

· 工艺技术 ·

X80 管线钢 LF-RH 二次精炼过程夹杂物行为及控制

李 强 王新华 黄福祥 王 建 王万军

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要 研究了 210 t BOF-LF-RH-CC 工艺流程生产 X80 管线钢(% : 0.041 ~ 0.044C, 0.15Si, 1.78 ~ 1.80Mn, 0.007 ~ 0.010P, 0.000 8 ~ 0.001 2S, 0.039 ~ 0.047[Al]s) 时精炼过程中夹杂物的变化。在 BOF 出钢阶段采用加 Al 强脱氧(0.01% ~ 0.02% [Al]s), LF 精炼过程采用高碱度、强还原性精炼渣(精炼渣成分% : 50 ~ 58CaO, 7 ~ 10MgO, 20 ~ 25Al₂O₃, 4 ~ 7SiO₂, 0.5 ~ 1.4TFe), 炉渣和钢液反应活跃, 使得钢中 Al₂O₃ 夹杂物很快向液态钙铝酸盐和部分液态 CaO-MgO-Al₂O₃ 复合夹杂物转变。液态夹杂物通过碰撞、聚合、长大及上浮去除, 提高了钢液的洁净度。浇铸前 T[O] 降到 $(7 \sim 10) \times 10^{-6}$, 钢中夹杂物尺寸在 3 ~ 5 μm, 试验炉次的热轧板内未发现大尺寸的低熔点钙铝酸盐类长条夹杂物。

关键词 X80 管线钢 LF-RH 二次精炼 渣-钢反应 夹杂物转变 钢液洁净度 大尺寸钙铝酸盐类长条夹杂物

Behavior and Control of Nonmetallic Inclusions in X80 Pipeline Steel during LF-RH Secondary Refining Process

Li Qiang, Wang Xinhua, Huang Fuxiang, Wang Jian and Wang Wanjun

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

Abstract The change of nonmetallic inclusions in X80 pipeline steel (% : 0.041 ~ 0.044C, 0.15Si, 1.78 ~ 1.80Mn, 0.007 ~ 0.010P, 0.000 8 ~ 0.001 2S, 0.039 ~ 0.047[Al]s) produced by 210 t BOF-LF-RH-slab CC flow sheet during refining process has been studied. With adding Al during BOF tapping for intensifying deoxidation (0.01% ~ 0.02% [Al]s) and using high basicity and reducibility refining slag (ingredient % : 50 ~ 58CaO, 7 ~ 10MgO, 20 ~ 25Al₂O₃, 4 ~ 7SiO₂, 0.5 ~ 1.4TFe) in LF refining process to activate the slag-metal reaction, the Al₂O₃ inclusions in steel are quickly transformed to liquid calcium aluminates and part-liquid CaO-MgO-Al₂O₃ complex compound inclusions. The cleanliness of steel liquid is improved by liquid and part-liquid inclusions colliding with one other, agglomerating, coarsening and floating removing. Before casting the T[O] decreases to $(7 \sim 10) \times 10^{-6}$, the size range of inclusions in steel is 3 ~ 5 μm and the large scale low melting point calcium aluminate stringer inclusion doesn't be found in hot rolled plate of test heats.

Material Index X80 Pipeline Steel, LF-RH Secondary Refining, Slag-Metal Reaction, Transformation of Inclusions, Cleanliness of Steel Liquid, Large Scale Calcium Aluminate Stringer Inclusion

采用超低硫冶炼及合适的钙处理工艺后, X80 管线钢热轧产品中极少再发现长条状 MnS 和 Al₂O₃。而在热轧板和钢管产品上发现的低熔点 CaO-Al₂O₃ 类长条夹杂物则成为了高等级管线钢夹杂物控制的重点^[1,2], 因为其容易成为 HIC 和 SSCC 裂纹源, 住友金属将其控制工艺列为高等级管线钢生产的核心技术^[3]。按 ASTM 分类标准, CaO-Al₂O₃ 类长条夹杂物属于 B 类夹杂物, 当其尺寸达到或超过 ASTM2.5 级即 554.7 μm 就属于 B 类夹杂物超标^[4], 整个批次产品将被判废。据现场调研, 国内主要钢铁企业的高等级管线钢因 B 类夹杂物超标引起的探伤不合格率为 2% ~ 10%。

