

E 级船板钢钙处理工艺研究

孙宝芳¹ 包燕平¹ 刘建华¹ 李太全¹ 岳峰¹ 肖大恒² 陈奇明²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083;2 湘潭钢铁公司技术中心,湘潭 411100)

摘要 通过 Al_s-[O]平衡和 Ca_残-Als 平衡的热力学计算,研究了湘钢 Nb-Ti 微合金化 E 级船板钢(0.10% C)两种钙处理工艺:两步法(LF+喂 Ca-Si 线-VD+喂 Ca-Si 线)和一步法(LF-VD+喂 Ca-Si 线)对钢中夹杂物形态和力学性能的影响。结果表明,当钢中 S≤0.003%,T[O]≤15×10⁻⁶,Als 控制在 0.02%~0.04%时,进行一步法钙处理后钢中≤4 μm 的球形夹杂物达 93%, -40℃的横向冲击功为 156~240 J。

关键词 E 级船板钢 Ca 处理 力学性能

A Study on Precess of Calcium Treatment for Grade E Hull Steel

Sun Baofang¹, Bao Yanping¹, Liu Jianhua¹, Li Taiquan¹, Yue Feng¹, Xiao Daheng² and Chen Qiming²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;

2 Technical Center, Xiangtan Iron & Steel Corp, Xiangtan 411100)

Abstract The effect of two processes of calcium treatment: two step process (LF + Ca-Si wire feeding - VD + Ca-Si wire feeding) and one step process (LF - VD + Ca-Si wire feeding) at Xiangsteel on morphology of inclusions and mechanical properties of Nb-Ti microalloying grade E hull steel (0.10% C) has been studied by thermodynamic calculation on equilibrium of Al_s - [O] and equilibrium of Ca_{residual} - Als. Results showed that as S in steel ≤0.003%, T[O] ≤15 × 10⁻⁶, and controlled Als in steel 0.02% ~ 0.04%, after one step process of calcium treatment the ≤4 μm spherical inclusions in steel were up to 93%, and cross impact energy at -40 °C was 156 ~ 240 J.

Material Index Grade E Hull Plate, Ca Treatment, Mechanical Properties

湘钢生产船板钢的 BOF→LF→VD 炼钢流程中,采用两种不同的钙处理工艺:(1)在 LF 后和 VD 后两次喂入 Ca-Si 线(简称两步法);(2)在 VD 精炼后一次喂入 Ca-Si 线(简称一步法)。本文研究的 E 级船板钢中硫处于极低水平(≤0.003%),故钙处理的主要目的是对钢中的 Al₂O₃ 夹杂物进行变性处理。

1 E 级船板钢生产工艺流程及设备配置

在湘钢的船板钢生产中两种钙处理工艺路线为:

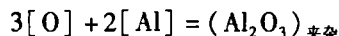
(1)两步法:镁粒预脱硫→120 t 转炉→出钢过程喂 Al 线 350 m→LF(铝粒脱氧)→喂 Al 线, Ca-Si 线 200 m→VD→喂 Ca-Si 线 500 m→板坯连铸。

(2)一步法:镁粒预脱硫→120 t 转炉→出钢过程喂 Al 线 400 m→LF(铝粒脱氧)→VD→喂 Al 线(确保成品铝含量), Ca-Si 线 300 m→板坯连铸。

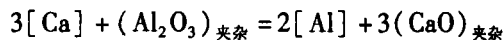
生产中使用:(1) Al 线直径 Φ13 mm;(2) Ca-Si 线粉重 240~260 g/m,含钙 13%~14%;LF 出钢温度 ≥1 650℃,VD 结束温度 ≥1 550℃。

铸坯成分(%):C 0.08~0.11、Ni ≤0.4、Nb 0.02~0.05、Ti ≤0.02、P ≤0.015、S ≤0.003、T[O] <0.001 5、N <0.003 5、Al 0.02~0.04。

2 热力学计算及分析



$$\lg K_{Al_2O_3} = \lg \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^3} = \frac{61\,304}{T} - 20.3^{[1]} \quad (1)$$



$$\lg K = \lg \frac{a_{CaO}^3 \cdot a_{Al}^2}{a_{Ca}^3 \cdot a_{Al_2O_3}} = \frac{15\,661}{T} - 2.58^{[2]} \quad (2)$$

