

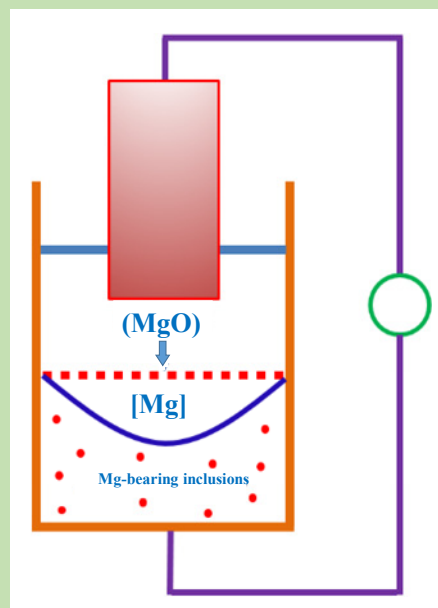


Increase of magnesium during electroslag remelting process and its effect on inclusions

Gang GAO^{1,2}, Xiaofang SHI¹, Xiongming ZHU³, Kaihua CHANG¹, Lizhong CHANG^{1*}

1. School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China
2. SINOSTEEL Ma'anshan Institute of Mining Research Co., Ltd., Ma'anshan, Anhui 243000, China
3. Huzhou Jiuli Yongxing Special Alloy Material Co., Ltd., Huzhou, Zhejiang 313005, China

Abstract: The experiment of electroslag remelting (ESR) was carried out under argon atmosphere by designing magnesium-containing slag system and adding strong deoxidizer to the slag pool continuously, and the possibility of increasing magnesium to electroslag ingot during ESR process was studied in detail. Magnesium content in electroslag ingot was analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and the effect of different magnesium content on the size, type and morphology of inclusions in electroslag ingots were analyzed in detail by ASPEX scanning electron microscopy. The research results showed that when the slag contains more than 20wt% MgO, even if the metal consumable electrode did not contain Mg, the MgO in slag pool still transferred Mg to the molten steel due to the strong reduction condition of deoxidizer. Under laboratory conditions, the Mg content in the slag ingot reached 0.0034wt%, 0.0039wt% and 0.0043wt% respectively when 55wt% CaF₂–15wt% Al₂O₃–10wt% CaO–20wt% MgO slag, 65wt% CaF₂–10wt% Al₂O₃–25wt% MgO slag and 51wt% CaF₂–8wt% Al₂O₃–8wt% CaO–23wt% MgO–10wt% MgF₂ slag were used for electroslag remelting. With the increase of Mg content in ESR ingots, the composition of inclusions in the electroslag ingot gradually changed from Al–Ca, Al–Mn–S, Al–Mg–Mn–S to Mg-containing inclusions, and the maximum content of Mg in inclusions was 98wt%. The number of inclusions decreased greatly, and the diameter of inclusions was smaller with the increase of Mg in the electroslag ingot. Especially, the maximum diameter of inclusions in electroslag ingots treated with Mg was less than 10 μm, and most of them were less than 5 μm. Compared with the electroslag ingot containing 0.0003wt% Mg, when the Mg content in the electroslag ingot increased to 0.0034wt%, the number of inclusions decreased from 357 to 31 pcs. The maximum diameter of inclusions decreased from 11.0 to 8.5 μm, and the average diameter decreased from 3.7 to 3.2 μm.



Keywords: electroslag remelting; magnesium; slag system; electroslag ingot; inclusion

收稿: 2019-08-06, 修回: 2019-09-17, 网络发表: 2019-10-11, Received: 2019-08-06, Revised: 2019-09-17, Published online: 2019-10-11
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51574001); 钢铁冶金新技术国家重点实验室开放基金资助项目(编号: KF19-05)
作者简介: 高岗(1985-), 男, 安徽省利辛县人, 博士研究生, 钢铁冶金专业; 常立忠, 通讯联系人, E-mail: clz1997@163.com.

引用格式: 高岗, 施晓芳, 朱雄明, 等. 电渣重熔过程增镁及其对夹杂物的影响. 过程工程学报, 2020, 20(5): 548–556.

Gao G, Shi X F, Zhu X M, et al. Increase of magnesium during electroslag remelting process and its effect on inclusions (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(5): 548–556, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219276.

电渣重熔过程增镁及其对夹杂物的影响

高 岗^{1,2}, 施晓芳¹, 朱雄明³, 常凯华¹, 常立忠^{1*}

1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243002

2. 中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司, 安徽 马鞍山 243000

3. 湖州久立永兴特种合金材料有限公司, 浙江 湖州 313005

摘 要: 通过设计含镁渣系, 并在电渣重熔过程添加脱氧剂, 氩气保护气氛下进行电渣重熔实验, 研究了电渣重熔过程增镁的可能性。用电感耦合等离子体原子发射光谱分析了钢中的镁含量, 用 ASPEX 扫描电镜分析了电渣锭中镁含量对夹杂物尺寸、类型、形貌等的影响。结果表明, 渣中含 20wt% MgO 以上时, 即使自耗电极中不含镁, 也能使渣中 MgO 向钢液中传递镁。实验室条件下, 分别用 55wt% CaF₂-15wt% Al₂O₃-10wt% CaO-20wt% MgO, 65wt% CaF₂-10wt% Al₂O₃-25wt% MgO, 51wt% CaF₂-8wt% Al₂O₃-8wt% CaO-23wt% MgO-10wt% MgF₂ 渣系重熔时, 电渣锭中镁含量分别为 0.0034wt%, 0.0039wt%, 0.0043wt%。随电渣锭中镁含量增加, 夹杂物组成逐渐从以 Al-Ca, Al-Mn-S, Al-Mg-Mn-S 为主, 转变为以含镁夹杂物为主, 镁含量最高达 98wt%; 夹杂物数量大幅减少, 直径明显减小, 最大直径均小于 10 μm, 大多数小于 5 μm。与含镁 0.0003wt% 的电渣锭相比, 镁含量增至 0.0034wt% 时, 夹杂物从 357 个降至 31 个, 最大夹杂物直径由 11.0 μm 降至 8.5 μm, 平均直径由 3.7 μm 降至 3.2 μm。

