文章编号:1000 - 582x(2001)05 - 0103 - 04

利用氧化钼钒渣合金化冶炼 ZG20CrMoV 钢*

蒋汉祥,朱子宗,何兴万
(重庆大学 材料科学与工程学院,重庆　400044)

摘　要:介绍了采用氧化钼代替钼铁、钒渣代替钒铁直接合金化冶炼 ZG20CrMoV 钢的基本理论及工艺技术。探讨了炉渣碱度、还原剂、粒度、温度等因素对合金元素回收率的影响,并对产品质量进行了分析,研究结果表明,在 10 kg 中频感应炉上采用氧化钼、钒渣同时直接合金化生产 ZG20CrMoV 钢的新工艺是可行的。结果表明:冶炼顺利;产品成分合格、机械工艺性能良好、钢质优良;合金元素收得率高且稳定($\eta_{Cr} > 95\%$、$\eta_{Mo} > 95\%$、$\eta_{v} > 95\%$)新工艺可以在生产中推广应用。

关键词:氧化钼;钒渣;冶炼;铸造 20 铬钼钒钢
中图分类号:TF 764$^{+.2}$　　**文献标识码**:A

目前,随着合金化钢种的发展,钼铁、钒铁等合金的需求量越来越多、价格也愈来愈高。为此,采用廉价的钒渣代替钒铁、氧化钼代替钼铁冶炼合金钢显得十分必要。国内外从 60 年代初期开始这方面的研究工作,取得了丰硕的成果[1-4]。笔者重点介绍在 10 kg 中频感应炉冶炼 ZG20CrMoV 钢的工艺和技术,为工业性生产提供依据和借鉴。

1　直接合金化的理论基础[1,3,4,6,7]

钒渣的矿物成分主要有 4 种矿物组成:尖晶石类矿物、铁橄榄石、方石英和金属铁。钒绝大部分存在于尖晶石相中。在炼钢中钒渣中的钒主要以 V_2O_5 的形式存在,在还原剂 C、Si、Al 的作用下被直接还原进入钢水中[5]。其反应式及反应标准自由能如下[6]:

$$2/5\ V_2O_5 + 2C = 4/5V + 2CO$$
$$\Delta G_T^0 = 83\ 300 - 71.30T \quad (1)$$
$$3/5\ V_2O_5 + 3/2Si = 6/5V + 3/2SiO_2$$
$$\Delta G_T^0 = -575\ 937 + 48.79T \quad (2)$$
$$3/5\ V_2O_5 + 2Al = 6/5V + Al_2O_3$$
$$\Delta G_T^0 = -831\ 512 + 65.53T \quad (3)$$

当有氧化钙存在时,硅还原 V_2O_5 的热力学条件可以改善为:

$$2/5\ V_2O_5 + Si + CaO = 4/5V + CaSiO_3$$
$$\Delta G_T^0 = -106\ 700 + 15.72T \quad (4)$$

因此,在炼钢温度下,钒渣中的钒是完全可以还原进入钢液的。

炼钢中常用钼铁作为冶炼含钼钢的合金添加剂,广泛用于生产不锈钢、耐热钢、耐磨钢及工具钢等。钼的氧化物主要有 MoO、MoO_2、MoO_3,其氧位依次递增,稳定性依次降低。在炼钢温度下,钼的氧化物极易被其它元素还原。常用的还原剂 C、Si、Al 与 MoO_3 的还原反应值远小于零。其反应式及反应标准自由能如下[6]:

$$2/3\ MoO_3 + 2C = 2/3Mo + 2CO$$
$$\Delta G_T^0 = 268\ 607 + 12.83T\lg T - 384.98T \quad (5)$$
$$2/3\ MoO_3 + Si = 2/3Mo + SiO_2$$
$$\Delta G_T^0 = -401\ 029 + 12.83T\lg T - 36.78T \quad (6)$$
$$2/3\ MoO_3 + 4/3Al = 2/3Mo + 2/3\ Al_2O_3$$
$$\Delta G_T^0 = -628\ 630 + 2.38T\lg T + 47.15T \quad (7)$$

2　实验方法和设备[7]