外来夹杂物并非大型 CaO-Al₂O₃ 类长条夹杂物的主要来源^[2], 现场分析的结果也表明, 随着钢液

洁净度的提高, 热轧板中大型 CaO-Al₂O₃ 类长条夹杂物的出现几率明显降低。因此为了改善 CaO-Al₂O₃ 类长条夹杂物超标问题, 精炼过程采用的夹杂物控制策略为:

(1) 在转炉出钢和 LF 阶段, 利用渣-钢反应促进 Al₂O₃ 尽快向低熔点类型转变, 即在钙处理前将钢中 Al₂O₃ 转变成较低熔点类型夹杂物;

(2) 利用 LF 底吹氩搅拌和 RH 的真空循环搅拌, 促进较低熔点夹杂物聚合长大及上浮去除, 提高钢液洁净度;

(3) 在钢液具备超低硫和超低氧的前提下, 采用合适的钙处理强度, 将钢中夹杂物转变为尺寸细小的 CaO-CaS-Al₂O₃ 类夹杂物, 并适当延长软吹时间以去除钙处理过程钢中可能生成的大尺寸夹杂物。本文结合工业性试验结果, 分析了管线钢精炼

过程夹杂物的转变及控制效果。

1 试验工艺

工业试验钢种为管线钢 X80, 冶炼工艺路线为铁水预处理→210 t 顶底复吹转炉冶炼→LF 精炼处理→RH 真空处理→连铸。

转炉终点 [C] 0.03% ~ 0.04%, 终点 [S] 0.007% ~ 0.009%。出钢过程加铝强脱氧, 钢中 [Al]_s 为 0.01% ~ 0.02%, 出钢过程严格控制下渣, 同时在钢包内加石灰造渣, 目的是预精炼脱硫和促进夹杂物转变。

LF 精炼前期在渣面加铝粒扩散脱氧, 并继续造渣和化渣。LF 精炼中后期 [Al]_s 控制在 0.03% ~ 0.04%, 以保持钢中极低的氧势。

RH 真空处理 20 min, 真空度为 200 Pa。真空处理结束后进行钙处理, 每炉各喂入 800 m 硅钙线, 喂线速度为 400 m/min, 底吹氩气流量为 80 L/min, 之后软吹 10 min。连铸产品规格为: 厚度 230 ~ 250 mm, 宽度 900 ~ 2 150 mm。

试验采用专门设计的取样器, 分别在 LF 进站、LF 中期、LF 出站、RH 破空、Ca 处理及软吹 10 min 等环节提取钢样和渣样。采用扫描电镜和能谱分析仪对钢样中的非金属夹杂物进行形貌和成分分析, 每个试样随机观察 20 个夹杂物。采用氮氧分析仪测定钢中 T[O]、[N], 采用 ICP、红外吸收及化学法等方法分析钢样和渣样的成分。试验共分析了两炉 X80 精炼过程试样。

2 试验结果与讨论

2.1 钢液和精炼渣成分

工业试验的钢液化学成分如表 1 所示。通过铁水预处理、转炉控制增硫、出钢造渣预脱硫、出钢产

表 1 X80 管线钢化学成分/%

炉次	C	Si	Mn	P	S	[Al] _s
No1	0.044	0.15	1.78	0.010	0.000 8	0.039
No2	0.041	0.15	1.80	0.007	0.001 2	0.047

表 2 X80 管线钢 LF 精炼渣成分/%

CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TFe
50 ~ 58	7 ~ 10	20 ~ 25	4 ~ 7	0.5 ~ 1.4