关键词: 电渣重熔; 镁; 渣系; 电渣锭; 夹杂物

中图分类号: TF744

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)05-0548-09

1 前 言

镁作为微合金元素加入钢中, 可起变性剂的作用, 能细化晶粒、改善组织、提高钢材性能^[1-4], 还可细化夹杂物, 对氧化物、硫化物进行有效变质, 使反应产物不易聚合成大的簇团^[5-8]。在传统炼钢条件下, 用含镁合金改质处理后, 尽管可使夹杂物变性, 但由于钢水中残余镁含量较低, 导致夹杂物中 Mg 含量也较低。然而, 目前对钢水中镁含量较高时夹杂物变化的研究较少。

金属镁沸点较低、性质活泼、高温下极易挥发氧化, 因此, 钢水中增镁面临很大的技术问题。传统炼钢工艺中, 通过向钢液深处喂入含镁包芯线增镁, 但钢水中镁含量仍较低。吕铭等^[5]在 120 t 钢包中加入含镁包芯线, 铸坯中镁含量为 0.0012wt%。郭振和等^[9]在 250 t 钢包内喂入包芯线, 钢中镁含量小于 0.0015wt%。常立忠等^[10]在实验室井式高温炉中加入 Ni-Mg 合金增镁, 镁含量增至 0.0091wt%, 但实验过程喷溅较严重, 收率不稳定。

很多高品质的钢, 如工模具钢、不锈钢、高温合金等, 不仅需经过传统炉外精炼, 如钢包精炼、真空处理等, 还需经过电渣重熔。作为冶金流程最后环节, 电渣重熔直接决定了钢中化学成分的收得率及均匀性。电渣重熔过程多在空气下进行, 若金属自耗电极中含易氧化

元素, 经电渣重熔后该类元素的收得率将大幅降低。镁由于其性质活泼, 电渣重熔后难以控制其收得率, 即使自耗电极中含镁, 也会烧损殆尽。如果不能保证钢中残余一定量的镁, 则无法发挥镁改性夹杂物的作用。

为此, 冶金工作者开展了大量关于电渣重熔过程控镁的研究。李正邦等^[11]选用合适的渣系并用铝粉脱氧, 镁的收得率最高可达 50% 以上。王安仁等^[12]研究发现用 62%CaF₂-10%Al₂O₃-12%CaO-16%MgO(wt) 渣系进行电渣重熔时, 添加 1.5 kg SiCa/t 钢有利于提高镁的收得率。王亮亮等^[13]研究了不同渣系对 H13 模具钢重熔时镁含量的影响, 发现通过设计合适的渣系可减轻镁的烧损。

由以上文献可知, 电渣重熔过程通过控制合适的渣系可减少镁的烧损, 其关键是控制渣中 MgO 含量, 且渣中无 FeO, SiO₂ 等稳定性较差的氧化物。基于以上思路, 本工作设计了含镁化合物渣系, 在电渣重熔过程加强还原剂, 观察其能否还原渣中的 MgO, 并分析了夹杂物的变化规律。

2 实 验

2.1 实验材料与渣系设计

实验用自耗电极 Q345D 低合金钢(厂家), 自耗电极冶炼过程不添加镁, 基本成分见表 1。基于相关文献

[11–13]设计了电渣重熔用含 MgO 渣系见表 2, 渣系材料均为分析纯。由于自耗电极不含镁, 为使渣中的 MgO 被还原进入钢液, 需向钢液中加入强脱氧剂。实验过程加入 1.0 kg/t 钢铝粒和 1.0 kg/t 钢稀土复合脱氧, 重熔过程连续加在渣面上。No.5 渣系中 MgO 含量较高、CaF₂ 较低, 导致炉渣熔点及黏度较高、重熔过程不稳定, 因此在其中加入 10wt% MgF₂。

表 1 自耗电极的成分
Table 1 Composition of consumable electrode

Element	C	Si	Mn	S	Al	T.O	N
Content/wt%	0.16	0.35	1.46	0.0066	0.020	0.0035	0.0063

Note: T.O was total oxygen.

表 2 电渣重熔用渣系
Table 2 Slag systems for electroslag remelting

Slag system	Slag component/wt%				
	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MgF ₂
No.1	65	30	–	5	–
No.2	55	25	10	10	–
No.3	55	15	10	20	–
No.4	65	10	–	25	–
No.5	51	8	8	23	10

2.2 实验设备与过程

实验设备为单相单电极简易气体保护电渣重熔炉。变压器容量 100 kVA, 最大电流 2500 A。结晶器直径 80 mm, 高度 250 mm; 自耗电极直径 40 mm。结晶器上部放置一个不锈钢制作的氩气保护罩, 重熔过程吹入氩气, 防止氧化。

实验过程: (1) 重熔准备: 重熔前将金属自耗电极表面扒皮, 表面光亮, 杜绝表面氧化铁皮的影响; 打开冷却水, 0.3 MPa; 通入氩气(流量 0.4 L/min)。(2) 重熔启动: 实验启动方式为热启动, 将表 1 的渣系混匀于石墨坩埚中, 放入硅钼棒高温炉中熔化。1650 ℃时迅速取出倒入结晶器中, 自耗电极下降, 重熔开始。(3) 正常重熔: 达预定工艺参数后加入脱氧剂, 为确保脱氧效果, 1 min 加入一次。(4) 重熔结束: 当重熔锭达预定高度时断电, 当渣冒完全凝固后脱模。

重熔完成后, 在电渣锭头部 20 mm 下取样分析镁

含量。由于钢中镁含量较低, 用 Plasma1000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 中国钢研纳克)检测, 同时在对对应位置分别取氧氮和标准金相试样。氧氮样直径 5 mm, 长 10 mm, 表面处理干净后用 ONH2000 氧氮氢分析仪(德国 ELTRA 公司)检测分析。标准金相试样 15 mm×15 mm×15 mm, 对其打磨、抛光处理后, 用 ASPEX 扫描电镜(美国 FEI 公司)对选定面积(40 mm²)内的夹杂物进行扫描统计(扫描步长 3.5 μm), 分析不同尺寸、类别夹杂物的分布规律^[14,15]。由于钢中有稀土元素, 也必然有稀土夹杂物, 但在设定的扫描步长下, 未发现稀土夹杂物, 表明其直径小于 3.5 μm, 对钢质量的影响可忽略^[16,17], 本工作研究的夹杂物不包括稀土夹杂物。

