铝镇静钢 LF 精炼过程中夹杂物行为研究

郭玉明，许中波，王海涛

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘　要:通过对 LF 精炼开始 3 min、通电化渣和钙处理后 3 个阶段的钢水进行取样,对夹杂物的数量、形态及成分进行对比分析,来研究铝镇静钢中夹杂物在精炼过程中的变化及钙处理对夹杂物性质的影响。结果表明:钙处理在提高钢水洁净度、夹杂物改性等方面效果显著。当 LF 炉通电化渣后,夹杂物球化率显著提高;钙处理后,球化率进一步提高。LF 精炼开始 3 min 后,钢中的夹杂物以 $Al_2O_3-SiO_2-MnO$ 和纯 Al_2O_3 夹杂物为主;通电化渣后,钢中夹杂物以 $Al_2O_3-CaO(CaS)-SiO_2$ 为主;钙处理后,钢中夹杂物以 Al_2O_3-CaO 为主。

关键词:LF 精炼;铝镇静钢;Ca 处理;非金属夹杂物;球化率

中图分类号:TF769.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1004-7638(2007)03-0014-05

Research on Inclusions in Al-killed Steel during LF Refining

Guo Yuming, Xu Zhongbo, Wang Haitao

(School of Metallurgy and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To analyze the behaviour of inclusions in Al-killed steel during LF refining and the effect of Ca-treatment, samples were taken at 3 different periods which were 3 minutes after refining, after white slag formation and after Ca-treatment. The number, shape and composition of the non-metallic inclusions were analyzed and contrasted. The results showed that Ca-treatment was effective in improving the cleanliness of steel and modifying the inclusions. Spheroidizing ratio of inclusions increased obviously after white slag formation and increased more after Ca-treatment. Most of inclusions were $Al_2O_3-SiO_2-MnO$ and Al_2O_3 after 3 minutes refining. After white slag formation the inclusions transformed to $Al_2O_3-CaO(CaS)-SiO_2$, then transformed to Al_2O_3-CaO after Ca-treatment.

Key words: ladle furnace (LF) refining; Al-killed steel; Ca-treatment; non-metallic inclusions; spheroidization ratio

0 引言

铝镇静钢中夹杂物的存在不仅对钢材的力学性能有重要影响,同时也会造成浇铸时水口堵塞,打乱正常的生产节奏。人们在生产实践及研究中发现,通过钢水喂丝方式的钙处理方法能将钢中的有害夹杂物改性,一方面可以减小夹杂物对钢材力学性能的危害,另一方面又可改善钢水的流动性和可浇性。

为了了解钢液在 LF 精炼过程中,尤其是钙处理前后钢中夹杂物在数量、尺寸、形态及成分等方面的变化,针对国内某钢厂采用铝脱氧和 Ca 处理工艺生产高强度低合金船板钢 Q345 钢,对其 LF 精炼阶段 Ca 处理前后的钢水进行取样,并对比分析夹杂物的变化。为钢水在炉外精炼的生产实践中更好地促使夹杂物改性,净化钢水,避免中间包水口堵塞提供参考。

收稿日期:2006-12-10

作者简介:郭玉明(1980—),男,上海人,硕士在读,主要从事钢水精炼及浇铸过程中夹杂物行为研究。

1 研究方法

1.1 生产工艺流程

钢厂采用铁水预处理→复吹转炉→钢包吹氩→LF 炉精炼→连铸工艺生产 Q345 钢。转炉顶底复合吹炼后挡渣出钢,出钢时向钢包内加入 Fe - Si、Fe - Mn 合金和铝粒进行部分脱氧和合金化。LF 处理进行升温、造渣脱硫和钙处理,精炼结束后软吹氩,之后经中间包浇注。

