

高锰钢生产工艺控制措施

陕西华县金堆城铝业集团有限责任公司机电修配厂 (714102) 李志翔 曹菊艳 俊 涛 马西宁

【摘要】 通过工艺、工装配套设施的改造研究和检测手段的增强,制定科学、适用性较强的工艺操作规范指导生产,逐步实现高锰钢生产的科学化,提高生产效率,实现高锰钢生产及产品质量的技术升级,增强企业的市场竞争力。

高锰钢是我厂的重要支柱产品。随着世界经济一体化发展进程的加快,市场竞争日趋激烈,产品升级换代周期逐年缩短,在20世纪80年代,一个新产品的寿命周期长达10年、20年,进入21世纪新产品寿命周期最长仅为五六年。在未来的发展中,这种寿命周期将会更短。为适应市场、赢得竞争,我公司调整战略结构,加大科研投入力度,以迎接新形势、新经济及新的市场竞争的挑战。

一、工艺措施

1. 化学成分的选择

(1) 碳的确定 碳含量(质量分数)每增加0.1%,常温下 α_K 值将降低39.23~41.19J/cm²。以 w_C 为1.06%和1.48%的两种高锰钢对比,在20℃时二者的 α_K 值约差2.6倍。碳含量对高锰钢耐磨性能的影响与对冲击韧度的作用相反,也就是说随含碳量的提高,高锰钢耐磨性能相应提高,但冲击韧度相应降低。因为碳对奥氏体有固溶强化的作用,使高锰钢在受到较小冲击力的工况条件下,发生奥氏体向马氏体的转变,所以有利于加工硬化的实现。但是,当碳含量超出一定范围($w_C > 1.25\%$)时,高锰钢水韧处理后,在钢中残存弥散分布的碳化物,如果碳化物分布在晶界上,会使高锰钢的冲击韧度降低很多。长期的生产应用表明,在强冲击工况条件下,如鄂式破碎机齿板、锤头铸件等通常选用较低的含碳量($w_C = 0.9\% \sim 1.05\%$);在较弱冲击工况条件下,如圆锥破碎机轧臼壁、破碎壁铸件等通常选用较高的含碳量($w_C = 1.15\% \sim 1.25\%$);而对可靠

性要求很高的球磨机衬板、电铲斗齿铸件等,必须选用适中的含碳量($w_C = 1.05\% \sim 1.15\%$),以保证在高锰钢高耐磨性的前提下,又具有足够的冲击韧度,保障主机安全可靠运行。

(2) 锰的确定 锰是稳定奥氏体的主要元素,在钢中有扩大奥氏体区的作用。含碳量一定时,随着含锰量的增加,钢组织逐渐由珠光体型转变为马氏体型,并进一步转变为奥氏体型,锰固溶于奥氏体中,形成代位式固溶体,使机体得到强化。

当高锰钢中 $w_{Mn} = 10\% \sim 14\%$ 时,经水韧处理可得到单一奥氏体组织。 w_{Mn} 在9%~14%范围内,随Mn的提高, α_K 值正比例提高,因为Mn的提高扩大了钢的 α 相区,使高锰钢奥氏体化程度越高,碳化物形成倾向越低。当 $w_{Mn} > 14\%$ 时,随Mn的提高, α_K 值反而降低,因为过高的锰含量使高锰钢在结晶时向树枝状晶发展,粗晶和热裂倾向增大,而且过高的锰含量使奥氏体的稳定性提高,不利于加工硬化,对高锰钢的耐磨性有所损害。通常工况条件下,要求 $w_{Mn} > 12.5\%$;非强冲击条件下,薄壁铸件及简单铸件可适当降低锰含量($w_{Mn} = 9\% \sim 12\%$),以提高加工硬化能力并防止热裂纹产生。

(3) 锰碳比的确定 $Mn/C > 10$ 可避免冷却时产生珠光体转变,水韧处理得到单一奥氏体组织,具有良好的韧性和耐磨性配合。 $Mn/C < 10$ 可得到在奥氏体基体上弥散分布的碳化物,降低高锰钢的韧性,提高耐磨性。因为弥散分布的碳化物使奥氏体受到冲击而产生滑移,形成位错密度增加所致,且分布在晶界上的

