

H13 模具钢切削废屑回收处理工艺对合金元素回收率的影响

顾永振 徐玉松 田国建 姜晓明

(江苏科技大学(张家港)冶金与材料工程学院,张家港 215600)

摘要 为对 H13 模具钢切削废屑加以回收利用,提高 Cr、Mo、V 等合金元素的回收率,采用 50 t 中频感应炉-LF-VD 流程对切削废屑进行返回法熔炼 H13 钢。分析了固化压块和低真空熔化工艺对 Cr 回收率的影响和 CaO-BaO 复合渣系 BaO 含量对脱磷效果的影响。结果表明,对废屑进行固化成块处理、采用 $\leq 1\ 333$ Pa 低真空熔化,可以将废屑中 Cr、Mo、V 的回收率提高到 96% 以上,与用未压制的切削废屑熔炼相比,节约熔化时间 25 min/炉,在熔化期采用高碱度的 CaO-20% BaO 复合渣系进行除磷,可以将产品中 P 含量控制在 0.01%。

关键词 H13 模具钢 50 t 中频感应炉 切削废屑 固化成块 低真空熔化 合金回收率 脱磷

Effect of Recovery and Treatment Process of Die Steel H13 Cutting Scrap on Yield of Alloy Elements

Gu Yongzhen, Xu Yusong, Tian Guojian and Jiang Xiaoming

(School of Metallurgy and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology (Zhangjiagang), Zhangjiagang 215600)

Abstract In order to recover and apply the cutting scrap of die steel H13 and increase the yield of Cr, Mo, V etc alloy elements, the die steel H13 is melted by return cutting scrap method in 50 t medium frequency induction furnace-LF-VD flowsheet. The effect of curing pressed block and low vacuum melting process on Cr yield and the effect of BaO content in CaO-BaO compound slag series on dephosphorizing results are analyzed. Results show that with curing pressed block treatment and melting on $\leq 1\ 333$ Pa low vacuum condition the yield of Cr, Mo and V in cutting scrap increases to more than 96%, as compared with non-using curing pressed block treatment, the melting time decreases by 25 min/heat. During melting period, dephosphorization process is carried out by high basicity CaO-20% BaO compound slag series, the P content in products shall be controlled to 0.01%.

Material Index Die Steel H13, 50 t Medium Frequency Induction Furnace, Cutting Scrap, Curing Pressed Block, Melting on Low Vacuum Condition, Yield of Alloys, Dephosphorization

目前 H13 模具钢是国内外市场上应用最广的热作模具钢之一,具有很多优良的性能^[1]。但在模具钢应用过程中,从钢材→模具的加工利用率 $\leq 75\%$,其剩余部分多为车、铣等废屑,充分利用废屑返回料进行合金钢冶炼符合循环经济理念,在节约生产成本的同时也能达到保护环境和有限资源循环的目的^[2]。

传统的氧化法或者返回吹氧法回收切削废屑时往往存在一个重要问题^[3]:切削废屑比较蓬松,合金元素烧损量较大,回收率不足 90%,后期需要补加大量的微碳铬铁,增加了冶炼成本。另外随着钢材质量要求的提高,需要尽量降低钢中磷硫杂质的含量,多数企业要求 $P \leq 0.015\%$ 。因此,提高合金元素回收率的同时最大程度降低钢中磷含量成为目前企业急需解决的难题^[4]。

本文利用中频感应炉外加精炼工艺对 H13 模

具钢切削废屑加以回收利用,探讨了冶炼过程中合金元素、氧元素和磷元素含量的变化情况,在提高合金回收率的同时,生产出低磷、低氧的 H13 模具钢。

1 工艺流程

为减少切削废屑中合金元素的氧化烧损,改善 H13 模具钢的产品质量,在借鉴其他合金钢生产经验的基础上^[5],选择了中频感应炉代替电弧炉对废屑进行熔化操作。其生产流程如图 1 所示。