1.2 取样方法

本次实验共进行 2 炉,分别在 LF 炉精炼开始 3 min 后、LF 炉通电化渣后、钙处理后 3 个阶段取钢水样。

1.3 分析方法

钢水试样用线切割成 20 mm × 20 mm × 20 mm 的金相试样,然后经过细磨和抛光制成能在电子显微镜下观察的金相试样。

夹杂物的数量用普通光学显微镜观测;形貌、尺寸以及化学组成分别用英国剑桥 Cambridges - 250MK3 型扫描电镜(SEM)分析,首先用扫描电镜对夹杂物的形貌进行观察并拍照(分辨率 6 nm,放大倍数 20 ~ 300 000 倍),然后用电子探针(EDAX)对夹杂物成分进行定量分析。

钢水中夹杂物含量(指钢中各种夹杂物的多少程度)的计算公式为[1]:

$$I = \frac{\Sigma(S_i \cdot n_i)}{N \cdot \pi^2 \cdot B^2 \cdot D^2/16} \quad (1)$$

式中　I—单位面积上直径相当于 B 的夹杂的个数,个/mm^2;

B—夹杂当量直径,本计算中 $B = 7.5\ \mu m$;

n_i—各级夹杂个数;

D—视域直径,放大倍数为 800 时,$D = 300\ \mu m$;

N—视场数,本计算中为 60;

S_i—不同级别夹杂的平均面积,μm^2。

各级夹杂物的平均直径分别取 1.25 μm、1.875 μm、3.75 μm、7.5 μm、15 μm,则平均面积分别为:1.23、2.76、11.04、44.18、176.63 μm^2。

2 结果分析与讨论

2.1 LF 精炼过程中夹杂物数量的变化

LF 精炼过程中钢水夹杂物浓度变化如图 1 所示。

两炉钢水钙处理后夹杂物的数量明显减少,说明钙处理对钢水中非金属夹杂物的改性效果良好,

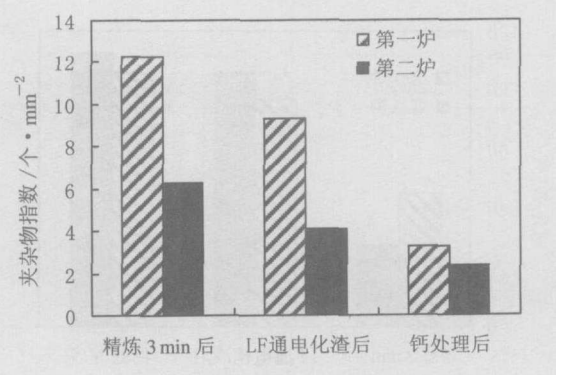

图 1　LF 精炼过程中夹杂物浓度的变化

Fig.1　Variation of inclusion content during LF refining process

促进夹杂物上浮去除,从而减少钢水凝固后滞留于钢中的夹杂物数量,这对于改善钢的力学性能和提高钢材质量无疑是十分有利的。

2.2 夹杂物形态的变化

钢中夹杂物的形态也是影响钢材质量的重要因素,夹杂物的球化对钢材的力学及加工性能都将起到积极的作用。因此,钢中夹杂物的球化率就成为人们普遍关心的问题[1]。

精炼开始 3 min 后,通过光学显微镜观测,第一炉试样中共发现 40 个夹杂物,其中球形(球形和纺锤形的夹杂物统称为球形,下同)的夹杂物有 18 个,占总数的 45%。其余分别为矩形夹杂 6 个,三角形夹杂 16 个。第二炉试样中发现夹杂物 22 个,其中球形 6 个,占 27.3%,其余分别为矩形 6 个,三角形 10 个。

LF 炉通电化渣后,通过光学显微镜可以看出该阶段钢水中的夹杂物形态发生了明显的变化。第一炉试样中共发现 30 个夹杂物,其中球形的夹杂物有 23 个,占 76.7%;第二炉试样中共发现 21 个夹杂物,其中球形 18 个,占85.7%。