格挡渣和 LF 精炼前期渣面加铝扩散脱氧等措施, LF 精炼后期钢中 [S] 即分别达到 8×10^{-6} 和 12×10^{-6} , 达到了超低硫冶炼的目的。表 2 为精炼炉渣的成分, 炉渣 MgO 含量 7% ~ 10%, 能减少炉渣对炉衬的侵蚀。

图 1(a, b) 分别是精炼过程炉渣的碱度和 TFe 变化, 由于炉渣碱度很高, 造渣时添加了 5% ~ 8% 的 CaF₂ 以增加炉渣流动性。将炉渣控制在高碱度和低氧化性, 一方面保证了深脱硫的需要, 另外也促进了精炼过程炉渣和钢液的反应, 通过炉渣成分调控钢液中 [Ca] 和 [Mg] 的变化, 达到夹杂物尽快转变的目的。

2.2 精炼过程夹杂物成分和类型转变

试验中观察到的夹杂物主要成分是 CaO、MgO、Al₂O₃, 其它成分的含量很小(总量不超过 5%), 它们对夹杂物的整体性质影响很小。LF 精炼前期有部分夹杂物外围包裹 MnS, 但一般认为 MnS 是在钢液凝固后生成, 因此, 研究精炼过程夹杂物的变化也不讨论 MnS。

从 LF 开始到钙处理后软吹结束的整个精炼过

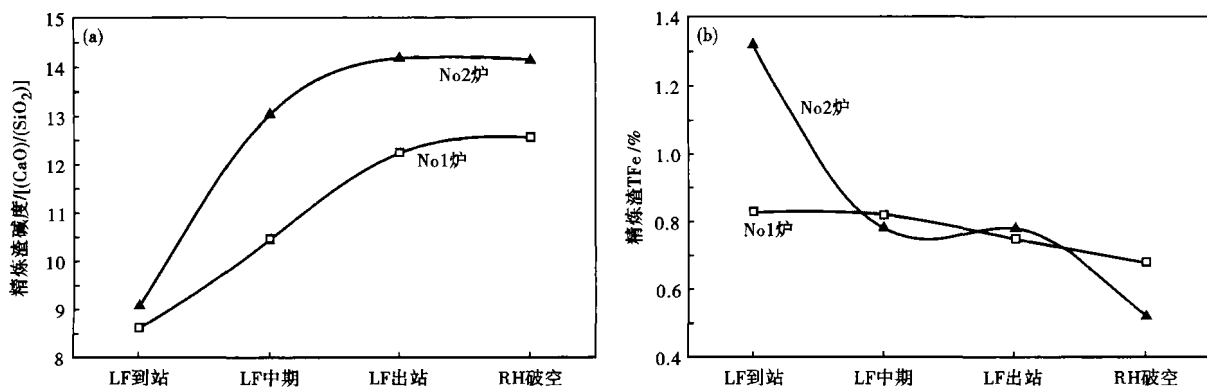


图 1 LF-RH 二次精炼过程炉渣碱度 CaO/SiO₂ (a) 和 TFe (b) 的变化

Fig. 1 Change of basicity CaO/SiO₂ (a) and TFe (b) of refining slag during LF-RH secondary refining process

程,钢中典型夹杂物类型有:

- (1) LF 进站夹杂物以 Al_2O_3 夹杂为主(图 2a);
- (2) LF 精炼中前期钢中出现大量 $MgO-Al_2O_3$ 类夹杂物(图 2b),尺寸一般小于 $5 \mu m$;
- (3) 钙铝酸盐夹杂物(图 2c),在 LF 精炼中后期出现,尺寸一般小于 $10 \mu m$;
- (4) $CaO-MgO-Al_2O_3$ 复合夹杂物(钙镁铝酸盐,如图 2d),在精炼过程数量最多,均以低熔点钙铝酸

盐包裹 MgO 或镁铝尖晶石的形式存在;

- (5) $CaO-CaS$ 类(图 2e)和 $CaO-CaS-Al_2O_3$ 类(图 2f),均在钙处理后出现。

将夹杂物成分投影到 $CaO-MgO-Al_2O_3$ 系和 $CaO-CaS-Al_2O_3$ 三元体系相图中,由热力学软件 Thermo-calc 计算出 1 873 K 时上述两体系的液相区域,进入液相区域的是液态钙铝酸盐夹杂物。