H13 模具钢的国标成分和利用本工艺冶炼出产品的目标成分如表 1 所示^[6]。

1.1 配料要求

冶炼之前对废钢进行分类,本工艺所用原料均为切削废屑返回料,其中模具钢切削刨花 80% ~ 90%,外加切头、切块 10% ~ 20%。

1.2 炼钢过程

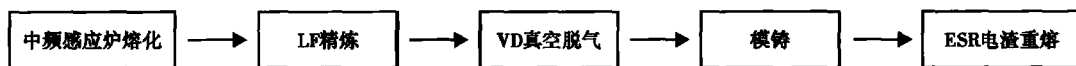


图 1 H13 钢切削废屑的炼钢流程
Fig. 1 Steelmaking flowsheet of steel H13 cutting scrap

表 1 H13 模具钢的成分 / %

项目	C	Si	Cr	Mo	V	P	S
GB1299-85	0.32 ~ 0.45	0.8 ~ 1.2	4.75 ~ 5.55	1.10 ~ 1.75	0.8 ~ 1.2	≤ 0.03	≤ 0.03
目标成分	0.37 ~ 0.45	0.8 ~ 1.2	5.00 ~ 5.55	1.20 ~ 1.75	0.8 ~ 1.2	≤ 0.015	≤ 0.015

以 50 t 中频感应炉熔炼切削废屑为例,具体的操作过程如下:

将分好类的废屑加入中频感应炉中熔化,待炉料熔清后,加入活性石灰造渣,渣量为钢水量的 3% ~ 5%,进行脱磷处理。取样分析,当 [P] ≤ 0.015%,温度大于出钢温度时,快速除渣,放入 LF 进行精炼,全程吹氩,调整钢液成分。根据分析结果补充适量的铬铁、钼铁和硅铁。在 1650 °C 左右时,进行 VD 真空处理,真空抽气时间控制在 25 ~ 30 min,以达到控 C、去气和去夹杂的工艺目的。破真空后,对钢液进行定 H 定 O 处理,要求 $H \leq 1.5 \times 10^{-6}$, $O \leq 20 \times 10^{-6}$ 。补喂 Al 线进行深脱氧操作,待成分满足要求后,温度在 1560 °C 左右起坑吊浇,浇注成 6 支尺寸 (mm) 为 2 230 × 820 × 820 的 35 寸 A 类梅花钢锭。

2 生产结果分析

根据 H13 模具钢的生产流程,分别在中频感应炉熔化末期、LF 精炼期、VD 精炼期、浇铸期进行取样分析,各个阶段元素含量的变化如表 2 所示。

2.1 合金元素和氧元素的分析

由表 2 生产过程绘制的铬含量和氧含量的变化

表 2 冶炼各个时期 H13 模具钢的分析成分

Table 2 Analysis of H13 die steel liquid in different steelmaking periods

冶炼周期	炉号	成分 / %							O / 10^{-6}
		C	Si	Cr	Mo	V	P	S	
初始成分	D8141202/6	0.42	1.05	5.12	1.26	1.02	0.028	0.020	16.0
熔化末期	D8141202	0.37	0.88	4.64	0.98	0.79	0.011	0.015	99.1
	D8141206	0.39	0.93	4.70	1.01	0.81	0.013	0.015	100.5
LF 精炼后	D8141202	0.40	0.95	4.88	1.03	0.88	0.012	0.012	26.9
	D8141206	0.41	1.12	4.91	1.05	0.93	0.014	0.013	28.6
VD 真空后	D8141202	0.37	1.03	5.09	1.25	1.02	0.014	0.008	10.0
	D8141206	0.39	1.12	5.11	1.24	1.04	0.015	0.009	11.0
浇铸后	D8141202	0.37	1.03	5.09	1.25	1.02	0.014	0.008	12.0
	D8141206	0.39	1.12	5.11	1.24	1.04	0.015	0.009	13.0

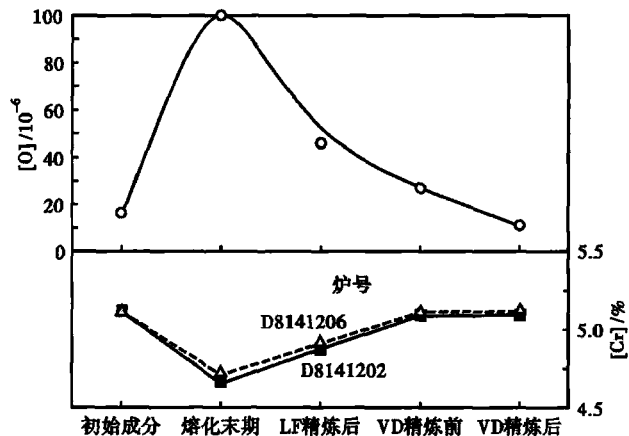


图 2 H13 模具钢生产过程中铬含量和氧含量的变化

Fig. 2 Change of chromium content and oxygen content in die steel H13 during steelmaking process

