

低碳铝镇静钢可浇性提升与取消钙处理工艺的试验研究

高福彬^{1,2*}, 王新华², 王福明¹, 张涛²

1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 河钢集团邯郸公司, 邯郸 056003

Investigation on Improving the Castability and Canceling the Ca Treatment for low carbon Aluminum Killed Steels

Gao Fubin^{1,2*}, Wang Xinhua^{1,2}, Wang Fumin¹, Zhang Tao²

1. University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China;

2. Handan Iron and Steel Company Hegang Group, Handan, 056003, China

1. 前言

低碳铝镇静钢主要应用于汽车、家电、家装、建筑等行业, 这要求该钢种具有良好的韧性、塑性、冲压性、表面光洁度及扛时效性等性能, 而以上性能主要受钢液中夹杂物的尺寸、数量、形态等因素的影响。因此, 该类钢种必须严格控制钢中 T[O]、N 含量以及夹杂物的尺寸、数量、形态等^[1-3]。目前常见的低碳铝镇静钢的生产工艺主要有 3 种: BOF-CAS-CC 工艺、BOF-RH-CC 工艺、BOF-LF-CC 工艺^[4]。由于 LF 精炼脱硫能力强、过程温度控制稳定性好的特点, 因此, 部分钢铁企业采用 BOF-LF-CC 工艺生产低碳铝镇静。在 BOF-LF-CC 工艺下, 为提高 LF 精炼脱硫效率, 通常采用高碱度、低氧化性精炼渣系, 但在该渣系条件下, 精炼渣或耐材中的 MgO 会与钢液中的[Al]反应, 生成 MgO-Al₂O₃ 类夹杂, 进而影响钢液可浇性。这导致 LF 精炼结束后必须进行钙处理操作, 以促进 MgO-Al₂O₃ 类夹杂向 CaO-MgO-Al₂O₃ 类夹杂转变, 进而提高钢液可浇性^[5-6]。但钙处理过程不仅会增加精炼处理时间, 还会导致过程温降增加, 生产成本升高^[7-8]。

针对以上问题, 邯钢公司联合北京科技大学开展了低碳铝镇静钢可浇性提升的试验研究, 通过优化钢包耐材成分, 使低碳铝镇静的钙线消耗减少 75% 以上, 并显著提升了低碳铝脱氧钢的浇注稳定性。

2. 试验研究方法

2.1. 工业试验

低碳铝镇静钢(SPHC)的工艺流程为“260t BOF—LF 精炼—CC 板坯(铸坯断面: 1400mm ×240mm)”。主要操作及精炼过程: 1) 在转炉出钢过程中加入金属铝、锰铁合金及石灰进行脱氧、合金化及造精炼渣; 2) 在 LF 精炼对钢液进行升温, 并采用金属铝和石灰继续造渣, 精炼渣碱度 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 保持在 8 以上, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比在 1.0-2.0 之间, 中间包覆盖剂碱度 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 在 2.0 以上, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比在 1.0-1.5 之间; 3) LF 精炼脱硫结束后, 加锰铁合金进行合金微调, 钢液在 LF 出站前采用 600-800L/min 的氩气流量软吹 6min; 4) 试验炉次钢包清洗干净, 钢包内无残渣。钢包渣线部分采用镁碳砖(镁含量在 80% 以上), 钢包其它部分采用镁铝砖(镁含量为 10% 左右)。

试验过程中分别在 LF 进站、LF 出站及中间包取提桶样和渣样, 提桶样主要用于夹杂物检测分析, 渣样主要用于碱度、 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 、渣中氧化性等数据分析。

2.2. 实验室试验

为掌握精炼渣及钢包耐材对 MgO-Al₂O₃ 系夹杂物形成的影响规律, 开展了相关实验室研究。实验时将

500g 试验钢放入真空感应炉的坩埚内,抽取真空后向炉内充入氩气,在氩气保护氛围下将钢液加热熔化,并升温至 1600°C,向钢液内加入金属铝和精炼渣料,渣料量为钢液量的 5%,反应 25min 后在不破坏炉内氛围的条件下将钢液冷却凝固。为观察钢包耐材的影响,试验中分别采用了 MgO 质($w(\text{MgO}) > 97.5\%$)和 Al_2O_3 质($w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 99\%$)两种坩埚。

