

钙处理工艺对中碳铝镇静钢中夹杂物的影响

郭俊波^{*}, 沈昶, 陆强

1. 马鞍山钢铁股份有限公司; 2. 轨道交通关键零部件安徽省技术创新中心, 马鞍山 243000

Effect of Calcium treatment on Non-Metallic Inclusions of Medium

Carbon Aluminum Killed Steel

Guo Junbo^{*}, Shen Chang, Lu Qiang

1. Maanshan Iron & Steel Co., Ltd,

2. Pivotal Components of Rail Transit Technology Innovation Center of Anhui Province,
Maanshan 243000

1. 前言

钙处理是冶炼铝镇静钢的必要工艺, 生产实践中根据实际钢水成分喂入适量的钙, 可对氧化物夹杂进行变性处理, 同时可避免水口结瘤, 并降低生产成本^[1]。对于中碳铝镇静钢, 目前主要存在两种钙处理工艺: LF+钙处理+RH 以及 LF+RH+钙处理, 两种钙处理工艺的主要区别在于钙处理的时机以及钙线量不同。许多专家学者针对两种钙处理工艺对管线钢非金属夹杂物及成品性能的影响进行了系统研究^[2-3], 对中碳铝镇静钢中夹杂物的影响尚未进行系统分析和对比研究。本文以国内某厂生产的中碳铝镇静钢为研究对象, 研究了两种钙处理工艺钢中夹杂物的特征, 为中碳铝镇静钢选择合理的钙处理工艺提供支撑。

2. 研究方法

中碳铝镇静钢的化学成分见表 1, 工艺流程为转炉→LF 炉→RH→连铸。其中, 转炉出钢过程中采用铝铁合金进行脱氧合金化, LF 炉造高碱度还原渣, 完成成分和温度的调整任务, RH 真空处理过程中的提升气体流量为 600NL/min, 极限真空度在 67Pa 以下, 钢水浇注过程中加强保护浇注。LF 炉钙处理工艺为: LF 炉调整成分和温度→喂 200 米纯钙线→软吹 10min 后出站→RH 真空处理 25 分钟→破空后软吹 20min 出站。RH 钙处理工艺为: LF 炉调整成分和温度, 出站→RH 真空处理 25 分钟→破空, 喂 50 米纯钙线→软吹 20min 出站。

表 1 中碳铝镇静钢熔炼成分(质量分数, %)

C	Si	Mn	P	S	Als
0.52	0.30	0.75	0.008	0.001	0.015

为了系统研究精炼过程中钢水的洁净度, 采用桶样取样器分别在 LF 炉、RH 精炼钢水中取吊桶样。其中, LF 炉钙处理工艺的取样时机为 LF 炉钙处理前、钙处理后 5min、RH 出站。RH 钙处理工艺的取样时机为 RH 破空、钙处理后软吹 20min(RH 出站)。采用线切割的方式对桶样进行加工后分别做全氧、氮含量分析和夹杂物分析。T.O 和氮含量由氧氮联合分析仪测定, 采用 Aspex Explorer 对试样中尺寸>1 μ m 非金属夹杂物进行统计分析, 从而得到夹杂物的数量、尺寸大小、成分特征, 每个试样的检测面积 $\geq 60\text{mm}^2$ 。

3. 结果与分析

3.1. 氧氮含量的变化

图 1 给出了两种工艺的全氧和氮含量变化情况。LF 炉钢水喂入钙线、软吹 5min 后，钢水 T.O 含量增加 1.6ppm，由于喂线过程中钢水有一定的裸露现象，氮含量较喂线前增加 1.3ppm。RH 的夹杂物去除以及脱氮效果明显，因此钢水经过 RH 真空处理后，钢水的 T.O 含量、氮含量均降低，其中 T.O 含量降低了 79.9%，氮含量降低了 62.2%。RH 破空进行钙处理、软吹 20 分钟后 T.O 含量降低 1.6ppm，氮含量增加了 2.7ppm，RH 精炼终点钢水 T.O、氮含量均高于 LF 炉钙处理工艺。