由图 3(a) 可得,LF 进站时,夹杂物以 Al_2O_3 为

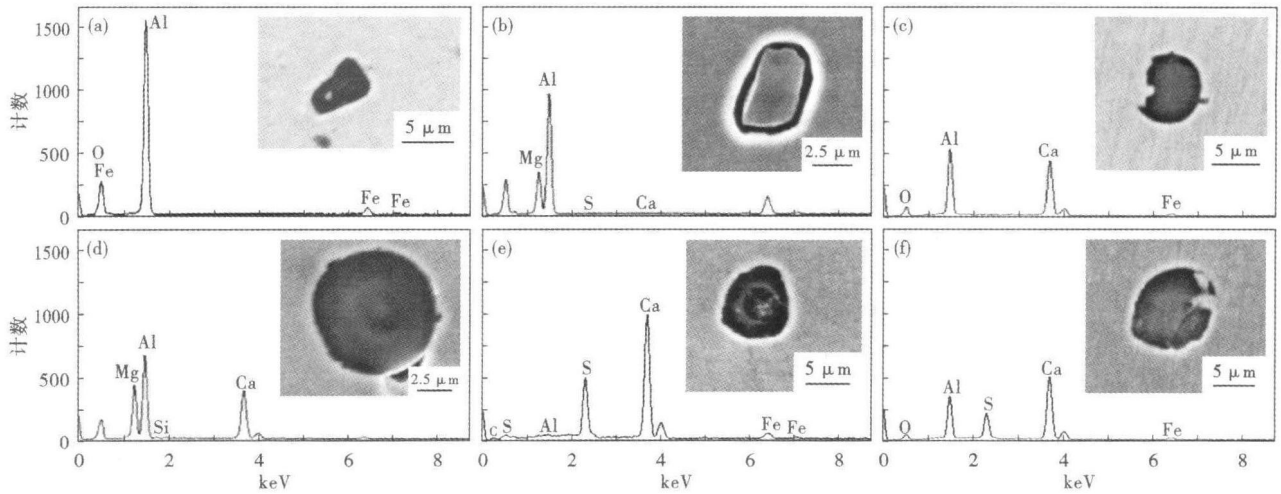


图 2 X80 管线钢二次精炼过程典型夹杂物形貌和分析:(a) Al_2O_3 ;(b) $MgO-Al_2O_3$;(c) $CaO-Al_2O_3$;(d) $CaO-MgO-Al_2O_3$;(e) $CaO-CaS$;(f) $CaO-CaS-Al_2O_3$

Fig. 2 Morphology and analysis of typical nonmetallic inclusions in X80 pipeline steel during secondary refining process: (a) Al_2O_3 ;(b) $MgO-Al_2O_3$;(c) $CaO-Al_2O_3$;(d) $CaO-MgO-Al_2O_3$;(e) $CaO-CaS$;(f) $CaO-CaS-Al_2O_3$

