

精炼渣对钢液洁净度的影响

张立峰*

(北方工业大学机械与材料工程学院, 北京 100144; 邮箱: zhanglifeng@ncut.edu.cn)

摘要: 本文通过高温共聚焦原位观察实验研究了精炼渣对非金属夹杂物的吸附行为, 研究了不同精炼渣成分、不同温度、不同夹杂物尺寸对夹杂物吸附速率的影响。计算了夹杂物的夹杂物容量 Zh 数和无量纲溶解速率 Ry 数, 建立了 Ry 数和 Zh 数的函数关系式, 并通过该公式预测了不同尺寸夹杂物的溶解时间和溶解速率, 为钢液精炼过程中的夹杂物去除提供理论基础。研究了精炼过程精炼渣成分对钢中夹杂物成分的影响, 研究发现低碱度精炼渣有利于降低硅锰脱氧钢中夹杂物的 Al_2O_3 含量。精炼过程中精炼渣成分对铝脱氧钢中 Al_2O_3 夹杂物改性的影响。渣钢反应对 Al_2O_3 夹杂物的改性不是钢中生成 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物的主要原因。

关键词: 夹杂物 精炼渣 夹杂物容量 热力学

Modification of Sulfides in a High Sulfur Steel by Cerium Element

Zhang Lifeng*

(School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China; Corresponding author, E-mail: zhanglifeng@ncut.edu.cn)

Abstract: The dissolution of inclusions in the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ refining slag was in-situ observed using a high-temperature confocal scanning laser microscope. The effect of slag composition, temperature, and particle size on the dissolution rate of inclusions in slag was investigated. The inclusion capacity of slag Zh number and the dimensionless dissolution rate Ry number of inclusions were calculated, and the functional relationship between the dimensionless dissolution rate Ry number and the inclusion capacity of slag Zh number was established. The dissolution time and dissolution rate of inclusions of different sizes were predicted. Effect of slag composition on inclusions in steel was investigated. A low basicity slag can suppress the formation of Al_2O_3 in inclusions. The effect of the refining slag on the modification of Al_2O_3 inclusions in GCr15 bearing steel was investigated. The formation of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ inclusions was hardly generated by the reaction between the refining slag and the molten steel.

Key words: Inclusions, refining slag, slag capacity, thermodynamic

1 前言

钢中非金属夹杂物对高品质钢铁材料的质量和性能影响极大, 一直是关键钢铁材料稳定制备的卡脖子难题^[1]。炉外精炼是改善钢铁材料性能的重要手段, 其冶金操作通常包括脱氧、脱硫、调节温度、调节钢液成分、非金属夹杂物控制等^[2]。其中, 精炼渣对非金属夹杂物的吸附去除能够有效提升钢液洁净度, 精炼渣改性钢中夹杂物成分可以降低夹杂物硅钢水危害^[3-6]。Suito^[7]认为当存在足够充分的动力学条件, 即钢液、精炼渣和夹杂物完全达到平衡时, 钢中的夹杂物的成分应该与顶渣成分接近, 说明精炼渣对夹杂物的作用不可忽视。大多数钢种精炼过程中使用的精炼渣都以 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 为主要成分, 还有一定量的 MgO 和 CaF_2 。

精炼渣对钢液中非金属夹杂物和钢洁净度有重要影响。Valdez 等^[8]研究发现, 夹杂物完全溶解在渣中需要的时间随着 $\Delta C / \eta$ 增加而降低。当精炼渣中 CaO 含量接近饱和而 SiO_2 含量最低时, $\Delta C / \eta$ 最高,

