

洁净钢精炼钙处理技术探析

邓志银^{1, 2*}, 朱苗勇^{1, 2}

1. 东北大学多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;
2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819

Discussion on Calcium Treatment Technology for Clean Steel Refining

Deng Zhiyin^{1, 2*}, Zhu Miaoyong^{1, 2}

1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

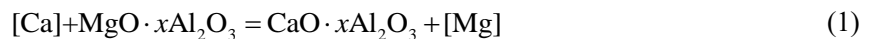
1. 前言

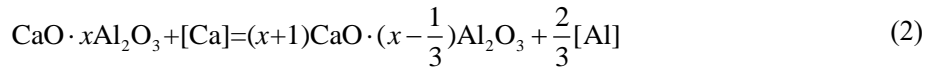
钙处理技术在全球钢铁企业得到了广泛的应用, 主要用来改善钢液的洁净度和控制夹杂物的形态。由于钙处理可以将固态的氧化铝夹杂物处理成液态的铝酸钙夹杂物, 有效改善连铸浸入式水口堵塞问题, 因此, 绝大多数人认为钙处理对钢液的洁净度是有利的。在很长时间内, 钙处理甚至成为了铝镇静钢精炼的必需工艺环节。时代进步和社会发展对钢铁材料提出了更高要求, 这迫使钢铁企业不得不提升冶炼水平以提高钢的洁净度。目前, 钢的洁净度水平显著提升, 钢中的全氧含量(T.[O])甚至可以低于 5×10^{-6} , 钢中的夹杂物数量明显减少。有些企业经过技术革新后发现, 即使不进行钙处理钢液也获得了较好的可浇性; 而有的企业发现, 钙处理后钢中的夹杂物级别和氧氮含量反而升高了。为此, 近年来又不得不重新审视钙处理的问题。为了更好地理解钙处理技术, 本文介绍钙处理变性原理以及存在的问题, 探析洁净钢钙处理实施新策略和控制标准。

2. 钙处理变性原理

众多生产实践表明, 浸入式水口的黏附物主要为 Al_2O_3 。尽管 Al_2O_3 黏附物也有多种形态, 但学者们认为钙处理首先要将 Al_2O_3 夹杂物实现液化。因此, 在考虑钙处理时主要考虑 Al_2O_3 夹杂物和钢中 Ca 的反应。当钢液中有微量 Ca 时, Al_2O_3 夹杂物在热力学上是不稳定的, 将演变为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物有多种化合物形式, 其熔点也不相同。Ye 等^[1]和伊藤陽一等^[2-3]学者提出, 钙处理过程 Al_2O_3 夹杂物沿着“ $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ (液相)”路径演变成液态夹杂物。在 1600°C 附近, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 可以呈现液态。如果夹杂物中 CaO 活度足够高, CaS 会在夹杂物边缘析出。此外, 如果钢液中的 Ca 含量过高, 则 Ca 和 S 可以直接反应生成高熔点的 CaS 夹杂物。该原理已被工业和学术界广泛认可。

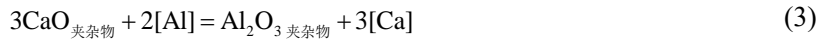
尽管如此, 在精炼渣、耐火材料和合金等因素的影响下, 铝脱氧产物 Al_2O_3 夹杂物很难保持稳定, 而会在精炼过程中发生演变。 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物即为精炼过程中的演变产物之一。由于 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3 夹杂物都是高熔点的坚硬夹杂物, 学者们又提出将 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 处理成液态夹杂物。近年的研究已经证明, 钙处理能将 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物变性为液态的 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3(-\text{MgO})$ 系夹杂物。大多数学者认为其反应机理是 Ca 将夹杂物中的 Mg 首先置换, 之后再 Al 置换, 如式(1)和式(2)所示。