钙处理后的钢水洁净度明显提高,在第一炉钢水试样中发现 21 个夹杂,其中球形 18 个,占 85.7%,其余是矩形和三角形夹杂;第二炉试样中发现 13 个夹杂,其中球形 12 个,占 92.3%。说明钙处理后对夹杂物的变性效果较明显,夹杂物的球化率进一步提高。球形夹杂物的熔点较低,密度较小,既有效防止了中间包水口堵塞,又有利于夹杂物的上浮去除。

钢水钙处理前后夹杂物球化率的变化如图 2 所示。

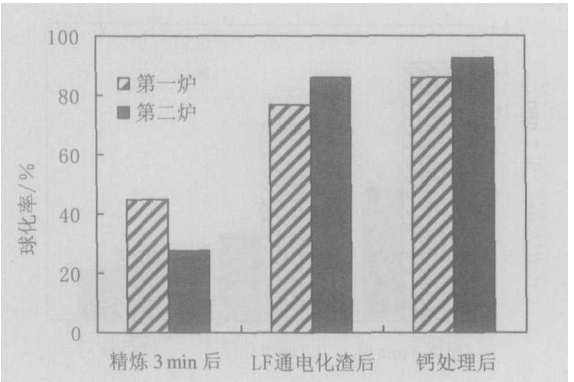

图 2 LF 精炼过程中球化率的变化

Fig.2 Variation of spheroidization ratio during LF refining process

2.3 夹杂物类型及成分的变化

2.3.1 LF 精炼 3 min 后的夹杂物

转炉冶炼结束后，在出钢时向钢包内加入 Fe－Si、Fe－Mn 合金和部分铝进行部分脱氧和合金化。出钢完毕吹氩，进 LF 工位准备精炼，取钢水样。

精炼开始 3 min 后，通过扫描电镜和电子探针对所观测到的 31 个夹杂物成分进行定量分析可知：该阶段钢水中的夹杂物主要有以下 3 类。

(1)$Al_2O_3-SiO_2-MnO$ 三元系夹杂物。这类夹杂物占 32.3%，大都呈球形，直径通常小于 10 μm，大部分都是硅、锰、铝脱氧的产物，这类夹杂物数量较多。由于转炉出钢时脱氧不彻底，所以夹杂物中滞留了 MnO 和 SiO_2，并且 SiO_2 含量较高，如图 3(a)所示。

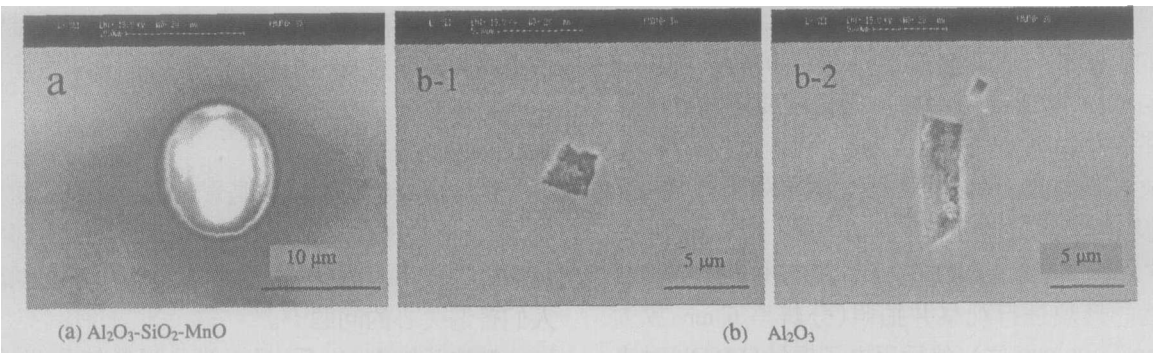

图 3 LF 精炼开始 3 min 后钢水中的夹杂物

Fig.3 The inclusion in steel after 3 minutes refining

(2)Al_2O_3-MnO 二元系夹杂物。这类夹杂物数量较少，只占 12.9%；大都呈球形，直径较小，小于 10 μm。通常认为此类夹杂物也是出钢时脱氧不彻底生成的夹杂物。

