

镁合金对 16MnR 钢液的脱氧作用

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: 用镁合金脱氧剂在内衬为 MgO 质坩锅的真空感应炉中对 16MnR 钢液的脱氧行为进行研究; 选取 FeAl、AlMg、SiCa 和 SiCaMg 合金, 对比考察脱氧后钢水的总氧和硫含量以及脱氧后夹杂物的变化。研究表明: 镁合金在对钢水脱氧的同时具有较强的脱硫能力; 残余在钢中的镁含量为 0.000 7%~0.005 0%时, 微量镁对钢材的强度没有明显的影响, 但钢材塑性明显提高; 钢水脱氧后夹杂物大多转化为复合夹杂物, 其中 Al_2O_3 夹杂物主要转变为 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 等, FeS 和 MnS 等硫化物夹杂转变成 MnS、CaS 和 MgS 等复合硫化物夹杂。

关键词: 镁合金; 16MnR 钢; 脱氧; 脱硫; 夹杂物

中图分类号: TF 769

文献标识码: A

Influence of magnesium alloy on deoxidation of 16MnR molten steel

LI Shang-bing, WANG Qian, HE Sheng-ping

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

Abstract: Deoxidation behavior of magnesium alloy in 16MnR steel was investigated in a vacuum induction furnace with MgO crucible. The total oxygen and sulphur content in 16MnR steel during the course of deoxidization, as well as the deoxidized products were researched, in which Al, AlMg, SiCa and SiCaMg were used as deoxidizers. Effect of deoxidation and desulfurization in the steel with magnesium alloy were studied, and the change of inclusions was discussed. The results show that the effect of deoxidation with magnesium alloy is obvious, and the ratio of desulfurization is high. The mechanical properties of steel are not obviously changed when the content of Mg is 0.000 7%~0.005 0%. The deoxidized products are changed. Especially the inclusion of Al_2O_3 , FeS and MnS are respectively changed into compound inclusion such as $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, MnS, CaS and MgS.

Key words: magnesium alloy; 16MnR steel; deoxidation; desulfurization; inclusion

对钢水脱氧、脱硫及合金化是炼钢生产的重要环节。在过去的炼钢生产中, 铝常用作脱氧剂, 即在生产 16MnR 钢时, 铝常用作终脱氧剂, 并使用高碱度精炼渣对钢水脱硫。但是, 大量使用铝脱氧存在问题, 如铝脱氧后生成高熔点的 Al_2O_3 夹杂物易引起连铸水口结瘤导致连铸断浇, 夹杂残留在钢中将降低钢材横向力学性能。使用钙脱氧可以生成低熔点铝酸钙夹杂, 避免水口堵塞, 减小脆性 Al_2O_3 夹杂物的危

害; 但是, 钙在钢水中的饱和溶解度低, 若钢水中 Al_2O_3 夹杂较多, 则无法充分转化为液态铝酸钙, 这种情况若发生在钢水凝固过程中, 会严重影响产品质量。

碱土金属与钢液中 [O] 和 [S] 有极强的亲和力, 其中钡和钙在钢水精炼过程中具有脱氧以及对夹杂物变性处理的功效^[1-4]。而镁在冶金行业主要用作铁水脱硫剂、铸铁球化剂, 目前, 人们对钢水脱氧、脱硫以及夹杂物变性、微量镁对钢性能的影响等还缺乏统一的

基金项目: 国家“十一·五”科技支撑计划资助项目(2006BAE04B03)

收稿日期: 2006-11-08; 修订日期: 2007-01-10

通讯作者: 王 谦, 教授; 电话: 023-65102469; E-mail: wangqian66@vip.sina.com

认识^[5-10]。为了扩大镁在炼钢生产中的使用范围，必需对镁在钢液脱氧中的作用进行进一步研究。镁在钢液中经历 $\text{Mg(s)} \rightarrow \text{Mg(l)} \rightarrow \text{Mg(g)} \rightarrow [\text{Mg}]$ 的转变过程，发生溶解、脱氧、脱硫反应，部分镁在加入到钢液的过程中被烧损^[11]。镁的沸点低，蒸气压高，在 1 873 K 的钢液中溶解度为 0.1%，蒸气压为 1.95 MPa，单独以金属镁的形式加入到钢液中很难发挥其有效作用^[12]。一般将其以合金形式加入到钢包深处，促进钢水对镁的吸收，以提高镁的利用率。在此，本文作者采用镁合金对 16MnR 钢液进行脱氧、脱硫，并对脱氧后钢样中的夹杂物进行研究。