2.3. 分析方法

采用 ASPEX 夹杂物自动分析系统对钢液中的夹杂物进行分析。自动扫描面积为 25mm^2 ,扫描夹杂物尺寸 $\geq 1\mu\text{m}$,夹杂物成分为夹杂物几何中心的 EDS 分析结果。根据扫描电镜的检测结果,将 Ca、Si、Al、Mn、Mg 及 S、O 换算成对应氧化物、硫化物的质量百分比,换算方法为:首先将 S 与 Mn 结合,换算为 MnS 夹杂;若与 Mn 结合后,S 仍有富余,将 S 与 Ca 结合,换算为 CaS 夹杂;最后将与 S 结合后富余的 Ca、以及 Si、Al、Mg 等元素换算为氧化物。本文重点关注钢液中氧化物的演变。

3. 精炼渣、钢液成分及夹杂物演变规律

3.1. 精炼渣及钢液成分变化情况

不同时间精炼渣的成分变化情况及钢液成分变化情况分别如表 1、表 2 所示^[9]。从表 1 中可以看出,精炼渣 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 的碱度在 17.72-29.65 之间, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比值 1.09-1.92;中间覆盖剂的碱度为 2.83, $w(\text{CaO})/w(\text{氧化铝})$ 比值为 1.24。均满足精炼过程控制要求。

表 1 不同时间精炼渣成分变化

Table 1 Composition changes of refining slag at different time

工序	(wt%)								R	C/A
	SiO ₂	CaO	Mg	Al ₂ O ₃	M	P ₂ O	T.	S		
LF 进站	6.10	45.64	4.89	38.03	1.2	0.06	3.6	0.2	14.7	1.09
LF 出站	1.96	58.12	4.86	30.20	0.2	0.15	1.1	0.8	29.6	1.92
中间包	13.6	38.51	9.52	31.17	1.0	0.22	1.4	0.1	2.83	1.24

从表 2 中可以看出,钢中溶解的 Mg 和 Ca 含量随时间的增加而不断增加,与钙相比,镁的含量变化较为稳定,其波动范围在 4ppm-7ppm 之间。而在 LF 进站时未检测到 Ca 的存在,这可能与精炼中氧化钙的活性有关。其趋势与 Deng 等人^[10]的结果基本相同。

表 2 不同时间钢液成分的变化

Table 2 Changes of liquid steel composition at different times

工序	C	Si	Mn	P	S	Ca	Mg	Alt	Als
LF 进站	0.04	0.016	0.165	0.014	0.014	—	0.000	0.042	0.038
LF 出站	0.05	0.027	0.285	0.014	0.005	0.0007	0.000	0.052	0.048
中间包	0.05	0.025	0.278	0.014	0.005	0.0006	0.000	0.046	0.043

3.2 各工序夹杂物演

对不同时刻所取的试样进行夹杂物扫描分析,发现氧化物夹杂主要有 4 类,分别为纯 Al_2O_3 系、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系及 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物。各类夹杂物的形貌以及不同时间下在钢液中的占比分别如图 1、图 2 所示。从图 1(a)中可以看出纯 Al_2O_3 夹杂主要为块状或簇状,夹杂物尺寸较大,在 $3-20\mu\text{m}$ 之间,该类夹杂物在 LF 进站时的占比较高(图 2 LF 进站),达 90% 以上,随着精炼的不断进行,其占比逐渐降低,至中间包时,其占比降至 22%,这主要是由于在转炉出钢过程中加入了大量的金属铝进行脱氧所致。 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物主要为块状或不规则类球状(如图 1(b)),该类夹杂物尺寸在 $2-6\mu\text{m}$

之间，在 LF 精炼中后期形成，在 LF 精炼出站时的占比接近 40% (图 2)，在中间包内的占比进一步增加，达 43% 以上。这主要是随着钢液氧含量的降低，钢中[Al]含量增加，钢液中的[Al]会与耐材或精炼渣中的 MgO 发生反应，生成 MgO-Al₂O₃ 系夹杂物，在不进行钙处理条件下钢液中的钙含量较少，导致该类夹杂物能够一直稳定存在于钢液中。CaO-MgO-Al₂O₃ 系夹杂物的形貌与 CaO-Al₂O₃ 系夹杂物的形貌较为接近，均为球状，CaO-Al₂O₃ 系夹杂物更为规则，其边缘也更加光滑，两类夹杂物形貌如图 1(c)、图 1(d)所示。CaO-MgO-Al₂O₃ 系夹杂物同样也是在 LF 精炼后期形成，在 LF 出站时(图 2)，CaO-MgO-Al₂O₃ 系夹杂物占比由 LF 进站时的 2% 升高至 14%，至中间包时，其占比为 15%，占比化较为接近，这可能与精炼渣中 CaO 的含量与活度有关，当精炼渣的碱度较高时，其活性较大，精炼渣中的 CaO 同样会被钢液中的[Al]还原为游离 Ca，Ca 再与 MgO-Al₂O₃ 系夹杂物反应，生成了 CaO-MgO-Al₂O₃ 系夹杂物。CaO-Al₂O₃ 系夹杂物在 LF 出站时为 17%，至中间包时升高至 20%，CaO-Al₂O₃ 系夹杂物的生成有两种可能，一种为钢液中的游离 Ca 与 Al₂O₃ 系夹杂物反应生成，另一类为 CaO-MgO-Al₂O₃ 系夹杂物被 Ca 完全置换所得。