Al_2O_3 夹杂物溶解速率最快，夹杂物吸附效率高^[8, 9]。Rochaa 等人^[10]研究了铝脱氧特殊钢真空精炼过程中的渣钢反应，结果表明，经过真空处理，钢液中 2.5~5、5~15、 $\geq 15 \mu\text{m}$ 夹杂物去除了 64、75 和 78%，并且夹杂物的成分逐渐趋近于精炼渣的成分，其研究也表明渣的黏度应该低于 $0.20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 才能促进渣对夹杂物的吸收，如果渣黏度 $> 0.40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 则渣会恶化钢的洁净度。通常情况下，精炼渣中加入 CaO 和少量 CaF_2 来提高化渣速率，但即使加入 CaF_2 ，电弧加热后，精炼渣也不能完全熔化，大部分精炼渣仍为固态。出钢和精炼过程精炼渣熔化不均匀或不及时都会造成精炼渣卷入钢液，导致轴承钢中形成 50~500 μm 的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 和大于 500 μm 的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 夹杂物^[11]。然而，精炼渣对钢中非金属夹杂物的作用机理还有待系统研究。因此，本文针对精炼渣对夹杂物的改性和吸附去除进行了深入研究，并且给出了精炼渣的夹杂物容量的概念，用于实现精炼渣成分的有效设计。

2 精炼渣对夹杂物的改性

图 1^[12]为反应后渣碱度和渣中 Al_2O_3 含量对硅锰脱氧钢中夹杂物的 Al_2O_3 含量的影响。不同形状的符号代表不同学者的研究结果，不同符号尺寸和数字代表反应后夹杂物中 Al_2O_3 含量。由图可知，随着精炼渣碱度降低，硅锰脱氧钢中夹杂物的 Al_2O_3 含量降低；同时，随着渣中 Al_2O_3 含量的降低，硅锰脱氧钢中夹杂物的 Al_2O_3 含量降低。在图中的阴影区域内的低碱度低 Al_2O_3 精炼渣有利于降低硅锰脱氧钢中夹杂物的 Al_2O_3 含量。图 2^[13]中， MgO 耐火材料和精炼渣中 MgO 同时被钢液中 $[\text{Al}]$ 还原而向钢液中传递 $[\text{Mg}]$ ，而钢液中 $[\text{Al}]$ 很难还原精炼渣中 CaO ；轴承钢中 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物不能通过钢液和精炼渣反应形成，

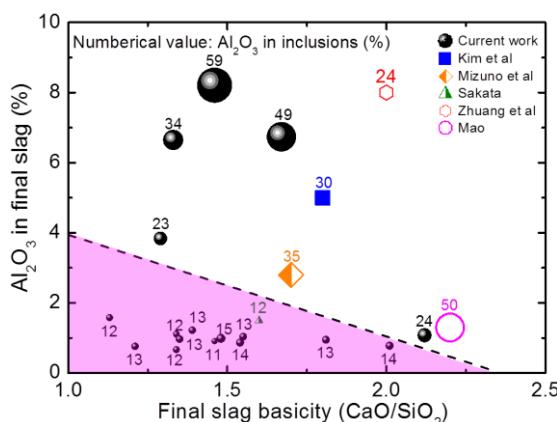


图 1 精炼渣成分硅锰脱氧中夹杂物成分的影响^[12]

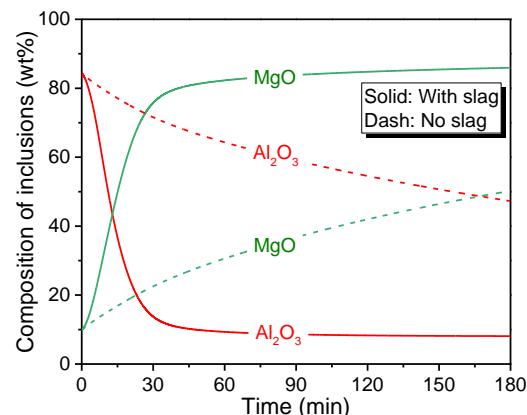


图 2 精炼渣成分铝脱氧中夹杂物成分的影响^[13]

Figure 1 Effect of slag composition on inclusions in Si-Mn killed steel.

Figure 2 Effect of slag composition on inclusions in Al-killed steel.