1 实验

1.1 实验方法

实验在 ZG 型 10 kg 真空感应炉内进行，坩锅内衬为 MgO 质。以 16MnR 钢为原料，加入量约 9 kg，渣量为 200 g 左右。实验开始时先加入钢料，待熔化后加入渣料，关闭炉盖，抽真空，通入氩气保护，待渣料熔化后加入镁合金脱氧剂脱氧，然后，浇铸成钢锭，空冷后对加热轧制后的钢进行化学成分和气体分析、金相分析、扫描电镜配加能谱分析，研究镁合金对 16MnR 钢液的脱氧作用。

1.2 实验原料

向 16MnR 钢成品料中添加 FeO 和 FeS 以调整钢中的氧、硫含量，将该钢作为实验用钢，其初始成分为： $w(\text{C})=0.16\%$ ； $w(\text{Si})=0.42\%$ ； $w(\text{Mn})\leq 1.46\%$ ； $w(\text{P})=0.015\%$ ； $w(\text{S})=0.010\%$ ； $w(\text{Al(s)})=0.042\%$ ； $w(\text{Mg})<0.001\%$ 。增氧和硫后， $w(\text{T[O]})=0.008\%$ ， $w(\text{S})=0.035\%$ 。模拟工业原料配制精炼渣组分与含量见表 1。

表 1 精炼渣成分含量

Table 1 Components of refining slag (mass fraction, %)				
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaF ₂
51.4	24.2	11.4	8.0	5.0

1.3 镁合金脱氧剂的选取

由于碱土金属在铁中的溶解度很低，钙和镁等元素的利用率低，故合金中最好含有钡。研究结果表明^[13]，钙、镁和钡在高温下互溶，钡能降低钙和镁的蒸气压，明显减少钙和镁的氧化和蒸发，提高钙和镁的利用率；另外，碱土金属与硅和铝结合力大，在高温

下互溶，可大幅度提高它们在钢中的溶解度^[14-16]。

本实验主要选择含镁合金脱氧剂和不含镁合金脱氧剂进行对比，研究镁合金在 16MnR 钢液脱氧中的作用。实验用终脱氧剂成分如表 2 所示。

表 2 终脱氧剂用量

Table 2 Composition of terminal deoxidizers(g)						
No.	Deoxidizer	Fe	Al	Mg	SiCa	Dosage/g
1	FeAl	130	70			200
2	FeAlMg	115	70	15		200
3	SiCa				70	70
4	SiCaMg			5	70	75
5	SiCaMg			8	70	78

2 结果及讨论

2.1 全氧的变化情况

采用 O-N900 气体分析仪分析钢中 T[O]和[N]含量，结果见表 3。可以看出，T[O]含量(初始 T[O]质量分数约 0.008 0%)有不同程度的降低，[N]含量在实验过程中不同程度地增加(初始[N]质量分数约为 0.005 0%)。

表 3 钢中 T[O]和[N]含量

Table 3 Contents of T[O] and [N] in steel (mass fraction, %)		
No.	T[O]	[N]
1	0.003 9	0.009 6
2	0.003 2	0.008 8
3	0.007 5	0.007 9
4	0.000 8	0.006 1
5	0.002 7	0.007 9

采用含镁合金脱氧剂与采用不含镁脱氧剂相比，钢样 T[O]含量明显降低。合金中适量的镁含量为反应提供了良好的动力学条件。从表 3 中 T[O]含量可以看出，合金中的镁含量越高，反应越剧烈，镁将以蒸气形式挥发，钢液脱氧效果明显较低，而且金属的收得率降低。

2.2 16MnR 钢样中硫的成分分析

实验中 16MnR 钢样的化学成分采用元素光谱分析仪，分析结果见表 4，脱硫率见表 5。表 4 中，Als 和 Al_t 分别为钢液中的酸溶铝和金属铝。

从表 4 可看出，钢液脱氧精炼后钢中各元素的含

表 4 16MnR 钢中化学成分分析结果

Table 4 Chemical component in 16MnR steel (mass fraction, %)

No.	C	Mn	S	P	Si	Als	Alt
1	0.150	1.080	0.032	0.015	0.140	0.215	0.222
2	0.130	1.350	0.020	0.015	0.240	0.045	0.053
3	0.130	1.270	0.017	0.014	0.230	0.010	0.012
4	0.140	1.200	0.017	0.015	0.550	0.020	0.024
5	0.130	1.250	0.015	0.014	0.480	0.016	0.024