碳化物使高锰钢的冲击韧性降低。若非特殊要求,生产中应严格控制 $Mn/C > 10$, 这是高锰钢获得最佳使用性能的关键因素。

(4) 磷的确定 磷在高锰钢中是有害元素, 由于其在奥氏体中的溶解度很小, 易偏析形成磷共晶并呈低熔点共晶形态分布在晶界和枝晶间。其中二元磷共晶熔点为 1005°C , 三元磷共晶熔点为 950°C , 由于其熔点很低, 在冷却凝固过程中分布在枝晶间和初晶界形成偏析, 并在热处理温度下磷共晶熔化, 促进晶界和枝晶间产生热裂纹, 使高锰钢呈现热脆性。当高锰钢中 $w_P > 0.08\%$ 时, 磷共晶含量 $> 5\%$, 分布在晶界上的磷共晶对高锰钢的韧性产生严重影响。如我公司生产的 K213 球磨机衬板, 当 $w_P > 0.08\%$ 时衬板出现断裂, 当 w_P 达到 0.09% 时衬板断裂达 50% 以上。最适宜的 w_P 为 $0.06\% \sim 0.07\%$, 若磷含量过低, 会使高锰钢生产成本大幅提高。

(5) 硅的确定 高锰钢中硅不作为合金元素加入, 常规范围内 ($w_{Si} = 0.35\% \sim 0.55\%$) 起辅助脱氧作用。 $w_{Si} < 1\%$ 时对力学性能无明显影响。在钢液凝固过程中, Si 有排挤 C、P 在奥氏体中的固溶, 促使 C、P 化合物在晶界偏析的作用。因此在生产中, w_{Si} 一般不超过 0.5% 。

(6) 硫的确定 高锰钢中的 S 大部分与 Mn 结合生成高熔点硫化锰进入熔渣, 钢中残留的硫量很低, 通常 w_S 在 0.02% 左右, 对高锰钢性能影响不大。

(7) 铬的确定 铬作为合金元素加入高锰钢中, 主要应用在轧臼壁等非强烈冲击工况条件下的零件。其作用机理是 Cr 和 C 在高锰钢中多以 $(FeCr)_3C$ 的形式存在, 其在水韧处理后可被保留下来, 弥散点状分布在奥氏体晶内及晶界, 在冲击变形过程中起钉扎作用, 以增强位错密度, 从而提升高锰钢在非强烈冲击工况条件下的加工硬化能力。

(8) 铝的确定 在还原末期, 铝作为最终脱氧剂加入钢中, 脱氧产物 Al_2O_3 熔点为 2050°C , 因为它可作为结晶的核心存在于钢中, 所以具有细晶强化的作用。但在前期还原不彻底的情况下, Al 与 MnO、FeO、 SiO_2 形成低熔点、低密度夹杂物 (如 MnO、 Al_2O_3 熔点 1560°C , SiO_2 、 Al_2O_3 熔点 1487°C), 使铝的细化晶粒作用减弱, 只起到脱氧作用。另外, 铝与氮形成的

AlN 也具有细化晶粒的作用, Al 与 P 形成复杂的共晶磷化物存在于奥氏体晶内, 有利于减少分布于晶界的磷共晶数量, 对提升高锰钢强度及韧性有利, 生产中控制每吨钢液加铝量 $< 1.5\text{kg}$ 。

(9) 氮的确定 N 与钢中的合金元素铬、铝、钒等有很强的亲和力, 形成的化合物熔点高, 晶体结构、点阵常数和奥氏体相近, 成为奥氏体的结晶核心, 达到细化晶粒的作用。高锰钢中的 N 主要来源于还原后期向炉内吹氮精炼过程, 这一冶炼过程操作简便, 效果明显, 已得到普及应用。