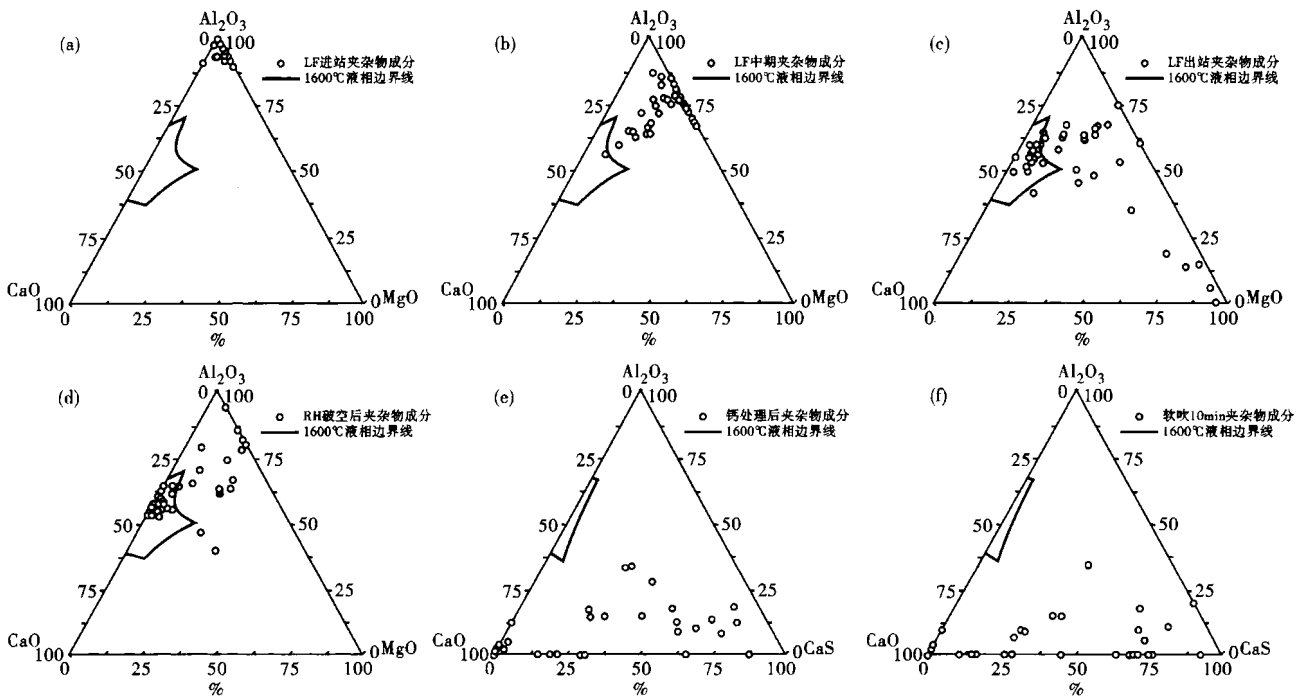
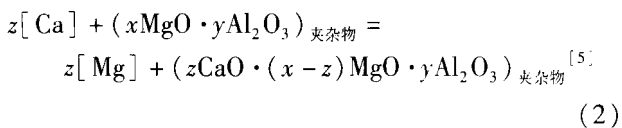
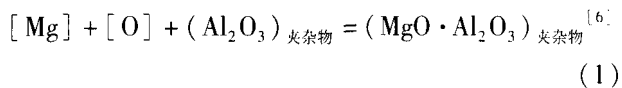


图 3 LF-RH 二次精炼过程中 X80 管线钢夹杂物成分的演变:(a)LF 进站;(b)LF 中期;(c)LF 出站;(d)RH 破空后;(e)钙处理后;(f)软吹 10 min 后

Fig. 3 Evolution of ingredient of inclusions in X80 pipeline steel during LF-RH secondary refining process: (a) beginning of LF refining; (b) LF middle period; (c) end of LF refining; (d) after argon blowing for 10 min

主,伴有少量的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物。LF 精炼中期(图 3b)夹杂物中的 Al_2O_3 组分下降,而 MgO 、 CaO 含量明显增加,夹杂物转变为 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 类和 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物。LF 精炼结束时主要为液态钙铝酸盐夹杂物及 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物(图 3c)。RH 破空后部分夹杂物中 CaO 和 MgO 组分稍有下降,其原因是真空处理过程钢中 Ca 和 Mg 稍有损失(图 3d)。LF 和 RH 真空处理阶段夹杂物的转变可以用(1)和(2)式来解释,而钢中钙和镁则来自钢液和炉渣以及炉衬的反应^[5]。



钙处理后夹杂物中的 MgO 和 Al_2O_3 的含量急剧降低,尤其 MgO 含量极少,而 CaO 和 CaS 含量则大幅增加,因此夹杂物可归纳为 $\text{CaO-CaS-Al}_2\text{O}_3$ 体系。钢中夹杂物主要是 CaO-CaS 类和 $\text{CaO-CaS-Al}_2\text{O}_3$ 复合类型,软吹 10 min 后夹杂物类型不变,分别如图 3(e,f)。