量基本满足 16MnR 钢的要求。从表 5 可看出, 初始钢样中硫含量为 0.035%, 脱氧后硫含量有不同程度的降低, 铝脱氧剂的脱硫效果较差, 而 SiCa 和 SiCaMg 都具有一定的脱硫效果。将含镁合金脱氧剂与不含镁合金脱氧剂进行对比, 发现 SiCa 和 SiCaMg 的脱硫率均在 50% 左右, SiCaMg 合金中的镁对脱硫率影响不大。

2.3 钢掉中夹杂物的形貌与显微评定结果

在金相显微镜下观察实验中各组钢样(放大倍数为 100), 对夹杂物进行显微评定, 同时观察夹杂物的形貌。取钢样纵截面进行夹杂物检验(未腐蚀), 其中: 4 号试样纵截面存在裂缝; 硅酸盐夹杂长为 0.75 mm, 宽为 0.022 mm。夹杂物评定采用 GB10561—89《钢中

表 5 16MnR 钢样中[S]的含量

Table 5 Content of [S] of each 16MnR steel (mass fraction, %)

No.	Original[S]	Terminal[S]	Deoxidized ratio/%
1	0.035	0.032	8.57
2	0.035	0.020	42.86
3	0.035	0.017	51.43
4	0.035	0.017	51.43
5	0.035	0.015	57.14

表 6 夹杂物显微评定结果

Table 6 Evaluation results of microscopic structure of inclusion

No.	Sulfide inclusion(A)		Oxide inclusion(B)		Silicate inclusion(C)		Orbed oxide inclusion (D)	
	Thick	Thin	Thick	Thin	Thick	Thin	Thick	Thin
1	—	2.0	2.0	—	—	0.5	—	0.5
2	—	2.5	1.0	—	—	0.5	0.5	—
3	—	2.5	1.0	—	3.0	—	—	0.5
4	1.0	—	1.0	—	—	0.5	—	0.5
5	2.0	—	1.0	—	2.0	—	—	0.5

非金属夹杂物显微评定方法》标准, 评定结果见表 6。从表 6 可以看出, 钢样中 A 类硫化物夹杂物较多, 这主要是脱氧后钢液终点硫含量相对偏高所致。16MnR 钢采用铝脱氧后夹杂物中 B 类氧化物夹杂较多, 而采用 AlMg 脱氧后 B 类夹杂物的级别降低; 采用 SiCa 脱氧后钢样中有大量的 C 类硅酸盐夹杂物; 采用 SiCaMg 脱氧后 C 类夹杂物明显减少。

FeAl、AlMg、SiCa 和 SiCaMg 脱氧后典型夹杂物的形貌如图 1 所示。从图 1 可以看出, FeAl 脱氧后有大量的 B 类夹杂物, 呈棱角状; AlMg 脱氧后簇状夹杂物明显减少; SiCa 脱氧后有 C 类硅酸盐夹杂物; SiCaMg 脱氧后有 D 类夹杂物。可见, 使用含镁合金脱氧后棱角状 Al₂O₃ 相对减少, 簇状、棱角状夹杂物的形貌有一定改变, 这与夹杂物的显微评定结果基本一致。

2.4 16MnR 钢样的力学性能分析

对在钢渣混出、空冷条件下凝固成型, 再锻造成所需的 16MnR 钢样做力学性能实验。这种工艺方式与钢厂液态钢水经过连铸机水冷凝固成型的工艺方式有所不同, 故凝固后的组织有所不同, 但在相同的条件下得到的结果还是具有可比性。试样力学性能检测结果见表 7。

采用原子吸收光谱仪测定 16MnR 钢样中微量镁的含量。从表 7 可以发现实验 16MnR 钢样中镁含量在 0.000 7%~0.005 0%之间。由表 7 可知, 经含镁合金脱氧剂脱氧的终点 16MnR 钢样中, 镁含量总体上较高; 经不含镁合金脱氧剂脱氧的终点 16MnR 钢样中, 镁主要来源于感应炉的内衬(MgO 质)。