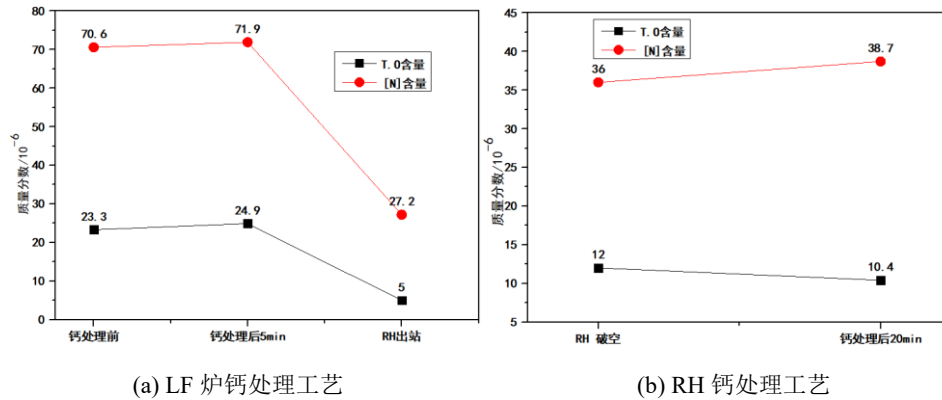


图 1 全氧、氮含量的变化情况

3.2. 夹杂物的变化规律

3.2.1 夹杂物数量变化

用数量密度来表征夹杂物的数量变化。图 2 给出了两种钙处理工艺夹杂物的数量变化情况。

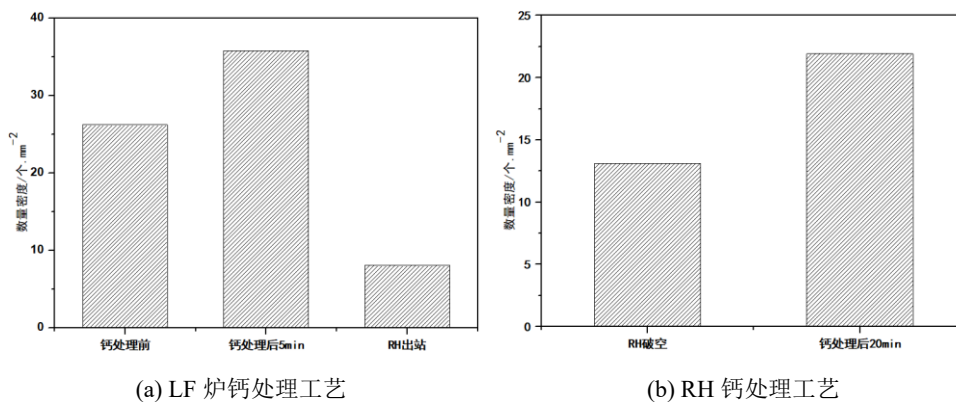


图 2 夹杂物的数量变化情况

LF 炉钢水经过钙处理后，钢中夹杂物的数量增加，增加幅度达到 36.6%。RH 真空处理过程中，由于钢液循环带来的剧烈搅拌，夹杂物容易碰撞聚集长大，从而上浮去除，夹杂物的数量密度降低至 8.08 个/mm²，降低了 77.5%。与 LF 炉钙处理工艺相比，RH 破空、喂钙线前钢中的夹杂物数量较少，经过钙处理夹杂物的数量密度增加至 21.93 个/mm²，远远高于 LF 炉钙处理工艺。

