

铝脱氧钢中尖晶石夹杂物的生成与转变

李海波¹ 林伟¹ 王新华¹ 陈天明² 杨素波²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 攀枝花钢铁(集团)公司,攀枝花 617067)

摘要 研究了 140 t LD-LF-RH-CC 流程冶炼超低氧钢时精炼过程铝脱氧钢中夹杂物的变化。试验钢出钢过程加足够的铝脱氧,以尽快降低钢液中溶解氧。为使 Al_2O_3 转变为钙铝酸盐夹杂,选用 CaO- Al_2O_3 精炼渣系,渣中含 3.00% ~ 8.42% SiO_2 。结果表明,精炼时钢液中夹杂物的变化趋势为:纯 Al_2O_3 → 尖晶石夹杂 → CaO- Al_2O_3 -MgO 复合夹杂物,炉渣中 8.42% SiO_2 炉次夹杂物转变慢于 3.00% SiO_2 炉次;当炉渣 CaO/ Al_2O_3 为 1.60 时,钢中夹杂物大多转变为低熔点 CaO- Al_2O_3 -MgO 复合夹杂。精炼渣的成分控制应为(%) : 55 ~ 60CaO, 35 ~ 40 Al_2O_3 , 5 ~ 10MgO。

关键词 超低氧钢 夹杂物 精炼渣

Formation and Transformation of Spinel inclusion in Aluminium Killed Steel

Li Haibo¹, Lin Wei¹, Wang Xinhua¹, Chen Tianming² and Yang Subo²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;
2 Panzhihua Iron and Steel Group Co, Panzhihua 617067)

Abstract The formation and transformation of inclusion in aluminium killed steel during refining have been studied with extra low oxygen steel steelmaking by 140 t LD - LF - RH - CC flow sheet. A sufficient of aluminium was added in test steel during tapping in order to as soon as decrease solution oxygen in liquid steel, and CaO- Al_2O_3 refining slag series containing 3.00% ~ 8.42% SiO_2 were selected for Al_2O_3 transforming to calcium aluminate inclusion. Test results showed that the transformation trend of inclusion in liquid steel during secondary refining was pure Al_2O_3 → spinel → CaO - Al_2O_3 - MgO complex inclusions, the transformation of inclusion in heat with slag containing 8.42% SiO_2 was slower than that in heat with slag containing 3.00% SiO_2 , and as CaO/ Al_2O_3 of refining slag was 1.60, most inclusions in steel transformed to low melting point CaO- Al_2O_3 -MgO complex inclusions. The available ingredient of ladle refining slag is 55% ~ 60% CaO, 35% ~ 40% Al_2O_3 , 5% ~ 10% MgO.

Material Index Extra Low Oxygen Steel, Inclusion, Refining Slag

当纯净钢中 T[O] 降低至 0.001 0% 左右时,钢液中的尖晶石夹杂物已成为对钢的纯净度影响最大的因素^[1]。本文通过对 Al 脱氧钢精炼时夹杂物的变化,分析尖晶石夹杂的生成与转变过程。

1 试验工艺

试验工艺流程为 LD-LF-RH-CC。LD 转炉容量为 140 t,连铸坯断面为 280 mm × 380 mm。冶炼超低氧钢时,在出钢过程中加足够的 Al 脱氧。为实现钢液中 Al_2O_3 夹杂转变为钙铝酸盐夹杂,采用高 CaO 含量的 CaO- Al_2O_3 精炼渣,为保护炉衬,配入一定量的 MgO,由于在出钢过程中不可能完全挡渣,炉渣中有一定量的 SiO_2 ,精炼过程用尽可能大的 Ar 气量搅拌,使夹杂物尽快上浮被炉渣吸收。同时在炉渣表面加入 Al 粒强扩散脱氧,控制炉渣中 (FeO + MnO) ≤ 0.5%。

