

钙处理对含铝冷镢钢夹杂物的影响

董练德¹ 陈伟庆¹ 亓奉友² 李文英² 王广顺²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 青岛钢铁集团公司技术中心,青岛 266043)

摘要 利用扫描电镜对 80 t LF 钢液喂钙处理前后的冷镢钢 SWRCH22A 中夹杂物形态和组成的变化进行了分析和研究,对钙处理钢中夹杂物的变性进行了热力学计算。研究表明,SWRCH22A 钢液钙处理后夹杂物中的 Mn 被 Ca 置换,中间包内钢中 Al₂O₃ 夹杂变性生成低熔点铝酸钙夹杂 12CaO·7Al₂O₃;如要钢液钙处理生成易上浮排除的液态 12CaO·7Al₂O₃ 夹杂的必要条件是 $[Al]_T^2/[Ca]_T^3 \leq 10.58 \times 10^4$ 。

关键词 冷镢钢 LF 钙处理 夹杂物变性 热力学计算

Effect of Calcium Treatment on Inclusions in Cold Heading Steel Containing Aluminum

Dong Liande¹, Chen Weiqing¹, Qi Fengyou², Li Wenyong² and Wang Guangshun²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;
2 Technology Center, Qingdao Iron and Steel Group Co, Qingdao 266043)

Abstract The change of morphology and ingredient of inclusions in cold heading steel SWRCH22A before and after feeding calcium wire in 80 t LF liquid steel has been analyzed and studied by scanning electron microscope, and the thermodynamics calculation for modification of inclusions in steel by calcium treatment is carried out. Research results show that after calcium treatment of liquid steel SWRCH22A the Mn in inclusions is placed by Ca, the inclusion Al₂O₃ in liquid steel in tundish is modified to form low melting point calcium aluminate 12CaO·7Al₂O₃; and during calcium treatment of liquid steel the necessary condition to form easily floating up and removing liquid inclusion 12CaO·Al₂O₃ is $[Al]_T^2/[Ca]_T^3 \leq 10.58 \times 10^4$.

Material Index Cold Heading Steel, LF, Calcium Treatment, Inclusion Modification, Thermodynamics Calculation

小方坯连铸生产含铝冷镢钢易产生水口结瘤^[1],实践证明,钢液钙处理是一种较为理想的夹杂物变性处理方法,钙处理一方面可以减少钢中夹杂物;另一方面可以改善钢的可浇性,解决浇铸过程中的水口堵塞问题^[2]。

1 实验材料及方法

生产冷镢钢 SWRCH22A(表 1)的工艺路线:铁水预处理→80 t 顶底复吹转炉→80 t LF 造白渣、升温、调成分→喂铝钙线、软吹→150 mm×150 mm 方坯连铸机→高速线材轧机。

青岛钢铁集团公司(简称青钢)二炼钢 LF 的容

量为 80 t,LF 精炼过程全程吹 Ar,吹氩压力到 0.3~0.4 MPa,以不裸露钢液面为准。钢水加入石灰、铝矾土和适量萤石造精炼渣,精炼渣目标成分:R=5.0~6.0,(Al₂O₃)=25%,白渣精炼,(FeO)控制在 1.0% 以下。LF 精炼结束钙处理前 [O] 应低于 8×10^{-6} 。喂钙铝铁包芯线 3 m/t_{钢水},喂线速度 3.0~5.0 m/s,钙收得率稳定在 11%~18%,喂线后软吹氩时间不低于 10 min。

2 夹杂物类型与成分分析

2.1 钙处理前

LF 精炼结束钙处理前钢中夹杂物主要有:

(1) Al₂O₃-MnO、Al₂O₃-SiO₂-MnO(图 1a),球状,为脱氧产物,因为出钢加合金低碳锰和铝锰铁脱氧;(2) MnS(图 1b),长条形及多边形等各种不规则形状,为硫化物夹杂;(3) Al₂O₃-MnO-MgO,椭球状,为脱氧产物与炉渣反应生成的夹杂物。

2.2 钙处理后软吹氩搅拌过程

表 1 冷镢钢 SWRCH22A 的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of cold heading steel SWRCH22A /%

C	Si	Mn	P	S	Al _T	Ca _T	O	N
0.21	0.08	0.76	0.012	0.006	0.046	0.003 5	0.002 1	0.002 5