式中:K_{Al₂O₃}、K- 反应平衡常数;a_{Al₂O₃}- 夹杂物中 Al₂O₃ 活度;a_{CaO}- 夹杂物中 CaO 活度;a_{Al}- 钢中 Al 活度;a_{Ca}- 钢中 Ca 活度;a_O- 钢中 O 的活度。

a_{CaO}、a_{Al₂O₃}代表以纯固态为标准态时 CaO、Al₂O₃ 的活度;a_{Al}、a_{Ca}、a_O 代表 1% 质量分数为标准态时,钢液中 Ca、Al、O 的活度。计算中,根据现场钢液成分及相互作用系数计算得到溶解铝的活度系数近似为 1,故假定 a_{Al} = [Al]。钙处理后钢中残钙量一般在(10~40)×10⁻⁶之间,且有研究指出,钢中溶解钙[Ca]不到残钙量 Ca_残 的 10%^[3],因此可以认为,溶解钙与钢液构成极稀溶液,近似 a_{Ca} = [Ca],取其最大值[Ca] = 0.1Ca_残;E 级船板钢为铝镇静钢,根据现场钢液成分计算得[Al] ≈ 0.7Als;由于钢中氧

表1 不同钙铝酸盐的活度值
Table 1 Activity of different calcium aluminate

夹杂物	a_{CaO}	$a_{Al_2O_3}$
CaO/L	1.000	0.017
12CaO · 7Al ₂ O ₃	0.340	0.064
L/CaO · Al ₂ O ₃	0.150	0.275
CaO · Al ₂ O ₃ /CaO · 2Al ₂ O ₃	0.100	0.414
CaO · 2Al ₂ O ₃ /CaO · 6Al ₂ O ₃	0.043	0.637
CaO · 6Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0.003	1.000

注: L液相。

含量极低, 近似认为满足极稀溶液, 取 $a_O = [O]$ 。不同平衡态下 a_{CaO} 及 $a_{Al_2O_3}$ 如表 1^[4]。

由公式(1)及表 1 的 $a_{Al_2O_3}$ 作出不同平衡态的 Als-[O] 平衡曲线如图 1: 从 CaO-SiO₂ 二元相图可得, 随夹杂物中氧化钙含量的增加, 夹杂物变化过程是: Al₂O₃ → CaO · 6Al₂O₃ → CaO · 2Al₂O₃ → CaO · Al₂O₃ → 12CaO · 7Al₂O₃ → 3CaO · 2Al₂O₃ → CaO。

但由于 Al₂O₃、CaO · 6Al₂O₃、CaO · 2Al₂O₃ 熔点高于 1 700 °C^[5], 进行钙处理时, L/CaO · Al₂O₃ (熔点 1 605 °C)^[5] 平衡态可以认为是形成液态铝酸钙的开始; 实际钙处理时因钢中溶解钙量较低, 很难生成液态氧化钙, 同时由于 12CaO · 7Al₂O₃ 熔点最低^[5] (1 455 °C), 密度最小^[5] (2.83 g/cm³), 故被认为是理想的变性产物。

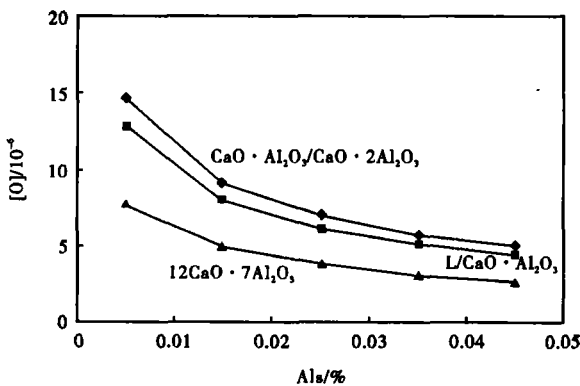


图1 1 873 K 时的 E 级船板钢中 Als-[O] 平衡曲线
Fig. 1 Curves of equilibrium of Als - [O] in grade E hull steel at 1 873 K

两步法钙处理工艺中, 由图 1 可以看出, 在 1 873 K 时, 当 [Al] = 0.02% ~ 0.05% 时, 形成液态铝酸钙时钢中平衡 [O] 低于 10×10^{-6} 。但是 LF 精炼后, 温度在 1 600 ~ 1 650 °C 条件下进行第 1 次钙处理 (喂入 200 m 钙线), 由于钢中 T[O] 控制在 20×10^{-6} , 远高于钢液平衡氧含量, 在 VD 内 CaO 和钢中大量的 Al₂O₃ 结合成铝酸钙, 在氩气搅拌并真

