>[8-10]</sup>。

本文探索一种全新的生产 CaAl<sub>2</sub> 合金的方法, 并通过实验, 对比分析分别用先 Al 后 Ca、CaAl<sub>2</sub> 作终脱氧剂的脱氧效果。

### 1 冶金理论分析

#### 1.1 Al、Ca 复合脱氧能力分析

铝的脱氧反应:



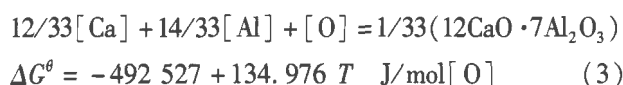
T 为 1 873 K 时,  $\alpha_{[\text{O}]} \cdot \alpha_{[\text{Al}]}^{2/3} = 3.93 \times 10^{-5}$

钙脱氧时:



1 873 时,  $\alpha_{[\text{O}]} \cdot \alpha_{[\text{Ca}]} = 3.243 \times 10^{-10}$

钙、铝复合脱氧反应:

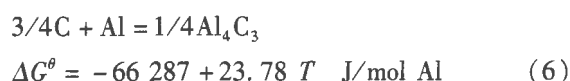
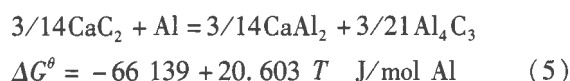
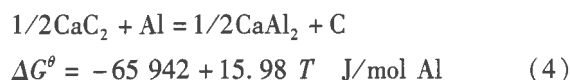


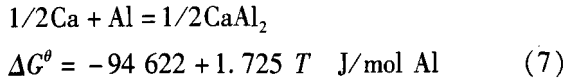
1 873 时,  $\alpha_{[\text{O}]} \cdot \alpha_{[\text{Ca}]}^{0.3636} \cdot \alpha_{[\text{Al}]}^{0.4242} = 2.0717 \times 10^{-7}$

用上述平衡常数计算 [Al] 和 [Ca]、[Al] 复合脱氧反应平衡时的元素含量, 1 600 °C 时, 设 [O] =  $5 \times 10^{-6}$ , 溶解 [Al] 为  $220.4 \times 10^{-6}$ , 而 [Ca]、[Al] 复合脱氧反应 [Al] 为  $0.5085 \times 10^{-6}$ , [Ca] 为  $0.5085 \times 10^{-6}$  (设 [Ca]/[Al] = 1)。即要达到同一的终点 [O] =  $5 \times 10^{-6}$  时 (忽略活度系数), 用 [Al] 脱氧时溶解 Al 量约比用 [Ca]、[Al] 复合脱氧时用 Al 量大 433 倍, 就是说采用 Ca-Al 复合脱氧剂时, [Al] 很低, [Ca] 增加的又不大, 脱氧效果好, 生产成本低。

#### 1.2 用 CaC<sub>2</sub> 生产 CaAl<sub>2</sub> 合金的热力学分析

用 Al 还原 CaC<sub>2</sub> 生产 CaAl<sub>2</sub> 合金时存在如下反应:





理论上, CaO、CaC<sub>2</sub> 都能被 Al 还原而且是弱的放热反应, 用金属 Al 在中频炉里还原 CaO 得到的是 Ca、CaO、Al、CaO-CaAl<sub>2</sub>、CaSiO<sub>3</sub>-2M 等的复合物, 因而脱氧效果没有纯 CaAl<sub>2</sub> 理想<sup>[1]</sup>。

### 2 CaAl<sub>2</sub> 合金的制备及脱氧实验

根据热力学计算, 用 Al 还原 CaC<sub>2</sub> 的反应在 1 400 K (1 127 °C) 就能自动进行。将 Al 粉、CaC<sub>2</sub> 粉、铁粉、熔剂等原料按计算好的比例配好, 压成球后放入电阻炉, 电阻炉型号为 JGRT-8/300, 发热元件为硅钼棒, 额定功率 22 kW, 圆形炉膛 Φ250 mm × 300 mm, 内置石墨坩埚, 压制好的原料球放于石墨坩埚内。升温至 1 400 °C 保温 2 h, 通过炉内气氛的控制, 防止氧化和抑制反应(5)、(6)的发生, 得到 CaAl<sub>2</sub> 熔体, 炉渣浮于上层。经分析, CaAl<sub>2</sub> 合金的成分是: 35% ~ 45% Al, 20% ~ 30% Ca, 余量为 Fe。

实验在 150 kg 中频炉上进行, 内衬采用 MgO 质, 钢水量约 100 kg, 模拟工业条件, 底部通氩气搅拌, 上加精炼渣 5 kg, 温度控制在 1 873 K, 熔清后吹氧 1 min, 加入 5 kg SiMn 初脱氧, 此时取样分析钢水的化学成分见表 1。然后, 分别按 3 种工艺进行终脱氧, (1) 加入 1 kg AlFe 合金; (2) 加入 1 kg AlFe