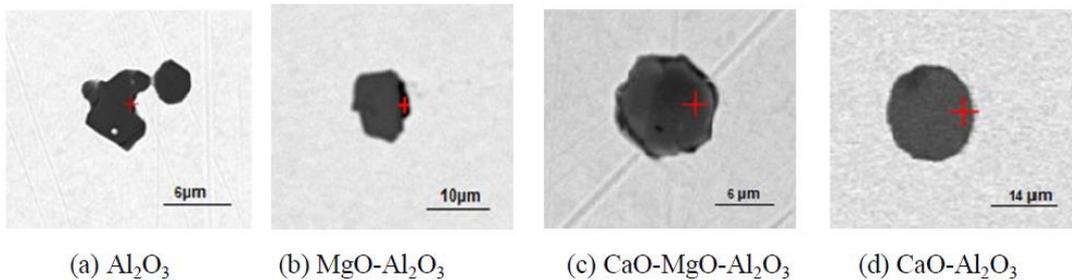


图 1 钢液中典型氧化物夹杂形貌

Fig. 1 Morphology of inclusions in molten steel

4. 影响 MgO-Al₂O₃ 系夹杂物的生成的因素分析

从图 2 中还可以看出，在中间包时，钢液中的 MgO-Al₂O₃ 系夹杂物占比最高，且其对钢液可浇性影响最大，为寻找影响 MgO-Al₂O₃ 系夹杂物生成的主要因素，本文开展了相关实验室研究，结果如图 3、图 4 所示^[9,11]。图 3 为采用 MgO 质坩埚时，在无精炼渣及精炼渣碱度分别为 2.17、3.34 条件下，钢中夹杂物组成在 Al₂O₃-MgO-CaO 三元相图中的分布情况。可以看到，夹杂物中存在许多 MgO-Al₂O₃ 夹杂或含少量 CaO 的 Al₂O₃-MgO-CaO 系夹杂物。尤其值得关注的是，在采用 MgO 质坩埚情况下，即便没有精炼渣，钢液中也存在 MgO-Al₂O₃ 系夹杂物。