空条件下, 大多数铝酸钙上浮进入渣相。所以两步法中第一步钙处理很大程度上是起脱氧的作用。

一步法钙处理工艺中, 充分发挥了 VD 自身脱氧、脱气、去夹杂功能, 使 VD 后 T[O] 控制在 $\leq 0.0017\%$ 水平。钙处理时 CaO 和残存在钢中的 Al₂O₃ 充分结合, 容易形成低熔点液态 12CaO · 7Al₂O₃, 起到了使 Al₂O₃ 夹杂物变性的作用。

两种不同的钙处理工艺, 在 VD 后的 T[O] 基本相同, 但由于钢中 Al 含量的不同, 导致夹杂物变性所需的钙量不同。

由公式(2)和表 1 中数据, 可作出在 1 823 K 和 1 873 K 时 Ca-Als 的平衡曲线 (图 2)。为了得到理想的夹杂物变性效果, 需控制加入钢水的钙量; 钙量小, Al₂O₃ 无法转变为液态铝酸钙。

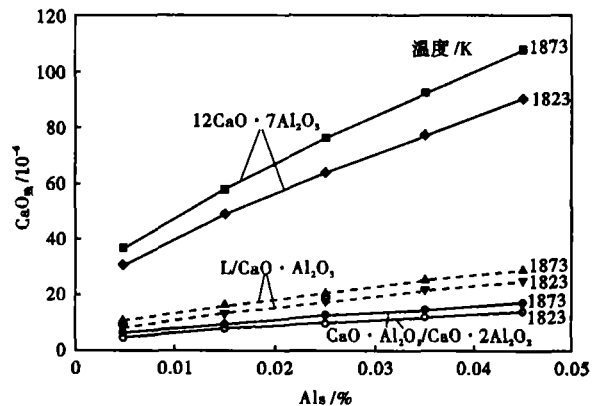


图2 1 823 K 和 1 873 K 时 E 级船板钢中 Ca-Als 平衡图
Fig. 2 Curves of equilibrium of Ca - Als in grade E hull steel at 1 823 K and 1 873 K

从图 2 可以看出, 钢水温度越高, 形成液态铝酸钙所需的平衡钙量越高, 两步法钙处理工艺中, LF 后喂入的钙线是在 VD 内的 1 630 ~ 1 650 °C 高温条件下进行钙处理, 故形成液态铝酸钙所消耗的钙量较高, 第二次钙处理是在和一步法温度相当的条件下去进行的; 而一步法是在 VD 精炼后 1 550 ~ 1 570 °C 温度条件下进行钙处理, 所需的平衡钙含量相对较低。但是两步法钙处理时钢中的铝含量高于一步法, 造成钢中钙铝比较低。

由表 2 可知, 一步法钙处理时, 中间包中铝含量为 0.023%, 低于两步法 VD 精炼后的 0.038%。一步法钙处理时中间包钙铝比为 0.091, 两步法钙处理时中间包钙铝比为 0.066; 故在钢中钙含量相当的情况下, 一步法钙处理工艺更容易提高钢中的 [Ca]/[Al], 容易满足钢水中钙铝比达到 0.09 ~ 0.14 的变性标准要求^[6], 钙处理效果容易保证。

表 2 两步法和一步法钙处理 E 级船板钢中酸溶铝和钙含量

Table 2 Acid-soluble aluminium and calcium content in steel refining by two step and one step calcium treatment

冶金工序	两步法		一步法	
	Als/%	Ca/10 ⁻⁶	Als/%	Ca/10 ⁻⁶
LF 后	0.070	20	0.040	-
VD 后	0.040	37	0.023	29
中间包	0.038	25	0.023	21

表 3 两步法和一步法钙处理 E 级船板钢轧材的横向冲击功/J

Table 3 Cross impact energy of rolled products of grade E hull steel refining by two step and one step calcium treatment /J

钙处理	试验温度/℃				
	20	0	-20	-40	-60
两步法	187~276	179~299	147~299	42~177	-
一步法	208~284	185~288	175~315	156~240	65~206

3 不同工艺的实际效果

3.1 钙处理对微型夹杂物的影响

两步法钙处理工艺,中间包钢水 Ca/Al 为 0.066,铸坯上微型夹杂物主要是 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的球形 CaO-Al₂O₃-CaS 复合夹杂物,满足 12CaO · 7Al₂O₃ 要求的微型夹杂物占 73% 以上,直径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的微型夹杂物为 87%;在一步法工艺中,中间包钢水