从表 7 还可以看出, 所有钢样的屈服应力在 315~360 MPa 之间, 与 16MnR 要求的屈服应力不低于 343 MPa 的标准相比, 力学性能相差不大; 经 SiCaMg 合金(镁含量中 7%)脱氧的钢样屈服应力最大, 为 360 MPa; 随着镁含量的升高, 钢样屈服应力又降低; 伸长率在 24%~33%之间, 均大于 16MnR 要求的 21%,

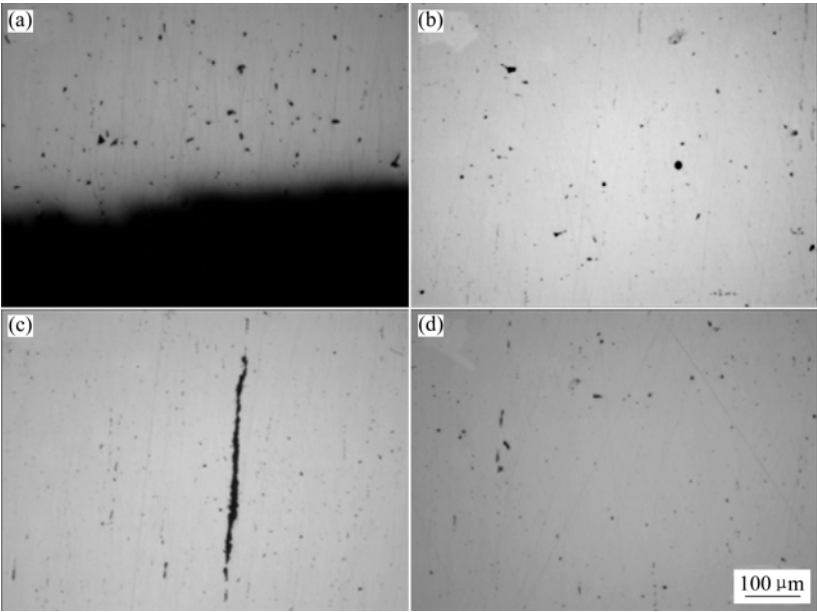


图 1 脱氧后夹杂物形貌

Fig.1 Images of inclusion after deoxidation with: (a) FeAl; (b) AlMg; (c) SiCa; (d) SiCaMg

表 7 16MnR 钢样力学性能检测结果

Table 7 Mechanical properties of 16MnR steel				
No.	$R_{el}/\%$	$R_m/\%$	$A/\%$	$[Mg]/\%$
1	330	450	29	0.000 7
2	325	455	25	0.002 8
3	325	480	33	0.000 9
4	360	495	28	0.004 3
5	315	480	24	0.005 0

Note: R_{el} is yield stress; R_m is tensile strength; A is elongation rate; $[Mg]$ is Mg content in molten steel

即实验中各组 16MnR 钢样的塑性指标完全满足钢种的要求。总体趋势是，镁含量提高时塑性提高。对化学成分进行分析可知，经本实验中的脱氧剂脱氧后，16MnR 钢中的镁含量在 0.000 7%~0.005 0%之间，对 16MnR 钢的性能没有明显影响。

2.5 钢样夹杂物成分分析

由于通过金相观察不能准确确定夹杂物成分，为此，对 FeAl、AlMg 和 SiCaMg 脱氧后的 3 组钢样中的典型夹杂物进行扫描电镜配加能谱分析，结果如图 2~4 所示。

如图 2 所示，当放大倍数为 1 000 时，16MnR 钢中有大量夹杂物为簇状、串状夹杂物；能谱分析结果表明，夹杂物中主要以 Al_2O_3 为主，同时还有少量 CaO 和 MgO 等。如图 3 所示，当放大倍数为 1 250 时，夹

杂物形貌近似球形，边界有细棱角；能谱分析结果表明，夹杂物中主要以 Al_2O_3 和 MgO 为主，同时还有少量 FeO 等夹杂物。如图 4 所示，当放大倍数为 2 500 时，夹杂物形貌近似纺锤状；能谱分析结果表明，夹杂物主要以 MnS、CaS 和 MgS 等硫化物夹杂为主，几乎没有发现氧化物夹杂，这说明此类脱氧剂脱氧效