分别于 LF 进站加入合成渣前、LF 冶炼过程中合成渣化渣后、LF 出站时和 RH 真空结束后取样。

对所取的钢样进行处理,利用 SEM-EDS 对试样中的夹杂物进行观察,并分析其组成。

2 试验结果与讨论

试验时取其中 5 炉进行分析,真空结束后钢液中 T[O] 为 0.000 9% ~ 0.001 5%。为了保证夹杂物在钢热加工过程中有一定量的变形,应该把钢中的夹杂物组成控制在 CaO- Al_2O_3 -MgO 相图中的低熔点区域。精炼渣的成分见表 1。

2.1 钢液中夹杂物的变化

通过对冶炼过程中夹杂物的变化进行观察,夹

表 1 精炼渣的组成/%

Table 1 Ingredient of refining slag / %

炉次	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	S	FeO + MnO
1	55.16	16.93	8.42	9.03	0.11	0.46
2	48.75	30.35	7.28	5.12	0.12	0.50
3	47.65	35.54	5.76	7.62	0.26	0.43
4	47.15	19.38	4.55	8.31	0.32	0.50
5	55.51	25.86	3.00	6.52	0.26	0.41

杂物的成分变化趋势如图 1 所示,在加 Al 脱氧后,钢液中的夹杂物主要是脱氧产物 Al_2O_3 夹杂,随着冶炼的进行,夹杂物中的 MgO 含量逐渐增加,夹杂物逐渐转变为 $MgO \cdot Al_2O_3$ 尖晶石,而后夹杂物中的 CaO 含量逐渐增加,在真空结束的时候,夹杂物逐渐转变为 $CaO-Al_2O_3-MgO$ 复合夹杂物。

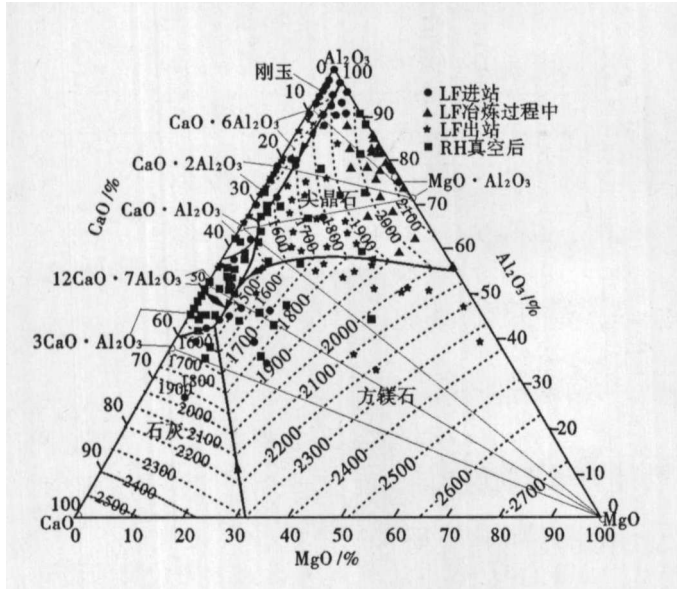
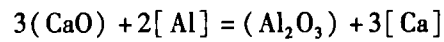
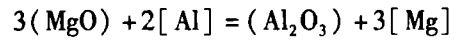


图 1 精炼过程中的夹杂物成分变化

Fig. 1 Change of ingredient of inclusion in refining process

由于是一次性加入足够的 Al 脱氧,在出钢过程中加入的 Si 和 Mn 基本不起脱氧的作用,夹杂物中不含 SiO_2 和 MnO ;有研究认为尖晶石夹杂物中的 Mg 主要来自 SiFe 合金带入^[2],但是在本试验中如果夹杂物中的 Mg 来自合金带入,由于在加入合金脱氧的过程中, $[Mg]$ 和 $[Ca]$ 会很快氧化,钢液中的夹杂物不会是纯的 Al_2O_3 夹杂。由于钢液中的夹杂