3. 钙处理热力学

钢液中的 Ca 含量控制尤为关键。若 Ca 含量过低，夹杂物变性不充分，并不能改善可浇性；若 Ca 含量过高，会生成大量 CaS，反而增加水口堵塞的概率。为了获得较好的钙处理效果，学者们从热力学分析了 Ca 含量与钢中元素的关系，从而获得 Ca 的控制范围。目前，在工业中应用较多的控制标准为钙铝比，即钢中 Ca 含量和 Al 含量的比值 ($w[\text{Ca}]/w[\text{Al}]$)。由于钙处理的产物主要是 CaO-Al₂O₃ 系夹杂物，因此钢中的溶解[Al]和溶解[Ca]与钙处理产物 CaO-Al₂O₃ 有式(3)的平衡关系，即：



$$K_3 = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{[\text{Ca}]}^3}{a_{\text{CaO}}^3 \cdot a_{[\text{Al}]}^2} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot f_{[\text{Ca}]}^3 \cdot w[\text{Ca}]_{\%}^3}{a_{\text{CaO}}^3 \cdot f_{[\text{Al}]}^2 \cdot w[\text{Al}]_{\%}^2} \quad (4)$$

由于 12CaO·7Al₂O₃、CaO·Al₂O₃ 和 3CaO·Al₂O₃ 在 ≥1605 °C 时为液态，因此它们被认为是钙处理的目标产物。依据这些夹杂物中 Al₂O₃ 和 CaO 活度，则可由式(4)计算获得 $w[\text{Ca}]/w[\text{Al}]$ 值。需要特别说明的是，这里的 $w[\text{Ca}]$ 和 $w[\text{Al}]$ 是溶解[Ca]含量和[Al]含量，即溶解在钢中的 Ca 和 Al，并不包括夹杂物中的 Ca 元素和 Al 元素。尽管目前已有很多研究，但有关 Ca 的热力学数据并不一致^[4]。由于 Ca 很容易以化合物形式残留在钢中，目前钢铁企业和研究机构测量得到的 Ca 含量一般为全钙含量 (T.[Ca]，包括溶解[Ca]和化合物中的 Ca)，与式(3)要求的溶解[Ca]并不能完全对应。因此，钢中溶解[Ca]的精确测量仍是一个难题，在溶解[Ca]基础上测得的 Ca 热力学数据也有待进一步研究。尽管理论上采用热力学计算方法对 Ca 含量进行预测是合理的，但考虑到溶解[Ca]测量困难和热力学数据偏差大等问题，其计算结果的准确性仍有待验证。

4. 钙处理存在的问题

(1) 增加大型夹杂物频率。钙处理后钢中大型夹杂物出现的频率显著增加，这已被大量的研究证明^[5]。钢中的 DS 类夹杂物与 CaO-Al₂O₃ 系夹杂物密切相关。一些高端钢种（如轴承钢）之所以严格禁止钙处理，其主要考虑就是控制大型夹杂物。

(2) 影响夹杂物去除效率。传统观点认为液态夹杂物相比固态夹杂物更容易被去除，钙处理也很自然被认为具有提升夹杂物去除效率的优点。事实上，近年来的工业实践表明，相比液态夹杂物，固态夹杂物反而更容易去除^[6]。钙处理后 CaO-Al₂O₃ 系夹杂物呈液态或表层为液态，其去除效率相比 Al₂O₃ 和 MgO·Al₂O₃ 等固态夹杂物明显更低。

(3) 加剧耐火材料侵蚀。Ca 化学性质十分活泼，Ca 易与耐火材料发生反应，从而加剧耐火材料侵蚀。侵蚀剥落的耐火材料大多会进入钢液中形成夹杂物，因此钙处理实际上也增加了外来夹杂物的风险。

(4) 导致钢液二次氧化。由于 Ca 的饱和蒸气压高，在加 Ca 的过程中，Ca 会大量气化，从而使钢液剧烈翻腾、吸氧增氮，发生二次氧化，同时也增加了卷渣的风险，钙的收得率也不稳定。尽管目前的钙处理多采用喂线技术，若钙包芯线的铁皮不够洁净，其也会污染钢液。