(3)纯 Al_2O_3 夹杂物。这类夹杂物占 32.3%，形状大都为三角形、矩形和方形，是转炉出钢时铝脱氧的产物，如图 3(b)所示。

此外在试样中还观察到一些近 22.6% 的夹杂物为 MnS、MnS－MnO 类夹杂物，这些都是试样凝固过程中形成的，与冶炼过程无关。

在转炉出钢过程中向钢中加入合成渣、Si－Mn 合金以及铝粒，由于钢中溶解氧很高，部分 Si－Mn 被氧化成夹杂物滞留在钢中，形成 SiO_2 和 MnO 夹杂，铝脱氧生成 Al_2O_3。精炼开始 3 min 后钢中夹杂物主要为 $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ 系夹杂物和纯 Al_2O_3 夹杂物，其中第二炉钢水纯 Al_2O_3 夹杂物较多。在钢液随后加入铝粒及钙处理过程中这种复合夹杂物将转变为氧势很低的 $CaO-Al_2O_3$。

从两炉的对比中可以看出，第一炉夹杂物中 MnO、SiO_2 含量较高，此时钢水中溶解氧应该较高。第二炉中夹杂物主要为 Al_2O_3，而 MnO、SiO_2 含量很低。

2.3.2 LF 炉通电化渣后的夹杂物

在 LF 炉通电化渣，同时吹氩搅拌，使钢液和精炼渣充分接触。

通过扫描电镜和电子探针对观测到的 49 个夹杂物成分进行定量分析，发现夹杂物的成分发生了明显的变化，主要的夹杂物有以下几种。

(1)$Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系三元夹杂物。LF 精炼时，精炼渣的碱度较高，当通电化渣后，渣－钢－夹杂物成分逐渐趋于平衡，使夹杂物转变成 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 夹杂。这类夹杂物占所观测到的夹杂物的 46.9%，呈球形，直径大都小于 5 μm，如图 4 所示。且夹杂物中 SiO_2 的含量与之前相比大大降低。

(2)$Al_2O_3-CaO-CaS-SiO_2$ 系四元夹杂物。此类夹杂物呈球形，外形、尺寸酷似 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系夹杂物，数量较多，占所观测到夹杂物的 28.6%。

CaS 夹杂物的生成是由于钢水中[S]含量较高，大都在0.010%～0.016%之间，故当钢水中喂入硅

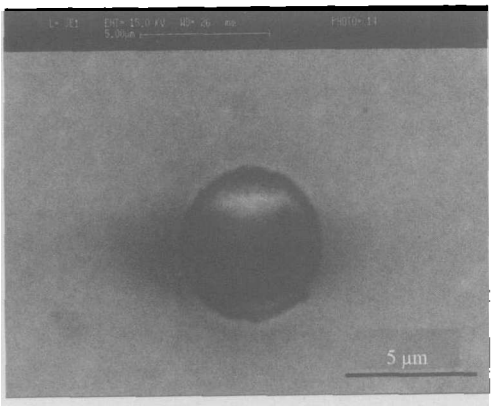

图 4　$Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系三元夹杂物
Fig.4　$Al_2O_3-CaO-SiO_2$ system inclusion

钙线后,钙先进行脱氧,然后进行脱硫反应生成 CaS,同时进行 Al_2O_3 的变性成为钙铝酸盐。只有当硫含量足够低时,氧化物的变性才能进行得十分完全[2]。

(3)$Al_2O_3-CaO(CaS)$钙铝酸盐夹杂物。与精炼开始前相比,此时钢水试样中已基本没有纯 Al_2O_3 夹杂物存在,绝大多数脱氧生成的 Al_2O_3 已转化为 Al_2O_3-CaO 或 $Al_2O_3-CaO-CaS$ 类夹杂物。Al_2O_3 夹杂物的形态也由之前的三角形、矩形转变为球形。此类夹杂物数量占 18.4%,尺寸也较小。

