

## 超低氧弹簧钢脱磷回磷的热力学研究

王 郢<sup>1</sup> 李海波<sup>1</sup> 于会香<sup>1</sup> 周红霞<sup>1</sup> 郭 佳<sup>2</sup> 王新华<sup>1</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083)

**摘 要** 采用 80 t LD-LF-VD-CC 流程生产超低氧弹簧钢(0.60% C、1.8% Si、0.8% Mn、 $5 \times 10^{-6}$  O),对精炼过程脱磷回磷进行了热力学分析和研究。结果表明,碱度 $\geq 4$ , $FeO + MnO \leq 1\%$ 高碱度低氧化性炉渣精炼弹簧钢时,回磷现象不可避免,但还原脱磷有可能发生。通过转炉挡渣出钢,保持精炼渣高碱度,精炼时避免强搅拌,在高碱低氧化性炉渣下,可有效减少精炼过程钢水回磷,可控制[P]为 0.010%。

**关键词** 超低氧弹簧钢 LF 精炼 脱磷 回磷 热力学

## A Study on Thermodynamics of Dephosphorization and Rephosphorization of Ultra-Low Oxygen Spring Steel

Wang Ying<sup>1</sup>, Li Haibo<sup>1</sup>, Yu Huixiang<sup>1</sup>, Zhou Hongxia<sup>1</sup>, Guo Jia<sup>2</sup> and Wang Xinhua<sup>1</sup>

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

2 Material Science and Engineering School, University of Science and Technology, Beijing 100083)

**Abstract** The thermodynamics on dephosphorization and rephosphorization of an ultra-low oxygen spring steel (0.60C, 1.8Si, 0.8Mn,  $5 \times 10^{-6}$ O) during refining process with 80 t LD-LF-VD-CC flow sheet has been analyzed and studied. Results show that as spring steel refined by basicity  $\geq 4$ ,  $FeO + MnO \leq 1\%$  high basicity low oxidation slag, the rephosphorization couldn't be avoided but the reductive dephosphorization was likely to occur. With LD tapping by stopping slag, avoiding strongly stirring during refining, and using high basicity low oxidation slag, it is available to decrease liquid steel rephosphorization during refining and control 0.010% [P].

**Material Index** Ultra-Low Oxygen Spring Steel, LF Refining, Dephosphorization, Rephosphorization, Thermodynamics

对于高品质汽车用超低氧弹簧钢而言,应该尽可能地降低钢中的磷含量<sup>[1]</sup>。国内外对于铁水预处理和转炉脱磷回磷的研究较多<sup>[2-5]</sup>,但是对于采用高碱度低氧化性炉渣对超低氧钢二次精炼过程的脱磷回磷影响的研究较少。

### 1 生产工艺

钢厂生产弹簧钢的工艺路线为 LD-LF-VD-CC。转炉容量为 80 t,转炉终点钢水[C]0.1%~0.2%,出钢挡渣、留钢;出钢 Al 脱氧,配合 SiMn 脱氧并加入适量活性石灰;出钢完毕后造高碱度低氧化性渣;LF 升温速度 4 °C/min。LF 精炼过程向渣中撒 Al 粒及电石进行扩散脱氧,炉渣碱度约为 5;VD 真空处理后喂 CaSi 线,铸坯断面为 200 mm × 200 mm。试验的 60Si2Mn 成品化学成分为(%):0.60C、1.80Si、0.80Mn、0.010P、0.002S、0.03Als,本文的热力学分析采用该成分进行计算。表 1 为试验精炼炉渣成分和温度。

### 2 精炼过程脱磷回磷的热力学分析

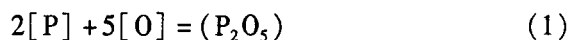
根据热力学分析,CaO、BaO 或苏打都是脱磷产

表 1 精炼渣温度和成分

Table 1 Ingredient and temperature of refining slag

成分/%						温度/°C
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO + MnO	S	
40~60	10~15	15~25	5~10	$\leq 1$	0.2~0.8	1530~1610

物的固定剂,显著降低渣中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的活度,从而使脱磷反应(1)向右进行:



$$\Delta G_1^0 = -705400 + 556.5 T^{(4)} \quad (2)$$

在标准状态下,反应(1)达到平衡时有:

$$\ln K_{(1)} = \ln \frac{a_{P_2O_5}}{a_P^2 \cdot a_O^5} = \ln \frac{r_{P_2O_5} \cdot x_{P_2O_5}}{f_P^2 \cdot [P]^2 \cdot f_O^5 \cdot [O]^5} = -\frac{\Delta G_{(1)}^0}{RT} \quad (3)$$