物开始是纯的 Al_2O_3 夹杂,然后才是尖晶石夹杂,所以可以推测夹杂物中的 Mg 和 Ca 来自炉渣或炉衬,而不是 SiFe 合金带入。由于 $[Mg]$ 和 $[Ca]$ 很小,随着钢渣反应的进行,发生以下反应:



$[Mg]$ 和 $[Ca]$ 与钢液中纯的 Al_2O_3 夹杂反应,夹杂物中的 MgO 和 CaO 含量逐渐增加,通过对样品的成分分析,在很短的时间内,钢液中的 $[Mg]$ 增加 0.000 1% ~ 0.000 5% 足以生成尖晶石^[3,4],而钢液中的 $[Ca]$ 增加较慢,在 LF 冶炼过程中才逐渐增加,夹杂物中的 CaO 含量增加较慢。随着钢液中的 $[Ca]$ 增加, $[Ca]$ 不但与夹杂物中的 Al_2O_3 反应,也能与夹杂物中的 MgO 反应,置换出夹杂物中的 Mg。随着夹杂物中的 CaO 逐渐增加,最终生成稳定的 $CaO-Al_2O_3-MgO$ 复合夹杂物^[5]。

但是在某些炉次,钢液中的夹杂物在真空结束后并没有转变为 $CaO-Al_2O_3-MgO$ 复合夹杂,而仍以尖晶石夹杂为主,可以认为主要由于炉渣的组成不同所引起的。

2.2 炉渣中 SiO_2 含量对尖晶石的影响

试验中发现,炉渣中的 SiO_2 含量对夹杂物的转变影响很大(表 1),从图 2(a)可见,炉渣中 SiO_2 含量高的炉次, Al_2O_3 转变为尖晶石夹杂和尖晶石夹杂转变为复合夹杂比 SiO_2 含量低的炉次夹杂物转变慢;从图 2(b)可见,炉渣 SiO_2 含量低的炉次,夹杂物中 CaO 的含量增加比较快。这是因为当炉渣中 $(FeO + MnO) \leq 0.5\%$ 时,钢液中的 Al 首先还原

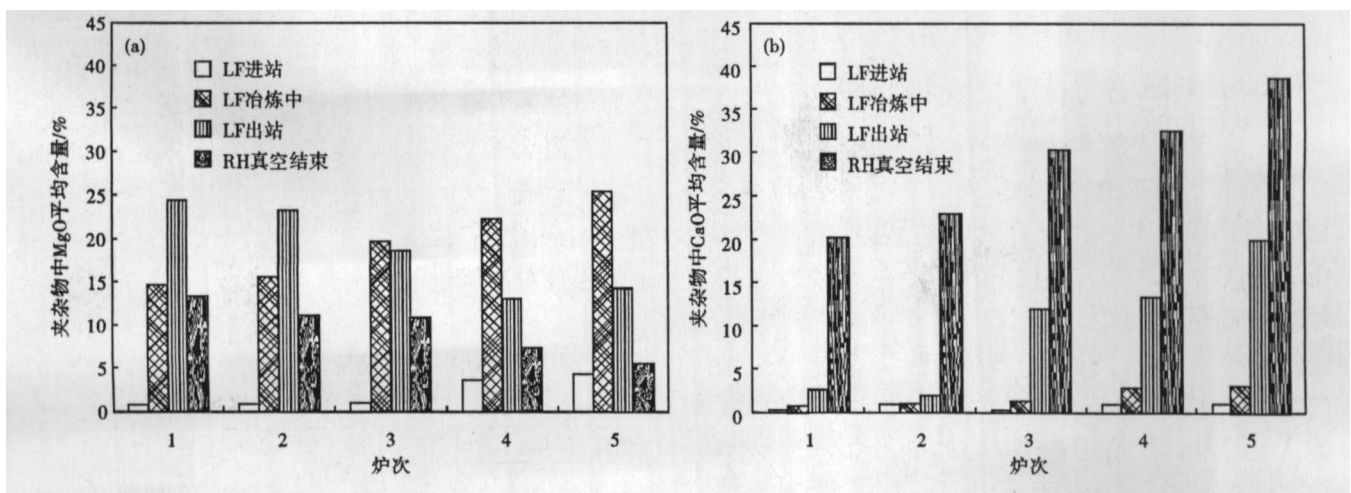


图 2 精炼过程夹杂物中 MgO (a) 和 CaO (b) 含量的变化

Fig. 2 Change of MgO (a) and CaO (b) content in inclusion during refining process