两种工艺夹杂物的数量密度差异较大在于钙处理的时机不同。LF 炉钙处理后虽然夹杂物数量较多，但钢水在 RH 真空处理过程中夹杂物之间的碰撞、长大的几率很大，夹杂物容易上浮、去除。同时，钙处理产生的夹杂物要经过两次软吹、一次 RH 真空循环处理，夹杂物有充足的时间和机会上浮、排除。而钢水在 RH 破空后进行钙处理，虽然也要进行 20 分钟的软吹处理，但底吹氩软吹过程中夹杂物的碰撞、长大、去除的几率明显弱于 RH 真空循环处理，因此该工艺的钢水中夹杂物的数量较多。

3.2.2 尺寸大小分布情况

钙处理工艺对钢中夹杂物的尺寸大小分布情况有重要影响。图 3、图 4 分别给出了两种钙处理工艺钢中氧化物夹杂的尺寸大小分布情况。

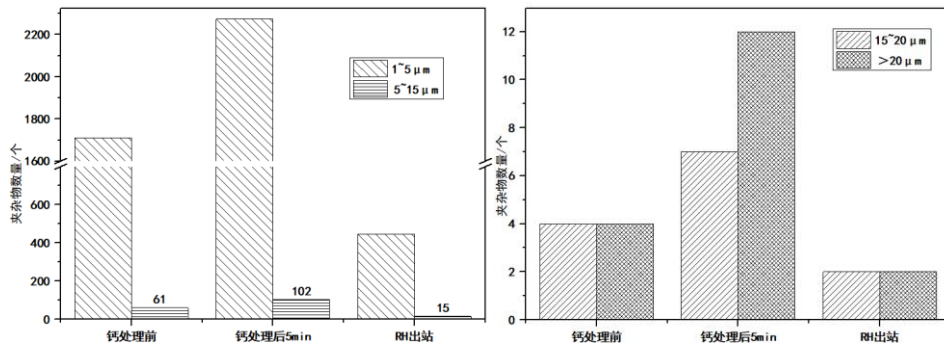


图 3 LF 炉钙处理工艺夹杂物的变化情况

由图 3 可以看出，LF 炉钙处理后不同尺寸范围内的夹杂物数量均增加，尤其是 1~5μm 的小尺寸夹杂物数量增加较为明显，说明钙处理主要以生成小夹杂物为主。大于 5μm 夹杂物的数量增加幅度较小，但数量达到最大值，尤其是大于 15μm 的夹杂物，其数量达到了 19 个，远远高于钙处理前。钢水软吹以及真空处理过程中，小于 5μm 的夹杂物首先碰撞生成大尺寸夹杂物，碰撞生成的大尺寸夹杂物通过气泡或 Stokes 上浮去除^[4]。钙处理后钢中 1~5μm 的小尺寸夹杂物的数量非常多，在钢包底吹氩搅拌的作用下，小尺寸夹杂物不断碰撞、聚集长大成大尺寸夹杂物，此时大尺寸夹杂物的生成速率大于其上浮、去除速率，所以数量不断增加。随着 1~5μm 夹杂物的减少，大尺寸夹杂物的生成速率也随之减小，直到某一临界点，大尺寸夹杂物的生成速率等于其去除速率，此时数量达到最大值，随后大尺寸夹杂物的数量开始下降。

RH 精炼过程搅拌强烈，小尺寸夹杂物更容易碰撞长大，从而上浮去除，破空后 1~5μm 小尺寸夹杂物的数量减少了 79.1%。钢中小尺寸夹杂物数量变少，其相互间碰撞的几率也变小，此时大尺寸夹杂物的上浮、去除占主要因素，其数量不断减少，最终在 25 分钟的 RH 真空循环处理以及 20 分钟的软吹处理过程中充分上浮直至去除，在 RH 终点其数量由 19 个降至 4 个，减少了 78.95%。