曲线如图 2 所示,在熔化过程中由于切削废屑的蓬松,导致了合金的大量氧化,钢液此时铬元素的回收率只有 90% 左右,在 LF 期间需要补加相应的铬铁 20 kg/t、钼铁 10 kg/t、钒铁 8 kg/t 来补充合金元素。另外造成了氧含量的严重超标,在熔化期达到了 100×10^{-6} ,需要喂入大量 Al 线和硅粉进行脱氧合金化,之后配合 VD 真空脱气进行深脱氧,才能将 O 含量降低到 10×10^{-6} 。因此需要对蓬松的切削废屑进行压块处理和采用真空熔化来降低合金的加入量、减少后续复杂的脱氧工序。

2.1.1 固化成块对回收率和冶炼时间的影响

没有压制前的切削废屑密度在 0.9 g/cm^3 左右,直接将蓬松的废屑进行熔化,加入次数较多,每 15 min 需要加入一次,平均每炉要加入 8 ~ 10 次,这样就导致合金氧化较重、回收率较低和人工作业强度大的问题。使用金属压块机将切削废屑成型密度提高到 4.8 g/cm^3 以上时,可以减少加入时间,而且每炉只需要加入 3 ~ 4 次。

试验选取了废屑固化成块前的 10 炉中频炉冶炼数据和采用压块处理后 10 炉数据进行对比分析。

由表 3 压块前后的冶炼情况可以发现,压块后的废屑在熔化过程中平均熔化时间比蓬松的切削废屑直接加入的方式缩短了 25 min/炉,生产效率提高了 20%,节

表3 用未压制成块和压制成块切削废屑冶炼时中频感应炉熔化时间和铬回收率

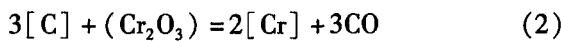
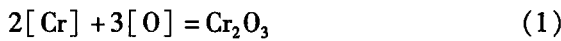
Table 3 Chromium recovery and melting time of medium frequency induction furnace steelmaking by using non-curing pressed cutting scrap and using curing pressed cutting scrap

项目	统计炉数	Cr 平均加入量/%	熔化后 Cr 平均含量/%	平均回收率/%	平均熔化时间/min
固化成块前	10	5.12	4.61	90.0	125
固化成块后	10	5.12	4.78	93.3	100

省了大量的电能。另外熔化后废屑里面铬元素的回收率比压块前提高了3.3%，节约了铬铁加入量，降低了生产成本。

2.1.2 真空熔化对回收率和氧含量的影响

根据热力学反应方程(1)、(2)看出^[7]，对废屑采用低真空熔化操作，可以减少废屑熔化过程与氧气的接触机会，显著降低钢中的氧含量并减少合金的氧化^[8]。另外抽真空还可以降低 P_{CO} ，加快铬的还原反应，在提高铬回收率的同时达到降碳保铬的目的^[9]。



试验选取压缩成块后的废屑进行冶炼，对非真空和真空这两种熔化条件进行比较，分析不同条件下合金回收率和钢中总氧含量的变化。从表4的试验结果中可以看出，非真空条件下，铬元素的回收率只有92.9%，熔化后钢中总氧含量接近 100×10^{-6} ，造成了后期脱氧的困难，精炼期需要喂入大量Al线，容易引入 Al_2O_3 夹杂。采用真空 ≤ 1333 Pa 的操作后，Cr、Mo、V 元素的回收率明显提高，达到96%以上。而且钢中总氧含量比非真空降低一半，可以节省精炼阶段Al的消耗量和VD真空处理的时间，最终产品中的氧含量可以控制到 7.8×10^{-6} 。

2.2 磷元素的分析

2.2.1 冶炼过程磷含量的变化

由图3整个冶炼过程钢液中磷含量的变化，可以看出钢液的脱磷主要在熔化期进行。炉料熔清

表4 非真空熔化和低真空熔化对 H13 模具钢总氧含量和 Cr、Mo、V 回收率的影响

Table 4 Effect of melting on atmospheric condition and melting on low vacuum condition on total oxygen content in die steel H13 and yield of Cr, Mo and V