式中: $r_{P_2O_5}$ -以拉乌尔定律为标准态时 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的活度系数; $f_P, f_O$ -分别为 [P]、[O] 以亨利定律为标准态的活度系数。式(3)中  $\lg f_P, \lg f_O$  以及后面要用到的  $\lg f_{Al}$  采用 Wagner 等式计算,然后采用  $\ln f_i = 2.303 \lg f_i$  换算为自然对数。其他温度下的活度系数近似地使

表 2 钢水中元素的相互作用系数(1873 K)

Table 2 Interaction coefficient of elements in liquid steel at 1873 K

系数 J	C	Si	Mn	P	S	Al	O
$e_P^C$	0.13	0.12	0	0.062	0.028	0.037	0.13
$e_O^C$	-0.45	-0.131	-0.021	0.07	-0.133	-3.90	-0.20
$e_{Al}^C$	0.091	0.005 6	-	-	0.03	0.004 5	-6.60

用 1873 K 的活度系数代替。钢液中部分元素的相互作用系数见表 2<sup>[6]</sup>。

Suito<sup>[4]</sup>通过试验对 Turkdogan 的  $r_{P_2O_5}$  计算公式进行了修正,得出了  $r_{P_2O_5}$  与炉渣成分和温度的关系式:

$$\lg r_{P_2O_5} = -1.02(23x_{CaO} + 17x_{MgO} + 8x_{FeO} - 26x_{P_2O_5} + 14x_{MnO} + 20x_{CaF_2} - 3x_{Al_2O_3}) - \frac{23\ 000}{T} + 9.49 \quad (4)$$

从式(3)可见,当炉渣成分和温度一定的情况下,式(3)中只有 [P] 和 [O] 是未知数,所以精炼过程中,[P] 是 [O] 的函数。本次试验生产 5 炉钢水,精炼过程炉渣成分波动不大,所以任取 1 炉的过程炉渣成分进行计算。由式(2)、(3)、(4)计算得:

$$\lg[P] + 2.5\lg[O] = A \quad (5)$$

$$A = 0.5\lg r_{P_2O_5} + 0.5\lg x_{P_2O_5} - \frac{97\ 698.8}{T} + 78.4 \quad (6)$$

表 3 是 1 炉钢在精炼过程中温度和参数 A 的计算值,将计算值代入式(5)得到 [P] 和 [O] 在精炼过程中的关系式(图 1a)。如果 [P] 和 [O] 的成分落在斜线的上方区域,则反应(1)的  $\Delta G = \Delta G_1^0 + RT\ln K < 0$ ,脱磷反应未达到平衡,反应(1)继续向右进行;如果 [P] 和 [O] 的成分落在图 1(a)各斜线的下方,说明在该生产环节的热力学条件下,反应(1)的  $\Delta G = \Delta G_1^0 + RT\ln K > 0$ ,发生回磷反应。

表 3 精炼过程中的炉渣温度和参数 A 计算值

Table 3 Slag temperature and calculated value of parameter A during refining process

精炼过程	A	温度/K
LF 始	15.12	1853
LF 中	15.16	1873
LF 末	15.91	1893
VD 破空	14.12	1823
VD 离站	13.65	1813