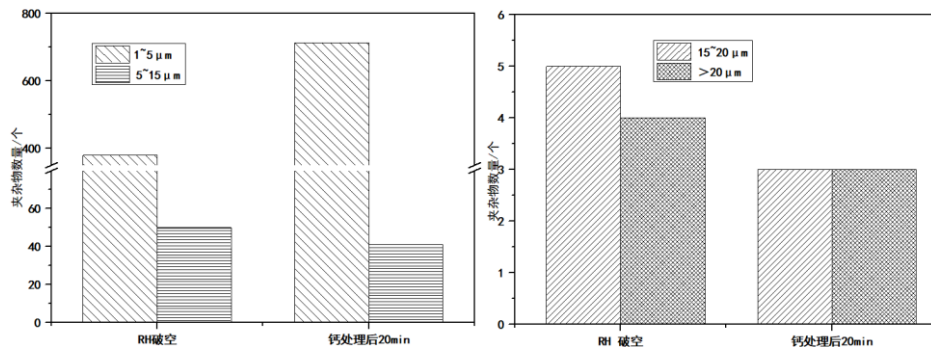


图 4 RH 钙处理工艺夹杂物的变化情况

由图 4 可以看出，RH 破空后对钢水进行钙处理、软吹 20min 后，1~5μm 的夹杂物数量增加，大于 5μm 的夹杂物数量减少，尤其是大于 15μm 的大颗粒夹杂物数量减少的幅度较为明显，与 LF 炉钙处理 5 分钟时大尺寸夹杂物数量增加的情况不一致，这与钙处理工艺、钙处理后的取样时机有关。RH 钙处理前钢水经过 RH 真空处理后夹杂物的数量要明显低于 LF 炉钙处理前的数量，因此钙处理后钢中的小尺寸夹杂物数量较少，其相互碰撞长大的几率较小，大尺寸夹杂物生成的速率较低。同时，与 LF 炉钙处理后软吹 5 分钟时取样相比，RH 钙处理工艺是在软吹 20 分钟时取样，取样时间延长了 15 分钟，此时小尺寸夹杂物碰撞、长大生成大尺寸夹杂物的速率已远远低于大尺寸夹杂物上浮、去除的速率，大尺寸夹杂物的数

量逐渐减少，在软吹 20 分钟时减少至 6 个。因此为了进一步控制钢中的大尺寸夹杂物数量，应尽量延长钙处理后的软吹时间，使夹杂物充分上浮、去除。

3.2.3 夹杂物的成分变化

图 5 和图 6 分别给出了两种钙处理工艺条件下夹杂物的成分变化规律。由于钢中夹杂物主要为 MgO - CaO - Al_2O_3 系复合夹杂物， SiO_2 所占比例很少($<2\%$)，可以忽略不计，因此将夹杂物成分投影到 MgO - CaO - Al_2O_3 的三元相图中。其中，红线所包围区域为由 FactSage 软件计算得到的熔点低于 1873K 的成分区域。

LF 炉钙处理前钢中夹杂物为 MgO - CaO - Al_2O_3 系复合夹杂物，其中， MgO 含量分布在 0~20%之间， CaO 含量分布在 10~40%之间， Al_2O_3 含量分布在 50~70%之间，且大部分为熔点高于 1600℃的固相夹杂物。对钢水进行钙处理后，夹杂物的组成向 CaO 的含量增加、 Al_2O_3 的含量降低的方向移动，且变性为低熔点夹杂物的数量和比例明显上升。RH 真空处理过程中大量高 CaO 含量的固态夹杂物碰撞、聚集长大后去除，同时由于真空处理过程中钙的挥发，使钢液中有效钙浓度降低，夹杂物组成向 CaO 含量减少的方向移动。