熔化方式	熔化末期总氧含量/ 10^{-6}	产品氧含量/ 10^{-6}	回收率/%		
			Cr	Mo	V
非真空熔化	99.1	12.0	92.9	93.0	92.3
真空熔化	46.8	7.8	96.3	96.8	97.0

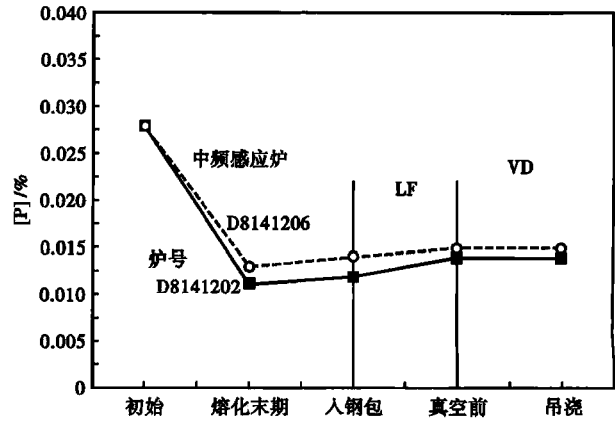


图3 冶炼各时期钢液磷含量的变化

Fig. 3 Change of phosphorus content in liquid during each steelmaking period

后，此时温度在1518℃左右，钢液温度较低，非常有利于脱磷。通过活性石灰的造渣处理和及时补加渣料，控制好碱度，可以使钢液中的磷含量瞬间降低到0.011%，但随着微碳铬铁和其他合金的加入，以及温度的升高，又略微出现一些回磷现象，磷又重新升至0.014%。这也是中频感应炉冶炼合金钢进行脱磷时不可避免的问题。因此需要采用更高碱度的渣系进行除磷操作。

2.2.2 高碱度渣系对脱磷的影响

由图4标准状态下脱磷反应的吉布斯自由能可以看出，铬氧化反应的 $\Delta_r G_m^0$ 与 CaO 脱磷时 $\Delta_r G_m^0$ 十分接近，可见用 CaO 碱性渣脱磷时保住铬元素不被氧化存在一定困难，因此需要在渣系中添加部分的 BaO，BaO 对 P_2O_5 固定效果比 CaO 更好^[10]。