3 结果与讨论

3.1 电渣锭成分的变化

电渣重熔后电渣锭中镁含量的变化如图 1 所示。从图 1 可看出, 用 No.1 渣系电渣重熔后, 电渣锭中镁含量仅为 0.0003wt%; 而采用 No.2 渣系重熔后, 镁含量增加至 0.0008wt%。但随着渣系中 MgO 含量增加, 电渣锭中镁含量大幅增加, 最高达 0.0043wt%。表明渣中含 20wt% MgO 以上时, 即使自耗电极中不含镁, 也能使渣中 MgO 向钢液中传递镁, 在电渣重熔过程可通过控制重熔渣系实现增镁。表 3 为电渣重熔完成后电渣锭的化学成分。

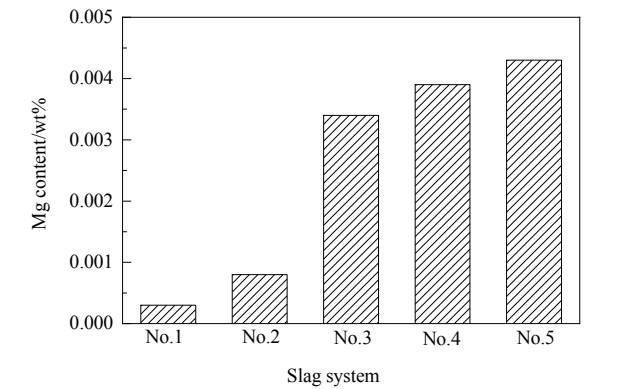


图 1 不同电渣锭中镁含量的变化
Fig.1 Change of Mg contents in different electroslag ingots

表 3 不同电渣锭的化学成分
Table 3 Chemical composition of different electroslag ingots

Electroslag ingot	Content/wt%								
	Mn	Al	Ce	La	Re(Ce+La)	Ca	S	T.O	N
No.1	1.47	0.082	0.0026	0.0015	0.0041	0.0003	0.0038	0.0025	0.0067
No.2	1.48	0.110	0.0031	0.0021	0.0052	0.0009	0.0010	0.0025	0.0056
No.3	1.46	0.079	0.0030	0.0027	0.0057	0.0007	0.0010	0.0023	0.0068
No.4	1.46	0.100	0.0062	0.0034	0.0096	0.0004	0.0010	0.0021	0.0061
No.5	1.45	0.039	0.0035	0.0034	0.0069	0.0007	0.0010	0.0027	0.0063

3.2 不同渣系电渣重熔后夹杂物的变化规律

由图 1 和表 3 可见, 采用不同渣系电渣重熔后, O, N 元素含量变化不大, 但电渣锭中镁含量变化明显, 直接影响夹杂物的组成、分布。为此, 采用 ASPEX 分析了电渣锭中夹杂物的尺寸、分布及组成的变化规律。

3.2.1 No.1 渣系重熔后夹杂物变化

No.1 渣系重熔后, 电渣锭中夹杂物主要有 Al-Ca 夹杂、Mn-S 夹杂、Al-Mn-S 夹杂、Al-Mg-Mn-S 夹杂和 Al-Ca-Mn-S 夹杂, 还含少量其它夹杂物。不同种类夹杂物的化学组成(平均含量)见表 4。由表可见, 仅 Al-Mg-Mn-S 夹杂中含少量 Mg 元素, 这与电渣锭中 Mg 元素含量极少有关。由于夹杂物组成不同, 导致其形貌不同, 见图 2。可知, Al-Ca 夹杂物以球形为主, 深黑色;

Mn-S 和 Al-Mn-S 夹杂颜色较浅, 形状不规则, Al-Mn-S 夹杂由颜色较浅的夹杂包裹颜色较深的夹杂组成; Al-Mg-Mn-S 夹杂呈条块状, 颜色比 Mn-S 和 Al-Mn-S 夹杂深, 但尺寸较小; Al-Ca-Mn-S 夹杂的形貌呈多边形。

表 4 No.1 电渣锭中不同夹杂物的化学组成
Table 4 Chemical composition of different inclusions in No.1 electroslag ingot

Inclusion	Chemical composition/wt%				
	Al	Ca	Mg	Mn	S
Al-Ca	56.5	31.4	—	5.3	4.1
Mn-S	—	—	—	33.8	64.9
Al-Mn-S	30.1	—	—	45.7	21.4
Al-Mg-Mn-S	75.5	—	3.6	15.0	3.2
Al-Ca-Mn-S	41.2	22.3	—	18.3	12.5