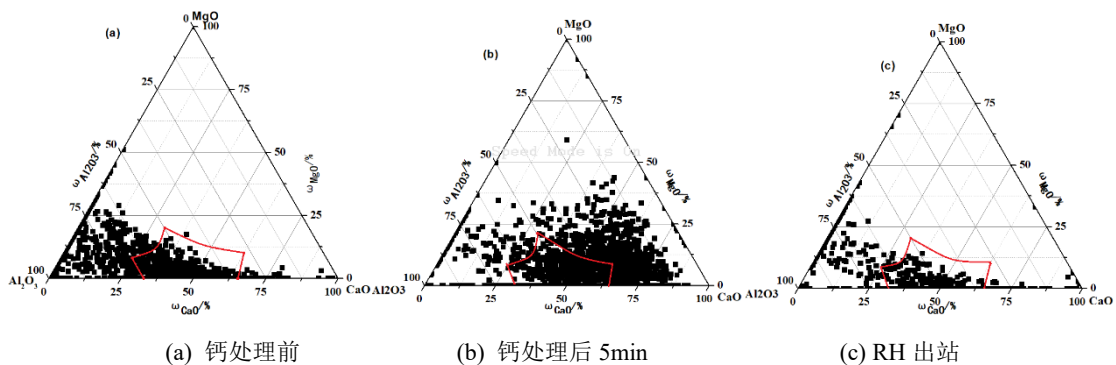


图 5 LF 炉钙处理工艺非金属夹杂物的成分变化情况

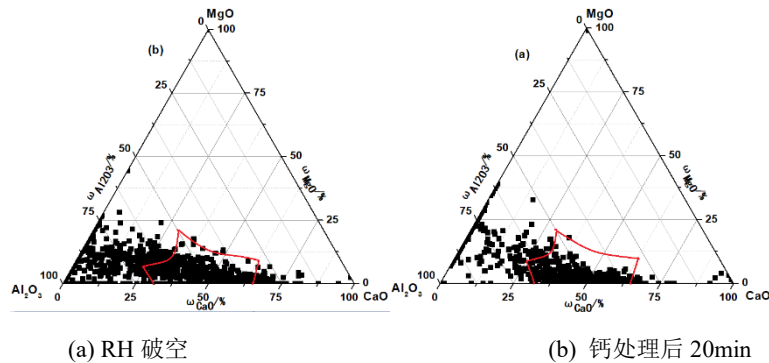


图 6 RH 钙处理工艺非金属夹杂物的成分变化情况

由于 RH 破空后喂入的纯钙线量较少、钢中的有效钙含量较低，因此夹杂物中的 CaO 含量较钙处理前没有明显升高，夹杂物中的 Al_2O_3 含量降低，夹杂物组成成分与 LF 炉钙处理相差不大。

4. 结论

(1) 精炼过程中两种钙处理工艺的 T.O 含量均呈现降低的趋势，LF 炉钙处理工艺的 T.O 含量在 RH 真空处理过程中下降幅度较大，精炼终点钢水 T.O 含量低于 RH 钙处理工艺

(2) LF 炉钙处理后钢中夹杂物数量较多，由于 RH 具有较强的夹杂物去除能力，以及钙处理后夹杂物上浮、去除的时间较长，夹杂物的数量低于 RH 钙处理工艺。

(3) LF 炉钙处理后夹杂物数量呈现先增加后降低的趋势，RH 钙处理后 1~5 μm 夹杂物数量增加，大于 5 μm 夹杂物数量降低。LF 炉钙处理工艺精炼终点大于 15 μm 的夹杂物数量低于 RH 钙处理工艺。

（4）两种钙处理工艺的夹杂物主要为含有少量 SiO_2 的 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系复合夹杂物，组成成分相差不大。

参考文献

- [1] 刘刚, 张旺胜, 李斌. 钙处理工艺对夹杂物变性理论分析与实践[J]. 江西冶金, 2009, 29(3): 3.
- [2] 王新华, 李秀刚, 李强, 等. X80 管线钢板中条串 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系非金属夹杂物的控制[J]. 金属学报, 2013, 49(5): 553-561.
- [3] 初仁生, 杨光维, 黄福祥, 等. 钙处理工艺对 X70 管线钢夹杂物的影响[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(5): 24-30.
- [4] Miki Y, Shimada Y, Thomas B G, et al. Model of Inclusion Removal During RH Degassing of Steel[J]. Iron and Steelmake, 1997, 24(8): 31