但由于纯 BaO 基脱磷渣价格昂贵，增加炼钢成本，所以选用 CaO-BaO 复合渣系进行脱磷处理。冶炼过程在石灰中添加不同成分的 BaO 后，由图5冶

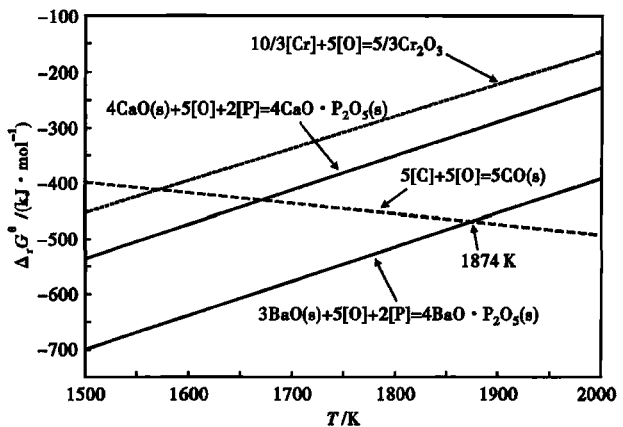


图4 标准状态下脱磷反应的吉布斯自由能

Fig. 4 Gibbs free energy of dephosphorization reaction at standard condition

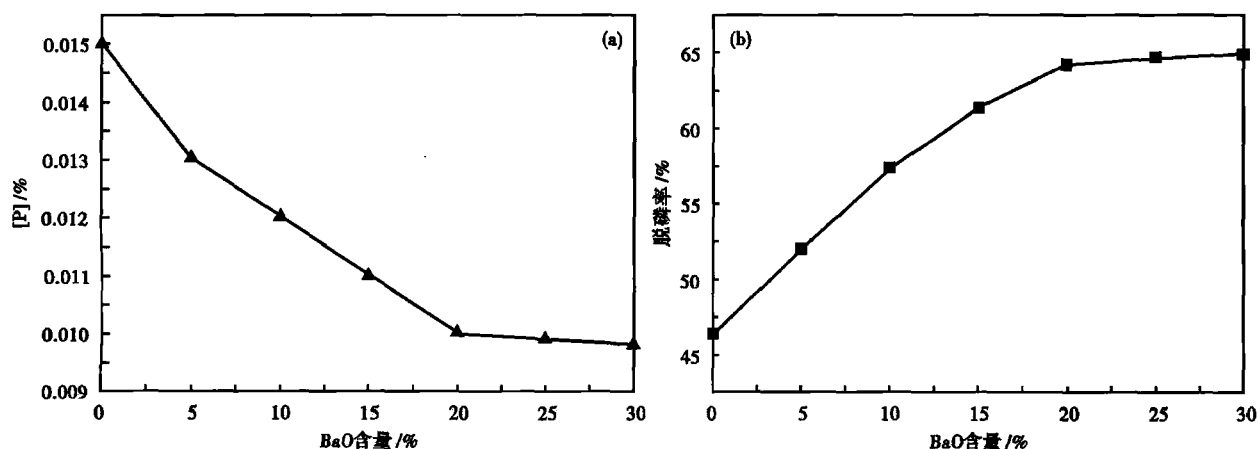


图 5 渣中 BaO 含量对 H13 模具钢液磷含量(a)和脱磷率(b)的影响

Fig. 5 Effect of BaO content in slag on phosphorus content in liquid of die steel H13 (a) and dephosphorization rate (b)

炼效果发现渣系中随着 BaO 含量的提高,脱磷率不断增加,但当 BaO 含量达到 20% 时,由于此时钢中磷含量已经降到了 0.01% 以下,进一步提高脱磷率变得困难,而且会增加渣系成本,因此选用 CaO-20% BaO 渣系进行脱磷,成本较低且脱磷率较高,稳定在 60% 以上。

3 结论

(1) 切削废屑固化成块后再熔化,钢中铬元素的氧化烧损减少了 3.3%,同时可以节省中频感应炉熔化时间 25 min/炉,提高了生产效率。

(2) 中频感应炉外加一定真空度进行熔化,可以减少合金元素与氧气的接触,降低钢中总氧含量,同时合金元素的回收率提高到 96% 以上,减少了微碳铬铁的加入量。

(3) 脱磷操作主要在熔化期进行,在传统 CaO 脱磷渣中添加 20% BaO,起到脱磷保铬、快速除磷的效果,可以使钢中磷含量降低到 0.01%,脱磷率稳定在 60% 以上。

江苏省科技支撑项目(基于再生资源条件下 CrMo 钢节约化生产工艺研究)资助(BE2014849)

参考文献

- [1] 陈再枝,马党参.我国模具钢的发展战略分析[J].钢铁,2006,41(4):5-9.
- [2] 王幸日.循环经济在高碳铬铁生产中的应用[J].科技促进发展,2010(S1):75-76.
- [3] 边宝华.高碳铬铁合金生产中提高铬元素回收率的生产实践[J].酒钢科技,2014(4):52-54.
- [4] 阎春泉.不锈钢冶炼提高铬收得率的研究[J].电站系统工程,2011,27(2):68-70.
- [5] 杨利忠.LF 炉与中频炉双联冶炼高合金钢工艺实践[J].山西冶金,2010(3):27-28.
- [6] 唐雪萍,刘震.H13 模具钢开发[J].特钢技术,2000(4):37-42.
- [7] 朱苗勇.现代冶金学钢铁冶金卷[M].北京:冶金工业出版社,2005:232-233.
- [8] 黄希祜.钢铁冶金原理[M].北京:冶金工业出版社,2013:513-524.
- [9] 武拥军,姜周华,梁连科,等.含铬铁水的去碳保铬及脱气[J].钢铁研究学报,2003,15(5):1-4.
- [10] 赵俊学,傅杰,王平.不锈钢不同脱磷渣系性能的测试和分析[J].特殊钢,2002,23(1):17-19.

顾永振(1990-),男,硕士生,2013 年江苏科技大学(本科)毕业,特殊钢及高性能钢种研究。

E-mail:gyz19@foxmail.com

收稿日期:2015-12-20