2.1　实验设备

试验采用 2G - 0.01 型真空感应炉和 DGF - R - 40/4 型中频熔炼控制设备。

2.2　实验原料

冶炼 ZG20CrMoV 钢用原料为:废钢、氧化钼、钒渣、铬铁和还原剂(FeSi75、硅钙合金)、造渣剂(石灰粉、萤石)等,其成分见表 1、表 2。

* 收稿日期:2001 - 04 - 21
作者简介:蒋汉祥(1942 -),男,江苏丹阳人,重庆大学副教授,从事有色金属和合金钢的研究工作。

表 1　废钢成分　　%

成　分	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
20 # 管钢	0.200	0.210	0.550	0.012	0.020			
A_{1-5}角钢	0.160	0.180	0.570	0.019	0.018			
GCr15 钢	1.000	0.310	0.320	0.021	0.022	1.450	0.080	0.070

表 2　钒渣成分　　%

成　分	V_2O_5	SiO_2	CaO	P	S	Fe	MnO	H_2O
攀钢钒渣	16.50	11.00	2.30	0.11	0.11	32.00	6.89	<2.00

氧化钼选用山城铁合金厂冶炼钼铁用的氧化钼粉(Mo 48.5%，CaO 1.18%，SiO_2 8.96%)。

3　实验结果及分析[2-5,7]

3.1　炉渣碱度 R 对 Mo、V 回收率 η_{Mo}、η_V 的影响

实验将炉渣碱度定为 0.5、0.9、1.3、1.6，还原剂 FeSi∶Al = 4∶6。工艺流程为：废钢入炉→通电熔化→加铬铁→加氧化钼、石灰、萤石、50%的还原剂混合物→加钒渣及 50%的还原剂及部分造渣剂混合物→出钢。氧化钼、钒渣粒度 Z 为 20 目。炼钢温度为 1 873 K。实验结果如图 1。

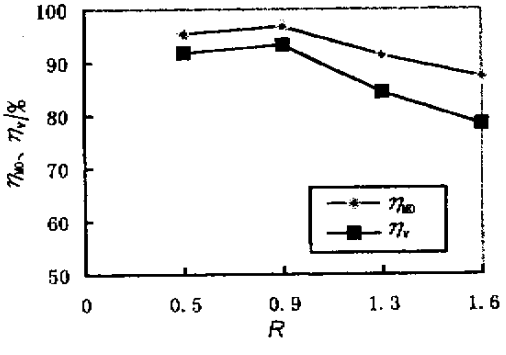

图 1　炉渣碱度对 η_{Mo}、η_V 的影响

图 1 看出：当炉渣碱度小于 0.9 时，随着碱度 R 的提高，η_{Mo}、η_V 而提高。当 R 大于 0.9 时，随着碱度 R 的提高，η_{Mo}、η_V 而降低。主要由于随着 R 的增加，渣的流动性变差，动力学条件变差，渣和钢液接触不充分，造成氧化钼和钒渣还原困难，致使 η_{Mo}、η_V 降低。

3.2　还原剂配比 M 对 η_{Mo}、η_V 的影响

在 3.1 的条件下，改变还原剂的配比，FeSi∶Al 依次为 3∶7、4∶6、5∶5、9∶1。实验结果如图 2 所示。

图 2 看出：当 FeSi∶Al < 0.5 时，随着还原剂 FeSi∶Al 配比的增加，η_{Mo}、η_V 提高。而当 FeSi∶Al > 0.5 时，η_{Mo}降低，主要由于强还原剂铝的减少，还原性相对较弱的硅铁增加，导致 MoO_3 不能充分还原而使 η_{Mo}值降低。η_V 则基本