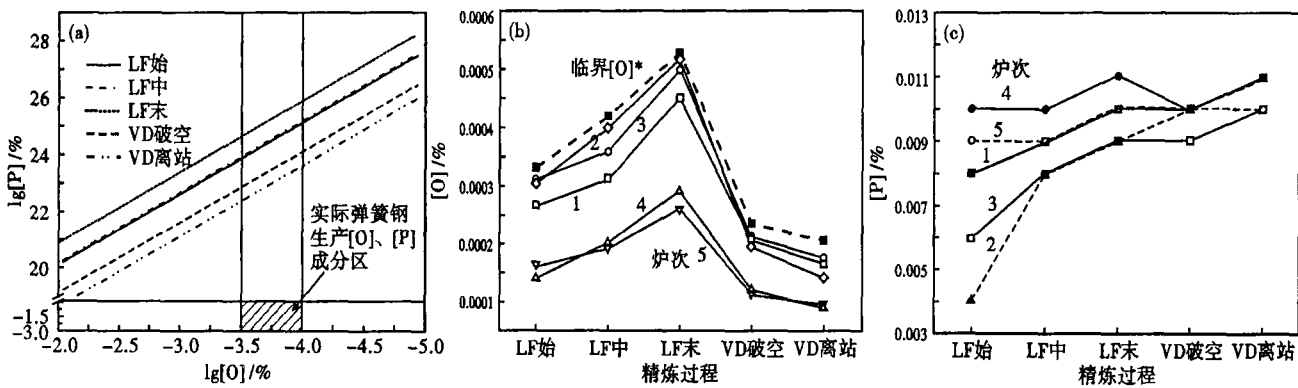


图 1 精炼过程:给定炉渣成分和温度下 [O] 和 [P] 的关系(a); [O] 和还原脱磷反应临界 [O]\* 的变化(b);以及 [P] 的变化(c)  
Fig. 1 Relation between [O] and [P] at given slag ingredient and temperature (a); change of [O] and critical [O]\* for reductive dephosphorization (b); and change of [P] (c) during refining process

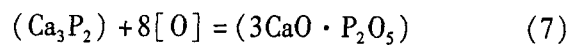
转炉吹炼结束时钢中磷含量在 0.010% 左右,铝脱氧钢中的溶解氧在  $5 \times 10^{-6}$  以下,实际弹簧钢生产的 [P]、[O] 成分区远远落在平衡线之下,如图 1(a) 中的阴影部分所示,表明回磷现象不可避免。

### 3 还原脱磷的可能性分析

通过对 LF 强还原条件下还原脱磷发生的可能性的分析<sup>[7]</sup>,认为在钢水强脱氧、渣中 FeO 的活度小于一定值的条件下,还原脱磷是可能发生的。

脱磷反应是渣钢间的界面反应,所以渣钢界面间的氧分压大小决定了脱磷产物的类别。对于 CaO 基精炼渣,无论是还原脱磷还是氧化脱磷,给脱磷反

应提供  $O^{2-}$  的主要都是 CaO,所以可以认为氧化脱磷的产物为  $3CaO \cdot P_2O_5$ ,还原脱磷的产物为  $Ca_3P_2$ 。



$$\Delta G_7^0 = -2\ 689\ 556 + 820.44 T^{[8]} \quad (8)$$

在标准状态下,反应式(7)达到平衡时:

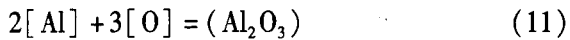
$$\Delta G_7^0 = -RT\ln K_7 = -RT\ln \frac{a_{3CaO \cdot P_2O_5}}{a_O^8 \cdot a_{Ca_3P_2}} \quad (9)$$

由于缺乏磷酸根及磷化物的活度数据,所以取  $a_{3CaO \cdot P_2O_5} = a_{Ca_3P_2} = 1^{[6]}$ ,由式(8)、(9)得:

$$\ln[O]^* = \frac{\Delta G_7^0}{8RT} - \ln f_O = -\frac{40\ 437.2}{T} + 13.81 \quad (10)$$

式中:[O]\* - 氧化还原脱磷的临界氧含量。

对于 Al 脱氧钢,钢中的  $a_O$  主要受 [Al] 控制:



$$\Delta G_{11}^\ominus = -1\,202\,000 + 386.3 T^{(9)} \quad (12)$$

1 873 K 反应式(11)达到平衡时可推导得:

$$\ln[\text{O}] = \frac{1}{3} \ln a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} - \frac{2}{3} \ln f_{\text{Al}} - \frac{2}{3} \ln[\text{Al}] + \frac{\Delta G_{11}^\ominus}{3RT} - \ln f_0 \quad (13)$$

式中  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  采用文献[10]给出的公式计算:

$$\lg a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{[-0.275(\text{CaO}) + 0.167(\text{MgO})]}{(\text{SiO}_2)} + 0.033(\text{Al}_2\text{O}_3) - 1.560 \quad (14)$$

由式(13)计算的 [O] 与式(10)计算的 [O]\* 进行对比,便可分析在该炉渣条件下还原脱磷的可能性,计算结果见图 1(b)。从图 1(b) 可以看到,通过实际生产过程的炉渣成分计算的 [O] 在  $5 \times 10^{-6}$  以下,小于还原脱磷发生的临界 [O]\*。所以,从热力学的角度来说,采用高碱度低氧化性炉渣对弹簧钢进行渣钢精炼时,还原脱磷是有可能发生的。