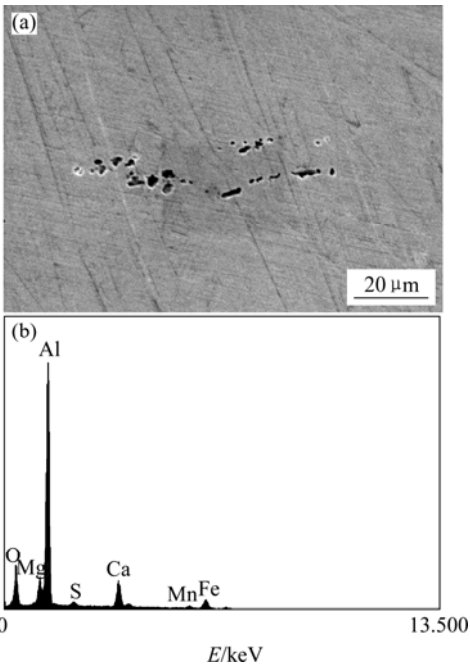


图 2 FeAl 脱氧夹杂物的形貌和成分

Fig.2 Morphology and content of inclusion deoxidized with FeAl: (a) Morphology; (b): EDS result

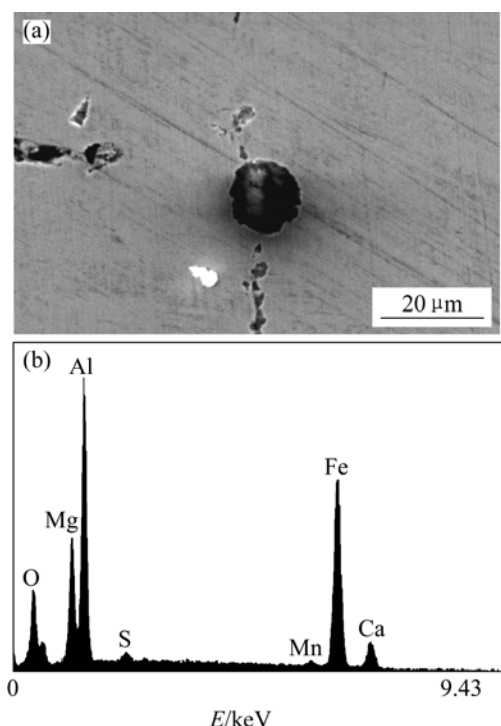


图 3 AlMg 脱氧夹杂物的形貌和成分

Fig.3 Morphology and content of inclusion deoxidized with AlMg: (a) Morphology; (b) EDS result

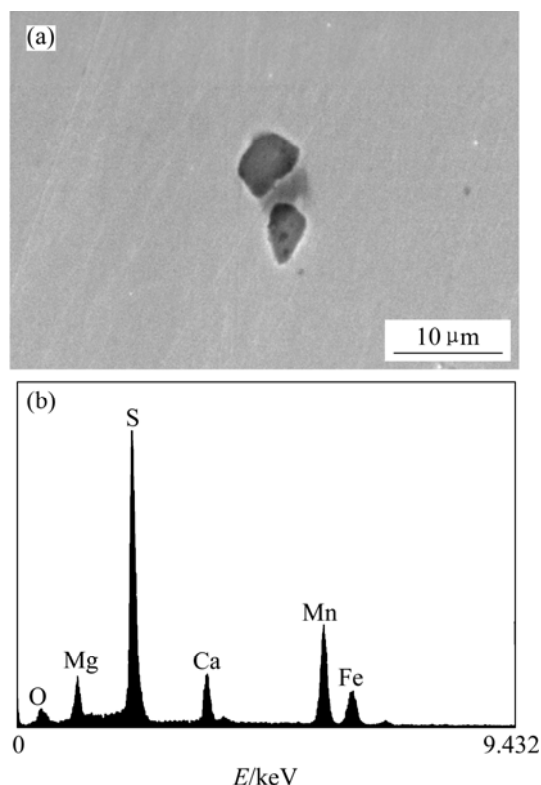


图 4 SiCaMg 脱氧夹杂物的形貌和成分

Fig.4 Morphology and content of inclusion deoxidized with SiCaMg: (a) Morphology; (b) EDS result

果明显。对比图 2~4 可以发现, 含镁合金脱氧剂对 Al_2O_3 夹杂物具有一定的变性能力, 夹杂物由单一型转变成复合型。

3 结论

1) 16MnR 钢中镁含量在 0.000 7%~0.005 0% 之间时, 钢中的镁对钢材的强度指标没有明显的影响, 塑性提高。

2) 含镁合金脱氧剂可以明显降低 16MnR 钢液中的 T[O] 含量, 并在脱氧的同时具有较强的脱硫能力; 经 SiCaMg 合金脱氧后钢液中 T[O] 含量最低, 为 0.000 8%。