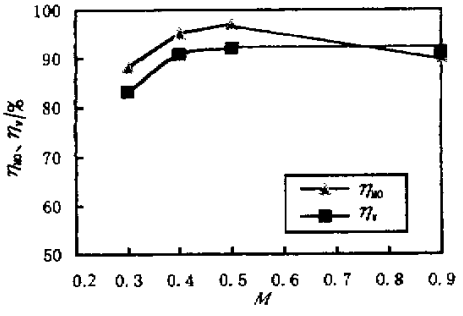

图 2　还原剂配比对 η_{Mo}、η_V 的影响

保持不变，因为 V_2O_5 的还原反应是放热反应，还原剂中 Al 比例低一些，不太影响 V_2O_5 的还原反应的正常进行。

3.3　氧化钼、钒渣粒度 Z 对 η_{Mo}、η_V 的影响

在 3.1 的条件下，改变钒渣、氧化钼的粒度，分别为：20 目、60 目、100 目。炉渣碱度定为 0.9。实验结果如图 3 所示。

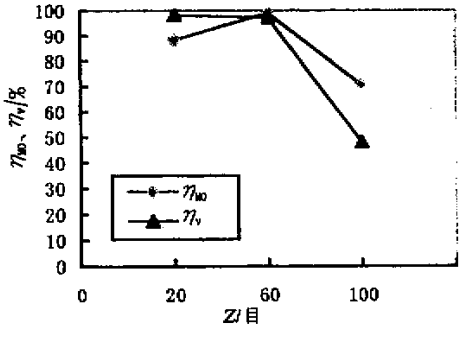

图 3　氧化钼钒渣粒度对 η_{Mo}、η_V 的影响

图 3 看出：氧化钼、钒渣的粒度为 60 目时，η_{Mo}、η_V 分别达到了 99.17%、98.12%。当粒度大于 60 目时，η_{Mo}、η_V 呈下降趋势。主要由于温度高，粒度太细，氧化钼、钒渣熔化快，低熔点的氧化钼易升华。而当氧化

钼、钒渣的粒度太粗时(小于 60 目),氧化钼、钒渣的熔化速度慢,反应的动力学条件差,Mo、V 还原进入钢液的速度较慢。所以,在相同条件下,η_{Mo}、η_V 较低。

3.4 温度 T 对 η_{Mo}、η_V 的影响

在氧化钼、钒渣的粒度为 20 目、还原剂 FeSi∶Al = 4∶6、碱度为 0.9 的条件下,改变实验温度,实验结果如图 4 所示。

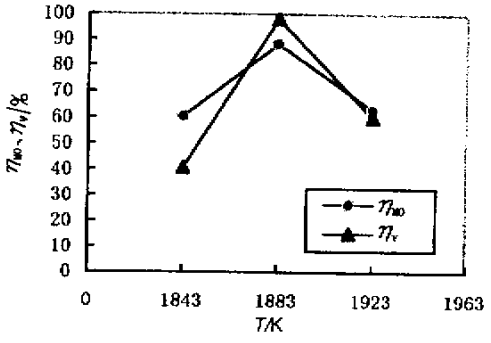

图 4 温度对 η_{Mo}、η_V 的影响

图 4 看出:温度对 η_{Mo}、η_V 影响较大。当温度低于 188 3 K 时,随着温度的升高,η_{Mo}、η_V 增加。

当温度高于 1 883 K 时,随着温度的升高,η_{Mo}、η_V 降低。当温度控制在 184 3 K 时,η_{Mo}、η_V 较低,反应的动力学条件较差,钢渣之间的反应不剧烈,造成氧化钼和钒渣不能充分还原。该实验条件下,渣子较硬,发黑呈团状,冷却后无粉化现象,通过矿相分析发现有部分是熔融状态的氧化钼和钒渣的混合物。当温度控制在 1 923 K 时,η_{Mo}、η_V 也较低。主要由于部分氧化钼以及钼、钒高温下挥发造成的。

3.5 重复性试验

为了验证实验的可靠性、真实性、科学性,排除偶然性。采用 3.1 工艺流程,在氧化钼、钒渣的粒度为 60 目、还原剂 FeSi∶Al = 4∶6、碱度为 0.9、温度为 1 883 K 的条件下,作了重复性实验。结果如表 3。

表 3 钢的化学成分和 η_{Mo}、η_V %

	钢的成分								金属回收率	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	η_{Mo}	η_V
1 # 试验样	0.210	0.230	0.590	0.026	0.020	1.140	0560	0.260	93.89	96.27
2 # 试验样	0.220	0.210	0.620	0.023	0.023	1.110	0.610	0.250	95.37	95.96
3 # 试验样	0.200	0.250	0.630	0.021	0.018	1.070	0.640	0.240	97.32	94.75
平 均 值	0.210	0.230	0.610	0.023	0.020	1.110	0.600	0.250	95.53	95.66
ZG20CrMoV	0.18 ~	0.17 ~	0.40 ~	< 0.03	< 0.03	0.90 ~	0.50 ~	0.20 ~	≥93	≥85
钢的要求	0.250	0.370	0.700			1.200	0.700	0.300		

从表 3 可以看出:在最优工艺条件下,利用钒渣、氧化钼同时直接合金化在感应炉中冶炼 ZG20CrMoV 钢,化学成分合格,合金元素钼、钒的 η_{Mo}、η_V 高且稳定,说明该工艺条件可行、可靠。