表 4 两步法和一步法钙处理 E 级船板钢轧材的横向力学性能

Table 4 Cross mechanical properties of rolled products of grade E hull steel refining by two step and one step calcium treatment

钙处理	R _{cl} /MPa	R _m /MPa	A/%
两步法	340~390	445~490	29.0~33.0
一步法	360~400	495~525	29.0~33.0

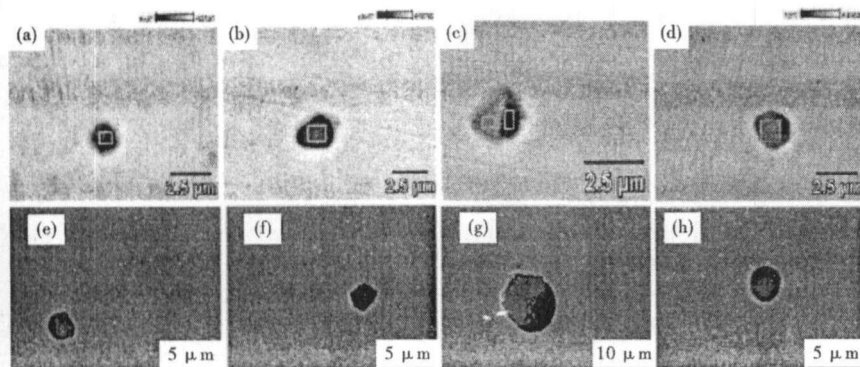


图 3 钙处理工艺对 E 级船板钢中夹杂物形貌的影响:上-两步法;下-一步法

Fig. 3 Effect of calcium treatment on morphology of inclusions in grade E hull steel; upper-two step process; lower-one step process

Ca/Al 为 0.091,铸坯上微型夹杂物主要是 2~3 μm 的球形 CaO-Al₂O₃-CaS 复合夹杂物,铸坯上满足 12CaO · 7Al₂O₃ 要求的微型夹杂物占 86% 以上,直径 $\leq 4 \mu\text{m}$ 的微型夹杂物在 93% 以上,多数分布在 2.5 μm 以内。由图 3 可见,一步法处理夹杂物的球化效果较好。

3.2 钙处理对机械性能的影响

一步法钙处理工艺在 -40 °C 的冲击值比两步法钙处理工艺的高,-60 °C 的横向冲击功最高为 209 J,最低为 65 J,完全满足低温冲击韧性的要求(表 3)。

该工艺生产的船板钢抗拉强度、屈服强度、塑性指标完全达到预期值(表 4)。

3.3 一步法与二步法工艺操作比较

一步法钙处理用钙线 300 m,两步法用钙线 700 m,一步法比两步法节约钙线 400 m。同时一步法钙

处理比两步法减少一次处理工序,缩短冶炼周期,减少了 LF 后的温降,为 VD 精炼操作创造了有利条件。另外,为了进一步提高钙处理效果,在一步法钙处理中可以适当增加 Ca-Si 线的数量,以提高钢中钙铝比。

4 结论

钙处理应采用一步法工艺路线,该工艺路线比两步法节约 50% 的钙线量,并且能获得充分夹杂物变性效果;材料性能也优于两步法钙处理工艺效果,故一步法钙处理工艺是较为合理的工艺路线。

参考文献

- Carlo Mapelli, Walter Nicodemi. Control of Inclusion in a Resulphurised Steel. *Steel Research*, 2000(5):161
- 于学斌,吴建鹏,时启龙,等. 残钙量对夹杂物变性效果的影响. *炼钢*, 2006, 22(1):49
- 宋波,韩其勇,王福明,等. 钢液喂 CaSi 变质 Al₂O₃ 夹杂的热力学计算. *特殊钢*, 1999, 20(5):20
- Blazenko Korousic. Fundamental Thermodynamic Aspect of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ System. *Steel Research*, 1991:285
- Cicutti C E, Madias J. Control of Microinclusion in Calcium-Treatment Aluminum Killed Steels. *Ironmaking and Steelmaking*, 1997(5):155
- 汪开忠,孙维. 低碳高铝钢钙处理工艺对钢中夹杂物的影响. *钢铁研究*, 2005(3):38

孙宝芳(1970-),女,硕士生,工程师,1994 年上海冶金高等专科学校毕业,高级别钢板纯净度研究。

收稿日期:2007-05-29