表 1 试样钢水化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test steel liquid /%

C	Si	Mn	P	S
0.15	0.43	1.36	0.012	0.010

表 3 用不同脱氧剂时炉渣中主要矿相比较

Table 3 Comparison between main mineral phases in slag by different deoxidation agent

序号	终脱氧剂	炉渣矿相						
		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2(CaO)·(SiO <sub>2</sub> )	(CaO)·(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(CaO)·2(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12(CaO)·7(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(CaO <sub>2</sub> )·(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·2(SiO <sub>2</sub> )
1	Al-Fe	○	○○	○○○	○	○○	○○	○○
2	AlFe + Ca	○	○	○○○	○	○	○○	○○
3	CaAl <sub>2</sub>	×	×	○○○	○	○	○○○	○○○

注: ○、○○、○○○表示该矿相数量由少到多; ×表示该矿相微量或没有。

检测中还发现 XRD 分析结果与按矿物平衡组成理论计算的矿相组成相差较大, 这说明, 脱氧过程中的炉渣矿相是非平衡系统, 受脱氧剂的品种和脱氧动力学条件影响。许多厂家采用先 Al 强脱氧, 后用 Ca 来对脱氧产物作变性处理。本实验表明, 这种脱氧工艺没有采用 CaAl<sub>2</sub> 合金同时复合脱氧效果好。这是因为, 用 CaAl<sub>2</sub> 脱氧时, 在 Al 脱氧生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的瞬间, 四周有 Ca 脱氧生成的 CaO 微粒与之

合金, 喂 0.5 kg 钙线; (3) 加入 1 kg CaAl<sub>2</sub> 合金。5 min 后分别取样对比分析。

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 氧含量对比分析

实验中, 在初脱氧结束后, 加终脱氧剂之前、之后分别取钢水分析自由氧含量, 在终脱氧后 5 min 取渣样分析(FeO), 结果如表 2 所示。

表 2 不同脱氧工艺的 [O] 和 (FeO)

Table 2 [O] and (FeO) by different deoxidation agent

序号	终脱氧工艺	[O]/10 <sup>-6</sup>		(FeO)/%
		脱氧前	脱氧后	
1	Al-Fe	92	19	1.60
2	AlFe + Ca	86	11	1.20
3	CaAl <sub>2</sub>	80	12	1.07

从表 2 可以看出, 初脱氧后的钢中自由氧含量基本相当, 仅加 AlFe 合金的脱氧效果明显不如加钙处理和用 CaAl<sub>2</sub> 合金两种脱氧工艺, 用 CaAl<sub>2</sub> 终脱氧的脱氧率比用纯 Al 高 5.6%。用 CaAl<sub>2</sub> 合金进行终脱氧后, 炉渣中(FeO)最低, 说明 CaAl<sub>2</sub> 合金脱氧比单用 Al 或先 Al 后 Ca 的脱氧效果好。

#### 3.3 炉渣矿相分析

将终脱氧 5 min 后的炉渣样进行 XRD 分析的结果显示(表 3), 采用纯 Al 终脱氧, 终渣中出现少量的单独 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 而采用 CaAl<sub>2</sub> 合金作终脱氧剂只出现微量的单独 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 未发现单独的 CaO 相, 而且两种低熔点矿相 12(CaO)·7(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (1 455 °C) 和 (CaO)·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·2(SiO<sub>2</sub>) (1 553 °C) 比例明显增多, 表现出优良的去夹杂功能。

碰撞生成低熔点矿相, 而一旦形成稳定的单独 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 就难以碰撞上浮了。

#### 3.3 夹杂物尺寸分析

由于脱氧实验过程中吹氩搅拌, 试验钢样基本与工业条件下的连铸坯样相当, 将钢样在 500 倍金相显微镜下观察, 每个观察面取 30 个视场, 统计结果见表 4。

从表 4 可见, Al 和 Ca 复合脱氧效果明显优于

表 4 终脱氧工艺对钢中夹杂物尺寸分布的影响

Table 4 Effect of end deoxidation process on distribution of size of inclusions in steel

终脱氧工艺	<20μm		20~50 μm		>50 μm		合计
	个	比例/%	个	比例/%	个	比例/%	
Al-Fe	83	83.84	11	11.11	5	5.05	99
AlFe+Ca	72	87.80	9	10.98	1	1.22	82
CaAl <sub>2</sub>	70	92.11	5	6.58	1	1.31	76