3) 含镁合金脱氧剂对氧化物和硫化物夹杂具有一定的变性功能。实验中 Al_2O_3 夹杂物主要转变为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等, FeS 和 MnS 等硫化物夹杂转变成 MnS、CaS 和 MgS 等复合硫化物夹杂。

REFERENCES

- [1] 郭培民, 李正邦, 薛正良. 高钒钢高铬钢用铝镁合金脱磷[J]. 特殊钢, 2000, 21(5): 23-25.
GUO Pei-ming, LI Zheng-bang, XUE Zheng-liang. Dephosphorization of high vanadium steel and high chromium steel with aluminium magnesium alloy[J]. Special Steel, 2000, 21(5): 29-25.
- [2] Ohta H. Calcium and magnesium deoxidation in Fe-Ni and Fe-Cr alloys equilibrated with $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ slags[J]. ISIJ International, 2003, 43(9): 1293-1300.
- [3] Seo W G. 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): 201-208.
- [4] Oht H. Activities in $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ slags and deoxidation equilibria of Al, Mg, and Ca[J]. ISIJ International, 1996, 36(8): 983-990.
- [5] Tateyama M. Deoxidation and desulfurization of molten steel with Mg containing waste[J]. AISI, 2000, 8: 43-47.
- [6] Park S C, Jung I H. Effect of Al on the evolution of non-metallic inclusions in the Mn-Si-Ti-Mg deoxidized steel during solidification: experiments and thermodynamic calculations[J]. ISIJ International, 2004, 44: 1016-1022.
- [7] 王厚听, 姜周华, 姜茂发, 李 阳. 含钡合金对硬线钢脱氧的试验研究[J]. 特殊钢, 2003, 24(5): 19-22.
WANG Hou-ting, JIANG Zhou-hua, JIANG Mao-fa, LI Yang. Experimental research of deoxidation in hard wire steel with Ba alloy[J]. Special Steel, 2005, 24(5): 19-20.
- [8] 姜周华, 李 阳, 梁连科, 王军文. 钡系合金脱氧行为的实

- 验研究. 第十届全国钢质量与非金属夹杂物控制学术会议论文集[C]. 贵阳, 2001: 46-53.
- JIANG Zhou-hua, LI Yang, LIANG Lian-ke, WANG Jun-wen. Experimental research of deoxidation with Ba alloy[A]. The 10th Countrywide Proceeding of Manipulation Steel Quality and Non-inclusion[C]. Guiyang, 2001: 46-53.
- [9] 黄冬华, 肖清安. 含镁、碱土金属复合合金的开发与炼钢应用[J]. 铁合金, 2001(5): 7-12.
- HUANG Dong-hua, XIAO Qing-an. Exploiture and apply of alkaline earth multriple alloy[J]. Ferroalloy, 2001(5): 7-12.
- [10] 王世俊, 乐可襄. 钢包喂含镁包芯线脱硫工艺研究[J]. 钢铁, 2001, 36(5): 21-24.
- WANG Shi-jun, LE Ke-xiang. Technical study of desulfurization with Mg containing wire[J]. Iron and Steel, 2001, 36(5): 21-24.
- [11] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 70-114.
- CHEN Jia-xiang. The Common Use Handbook of Diagram for Steel-making[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1984: 70-114.
- [12] 韩其勇, 堂 历, 王庆奎. 含钡合金在钢生产中的应用[J]. 钢铁研究学报, 1992, 4(3): 98-105.
- HAN Qi-yong, TANG Li, WANG Qing-kui. The application for steel-making with Ba alloy[J]. Journal of Iron and Steel Research, 1992, 4(3): 98-105.
- [13] [佚名]. 稀土铁合金和碱土铁合金[M]. 清华大学稀土铸铁课题组, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 24-28.
- [Anon]. Alkaline Earth and Thulium Ferroalloy[M]. Group of Cast Iron Used Alkaline Earth of Tsinghua University, trans. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1991: 24-28.
- [14] Cicuti C E, Madias J, Gouzaiez J C. Control of microinclusions in calcium treated aluminium killed steels[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1997, 24(2): 155-159.
- [15] Mukai K, HAN Qi-yong. Application of barium-bearing alloys in steelmaking[J]. ISIJ International, 1999, 39(7): 625-635.
- (编辑 陈灿华)