#### 4 结果分析与讨论

分析图 1(a) 可见,以实际生产的炉渣成分计算的一定温度且 [O] 一定的条件下, [P] 在 LF 精炼阶段是不断增加的,这与上述的回磷热力学分析是吻合的。由于 VD 后钢水钙处理时造成钢水翻腾剧烈,导致本次试验的过程炉渣分析结果显示渣中的 (FeO + MnO) 含量在 VD 破空后比 LF 末期有所增加,加上 VD 真空处理后有比较大的温降,所以计算的 [P] 在 VD 后有所降低。

本次试验的过程钢样全氧分析结果显示,在 LF 精炼过程中全氧是下降的,VD 破空后有所增加。分析图 1(b) 的变化趋势,理论计算的 [O] 在 LF 过

程是增加的,由式(13)可见,  $\ln[\text{O}]$  是与温度成正比的,而本文的计算考虑了钢水的温度变化,所以随着 LF 加热钢水温度的升高,计算的 [O] 在 LF 过程是增加的。VD 处理后,钢水有几十度的温度损失,而且理论计算无法考虑钙处理造成的钢水翻腾等客观因素,所以计算的 VD 后 [O] 变化与实际测量的趋势有所不同。

图 1(c) 是本次试验精炼过程所取钢样中分析的 [P] 结果。仅从氧化脱磷的回磷热力学分析, [P] 应该随着精炼的进行而不断增加;仅从还原脱磷的可能性分析,本次生产的炉渣条件下还原脱磷是有可能发生,所以 [P] 应该随着精炼的进行而不断减少。但实际结果显示钢中的磷在精炼中后期增加很少,甚至有所下降。由此可见,采用碱度在 4 以上、钢中  $\text{FeO} + \text{MnO} \leq 1\%$  的高碱度低氧化性炉渣对弹簧钢进行渣钢精炼时,在渣钢界面可能同时存在回磷与还原脱磷现象。

#### 5 结论

(1) 对于氧化脱磷反应,采用碱度大于 4, 钢中  $\text{FeO} + \text{MnO} \leq 1\%$  的高碱度低氧化性炉渣对弹簧钢进行渣钢精炼时,回磷现象不可避免。

(2) 就本次试验生产的炉渣成分和温度下,精炼过程中还原脱磷从热力学上来说可能是可能发生的。

(3) 转炉出钢严格挡渣,留钢出钢,尽量减少高  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量的转炉渣进入钢包;另外,出钢前在向钢包中加入适量石灰,保证渣子高碱度;脱氧剂尽量避免出钢前期和后期加入,精炼时尽量避免强搅拌,这些措施有效地减小了精炼过程中钢水的回磷,将最终成品 [P] 控制在 0.010% 左右。

973 新一代钢铁材料重大基础研究基金资助项目 (2004C13619106)

#### 参考文献

- 殷瑞钰. 钢的质量现代进展. 北京:冶金工业出版社,1995
- 刘 浏. 超低磷钢的冶炼工艺. 特殊钢,2000,21(6):20
- 郭上型,董元箴,陈二保,等.  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$  系熔剂对钢液脱磷、回磷的实验研究. 钢铁,2000,35(3):19
- Suito H, Inoue R. Thermodynamic Assessment of Hot Metal and Steel Dephosphorization With MnO-containing BOF Slags. ISIJ International, 1995, 35(3):258
- Pak J J, You B D, Chung M C, et al. Hot Metal Dephosphorization and Improved BOF Operation at Pohang Works. I&SM, 1994, Oct:83
- 黄希祜. 钢铁冶金原理(第3版). 北京:冶金工业出版社,2005
- 张贺艳,姜周华,梁连科,等. LF 精炼过程还原脱磷可能性分析. 材料与冶金学报,2002(1):73
- 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京:冶金工业出版社,1984
- Suito H, Inoue R. Thermodynamics on Control of Inclusions Composition in Ultra Clean Steels. ISIJ International, 1996, 36(5):528
- Ohta H, Suito H. Activities of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Activities Coefficients of  $\text{FeO}$  and  $\text{MnO}$  in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  Slag. Metallurgical and Materials Transaction B, 1998(29B):119

王 郢(1979-),男,博士研究生,2001年武汉科技大学毕业,从事特殊钢冶炼技术研究。

收稿日期:2007-11-23