(10) 稀土元素的确定 从 1994 年至今, 我厂一直采用 1# 稀土合金对高锰钢进行包内变质处理, 对提高高锰钢的韧性及耐磨性发挥了较大作用, 对细化晶粒、净化钢液的作用明显。稀土元素指镧系原子序数为 57 ~ 71 的 15 个元素, 室温下多为密排六方或面心立方结构, 化学性质活泼, 能形成高熔点、高稳定性的氧化物和硫化物, 可与钢中 S、O 生成 R_2O_2S 硫氧化物; 与 N 在较高温度下形成 RN 型化合物, 有较大反应热; 与 H 结合形成 RH_2 、 RH_3 型化合物; 与 C 形成 RC、 RC_2 、 R_2C_3 型化合物; 与铅、锡、锑、铋等低熔点金属形成高熔点化合物。由于高熔点化合物大多会在钢液凝固前上浮到渣液中, 因此稀土元素有净化钢液的作用, 残留在钢液中的稀土化合物有细化奥氏体晶粒的作用, 生产中控制稀土残留量 (质量分数) 应 $< 0.035\%$ 。

2. 冶炼工艺

(1) 磷的控制 在高锰钢冶炼中降低磷含量是技术要点, 在长期的生产实践中, 我们总结出 3 个行之有效的操作方法: ①配料。在高锰钢返回料中配入 20% 的碳素废钢, 使原料的平均含磷量 (质量分数) 控制在 $0.06\% \sim 0.07\%$, 对冶炼过程控制磷不超标起到保障作用。②在熔化末期坚持流渣操作, 至少换新渣 3 次以上, 可降低磷含量 (质量分数) $0.01\% \sim 0.03\%$ 。氧化法冶炼在氧化前期, 采用小块矿石浮在渣面上提高渣中氧化铁含量, 去磷效果更明显。③在还原期控制回磷。首先控制还原期温度不能偏高 (应 $< 1550^{\circ}\text{C}$)。另外, 在还原期使用优质、低磷中碳锰铁。

通过以上 3 个环节的控制, 我厂的高锰钢产品控制 $w_P = 0.055\% \sim 0.075\%$, 满足了球磨机衬板、破碎机轧臼壁和电铲斗齿等矿山高锰钢铸件的安全使用要求,

基本消除了铸件在生产应用中的断裂现象。

(2) 锰碳比的控制 Mn/C 是高锰钢冶炼过程的一项关键控制因素, 针对特定工件, 合理的锰碳比决定了该铸件的韧性、耐磨性、强度及使用可靠性等性能。长期的生产应用证明, $Mn/C < 10$ 时, 热处理后的金相组织有 $> 5\%$ 的残留碳化物断续分布在晶界上, 使高锰钢的韧性降低, 使用中易于产生断裂, 严重影响企业的正常生产。冶炼中使 $Mn/C > 10$ 的有效办法是严格控制还原期的增碳量。碳粉是传统的扩散脱氧剂, 我厂 1998 年前一直使用, 但 C 经常超标, 为此试验了碳化硅作为扩散脱氧剂, 在保证还原期钢液质量的情况下, C 的控制容易得多, Mn/C 一直稳定在 > 10 , 使衬板质量得到保证。

(3) 还原期脱氧的控制 高锰钢属高碳、高合金的特殊钢种, 还原期的操作对铸件的成品率及使用性能有较大影响, 如果还原不彻底, 轻则使铸件在热节部位产生缩孔, 降低铸件的力学性能, 在使用中易于断裂。严重时造成还原不良, 会出现“涨钢”, 使整炉钢液报废。因此还原期操作应注意以下几点:

第一, 快速变渣。进入还原期前首先要彻底扒净氧化渣, 因为经过氧化期, 钢渣呈强氧化性, 如果不扒净氧化渣, 会使渣中大量的 FeO 转入还原期, 给还原期脱氧带来困难, 不仅脱氧剂消耗量增加, 而且影响变渣速度, 延长还原期时间。还原期采用两步造渣操作方法: 第一步, 除渣后先加入造渣总量的 $75\% \sim 80\%$, 并用大功率送电 10min, 使炉渣和钢液有较高温度, 加速还原反应, 缩短变渣时间。渣面形成后, 先进行预脱氧插铝, 随即加入块状沉淀脱氧剂 (锰铁、硅铁)。薄渣形成后, 第一批加入的扩散脱氧剂量要大, 碳粉占总量的 $2/3$, 硅铁粉占总量的 $1/2$, 这时必须调整好渣的碱度、流动性, 并加强搅拌; 第二步, 造渣要求能较准确地控制渣量及流动性, 调整完渣量后, 加入第二批脱氧剂补充脱氧, 这时炉渣应转变为白渣。