(5) 难以彻底解决水口堵塞。在生产实践中，即使钢液经过钙处理后，连铸浸入式水口堵塞有时仍会发生。生产中试图通过调整 Ca 含量来减轻水口黏附，有时效果并不理想。Todoroki 等^[7]报道钛稳定不锈钢 SUS321 浸入式水口内壁黏附有含大量 TiN 颗粒的金属层，显然钙处理也不能解决 TiN 黏附的问题。虽然钙处理可以解决绝大多数水口堵塞问题，但钙处理并不是根治水口堵塞的万全之策。

5 钙处理实施探讨

5.1. 钙处理实施策略

目前钢的洁净度控制已达到了相当高的水平，有一些企业即使不采用钙处理也能流畅浇注。钙处理实质上会造成了大型夹杂物、耐火材料侵蚀和钢液二次氧化等问题，从而恶化钢液的洁净度，而这些问题也正是超洁净钢冶炼所需要解决的重大问题。另一方面，目前仍有一些企业面临钢液可浇性问题，并不能完全舍弃钙处理。为此，针对钙处理提出以下“三用”策略：

(1) 能不用就不用。如果钢液可浇性不存在问题，且没有夹杂物变性的特殊要求，就不必进行钙处理。当然，像管线钢和易切削钢等对夹杂物形态有要求的钢种，还需要保留钙处理工艺。

(2) 需用时应少用。Ca 用量能满足解决可浇性或夹杂物变性要求即可，不宜多用。加 Ca 量越多，二次氧化越严重，耐火材料侵蚀越多，外来夹杂物风险越大，而且成本也越高。

(3) 精炼末期才用。由于钙处理明显影响夹杂物的去除效率，因此不宜在精炼中期进行。由于钙处理后的液态夹杂物去除效率明显不如固态的 Al_2O_3 和 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 等夹杂物，因此在 VD 或 RH 处理前进行钙处理，夹杂物去除效果会被明显削弱，导致钢中全氧含量偏高。此外，Ca 还会在 VD 或 RH 处理过程中大量挥发逸出，使残余 Ca 很低，这也会影响处理效果。因此，若要改善钢液可浇性，应在精炼结束后再进行钙处理。

5.2. 钙处理控制标准

依据夹杂物的演变规律，同时视钢中的 Ca 和 O 元素全部存留在 $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物中，则可通过 $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 值来评估夹杂物变性的效果^[8-9]。与钙铝比控制标准相比， $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 标准以 $T.[\text{Ca}]$ 和 $T.[\text{O}]$ 作为参照，可以避免溶解 $[\text{Ca}]$ 的测量，也不涉及热力学数据。工业上， $T.[\text{Ca}]$ 的快速测量也十分容易。因此， $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 标准是具有实际参考意义的。要得到良好的处理效果，理论上 $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 值应在 0.63 至 1.25 区间。作者通过工业实践^[10]，进一步提出了低硫钢精炼钙处理的控制标准，即控制 $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 在 0.91~1.25 范围内。据企业反馈，该标准简单实用，在生产中取得了较好的应用效果。

若采用钙铝比控制钢中的 Ca 含量，当钢中 $w[\text{Al}]$ 为 0.025% 时，取 $w[\text{Ca}]/w[\text{Al}]$ 值为 0.10，则钢中需要 $w[\text{Ca}]$ 为 25×10^{-6} ，而钢中的 $T.[\text{Ca}]$ 含量则需更高。经过 LF 精炼的铝镇静钢 $T.[\text{O}]$ 通常为 $(10\sim 15)\times 10^{-6}$ ，按 $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]\approx 1$ 添加 Ca，钢中的 $T.[\text{Ca}]$ 仅需 12×10^{-6} 左右；经过 LF 精炼和 RH 精炼的铝镇静钢 $T.[\text{O}]$ 一般小于 10×10^{-6} ，钙处理的 $T.[\text{Ca}]$ 可控制在 10×10^{-6} 以内。由此可见，采用 $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 控制的 Ca 用量相比钙铝比计算值至少降低一半，并且还可以随着钢液的洁净度水平调整 Ca 添加量。按照“三用”策略， $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 标准显著降低了 Ca 用量，减少了耐火材料侵蚀，不仅降低了成本，还有效提升了钢液的洁净度。