注:表中 Al_T 代表总 Al 含量,Ca_T 代表总 Ca 含量。

通讯作者:陈伟庆,教授,北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083

喂钙线后钢包内钢中夹杂物主要有:(1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2\text{-CaO}$ (图 1c), 球状, 为脱氧产物 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ 在钙处理后部分 Mn 被 Ca 置换, 为钙处理的产物;(2) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心外裹 CaS, 为钙处理的产物;(3) CaS (图 1d), 近似球状, 是钙处理后 Ca 与 MnS 夹杂反应的产物;(4) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, 椭球状, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-MgO}$ (喂线前) 在钙处理后 Mn 被 Ca 置换。

2.3 中间包

中间包钢样中夹杂物主要是 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (图 1e)、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (图 1f)、CaS、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 外裹 CaS:(1) 铝酸钙 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等), 它们多为球状或椭球状, 其中 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂居多, 尺寸小于 $5 \mu\text{m}$, 是喂铝钙线后 Al_2O_3 夹杂变性所致;(2) CaS、CaO-CaS, 通常为球形, 熔点较高, 含量少, 为钙处理的产物。

2.4 盘条

盘条中主要是少量的高熔点的铝酸钙 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) 和 CaS:(1) 铝酸钙: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 外裹 CaS, 轧制后此类夹杂物比较细小, 呈长条状, 形状不规则; 以及少量 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (熔点 $1750 \text{ }^\circ\text{C}$, 图 1g)、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (熔点 $1850 \text{ }^\circ\text{C}$, 图 1h) 为近似球状;(2) 少量单一的 CaS (熔点 $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[3]), 基本呈椭球形。

3 钙处理实际效果

将上述钙处理工艺应用在青钢含铝冷镢钢 SWRCH22A 的生产上, 结果表明, 采用该工艺进行钙处理, 可以使钢中 Al_2O_3 夹杂物变性成低熔点的液态 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂。生产时连浇 8 炉以上无水口结瘤现象发生, 获得很好的钙处理效果。

4 钙处理的热力学分析

4.1 Ca 还原 MnO 与 MnS 的热力学分析

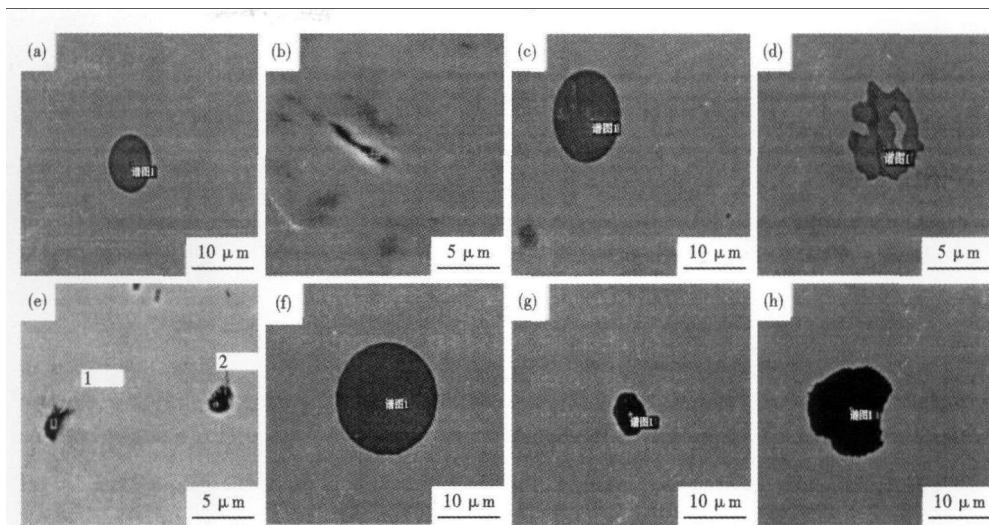
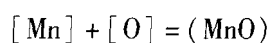


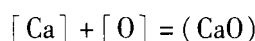
图 1 冷镢钢中夹杂物形貌: 钙处理前- (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$, (b) MnS; 钙处理后- (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2\text{-CaO}$, (d) CaS; 中间包- (e) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, (f) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 盘条- (g) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, (h) $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; SEM

Fig. 1 Morphology of inclusions in cold heading steel: before calcium treatment- (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$ and (b) MnS; after calcium treatment- (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2\text{-CaO}$ and (d) CaS; in tundish- (e) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and (f) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; in coil wire- (g) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and (h) $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; SEM