3.6 钢的机械性能测试

将 1 # 试验样加工成 Φ30 mm × 220 mm 的圆柱形基耳试样,严格按照 ZG20CrMoV 钢的热处理工艺,随东方汽轮机厂铸件一起装入退火炉,经两次正火、一次退火。该厂质检中心对试样机械性能测试结果见表 4。

表 4 试样机械性能测试结果

	拉伸试验				冲击试验
	棒 Φ10 mm × 50 mm				缺口:2mm
	δ_s/MPa	δ_b/MPa	δ/ %	Ψ/ %	α_k/kJ.m^{-2}
要求值	≥314.0	≥490.0	≥15.0	≥30.0	≥29.4 × 10^4
实际值	678.0	834.0	17.8	35.2	75.0 × 10^4

表中:δ_s—屈服强度;δ_b—抗拉强度;δ—延伸率;α_k—冲击韧性;Ψ—断面收缩率

从表 4 看出:试验样的各项机械性能均符合 ZG20CrMoV 铸钢件的要求。

4 结 论

通过在 10 kg 中频感应炉中采用氧化钼代替钼铁、钒渣代替钒铁直接合金化冶炼 ZG20CrMoV 钢实验表明:

1）冶炼顺利；
2）合金元素收得率高且稳定；
3）产品成分合格、机械性能良好、钢质优良。

参考文献：

[1] 张国富. 电弧炉/钢包钒渣直接还原合金化[J]. 特殊钢，1997，18(5)：42－44.
[2] 颜广庭. 钒渣直接合金化生产钢筋的初步试验[J]. 四川冶金，1985，7(2)：9－12.
[3] 刘宝玲. 用氧化钼块代替钼铁冶炼高速钢的研究[J]. 大连特殊钢，1987，(6)：27－33.
[4] 陈福兴. 氧化钼烧结块直接合金化生产钼钢[J]. 上海金属，1990，12(3)：11－14.
[5] 李承秀. 钒渣代钒铁直接合金化的试验研究[J]. 上海冶金，1991，13(5)：1－6.
[6] SCHLATTER R. The Use of Silicon on Improvement of Performer of High Speed Steels[J]. Metal progress，1976，(6)：68－71.
[7] 余成龙. 钨、钼、钒氧化物直接合金化生产 M2 钢研究[D]. 重庆：重庆大学材料科学与工程学院，1998.

Using Molybdic Oxide and Vanadium Slag Smelting ZG20CrMoV Steel

JIANG Han-xiang ， ZHU Zi-zong ， HE Xing-wan

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

Abstract：This paper introduces the fundamental theory and technology feasibility of using molybdic oxide instead of molybdenum iron and vanadium slag instead of vanadium iron to smelt ZG20CrMoV steel. The effect of recovery efficiency of alloy elements is discussed，such as basicity of slag ，selection of reducing agent，granularity，temperature and so on. The quality of product is analysed too. The results show the direct-reducing alloying with MoO_3 and vanadium slag for smelting ZG20CrMoV steel is possible in 10 kg mid-frequency in duction furnace. The results are the following：the smelting is smoothly；the composition of product is eligibility. quality and mechanical properties of steel is good，the recovery efficiency of alloy elements is high and stable（$\eta_{Cr} > 95\%$、$\eta_{Mo} > 95\%$、$\eta_V > 95\%$）. The new technology can be used and extended in production.

Key words：molybdic oxide ；vanadium slag ；smelting ；ZG20CrMoV steel

（责任编辑　李胜春）

·下期论文摘要预告·

挖掘机提升控制系统故障诊断的改进模糊算法

韩　力，易 将 能，周 晓 峰

（重庆大学 电气工程学院，重庆　400044）

摘　要：研究矿山挖掘机提升控制系统的故障诊断方法对减少其故障和由此带来的巨大经济损失具有重要意义。笔者首次明确提出了针对复杂控制系统的基于功能的故障描述和故障整理方法，并将控制领域中的改进模糊算法引入到故障诊断领域，建立了 WK－4 挖掘机提升控制系统电压负反馈回路的改进模糊诊断模型，并与传统模糊诊断模型进行了比较，验证了改进模糊诊断模型的有效性和先进性。该方法可广泛应用于矿山挖掘机各种控制系统的故障诊断中。

关键词：故障诊断；模糊数学；直流控制系统；挖掘机