2.3.3　钙处理后的夹杂物

钙处理后对观测到的 37 个夹杂物成分进行分析,发现钢水中夹杂物主要有以下三类。

(1)$Al_2O_3-CaO(CaS)$钙铝酸盐夹杂物。钢水中很少存在高熔点的纯 Al_2O_3 了,大部分夹杂物都变为球形的 Al_2O_3-CaO 夹杂和个别的 $Al_2O_3-CaO-CaS$ 夹杂物。此类夹杂物占所观测到夹杂物的 75.7%。

(2)$Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 夹杂物。此类夹杂物数量不多,仅占 8.1%。为钙铝酸盐和氧化硅结合形成的复合夹杂物,主要成分为 Al_2O_3 和 CaO,SiO_2 含量较低,通常小于 10%。

(3)$Al_2O_3-CaO-SiO_2-MnO$ 系夹杂物。此类夹杂物占 10.8%,夹杂物中 Mn 的含量在 20% ~ 40%之间,直径通常在 20 μm 以上,故推测该种夹杂是二次氧化的产物。在喂入钙丝的同时,带入的空气与[Mn]反应生成 MnO。

2.3.4　钙铝酸盐的种类

铝镇静钢在钙处理过程中,夹杂物的组成随着钙含量增加按以下顺序变化[3]:$Al_2O_3 \rightarrow CaO\cdot 6Al_2O_3 \rightarrow CaO\cdot 2Al_2O_3 \rightarrow CaO\cdot Al_2O_3 \rightarrow 12CaO\cdot 7Al_2O_3 \rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3 \rightarrow CaO$,当夹杂物成分位于 $12CaO\cdot 7Al_2O_3$ 和 $3CaO\cdot Al_2O_3$ 的低熔点区域时,在浇铸温度下,钙铝酸盐夹杂物在钢水中以液相存在,而 $CaO\cdot Al_2O_3$ 夹杂在靠近 $12CaO\cdot 7Al_2O_3$ 区域为液态[4]。

在此次实验中,两炉钢水通电化渣后夹杂物中 CaO 含量明显增加,钙处理后 CaO 含量进一步增加。如图 5 所示。经计算,钙处理后钢水中钙铝酸盐夹杂物的钙铝比($\omega(CaO)/\omega(Al_2O_3)$)在 1.17 ~ 1.86 之间,在随后的软吹氩中,夹杂物继续和钢液发生反应,达到平衡。可确定钙处理后的夹杂物为 $12CaO\cdot 7Al_2O_3$ 和 $3CaO\cdot Al_2O_3$ 类型[2],有较低的熔点和较小的密度,有利于夹杂物的上浮去除。

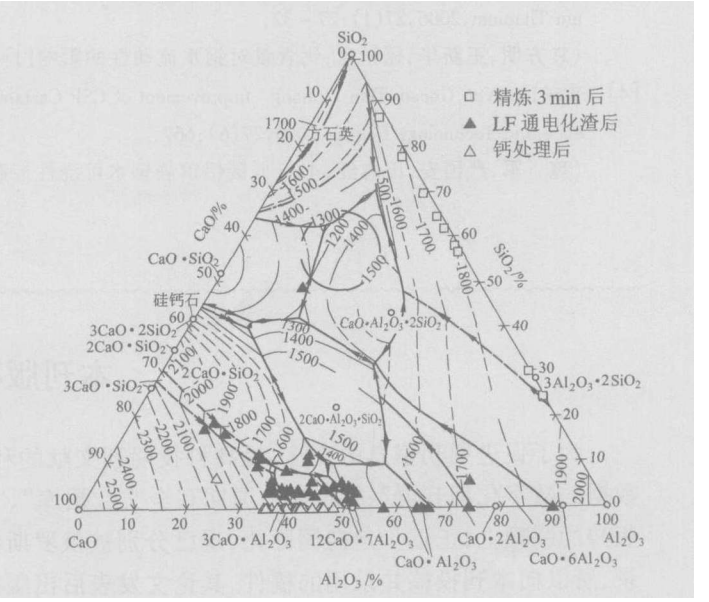

图 5　钙处理前后夹杂物中 CaO 含量的变化
Fig.5　Variation of CaO content in inclusion before and after Ca - treatment