3 夹杂物在精炼渣中的溶解去除

本文针对夹杂物在渣中的溶解，提出了一个新概念，即渣的夹杂物容量，使用无量纲的 Zh 数表示，其定义式为 $\text{Zh} = g \cdot \rho_{\text{slag}}^2 \cdot (C_{\text{saturation}} - C) \cdot d_{\text{p},0}^3 \eta_{\text{slag}}^{-2}$ ，式中， C 是渣中含有夹杂物物相的质量百分数，%，无量纲； $C_{\text{saturation}}$ 是渣中该物相的饱和质量百分数，%； $d_{\text{p},0}$ 是夹杂物的初始直径， m ； ρ_{slag} 是渣的密度， kg/m^3 ； η_{slag} 是渣的动力黏度， $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ ； g 是重力加速度， m/s^2 。同时也提出了无量纲溶解速度的概念，使用无量纲的 Ry 数表示，其定义式为 $\text{Ry} = \rho_{\text{slag}} \eta_{\text{slag}}^{-1} \cdot d_{\text{p},0}^{-1} \psi$ ，式中 ψ 是夹杂物在渣中的溶解速率， m^3/s 。本研究得出夹杂物容量 Zh 和无量纲溶解速度 Ry 的关系式为 $\text{Ry} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ Zh}^{0.141}$ 。夹杂物容量可以用来预测夹杂物在渣中的

溶解速度和溶解时间，随着夹杂物容量 Zh 数的增加和夹杂物尺寸的增大，夹杂物的溶解时间增大，如图 3^[14] 和 4^[14] 所示。

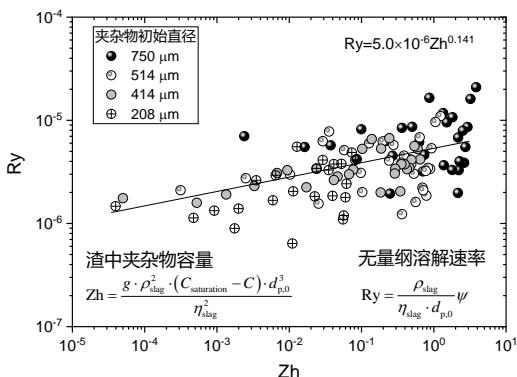


图 3 Al₂O₃ 夹杂物在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 渣中溶解过程的 Zh 数和 Ry 数的关系^[14]

Figure 3 The relationship between Zh and Ry of Al₂O₃ inclusions and the dissolution process in CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags

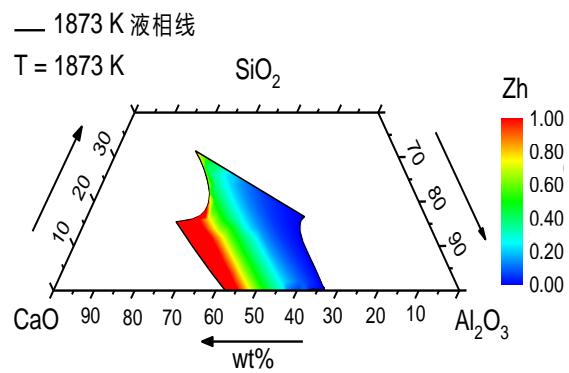


图 4 200 μm 直径 Al₂O₃ 夹杂物在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 渣中 Zh 数^[14]

Fig.4 The Zh number of 200 μm Al₂O₃ inclusions in CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags at 1600 oC

4 结论

(1) CaO-SiO₂ 基精炼渣主要用于硅锰脱氧钢，为了避免钢中夹杂物的 Al₂O₃ 组分超标，这一类渣中的 Al₂O₃ 含量较低，且渣的碱度一般较低，为了防止渣对耐火材料的侵蚀过于严重，精炼渣碱度不能过低。

(2) CaO-Al₂O₃ 基精炼渣用于铝脱氧钢，渣中 SiO₂ 的含量一般低于 15%，为了促进钢中夹杂物的快速去除，精炼渣的 CaO/Al₂O₃ 一般在 1.6~2.3 之间。