炉渣中的 SiO₂。

由于炉渣中 SiO₂ 的存在,使被还原出来的 Mg 和 Ca 也会与 SiO₂ 反应,导致钢液中的 [Mg] 和 [Ca] 升高很慢。

在 SiO₂ 含量高的炉渣中, Ca 很难被还原出来,所以在真空结束时,夹杂物中 CaO 的平均含量在 25% 以下,夹杂物仍以 Al₂O₃ 为主要成分,为固态夹杂。而在炉渣 SiO₂ 含量低的炉次中,在真空结束时,钢液中夹杂物的 CaO 含量在 40% 左右,已经成为液态 CaO-Al₂O₃-MgO 的复合夹杂。

2.3 炉渣 CaO/Al₂O₃ 对夹杂物变化的影响

从热力学的角度考虑,当炉渣中 CaO 和 Al₂O₃ 活度比大于夹杂物中的活度比时,夹杂物就能够转变为低熔点 CaO-Al₂O₃-MgO 复合夹杂。炉渣中

$\frac{a_{CaO(s)}^3}{a_{Al_2O_3(s)}} 和 \frac{a_{CaO(s)}}{a_{MgO(s)}}$ 要高于夹杂物中 $\frac{a_{CaO(s)}^3}{a_{Al_2O_3(s)}} 和 \frac{a_{CaO(s)}}{a_{MgO(s)}}$, 夹

杂物中各物质的活度如表 2 所示^[1,6], 以生成 12CaO · 7Al₂O₃ 夹杂物为准,冶炼终点钢包渣应满

足的条件为: $\frac{a_{CaO(s)}^3}{a_{Al_2O_3(s)}} > 0.4; \frac{a_{CaO(s)}}{a_{MgO(s)}} > 2.7。$

表 2 夹杂物中各组分的活度

Table 2 Activity of each ingredient in inclusion

夹杂物组分	$a_{Al_2O_3}$	a_{CaO}	a_{MgO}
MgO · Al ₂ O ₃	0.416		0.091
3CaO · Al ₂ O ₃	0.100	0.200	
12CaO · 7Al ₂ O ₃	0.250	0.100	
CaO · Al ₂ O ₃	0.450	0.030	

由于 RH 真空后夹杂物中 MgO 含量一般等于或小于 10%, 夹杂物是否为液态主要与夹杂物的 CaO/Al₂O₃ 有关。从图 1 可见,当夹杂物 CaO/Al₂O₃ 在 0.5 ~ 1.5 之间, MgO 含量 ≤ 10% 时,夹杂物处于较低熔点区域,在钢热加工过程中可以发生微小变形。从图 3 可见,随着炉渣中 CaO/Al₂O₃ 增高,夹杂物中 CaO/Al₂O₃ 也呈增高趋势。钢包渣中 CaO/Al₂O₃ 在 1.6 的炉次,夹杂物中 CaO/Al₂O₃ 在 0.5 ~ 1.5 之间,说明夹杂物的成分已经在较低熔点区域。而当钢包渣 CaO/Al₂O₃ 在 1.3 左右的炉次, Al₂O₃ 夹杂变性不完全。当钢包渣 CaO/Al₂O₃ 高于 2.0 的炉次,夹杂物的成分比较分散,部分夹杂物中 CaO 含量过高,成为以 CaO 为主要成分的熔点高于炼钢温度的夹杂。参考文献[7]的 CaO-Al₂O₃-MgO 活度图可知,满足条件的钢包渣成分应控制在 (%) : 55 ~ 60CaO、35 ~ 40Al₂O₃、5 ~ 10MgO。