3　结论

(1)钙处理能有效减少钢中非金属夹杂物的数量。两炉钢水的夹杂物浓度分别从 12.27 个/mm^2 递减为 3.23 个/mm^2;6.31 个/mm^2 递减为 2.37 个/mm^2。

(2)当 LF 炉通电化渣后,钢中夹杂物球化率显著提高,钙处理后,球化率进一步提高,分别达到 85.7%和 92.3%。

(3)LF 精炼开始 3 min 后,钢水中的夹杂物以 $Al_2O_3-SiO_2-MnO$ 和纯 Al_2O_3 夹杂物为主;LF 通电化渣后,钢中夹杂物以 $Al_2O_3-CaO(CaS)-SiO_2$ 为

主;钙处理后,钢中夹杂物以 Al_2O_3 - CaO 为主,占夹杂物总数的75.7%。

(4)钙处理后钢水中钙铝酸盐夹杂物的钙铝比($\omega(CaO)/\omega(Al_2O_3)$)在1.17~1.86之间,可确定钙处理后的夹杂物为 $12CaO\cdot 7Al_2O_3$ 和 $3CaO\cdot Al_2O_3$ 类型,此类夹杂物有较低的熔点和较小的密度,有利于夹杂物的上浮去除。

参考文献:

[1] Sun Shuomeng, Ai Liqun, Cao Xiaoming. Experimental Research on the Effect of Calcium Treatment of Molten Steel on Inclusion Properties[J]. Research on Iron & Steel. 2006,34(4):21-23.
(孙硕猛,艾立群,曹晓明.钙处理对钢中夹杂物性质影响的实验研究[J].钢铁研究,2006,34(4):21-23.)

[2] Qu Yin. Principle of Steelmaking (Second Press) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. 223-227.
(曲 英. 炼钢学原理(第二版)[M].北京:冶金工业出版社,1994. 223-227.)

[3] Yuan Fangming, Wang Xinhua, Yang Xuefu. Influence of Calcium Content on Fluidity of Ca-treated Liquid Steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2006, 27(1):27-32.
(袁方明,王新华,杨学富.钙含量对钢水流动性的影响[J].钢铁钒钛,2006,27(1):27-32.)

[4] Wei Jun, Yan Guoan, Tian Zhihong. Improvement of CSP Castability in Low Carbon Al-killed Steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2005, 27(6):667.
(魏 军,严国安,田志红. CSP低碳铝镇静钢水可浇性控制[J].北京科技大学学报,2005,27(6):667.)

编辑 姜 敏

本刊版权声明

为了促进期刊信息的交流,提高科技期刊文献的利用率,加速科技文化知识的传播,我刊在已入网"万方数据—数字化期刊群"、"CNKI中国期刊全文数据库"、"中文科技期刊数据库"、《中国学术期刊文摘(中、英文版)》的基础上,正逐步走向国际化,现已分别被俄罗斯《文摘杂志》、美国《剑桥科学文摘》、美国《化学文摘》收录,所以向本刊投稿并录用的稿件,其论文发表后出版权即属于编辑部所有(包括纸型出版权;光盘、网络等电子版出版权),由编辑部统一纳入上述数据库中。凡有不同意者,来稿时请注明。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

欢迎读者上网查询浏览本刊内容,也欢迎各界朋友给我刊提出宝贵意见、建议。