由文献[4]知, 1873 K 时:



$$\Delta G^0 = -285\,025 + 126.84 T = -47\,453.68, \text{J/mol} \quad (1)$$



$$\Delta G^0 = -639\,230 + 148.68 T = -360\,752.36, \text{J/mol} \quad (2)$$



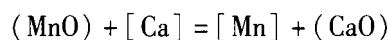
$$\Delta G^0 = -32\,520 + 10.72 T = -12\,441.44, \text{J/mol} \quad (3)$$



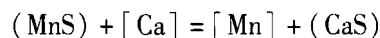
$$\Delta G^0 = -530\,284 + 118.58 T = -308\,183.66, \text{J/mol} \quad (4)$$

综上所述, 在炼钢温度下, $\Delta G^0(\text{CaO}) < \Delta G^0(\text{CaS}) < \Delta G^0(\text{MnO}) < \Delta G^0(\text{MnS})$ 。

Ca 与 MnO、MnS 的反应如下, 1873 K 时:



$$\Delta G^0 = -354\,205 + 21.84 T = -313\,298.68, \text{J/mol} \quad (5)$$

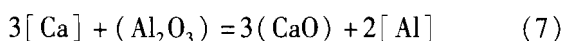


$$\Delta G^0 = -497\,764 + 107.86 T = -295\,742.22, \text{J/mol} \quad (6)$$

所以钙处理后 Mn 被 Ca 置换; Ca 把 MnO、MnS 还原成 CaO、CaS。

4.2 Al_2O_3 变性的热力学分析

为了便于计算, 推导预报钢液中铝酸钙夹杂物类型, 钙与 Al_2O_3 反应用下列反应式表达:



由文献[5]得, 1873 K 时,

表 2 1 873 K 时钢液中各元素的相互作用系数

Table 2 Interaction coefficient of each element in liquid steel at 1 873 K

<i>i/j</i>	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	O	N
Al	0.091	0.056	0.012	0.033	0.035	0.043	-0.047	-1.98	0.015
Ca	-0.32	-0.11	-0.10	-4.0	-1.33	-0.072	-0.002	-445	-

$$K = \frac{a_{\text{CaO}(l)}^3 a_{\text{Al}}^2}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3(l)} a_{\text{Ca}}^3} = \frac{a_{\text{CaO}(l)}^3 f_{\text{Al}}^2 [\text{Al}]^2}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3(l)} f_{\text{Ca}}^3 [\text{Ca}]^3} = 1.01 \times 10^9 \quad (8)$$

式中： $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 a_{CaO} - 以假想纯液态为标准态时 Al_2O_3 、 CaO 的活度； a_{Al} 、 a_{Ca} - 以 1% 为标准态时钢中 Al、Ca 的活度。由亨利定律 $a_{\text{Al}} = f_{\text{Al}}[\text{Al}]$ ， $a_{\text{Ca}} = f_{\text{Ca}}[\text{Ca}]$ 。

$$\lg f_{\text{Al}} = \sum_j e_{\text{Al}}^j [j] \quad \lg f_{\text{Ca}} = \sum_j e_{\text{Ca}}^j [j] \quad (9)$$

将表 1 中 SWRCH22A 化学成分与表 2 中元素相互作用系数代入(9)式得：

$$f_{\text{Al}} = 1.074 \quad f_{\text{Ca}} = 0.0715 \quad (10)$$

文献[5]提供, 1 600 °C 下, 如要形成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 液态夹杂, 则 CaO 、 Al_2O_3 的活度必须满足:

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3(l)} = 0.1 \quad a_{\text{CaO}(l)} = 0.2 \quad (\text{对 } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (11)$$

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3(l)} = 0.25 \quad a_{\text{CaO}(l)} = 0.1 \quad (\text{对 } 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (12)$$

将(10)、(11)、(12)代入(8)式可以得到形成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 液态夹杂时 $[\text{Al}]$ 与 $[\text{Ca}]$ 之间满足的关系式:

$$[\text{Al}]^2/[\text{Ca}]^3 < 4 \times 10^6 \quad (\text{对 } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (13)$$

$$[\text{Al}]^2/[\text{Ca}]^3 < 8.57 \times 10^7 \quad (\text{对 } 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (14)$$

实际生产中习惯使用总铝含量 $[\text{Al}]_{\text{T}}$ 和总钙含量 $[\text{Ca}]_{\text{T}}$ 。假定： $[\text{Al}] = 0.9 [\text{Al}]_{\text{T}}$ ， $[\text{Ca}] = 0.1 [\text{Ca}]_{\text{T}}$ ，代入(13)、(14)式，得到形成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 满足的条件为：