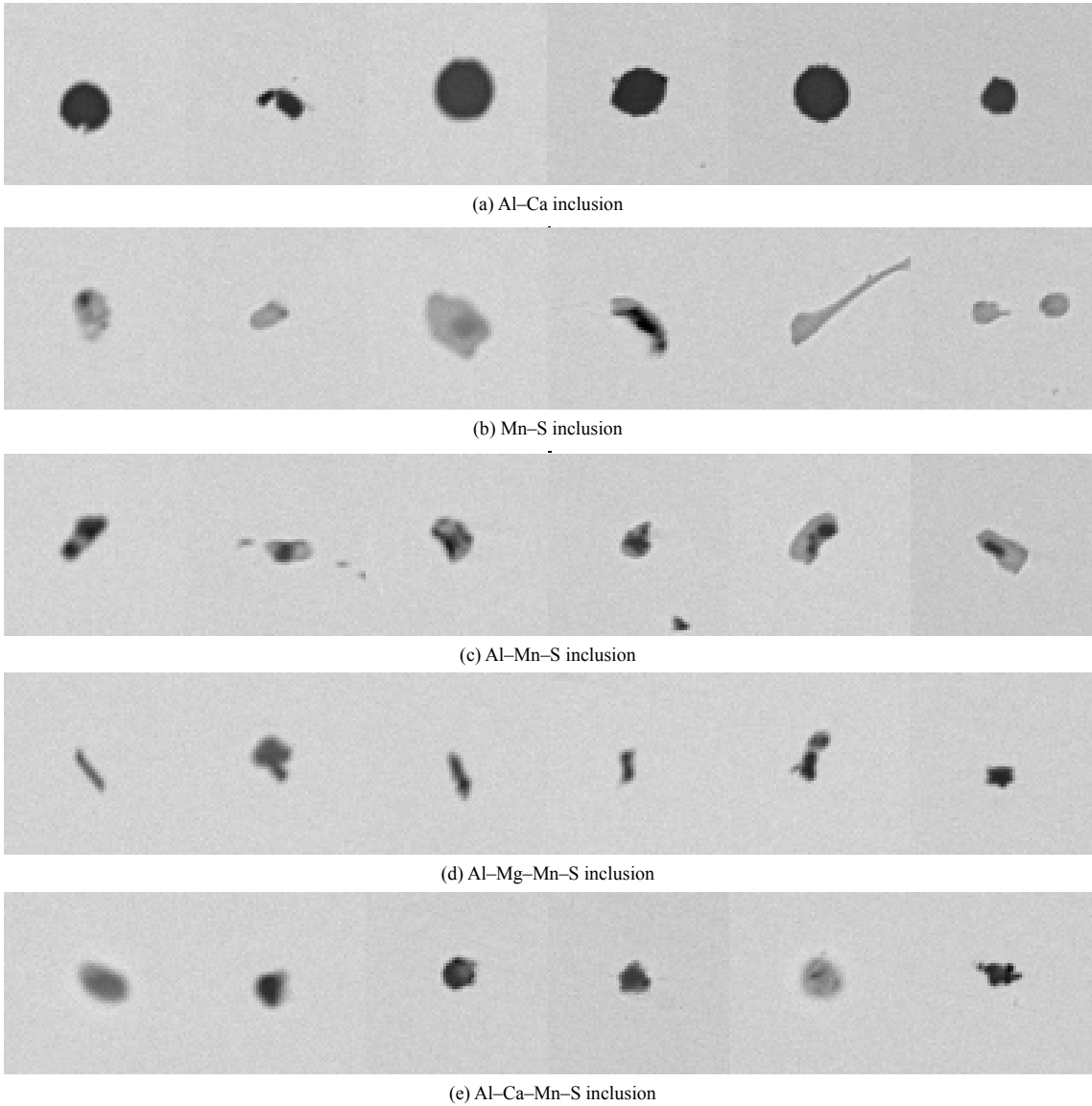


图 2 No.1 电渣锭中夹杂物形貌
Fig.2 Morphologies of inclusions in No.1 electroslag ingot

图 3(a)为 No.1 渣系重熔后不同种类夹杂物的数量及平均直径。从图可见, Al-Mn-S 和 Al-Mg-Mn-S 两类夹杂数量最多, 分别为 124 和 103 个, 占夹杂物总量的 65%以上。Mn-S 夹杂平均直径最大, 为 4.61 μm 。图

3(b)为不同夹杂物的直径分布。从图可知, 不论何种夹杂物, 其平均直径大部分均小于 10 μm , 且直径小于 5 μm 的夹杂物占多数。

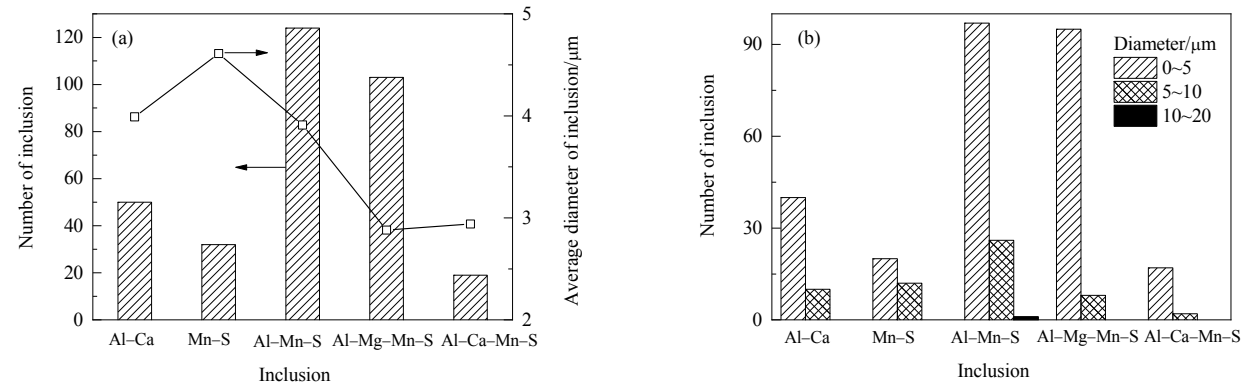


图 3 No.1 电渣锭中不同夹杂物数量、平均直径及直径分布
Fig.3 Numbers, average diameters and diameter distributions of inclusions in No.1 electroslag ingot

3.2.2 No.2 渣系重熔后夹杂物变化

采用 No.2 渣系重熔后, 电渣锭中夹杂物主要由 Al-Mg-Mn-S 和 Al-Mg-Ca 夹杂物组成, 如表 5 所示。与 No.1 渣系相比, 夹杂物种类减少, 夹杂物中 Mg 含量明显增加; 但夹杂物中 Mn, S 元素含量大幅降低, Mn-S 夹杂物消失, 原因是由于钢中 Mg 含量增加, 而镁可起脱硫效果。

不同夹杂物的形貌如图 4 所示。由图 4(a)可看出, 与 No.1 渣系的 Al-Mg-Mn-S 夹杂[图 2(d)]相比, 当 Al-Mg-Mn-S 夹杂物中 Mg 含量增加时, 其形貌变化不大, 均为不规则的条块状夹杂物, 但尺寸较小且长宽比变小。而 Al-Mg-Ca 夹杂物 Ca 含量较高时, 即使 Mg 含

表 5 No.2 电渣锭中不同夹杂物的化学组成
Table 5 Chemical composition of different inclusions in No.2 electroslag ingot

Inclusion	Chemical composition/wt%				
	Al	Ca	Mg	Mn	S
Al-Mg-Mn-S	48.5	—	20.9	14.4	12.2
Al-Mg-Ca	44.4	28.8	13.7	4.86	6.82