(3) 计算出夹杂物在 Al₂O₃-SiO₂-CaO 精炼渣中溶解的夹杂物容量 Zh 数和无量纲溶解速率 Ry 数，得到 Ry 数与 Zh 数的函数关系式。夹杂物的 Zh 数越大，则其 Ry 数越大，越有利于夹杂物在精炼渣中的溶解。

致谢

本文作者感谢国家自然科学基金（资助号：U22A20171）、北方工业大学、北京科技大学、燕山大学高钢中心（HSC）、先进制造用高品质钢铁材料开发与智能制造北京市和河北省国际科技合作基地（ICSM）的资助。

参考文献

- [1] 张立峰. 钢中非金属夹杂物[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
- [2] 张立峰. 钢中非金属夹杂物: 工业实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
- [3] Stephano P. T. Piva, P. Chris Pistorius. Effect of Ladle Furnace Slag Composition in Si-Mn-Killed Steel Transient Inclusion Changes[C]. Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (Molten 2016). 2016: 117-125.
- [4] Tianxiang Yuan, Lifeng Zhang, Ying Ren, Qing Zhao, Chengjun Liu. Effect of Slag Modification on Inclusions in Si-Mn-Killed 304 Stainless Steels[J]. steel research international, 2020, n/a(n/a): 2000506.
- [5] Yiming Qin, Xinhua Wang, Linping Li, Fuxiang Huang. Effect of Oxidizing Slag on Cleanliness of IF Steel during Ladle

- Holding Process[J]. Steel Research International, 2015, 89(9): 1037-1045.
- [6] Pengcheng Yan, Shuigen Huang, Lieven Pandelaer, Joris Van Dyck, Muxing Guo, Bart Blanpain. Effect of the CaO-Al₂O₃-Based Top Slag on the Cleanliness of Stainless Steel during Secondary Metallurgy[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2013, 44(5): 1105-1119.
- [7] Hideaki Suito, Ryo Inoue. Thermodynamics on Control of Inclusions Composition in Ultraclean Steels[J]. ISIJ International, 1996, 36(5): 528-536.
- [8] M. Valdez, G. Shannon, S. Sridhar. The Ability of Slags to Absorb Solid Oxide Inclusions[J]. ISIJ International, 2006, 46(3): 450-457.
- [9] Y. Ji, C. Liu, Y. Lu, H. Yu, F. Huang, X. Wang. Effects of FeO and CaO/Al₂O₃ Ratio in Slag on the Cleanliness of Al-Killed Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6): 3127-3136.
- [10] Vinicius Cardoso Da Rocha, Julio Anibal Morales Pereira, Ayumi Yoshioka, Wagner Viana Bielefeldt, Antonio Cezar Faria Vilela. Effective viscosity of slag and kinetic stirring parameter applied in steel cleanliness during vacuum degassing[J]. Materials Research, 2017, 20(6): 1480-1491.
- [11] 龙鹄, 成国光, 丘文生, 曾令宇, 余大华, 刘栋. 轴承钢中大尺寸夹杂物的特征, 来源及改进工艺[J]. 中国冶金, 2020, 30(9): 53-59.
- [12] Ying Ren, Lifeng Zhang, Wen Fang, Shijie Shao, Jun Yang, Weidong Mao. Effect of Slag Composition on Inclusions in Si-Deoxidized 18Cr-8Ni Stainless Steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(2): 1024-1034.
- [13] Jujin Wang, Lifeng Zhang, Gong Cheng, Qiang Ren, Ying Ren. Dynamic mass variation and multiphase interaction among steel, slag, lining refractory and nonmetallic inclusions: Laboratory experiments and mathematical prediction[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(8): 1298-1308.
- [14] 张立峰, 任英. 精炼渣的夹杂物容量的概念及其应用[J]. 钢铁, 2023, 58(47-60).