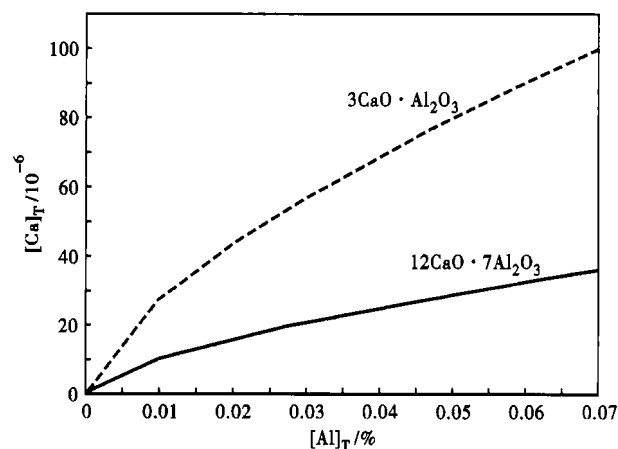


图 2 形成液态铝酸钙时钢中钙含量与铝含量的关系

Fig. 2 Relation between calcium and aluminum content in steel to form liquid calcium aluminate

$$[\text{Ca}]_{\text{T}} > 0.05872 [\text{Al}]_{\text{T}}^{2/3} \quad (\text{对 } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (15)$$

$$[\text{Ca}]_{\text{T}} > 0.02114 [\text{Al}]_{\text{T}}^{2/3} \quad (\text{对 } 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (16)$$

由(15)、(16)式知 $[\text{Al}]_{\text{T}}$ 与 $[\text{Ca}]_{\text{T}}$ 之间关系见图 2。

实际生产中 SWRCH22A 中间包钢液 $[\text{Al}]_{\text{T}} = 0.046$ ， $[\text{Ca}]_{\text{T}} = 0.0035$ ，即 $[\text{Al}]^2/[\text{Ca}]^3 = 3.57 \times 10^7 < 8.57 \times 10^7$ ， $[\text{Al}]_{\text{T}}^2/[\text{Ca}]_{\text{T}}^3 = 4.935 \times 10^4 < 10.58 \times 10^4$ 。

说明实际生产 SWRCH22A 钢时中间包钢中铝钙比满足形成 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的条件, 同时中间包取样表明钢中生成的铝酸钙大部分为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 或成分接近 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 热力学计算与实际相符。

5 结论

(1) 钙处理后钢中夹杂物中的 Mn 被 Ca 置换, Ca 把 MnO、MnS 还原成 CaO、CaS, 钢中夹杂物由钙处理前的 Al_2O_3 -MnO、MnS、 Al_2O_3 -MnO-SiO₂、 Al_2O_3 -MnO-MgO, 转变为钙处理后的 Al_2O_3 -CaO、CaS、 Al_2O_3 -MnO-SiO₂-CaO、 Al_2O_3 -CaO-MgO。

(2) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (熔点 1 455 °C) 在中间包内上浮, 被渣子所吸收而去除, 而其它几种铝酸钙 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) 和 CaS 熔点较高, 不易被排除, 但含量很少, 未造成结瘤。

(3) 加入适量的钙铝铁包芯线, 钙收得率稳定在 11% ~ 18%, 使钢中 Al_2O_3 夹杂物变性成低熔点的 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂, 浇铸过程无水口结瘤现象发生, 获得良好的钙处理效果。

(4) 热力学计算表明, 如要生成液态 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 应满足钢中 $[\text{Al}]_{\text{T}}^2/[\text{Ca}]_{\text{T}}^3 < 10.58 \times 10^4$ 的条件, 计算结果与实际生产相符。

参考文献

- 汪开忠, 孙 维. 低碳高铝钢钙处理工艺及对钢中夹杂物的影响. 钢铁研究, 2005, 33(3): 38
- 高振波, 梁海庆, 吴 坚, 等. 钙处理工艺对低碳冷锻钢洁净度的影响. 北京科技大学学报, 2007, 29(8): 785
- 音谷登平, 形浦安治. 钙洁净钢. 北京: 冶金工业出版社, 1986
- 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984
- 宋 波, 韩其勇, 王福明, 等. 钢液喂 CaSi 变质 Al_2O_3 夹杂的热力学计算. 特殊钢, 1999, 20(5): 21

董练德 (1984-), 男, 硕士研究生, 钢的质量研究与品种开发。

收稿日期: 2010-05-20