量较高, 仍表现为规则的球状, 颜色较深, 且尺寸较大, 如图 4(b)所示。

根据对夹杂物的统计, Al-Mg-Mn-S 夹杂共有 193 个, 其中仅 1 个夹杂物直径为 10.1 μm , 其余夹杂物均小于 10 μm 。

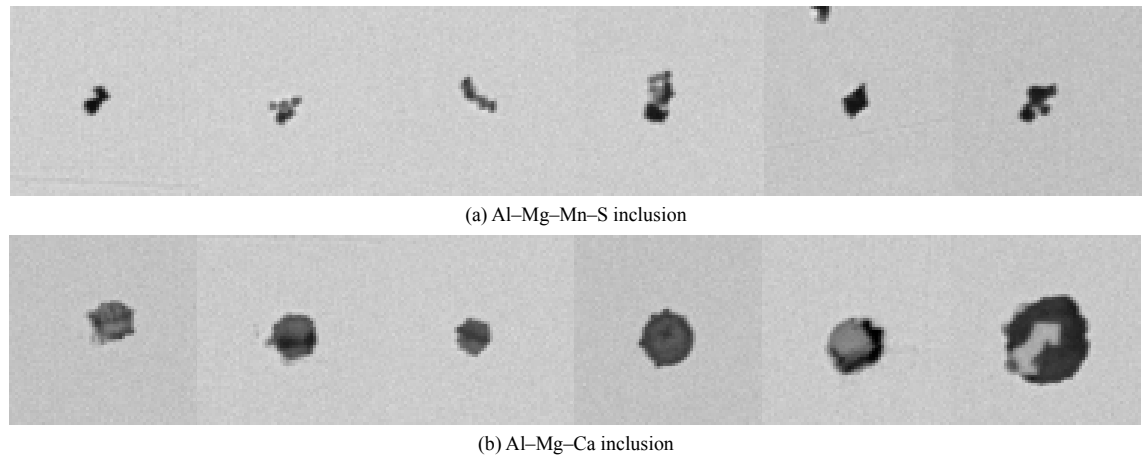


图 4 No.2 电渣锭中夹杂物形貌
Fig.4 Morphologies of inclusions in No.2 electroslag ingot

3.2.3 No.3 渣系重熔后夹杂物变化

采用 No.3 渣系重熔后, 夹杂物数量明显减少, 仅 31 个, 其中 28 个夹杂物中含 Mg 元素, 且含量较高。图 5 为 28 个夹杂物中 Mg 含量的变化。由图可知, 其中 17 个夹杂物的 Mg 含量高于 50wt%, 所有夹杂物的平均 Mg 含量为 51wt%。与 No.2 渣系相比, 夹杂物中 Mg 含量增加一倍以上, 与电渣锭中 Mg 含量增加有关。用 No.2 渣系重熔后, 电渣锭中 Mg 含量仅 0.0008wt%, 而用 No.3 渣系重熔后, Mg 含量为 0.0034wt%, 可知电渣锭中 Mg 含量增加导致夹杂物的组成发生明显变化。

根据对 31 个夹杂物尺寸统计发现, 所有夹杂物直径均小于 10 μm , 其中 6 个夹杂物位于 5~10 μm 间, 其它夹杂物小于 5 μm , 最大的夹杂物直径为 8.5 μm , 夹杂物平均直径为 3.2 μm 。夹杂物的典型形貌如图 6 所

示。由图可知, 其形貌仍为不规则的条块状夹杂物。

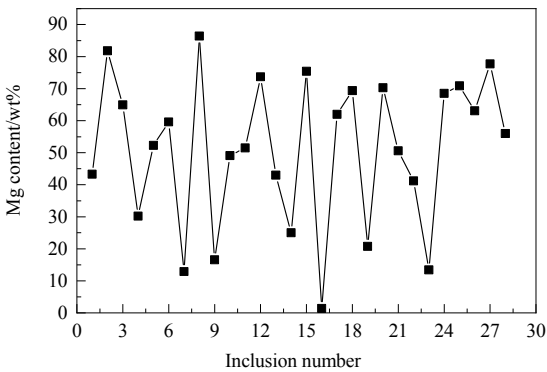


图 5 No.3 电渣锭中夹杂物中的镁含量分布
Fig.5 Distribution of Mg contents in inclusions in No.3 electroslag ingot

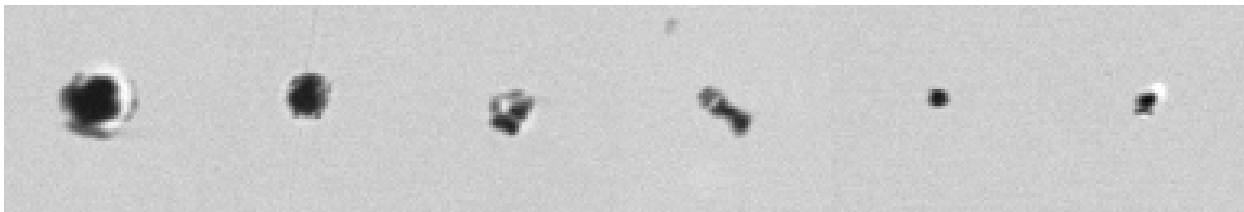


图 6 No.3 电渣锭中典型夹杂物形貌
Fig.6 Morphologies of typical inclusions in No.3 electroslag ingot

3.2.4 No.4 渣系重熔后夹杂物变化

采用 No.4 渣系重熔后, 夹杂物数量降至 19 个, 但部分夹杂物中 Mg 含量明显增加。夹杂物的主要组成如表 6 所示。由表可知, 夹杂物中的 Mg 含量最高达 82.6wt%。

典型夹杂物的形貌如图 7 所示。由图可见, 随夹杂

物中 Mg 含量增加, 夹杂物长宽比减小, 由条状逐渐变为不规则多边形或近似球状。统计发现 19 个夹杂物中, 5 个夹杂物直径在 5~10 μm 间, 其余夹杂物直径小于 5 μm , 最大夹杂物直径为 8.2 μm , 夹杂物平均直径为 4.6 μm , 其中 8 个夹杂物 Mg 含量高于 50wt%。

表 6 No.4 电渣锭中不同种类夹杂物的化学组成
Table 6 Chemical composition of different inclusions in No.4 electroslag ingot

Inclusion number	Chemical composition/wt%					Inclusion number	Chemical composition/wt%				
	Al	Mg	Ca	Mn	S		Al	Mg	Ca	Mn	S
1	3.2	50.2	—	40	4	11	6.1	25.8	59.4	2.4	6.4
2	15.4	—	16.3	35.2	10.5	12	5.6	—	41.5	7.0	33.6
3	1.1	82.2	12.3	—	1.7	13	6.3	67.1	17.8	—	6.5
4	19.5	—	20.4	31.4	9.1	14	—	—	51.1	7.9	35.6
5	4.1	71.2	17.7	1.3	5.7	15	5	—	70.6	5.3	—
6	—	64.6	26.2	—	9.1	16	5.5	59.4	—	28.5	—
7	—	—	91.3	8.7	—	17	—	82.6	7.3	—	6.2
8	2.3	48.3	—	26	1.6	18	7.9	59.7	29.8	—	1.2
9	11.6	—	18.2	44.6	11.5	19	87.8	—	—	8.7	—
10	2.9	46.9	—	39.5	3						