需要特别说明的是，上述 $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 推荐值仅供低氧低硫洁净钢钙处理参考使用。理论上，只要夹杂物外层出现液态，就可以改善钢液的可浇性。若只为改善钢液可浇性，钙处理并不需要将夹杂物完全液态化。因此，可先根据 $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 值确定初步 Ca 含量，再进行进一步优化，在满足可浇性的前提下，获得最少的 Ca 添加量。

6. 总结

(1) 精炼过程中夹杂物发生了演变，钙处理的实际对象也发生了变化，从最初的铝脱氧产物 (Al_2O_3 夹杂物) 已经变为其演变产物 (包括 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物和 $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{MgO}$ 系夹杂物等)。

(2) 钙处理虽可以控制钢中夹杂物的形态、改善钢液的可浇性，但易影响夹杂物的去除效率，增加大型夹杂物出现的频率，还会使钢液发生二次氧化，加剧耐火材料侵蚀。因此，如果没有夹杂物变性的特殊要求，只要钢液可浇性不存在问题，就不必对钢液进行钙处理；如果确需钙处理，应尽量少添加 Ca，且宜在精炼结束之后再进行。为改善钢液可浇性，可以按 $T.[\text{Ca}]/T.[\text{O}]$ 为 0.91~1.25 控制低氧低硫钢中的 Ca 含量。尽管如此，为提升钢液的洁净度，追求最低的 Ca 添加量仍值得尝试。

致谢

感谢国家自然科学基金项目（项目号：U20A20272 和 52074073）的支持。

参考文献

- [1] Ye G Z, Jonsson P, Lund T. Thermodynamics and kinetics of the modification of Al_2O_3 inclusions [J]. ISIJ International, 1996, 36(s): 105-108.
- [2] Ito Y, Suda M, Kato Y, Nakato H, et al. Kinetics of shape control of alumina inclusions with calcium treatment in line pipe steel for sour service [J]. ISIJ International, 1996, 36(s): 148-150.
- [3] 伊藤陽一, 奈良正功, 加藤嘉英, 等. カルシウムの二段添加処理によるアルミナ介在物の形態制御[J]. 鉄と鋼, 2007, 93(5): 355-361.
- [4] Deng Z Y, Liu Z H, Zhu M Y, et al. Formation, evolution and removal of $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel inclusions in steel [J]. ISIJ International, 2021, 61(1): 1-15.
- [5] 王新华, 李秀刚, 李强, 等. X80 管线钢板中条串状 $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 系非金属夹杂物的控制[J]. 金属学报, 2013, 49(5): 553-561.
- [6] 邓志银, 周业连, 朱苗勇. 铝镇静钢中夹杂物形态对其去除的影响 [J]. 钢铁, 2018, 53(1): 34-40.
- [7] Todoroki H, Shiga N. Classification of clogging behavior of CC immersion nozzle in various stainless steels[A]. 4th International Congress on The Science and Technology of Steelmaking (ICS2008) [C]. Gifu: ISIJ, 2008, 121-128.
- [8] Ghosh A. Thermodynamic evaluation of formation of oxide-sulfide duplex inclusions in steel[J]. ISIJ International, 2008, 48(11): 1552-1559.
- [9] Geldenhuis J M A, Pistorius P C. Minimisation of calcium additions to low carbon steel grades[J]. Ironmaking & steelmaking, 2000, 27(6): 442-449.
- [10] Deng Z Y, Zhu M Y. A new double calcium treatment method for clean steel refining [J]. Steel Research International, 2013, 84(6): 519-525.