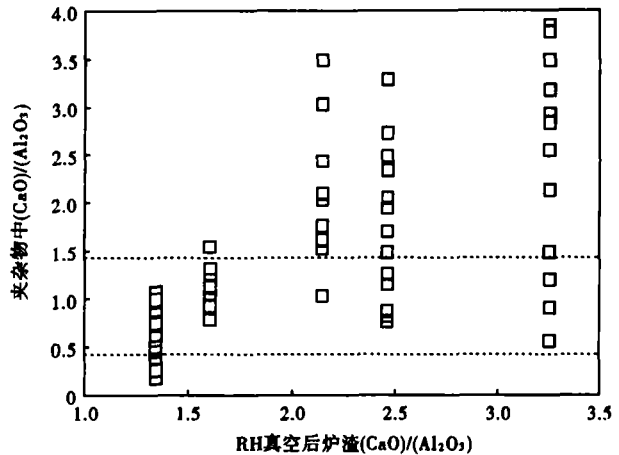


图 3 RH 后炉渣 CaO/Al₂O₃ 与夹杂物 CaO/Al₂O₃ 的关系
Fig. 3 Relation between CaO/Al₂O₃ in slag and CaO/Al₂O₃ in inclusion after RH

3 结论

(1) 在真空结束后 Ca 处理前,利用钢渣之间、夹杂物与钢液之间的反应,夹杂物能够控制在 CaO-Al₂O₃-MgO 复合夹杂的低熔点区域。

(2) SiO₂ 含量低的炉渣有利于夹杂物的转变,应尽量减少炉渣中 SiO₂ 含量,控制转炉下渣量。

(3) 控制炉渣 CaO/Al₂O₃ 在 1.6 左右时,真空结束钢液中夹杂物基本为低熔点的复合夹杂,钢包渣成分应控制范围为 (%) : 55 ~ 60CaO、35 ~ 40Al₂O₃、5 ~ 10MgO。

参考文献

- 1 Todoroki Hidekazu, Mizuno Kenji. Effect of Silica in Slag on Inclusion Compositions in 304 Stainless Steel Deoxidized with Aluminum. ISIJ International, 2004, 44(8) : 1350
- 2 Todoroki Hidekazu, Mizuno Kenji, Noda Masato. Formation Mechanism of Spinel Type Inclusion in 304 Stainless Steel Deoxidized with Ferrosilicon Alloys. Steelmaking Conference Proceedings, 2001 : 331
- 3 Seo Won-Gap, Han Woong-Hee, Kim Jeong-Sik, et al. Deoxidation Equilibria Among Mg, Al and O in Liquid Iron in the Presence of MgO · Al₂O₃ Spinel. ISIJ International, 2003, 43(2) : 201
- 4 Fujii Katsumori, Nagasaka Tetsuya, Hino Mitsutaka. Activities of the Constituents in Spinel Solid Solution and Free Energies of Formation of MgO, MgO · Al₂O₃. ISIJ International, 2000, 40(11) : 1059
- 5 Ohta Hiroki, Suito Hideaki. Activities in CaO-MgO-Al₂O₃ Slags and Deoxidation Equilibria of Al, Mg and Ca. ISIJ International, 1996, 36(8) : 983
- 6 蒋国昌. 纯净钢及二次精炼. 上海: 上海科学技术出版社, 1994
- 7 Okuyama Goro, Yamaguchi Koji, Takeuchi Syuji, et al. Effect of Slag Composition on the Kinetics of Formation of Al₂O₃-MgO Inclusions in Aluminum Killed Ferritic Stainless Steel. ISIJ International, 2000, 40(2) : 121

李海波 (1975-), 男, 在读博士, 主要研究洁净钢的冶炼和特殊钢中非金属夹杂物的控制。

收稿日期: 2007-03-05