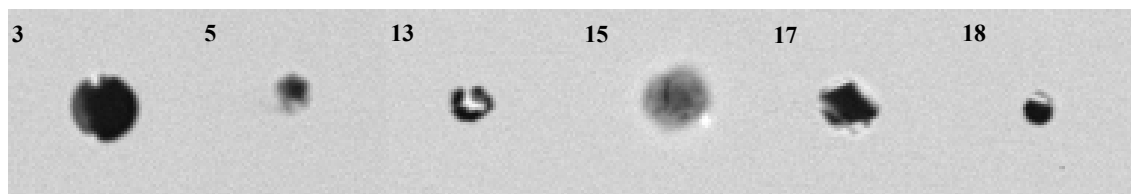


图7 No.4 电渣锭中典型夹杂物形貌

Fig.7 Morphologies of typical inclusions in No.4 electroslag ingot

3.2.5 No.5 渣系重熔后夹杂物变化

采用 No.5 渣系重熔后, 电渣锭中共残存 64 个夹杂物, 其中含 Mg 夹杂物 60 个, 且 Mg 含量非常高; 除此之外, 夹杂物中还含少量的 Al, S, Mn 和 Ca 等。图 8 为 64 个夹杂物中 Mg 含量的平均分布。从中可看出, 含镁的 60 个夹杂物中, Mg 含量高于 60wt% 的有 50 个, 平均镁含量高达 76.9wt%, 最高达 98wt%, 可近似认为是纯 MgO。这与电渣锭中 Mg 含量相对应, 采用 No.5 渣系重熔后电渣锭中 Mg 含量也最高, 达 0.0043wt%。

典型夹杂物的形貌如图 9 所示。从中可发现, Mg 含量较高时, 夹杂物呈深黑色。夹杂物尺寸较大时, 其外形为不规则的块状。统计 64 个夹杂物的尺寸可知, 夹杂物直径为 5~10 μm 的仅 2 个, 其余均小于 5 μm 。最大夹杂物直径为 8.0 μm , 平均尺寸为 2.6 μm 。

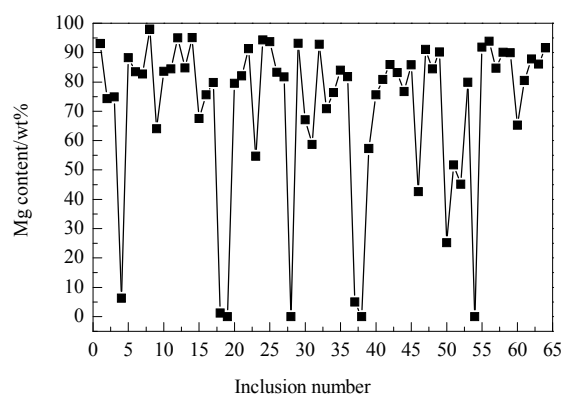


图8 No.5 电渣锭中夹杂物中的镁含量分布

Fig.8 Distribution of Mg contents in inclusions in No.5 electroslag ingot

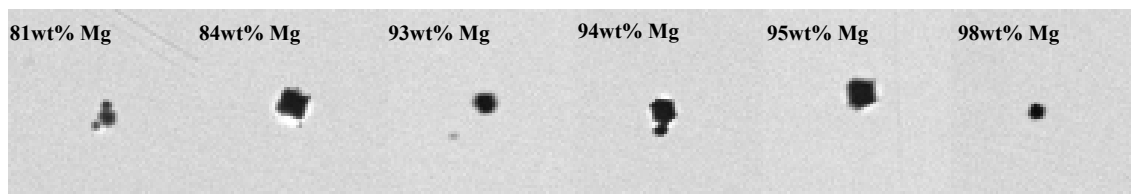


图9 No.5 电渣锭中典型夹杂物形貌

Fig.9 Morphologies of typical inclusions in No.5 electroslag ingot

3.2.6 不同渣系重熔后夹杂物的分析比较

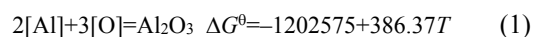
为进一步分析不同渣系对夹杂物分布的影响, 比较了不同渣系重熔后电渣锭中夹杂物总数、直径分布等变化规律, 如图 10 所示。由图可见, 采用不同的渣系重熔后, 由于夹杂物成分变化, 导致其数量、分布发生巨大变化。尤其是用 No.3, No.4 和 No.5 渣系重熔后, 电渣锭中 Mg 含量增加, 形成了 Mg 含量高的夹杂物, 夹杂物数量大幅降低, 直径降低。用 No.1 渣系重熔时, 电渣锭中 Mg 含量极少(0.0003wt%), 共 357 个夹杂物, 最大夹杂物直径 11.0 μm , 平均直径 3.7 μm ; 而用 No.3 渣系重熔后, 钢中仅 31 个夹杂物, 最大直径 8.5 μm , 平均直径 3.2 μm 。从以上分析看出, 尽管钢中氧含量相近, 但增加镁后, 夹杂物数量减少、尺寸降低, 原因可能是含 Mg 夹杂物更致密, 导致夹杂物总面积降低。

以上分析表明, 采用不同的渣系电渣重熔, 可促进渣中的含 Mg 化合物向钢水中传递 Mg; 而钢水中 Mg 含量增加, 有利于形成含 Mg 量高的夹杂物, 使夹杂物数量降低、直径减小, 有利于提高钢的质量。

3.2.7 电渣重熔过程 MgO 还原的热力学分析

电渣重熔过程电渣锭之所以增镁, 是由于重熔过程加入的脱氧剂铝、稀土等与渣中的 MgO 发生还原反应, 然而究竟是铝还原还是稀土还原不得而知。为进一步分析电渣重熔过程增镁的原因, 从热力学上分析了 MgO 被还原的可能性。