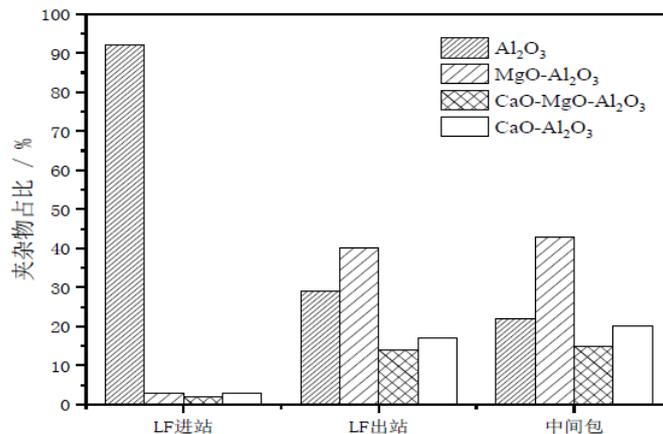


图 2 不同时刻钢液中夹杂物的变化规律

Fig. 2 Proportions of various inclusions in different

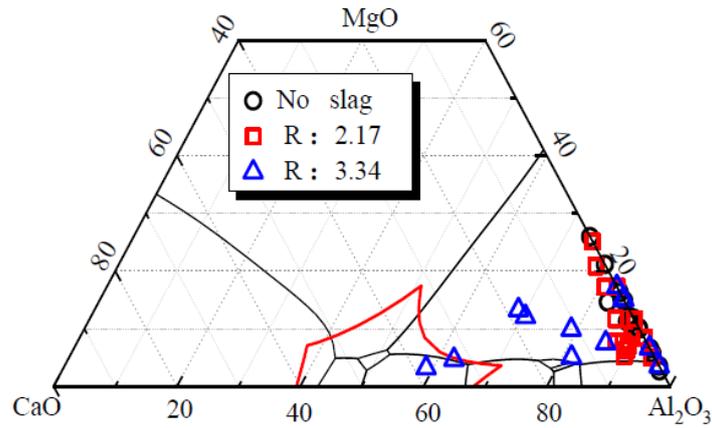
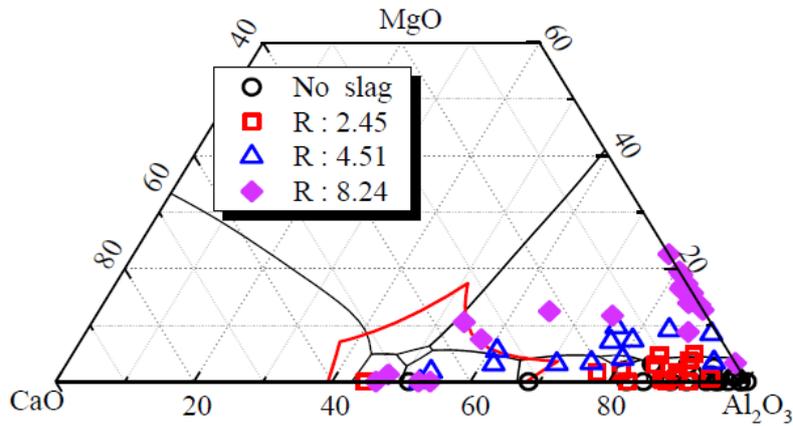
图 3 MgO 质坩埚下钢液夹杂物在 CaO-MgO-Al₂O₃ 系中的分布Fig.3 Composition distribution of the inclusions in CaO-MgO-Al₂O₃ system reacting using MgO crucibles

图 4 为采用 Al₂O₃ 质坩埚钢时，无精炼渣及精炼渣碱度分别为 4.51、8.24 条件下，钢中夹杂物组成在 Al₂O₃-MgO-CaO 系中的分布。可以看到，在采用 Al₂O₃ 质坩埚、炉渣碱度 4.5 实验条件下，即便渣中含 5% 左右 MgO，钢液中夹杂物也主要为 CaO- Al₂O₃ 系夹杂物。只有采用超高碱度精炼渣(碱度 8.24)时，由于渣中 MgO 活度显著提高，钢中才会有较多 MgO- Al₂O₃ 系夹杂物或含少量 CaO (<5%)的 Al₂O₃-MgO-CaO 系夹杂物生成。

从试验结果看出，精炼过程中 Al₂O₃ 向 MgO- Al₂O₃ 系夹杂物的转变与钢包耐材成分和精炼渣碱度具有重要关系，由于钢包耐材与钢液的接触面积远大于精炼渣与钢液的接触面积，且钢包耐材中 MgO 含量高，活度高(约为 1)，钢液中的[Al]还原钢包耐材中 MgO 的反应要快于其还原精炼渣中 CaO 的反应。

图 4 Al₂O₃ 质坩埚下钢液夹杂物在 CaO-MgO-Al₂O₃ 三元系中分布Fig.4 Composition distribution of the inclusions in CaO-MgO-Al₂O₃ system using Al₂O₃ crucibles

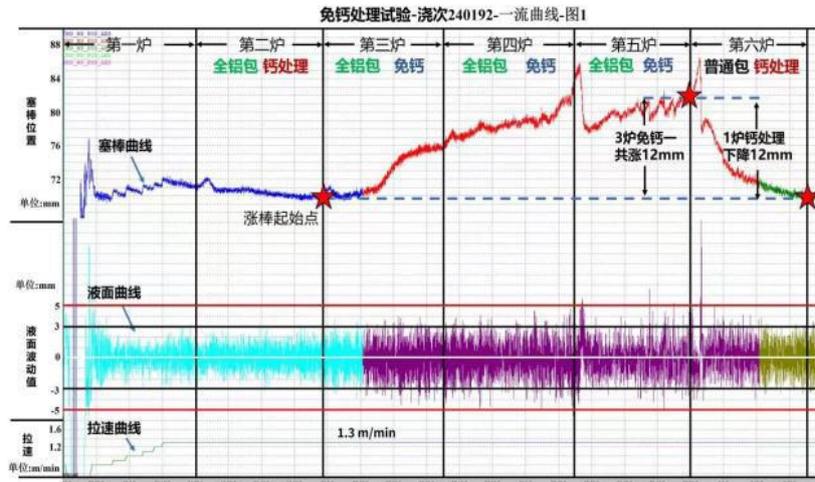


图 5 SPHC 钢连铸过程中间包塞棒棒位变化

Fig.5 TD stopper position change in continuous casting of SPHC steel

5. 提高低碳铝镇静钢可浇性以及取消钙处理工艺的工业试验

为提高 SPHC 钢种的可浇性，邯钢公司对原钢包耐材成分进行了优化，由于对钢包渣线部分耐材的抗渣线侵蚀性要求较高，为此在试验时，渣线部分继续实用 MgO-C 质耐材，包壁及包底部分采用刚玉质耐材，优化前后钢包耐材成分见表 3。