第二, 还原期应采用大渣量。还原渣的主要作用是吸收钢液中的硫及脱氧产物等杂质。渣量大, 炉渣还原情况稳定, 钢的脱氧、脱硫效果好。另外, 炉渣也起着保护钢液的作用, 可防止钢液吸收气体。渣量大, 出钢时渣能较好保护钢液同出, 互相冲洗, 进一步去硫并减少钢液二次氧化, 净化钢液; 渣量过少, 渣况不稳定, 渣子忽黄忽灰, 脱氧效果差, 严重时盖

不住钢液面, 特别是在推渣搅拌时更易暴露钢液面, 这样使吸气增加, 造成钢液在脱氧时再次氧化, 延长了冶炼时间且脱氧效果不佳。

第三, 还原期要封闭好炉子并保持炉气的还原性气氛, 还原期操作要将炉子封闭好, 目的是使炉外空气不进入或少进入炉内, 保护炉内有足够的还原气氛。如果炉外空气随意进入炉内, 则炉内气体氧化性增加, 使渣钢进一步氧化, 降低了加入的还原剂作用率, 造成变渣困难, 同时还原气氛也不易保持。因此, 在还原期应注意将炉子密封好 (电极孔处要密封), 除分析、搅拌、测温等操作外, 要关闭炉门。还原期进行到一定时间后, 还原气氛减弱, 炉内还原反应就不再进行。此外炉外空气不断进入炉内, 破坏了炉内还原气氛。要维持炉内气氛和炉渣的还原作用, 就要不断地补加还原剂, 即经常均匀地加入炭粉、硅铁粉, 但每次加入量不能过多, 要根据渣况和冶炼钢种成分而定。为避免加还原剂而使钢液增碳、增硅, 甚至造成夹杂, 加入还原剂后出钢的时间不宜过短, 否则炭粉和硅粉还未作用完, 会使钢液增碳、增硅。

第四, 白渣脱氧应保持一定时间, 并做到白渣下出钢。白渣脱氧是根据扩散脱氧原理进行的, 即在一定的温度下, 钢液和钢渣中氧的浓度比是一个常数, 用还原剂将渣中氧还原, 降低其浓度后, 则钢液中的氧就不断地向炉渣中扩散, 从而达到脱掉钢中氧的目的。

扩散脱氧的过程比较慢, 需要有一定的时间, 因此用白渣脱氧必须使钢液在白渣下保持一定时间 (一般 $\geq 30\text{min}$), 使钢液中的氧充分扩散到炉渣中去。白渣保持时间要根据冶炼钢种和质量要求的不同而具体规定。因为如果出钢时渣子是灰色 (电石渣), 说明渣中 CaC_2 含量高。 CaC_2 能使炉渣粘度大幅增加, 出钢时炉渣能很强烈地粘附在钢液中, 不易分离, 若带进钢锭中就增加了钢中杂质, 同时使钢液增碳。如果黄渣状态下出钢, 则说明钢液脱氧不良, 不仅使钢液中的合金元素氧化损失, 而且还会粘污钢液, 可见要求在白渣下出钢对净化钢液的重要性。

第五, 还原期的温度控制温度过高 ($> 1550^\circ\text{C}$), 炉渣变稀, 使白渣不稳定容易变黄, 钢液脱氧不良且容易吸气; 同时对炉衬侵蚀严重, 影响炉龄及增加外来夹杂物。温度太低时 ($< 1500^\circ\text{C}$), 炉渣流动性差, 钢渣间物化反应不能顺利进行, 脱氧、脱硫及钢中夹杂物上

浮等都进行不好,且钢液成分不均匀,会影响化学分析的准确性;此外造成还原后期升温,延长了冶炼时间,增加了钢中夹杂物含量,且熔池温度不均匀,上层温度高而下层温度低,出现降炉底的现象。

还原期温度高低对合金元素的回收率、钢液成分的均匀性,以及分析试样的代表性均有较大影响。若熔池温度偏高,易氧化的合金元素铝、钛、硼的回收率降低,锰、铬等元素的回收率偏高。如果熔池温度偏低,则钨、钼等元素回收率偏低,成分不好控制。另外,还原期温度还直接影响浇注质量。温度过高,在出钢与浇注过程中极易吸收气体,二次氧化严重,并对盛钢桶衬和浇道等耐火材料侵蚀加剧,增加外来夹杂物。高温浇注还容易产生上涨、裂纹、缩孔、白点、疏松和偏析等冶金缺陷,严重时导致浇注事故(如盛钢桶漏钢等)。出钢温度过低,会造成镇静时间不足,使钢中夹杂物不能充分上浮,影响钢的内在质量。过低的浇注温度易造成重皮、冷溅、缩孔等铸造缺陷,甚至造成盛钢桶浇口与塞头粘住或凝包底,不能正常浇注。