电渣重熔过程加入铝后, 假设铝完全溶于金属熔池中, 将发生以下反应:



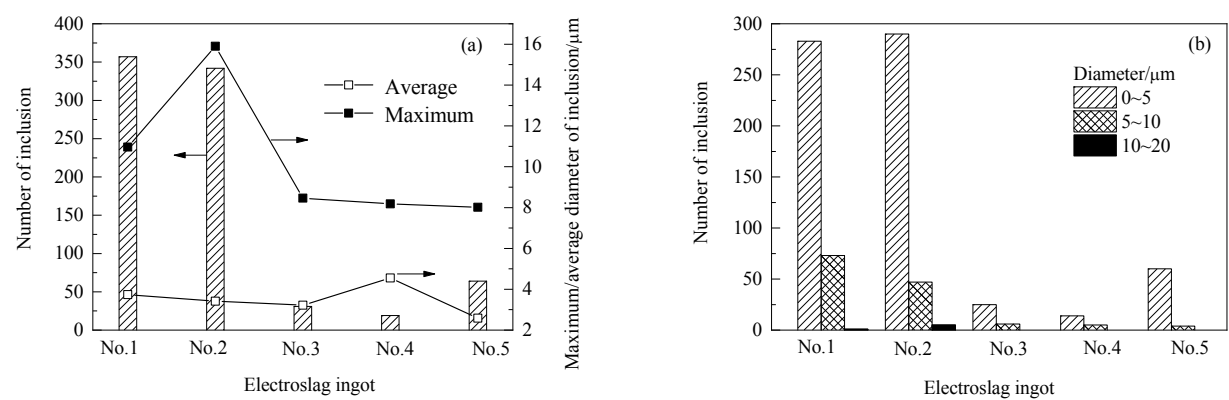


图 10 不同电渣锭中夹杂物数量、直径及直径分布
Fig.10 Numbers, diameters and diameter distributions of different inclusions in different electroslag ingots

$[Mg]+[O]=MgO \quad \Delta G^{\theta}=-731400+239.68T \quad (2)$
(1)-(2)×3 得:

$$2[Al]+3MgO=3[Mg]+Al_2O_3 \quad \Delta G^{\theta}=991625-332.67T \quad (3)$$

由式(3)可得出:

$$\Delta G=\Delta G^{\theta}+RT\ln K=991625-332.67T+RT\ln \frac{a_{Mg}^3 \cdot a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_{MgO}^3} \quad (4)$$

式中, T 为反应温度(K), $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 理想气体常数, K 为平衡常数, ΔG 为反应的实际生成吉布斯自由能(J/mol), ΔG^{θ} 为反应的标准生成吉布斯自由能(J/mol), a 为各组元的活度。

根据式(4), 首先计算出渣中不同组元的活度及 Mg, Al 的活度。根据文献[18], 假设高温下渣池中各组元的相互吸引或排斥力很弱, 符合 Raoult 定律, CaF_2 和 MgF_2 为中性, 不参与反应; 炉渣由阳离子和阴离子组成, 阴离子除了 O^{2-} 外, 还有其它的复杂阴离子, 如 SiO_4^{4-} 等。根据以上假设, 可计算出表 2 五组渣系中不同组元的活度, 见表 7。

表 7 不同电渣锭组元的活度
Table 7 Activities of different electroslag ingot components

Electroslag ingot	Activity		
	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
No.1	—	0.680	0.175
No.3	0.195	0.284	0.272
No.3	0.184	0.091	0.514
No.4	—	0.057	0.761
No.5	0.164	0.034	0.658

电渣锭中由于 Al 和 Mg 含量较低, 假设其活度近似等于其百分含量。由图 1 可知不同渣系重熔后电渣锭中 Mg 含量, Al 含量为每吨钢加入量与自耗电极中 Al 含量之和。本实验中 Al 加入量为 1 kg/t 钢, 因此电渣锭中 Al 含量为 0.12wt% (不考虑铝烧损)。

根据式(4), 可计算出不同渣系下 Al-MgO 反应的吉布斯自由能 ΔG (假设电渣重熔渣池的温度为 1800℃), 如图 11 所示。从图可看出, 五种渣系下反应的 ΔG 均大于 0, 即重熔过程加入的铝不能将渣池中的 MgO 还原。由于电渣重熔过程除铝外, 还加入了稀土。根据文献[19], 铝-氧反应的脱氧常数为 4.5×10^{-14} , 而铈-氧、铈-氧反应的脱氧常数分别为 9.35×10^{-20} , 4.6×10^{-18} , 表明其与氧的结合能力远高于铝。另外, 由于渣系中不含稀土氧化物, 从理论上分析稀土还原 MgO 的反应完全可以发生。

根据以上分析及实验结果, 可认为电渣重熔过程加入的稀土还原了渣池中的 MgO, 造成了电渣锭增镁。

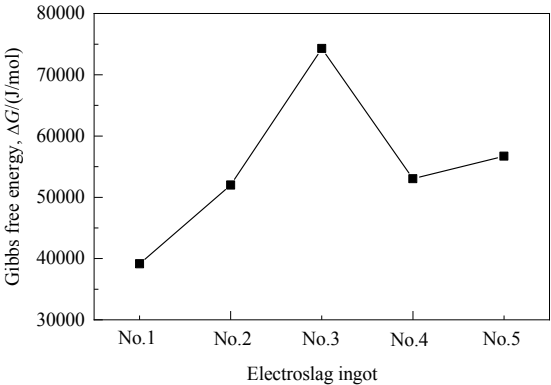


图 11 不同电渣锭 Al-MgO 反应的吉布斯自由能
Fig.11 Gibbs free energies of Al-MgO reactions of different electroslag ingots

4 结 论

通过高温电渣重熔实验, 研究了通过重熔渣系向钢液供镁的可能性, 并讨论了对夹杂物的影响规律, 得到以下结论:

(1) 采用含 20wt% MgO 以上的渣系电渣重熔, 并

添加适当的脱氧剂后,在自耗电极不含 Mg 时,可使渣中的 MgO 向钢液中传递 Mg。

(2) 随电渣锭中 Mg 含量增加,夹杂物组成逐渐由 Al-Ca, Al-Mn-S, Al-Mg-Mn-S 为主,转变为以含 Mg 夹杂物为主, Mg 含量最高为 98wt%; 电渣锭中 Mg 含量增加,使夹杂物数量大幅减少、直径减小。