表 3 优化前后钢包耐材成分的变化

Table 3 The change of ladle resistant material composition before and after optimization

耐材种类	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	T.Fe	C
优化前耐材	1.00	1.29	10.06	84.03	0.15	0.25
优化后耐材	4.51		0.96	87.26	0.73	4.18

由于中间包仍采用了含有一定 MgO 的干式捣打料耐材。钢液在中间包内生成 MgO-Al₂O₃ 系夹杂物的可能性依然存在，加之该钢种合金加入量较少，无法依靠合金钙含量进行微量钙处理，试验时，为保证浇注的可行性，采用了“3+1”工艺控制策略，即连续三炉钢水不进行钙处理后，对接续的后一炉钢水进行钙处理，再连续三炉不进行钙处理，以此循环完成整浇次浇铸。

图 5 为生产 SPHC 低碳铝脱氧钢采用 Al₂O₃ 质钢包包衬后连铸中间包塞棒棒位和结晶器液面波动情况^[9]。可以看到，对浇次第 2 炉进行了钙处理，其后 3 炉不进行钙处理，中间包塞棒棒位总计提升 12mm，接着浇铸一炉经钙处理的钢水，即可将之前三炉镁尖晶石夹杂在塞棒棒头的粘接、堆积“化掉”，再连续浇铸三炉未钙处理钢水，塞棒棒位再增加 10-12mm，然后浇铸一炉钙处理钢水将其“化掉”，直至浇次顺利结束(单浇次 15 炉左右)。

6. 结论

(1) 在免钙处理工艺下，受精炼渣中 CaO 含量的影响，钢液中夹杂物仍会发生 Al₂O₃→MgO-Al₂O₃→CaO-MgO-Al₂O₃→CaO-Al₂O₃ 的转变，但转变并不彻底，至中间包时，MgO-Al₂O₃ 系夹杂物的占比仍在 40% 以上，MgO-Al₂O₃ 夹杂物仍是影响钢液可浇性的主要因素。

(2) 通过优化钢包耐材成分，采用刚玉质钢包内衬，SPHC 钢实现了“3+1”工艺模式，即连续三炉不进行钙处理，对后一炉钢水进行钙处理，再连续三炉不进行钙处理，以此循环完成整浇次浇铸。

参考文献

- [1] Zhang, L.; Lv, X.; Torgeson, A.T.; Long, M. Removal of impurity elements from molten aluminum: A review. *Miner. Process. Extr.Metall. Rev.* 2011, 32, 150 - 228.
- [2] Li Z, Li X, Yang L, et al. Effect of coiling and annealing temperatures on yield point behavior of low-carbon steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2020, 27: 325-333.
- [3] Zhang, L.; Thomas, B.G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. *ISIJ Int.* 2003, 43,271 - 291.
- [4] 王新华, 姜敏, 等.超低氧特殊钢中非金属夹杂物研究[J].*炼钢*, 2015, 31 (6): 1-12.
- [5] Sawai T, Wakoh M, Ueshima Y, et al. Analysis of oxide dispersion during solidification in Ti, Zr-deoxidized steels[J]. *ISIJ international*, 1992, 32(1): 169-173.
- [6] Yang D, Wang X, Yang G, et al. Inclusion evolution and estimation during secondary refining in calcium treated aluminum killed steels[J]. *steel research international*, 2014, 85(11): 1517-1524.
- [7] Sakata K. Technology for production of austenite type clean stainless steel[J]. *ISIJ international*, 2006, 46(12): 1795-1799.
- [8] Brabie, V. Mechanism of reaction between refractory materials and aluminum deoxidized molten steel. *ISIJ Int.* 1996, 36 , 109.
- [9]姜敏, 王新华, 高福彬, 等.采用 LF(-RH)精炼工艺生产铝脱氧钢钢液可浇性提升与取消钙处理工艺的试验研究[C].2022 (第二十三届)全国炼钢学术会议论文, 2022
- [10] Deng Z, Liu Z, Zhu M, et al. Formation, evolution and removal of MgO • Al₂O₃ spinel inclusions in steel[J]. *ISIJ Ints*, 2021, 61(1): 1-15.
- [11] Evolutions of Inclusions during the Ladle Refining of Low Carbon Aluminum Killed Steel without Calcium Treatment Under review