纯 Al 脱氧,而尤以 CaAl<sub>2</sub> 合金脱氧效果最好,在 CaAl<sub>2</sub> 合金脱氧钢中夹杂物总数比单用 Al 脱氧下降了 23%,小于 20 μm 的占 92.11%,比单用 Al 脱氧高出 8.27%。

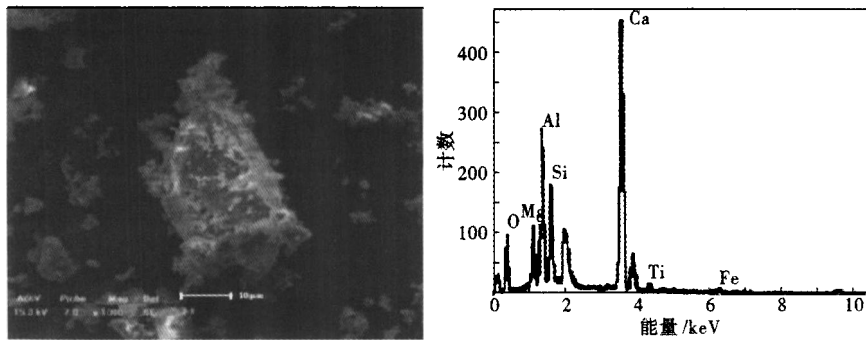


图 1 CaAl<sub>2</sub> 合金的脱氧金属夹杂物的形貌(SEM)和能谱分析

Fig.1 Morphology (SEM) and analysis (energy dispersive X-ray spectrometer) of inclusions in steel deoxidizing by CaAl<sub>2</sub> alloy

3.4 夹杂物形貌、成分分析

SEM 和 EDX 分析结果显示(图 1),采用 CaAl<sub>2</sub> 合金作终脱氧剂时,夹杂物中氧含量很少,以 Ca 和 Al、Si 为主,与 XRD 分析中矿相 12(CaO)·7(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (1 455 ℃)和(CaO)·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·2(SiO<sub>2</sub>) (1 553 ℃) 比例明显增多呼应,进一步验证了用 CaAl<sub>2</sub> 脱氧时,有利于形成低熔点相。

4 结论

(1)热力学分析表明,Al 还原 CaC<sub>2</sub> 是弱的放热反应,用 Al 还原 CaC<sub>2</sub> 是生产 CaAl<sub>2</sub> 复合脱氧的新途径。

(2)用 CaAl<sub>2</sub> 复合脱氧比用纯 Al 或先 Al 后 Ca 的脱氧效果更好,用 CaAl<sub>2</sub> 终脱氧的脱氧率比用纯 Al 高 5.6%。

(3)XRD 分析表明,用 CaAl<sub>2</sub> 终脱氧,炉渣中两种低熔点矿相 12(CaO)·7(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和(CaO)·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·2(SiO<sub>2</sub>) 比例明显增多,单独的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相减少或消失。

参考文献

- 1 杨 堃. 钙系复合脱氧剂. 中国专利:CN1916190,2007-02-21
- 2 龚 伟. 连铸轴承钢氧含量和夹杂物控制研究:[博士学位]. 沈阳:东北大学,2006
- 3 陈家祥. 复合脱氧剂最佳成分的设计. 铁合金,2007,38(1):1
- 4 王宝明,潘贻芳,田 雷,等. 含铝钢连铸时中间包水口结瘤物的成因分析. 炼钢,2008,24(6):41
- 5 张振申,程官江,李广军. 浸入式水口结瘤成因分析与防止对策. 连铸,2005,23(3):19
- 6 陈 伟,苏鹤洲,张卫强. ML35 钢浇铸过程水口结瘤原因分析及控制. 炼钢,2009,25(2):19
- 7 蔡开科,孙彦辉,秦 哲. 浇铸过程中间包水口结瘤堵塞现象. 连铸,2007,25(6):1
- 8 Kast E. Die Erzeugung Von Schienen Mit Hohern Reinheits-grad. Thyssen Technische Berichte,1993(1):1
- 9 李桂军. 重轨钢非铝脱氧工艺研究. 钢铁钒钛,2003,24(1):21
- 10 吴 伟,刘 浏,李 峻. 重轨钢无铝脱氧工艺的研究. 钢铁,2007,42(3):33

谢 健(1966-),女,讲师,系主任,1989 年东北大学毕业,现从事教学和钢水精炼研究。

收稿日期:2009-10-28

# 欢迎订阅 2010 年《特殊钢》杂志

邮发代号:38-183 定价:16.00 元/期 96.00 元/年

全国各地邮局均可订阅(可破订)

2010 年上半年如漏订,可汇款至杂志社补订,收款后即寄杂志

地址:湖北省黄石市黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司 邮编:435001