(3) 与含镁 0.0003wt% 的电渣锭相比,镁含量增至 0.0034wt% 时,夹杂物从 357 个降至 31 个,最大夹杂物直径由 11.0 μm 降至 8.5 μm , 平均直径由 3.7 μm 降至 3.2 μm

参考文献

- [1] 王承, 龚伟, 姜周华, 等. 镁对冷作模具钢碳化物及热塑性的影响 [J]. 工程科学学报, 2016, 38(4): 501-506.
Wang C, Gong W, Jiang Z H, et al. Effect of magnesium on the carbide and thermoplasticity of cold working die steel [J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(4): 501-506.
- [2] 刘军, 陆青林, 李铮, 等. 轴承钢中微量镁改善碳化物作用机理研究 [J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(5): 39-44.
Liu J, Lu Q L, Li Z, et al. Study on the mechanism of trace magnesium improving carbide in bearing steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(5): 39-44.
- [3] Li J, Shi C B, Wang L L, et al. Effect of trace magnesium on carbide improvement in H13 steel [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2016, 55(3): 321-327.
- [4] 李勇勇, 王亮亮, 宁博. Mg 对退火后 H13 模具钢力学性能的影响 [J]. 南方金属, 2013, (2): 48-53.
Li Y Y, Wang L L, Ning B. Effect of magnesium on mechanical properties of H13 die steel after anneal [J]. Southern Metals, 2013, (2): 48-53.
- [5] 吕铭, 王博, 王德永, 等. 镁处理对钢中非金属夹杂物的控制效果 [J]. 炼钢, 2014, 30(5): 1-4.
Lü M, Wang B, Wang D Y, et al. Control performance of nonmetallic inclusion in molten steel using Mg-treatment [J]. Steelmaking, 2014, 30(5): 1-4.
- [6] 田俊, 王德永, 屈天鹏, 等. Mg 处理对 X65 管线钢中夹杂物的影响 [J]. 炼钢, 2018, 34(5): 43-49.
Tian J, Wang D Y, Qu T P, et al. Effect of magnesium treatment on inclusions in X65 pipeline steel [J]. Steelmaking, 2018, 34(5): 43-49.
- [7] Yang J, Yamasaki T, Kuwabara M. Behavior of inclusions in deoxidation process of molten steel with in situ produced Mg vapor [J]. ISIJ International, 2007, 47(5): 699-708.
- [8] 张庆松, 闵义, 许海生, 等. 硅镇静钢镁处理后夹杂物的生成及演变行为 [J]. 钢铁, 2019, 54(4): 37-42.
Zhang Q S, Min Y, Xu H S, et al. Effect of magnesium treatment on formation and evolution of inclusion in Si-Mn deoxidized steel [J]. Iron and Steel, 2019, 54(4): 37-42.
- [9] 郭振和, 邓丽琴. 镁钙处理对车轮钢中夹杂物及疲劳性能的影响 [J]. 宝钢技术, 2016, (4): 16-20.
Guo Z H, Deng L Q. Effect of Mg and Ca treatment on inclusion and fatigue properties of wheel steel [J]. Baosteel Technology, 2016, (4): 16-20.
- [10] 常立忠, 高岗, 施晓芳, 等. 镁对 GCr15 轴承钢中液析碳化物的影响 [J]. 过程工程学报, 2019, 19(2): 362-369.
Chang L Z, Gao G, Shi X F, et al. Effect of magnesium on eutectic carbides in GCr15 bearing steel [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(2): 362-369.
- [11] 李正邦, 张家雯. 电渣重熔铸锭中微量元素镁的控制 [J]. 钢铁, 1997, 32(5): 25-29.
Li Z B, Zhang J W. Control of Mg as trace element in the ESR ingot [J]. Iron and Steel, 1997, 32(5): 25-29.
- [12] 王安仁, 于月光, 傅杰. CrNiMoV 钢电渣重熔过程中镁的控制 [J]. 北京科技大学学报, 1997, 19(2): 134-137.
Wang A R, Yu Y G, Fu J. Control of magnesium content in CrNiMoV steel during the ESR process [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1997, 19(2): 134-137.
- [13] 王亮亮, 李晶, 李勇勇, 等. 电渣重熔过程中渣系对镁含量的影响 [J]. 炼钢, 2013, 29(5): 4-7.
Wang L L, Li J, Li Y Y, et al. Influence of slag series on magnesium content in electros slag remelting process [J]. Steelmaking, 2013, 29(5): 4-7.
- [14] 苑鹏, 王新华, 姜敏, 等. 高拉速连铸低碳铝镇静钢铸坯中夹杂物 [J]. 工程科学学报, 2016, 38(3): 342-350.
Yuan P, Wang X H, Jiang M, et al. Inclusions in low carbon aluminum killed steel slabs at high casting speed [J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(3): 342-350.
- [15] 史智越, 徐海峰, 许达, 等. 采用 ASPEX 和旋弯疲劳法表征 GCr15 轴承钢夹杂物 [J]. 钢铁, 2019, 54(4): 55-62.
Shi Z Y, Xu H F, Xu D, et al. Characterization of inclusions in GCr15 bearing steel by ASPEX and rotary bending fatigue methods [J]. Iron and Steel, 2019, 54(4): 55-62.
- [16] 李永德, 杨振国, 李守新, 等. GCr15 轴承钢超高周疲劳性能与夹杂物相关性 [J]. 金属学报, 2008, 44(8): 968-972.
Li Y D, Yang Z G, Li S X, et al. Correlations between very high cycle fatigue properties and inclusions of GCr15 bearing steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(8): 968-972.
- [17] 张继明, 张建锋, 杨振国, 等. 高强钢中最大夹杂物的尺寸估计与疲劳强度预测 [J]. 金属学报, 2004, 40(8): 846-850.
Zhang J M, Zhang J F, Yang Z G, et al. Estimation of maximum inclusion size and fatigue strength in high strength steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(8): 846-850.
- [18] Chang L Z, Shi X F, Cong J Q. Study on mechanism of oxygen increase and countermeasure to control oxygen content during electros slag remelting process [J]. Ironmaking and Steelmaking, 2014, 41(3): 182-186.
- [19] 曲英. 炼钢学原理 [M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 204-205.
Qu Y. Principle of steelmaking [M]. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 204-205.