(4)降低钢中夹杂物的途径 主要途径有以下两个方面:

一方面,应最大限度地减少外来夹杂物。提高原材料的纯洁度,加强氧化操作,保证一定脱碳量及速度,造成一个良好的沸腾熔池,脱碳有利于夹杂物上浮及排除。使用良好的炉体,减少MgO外来夹杂,提高炉衬修砌质量。在冶炼高级优质钢时,保持一定的炉渣碱度,避免过多使用氟石造低熔点渣,减少侵蚀炉衬。防止混渣,严禁与钢液容易粘附的电石渣出钢,在出钢前10min内避免向炉内添加渣料或炭粉。防止混渣的主要措施是要保证足够的镇静时间,严禁出钢温度偏低而不镇静就进行浇注。此外,还必须做好浇注过程中流钢系统的清洁干燥工作。

另一方面,应加强钢液的脱氧、脱硫作业。高锰钢使用沉淀脱氧和扩散脱氧相结合的脱氧制度,在氧化末期或还原初期先进行预脱氧,还原期采用扩散脱氧,出钢前采用终脱氧操作。脱氧不良的高锰钢采用脱氧能力差的脱氧剂作终脱氧,在炉内产生的夹杂物不多,而冷却凝固产生二次脱氧化物数量较大,恶化了高锰钢的质量。用强脱氧剂(如铝或钙-硅)为终脱氧剂,在炉内可产生大量的脱氧产物,但易于上浮,在凝固时产生的二

次脱氧产物就少,从而提高高锰钢的质量。高锰钢中硫化物夹杂含量主要取决于高锰钢中的含硫量,高锰钢中硫降得越低,硫化物夹杂就越多。

(5)高锰钢的合金化 高锰钢合金化的目的是细化铸态组织。铸态结晶组织往往比较粗大,易使铸件产生缩松、偏析等缺陷,直接影响水韧处理后的最终组织,降低铸件耐磨性或造成铸件热裂。细化组织常用的合金元素有稀土、Ca、N、Be及形成碳化物的元素,如Cr、V、Ti、Mo、Nb等可溶于奥氏体,使高锰钢的力学性能改善,耐磨性提高。Cr具有改善高锰钢热脆性的作用,因此生产中常用的合金元素是Cr和稀土,如ZGMn13Cr2应用在破碎机轧臼壁、破碎壁和齿板等铸件上,耐磨性提高了10%以上。

冶炼过程中,Cr铁在还原后期加入炉内,若渣呈绿色,说明脱氧不良。

3. 配套设施改造

建造一台井式合金烘干炉,减少合金料带入水分,达到净化钢液之目的;购置碳、硫光谱分析仪等一批先进的化验仪器,提高了炉前分析的速度和准确性。

4. 铸造工艺改进

项目组与西安理工大学合作开展了“高锰钢凝固过程模拟”研究,通过凝固模拟发现砂型铸造与真空消失模铸造凝固过程的不同特性,以优化消失模铸造工艺;对真空系统进行了扩容改造,满足了单重3~5t高锰钢件的真空消失模铸造工艺。

5. 热处理工艺改进

配备了新的红外测温仪,以精确控制高锰钢淬火温度;冷却水池配备了空压机,以加强冷却水循环,提高降温速度并消除了淬火后二次碳化物的析出。

二、应用效果

应用在白花岭选矿厂的球磨机衬板平均使用寿命由4243h提高到4528h,耐磨性提高了约6.7%;应用在三十亩地选矿厂的球磨机衬板平均使用寿命由3698h提高到4084h,耐磨性提高了10.42%。

实际生产证明,采用科学合理的工艺控制措施是获得高质量高锰钢产品的前提;先进的检测手段及配套工艺、工装是获得高质量高锰钢产品的根本保障。

(20070910)