2.3 精炼过程钢液洁净度变化

图 4 是钢样的 $[\text{T}][\text{O}]$ 和 $[\text{N}]$ 分析结果,可以看出 $[\text{T}][\text{O}]$ 随精炼进行逐步下降,最终在浇注前分别达到 7×10^{-6} 和 10×10^{-6} ,钢中 $[\text{N}]$ 控制在 40×10^{-6} 左右,精炼结束后,钢中绝大部分夹杂物尺寸在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$,未发现超过 $10 \mu\text{m}$ 的较大尺寸夹杂物。说明精炼后钢液具有很高的洁净度,实现了超低硫和超低氧冶炼的目的。

由上述分析可知,出钢时加铝强脱氧,生成的大尺寸簇群状 Al_2O_3 迅速上浮去除,钢液洁净度得到

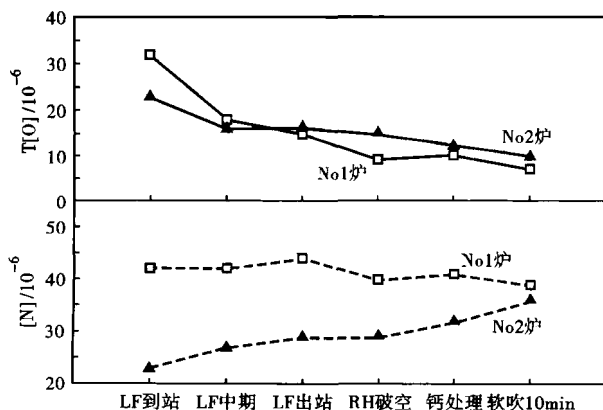
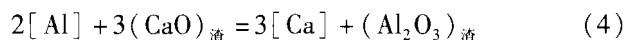
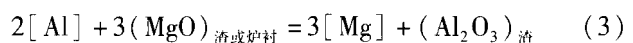


图4 LF-RH 二次精炼过程 $[\text{T}][\text{O}]$ 和 $[\text{N}]$ 变化
Fig. 4 Change of $[\text{T}][\text{O}]$ and $[\text{N}]$ during LF-RH secondary refining process

提高,之后钢中剩下难以上浮去除的小尺寸 Al_2O_3 夹杂物;在高碱度炉渣和高 $[\text{Al}]_s$ 条件下,炉渣和钢液反应生成的 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{Mg}]$ 和 Al_2O_3 夹杂反应,在 LF 中后期,钢中绝大部分 Al_2O_3 转变成液态钙铝酸盐和以 MgO 或 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心,外层包裹低熔点钙铝酸盐的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 类部分液态复合夹杂物。这些液态或者部分液态的夹杂物相比 Al_2O_3 更容易聚合、长大、上浮并被炉渣捕获,因此钢液洁净度大为提高。由此可见,利用渣-钢反应,在钙处理前将钢中绝大部分夹杂物转变成部分液态夹杂物甚至全液态夹杂物是可行的,并且这种转变越迅速,钢中小尺寸夹杂物就越有充足的时间聚集长大,从而充分发挥 LF 和 RH 精炼过程良好的动力学条件对液态夹杂物的去除作用。

2.4 夹杂物转变机理及控制讨论

试验过程中未加入钙和镁的合金,钢中 $[\text{Ca}]$ 和 $[\text{Mg}]$ 的变化来自于炉渣或炉衬成分和钢液中 $[\text{Al}]_s$ 的反应,如式(3,4)^[5,7]。



(3)式和(4)式之所以能够进行是因为反应在渣-钢界面发生,在高碱度高 MgO 含量的炉渣条件下, CaO 和 MgO 的活度接近于1,而炉渣 Al_2O_3 和钢中 $[\text{Ca}]$ 和 $[\text{Mg}]$ 的活度都很小^[8]。检验结果表明,LF 精炼过程钢液中钙和镁的含量在 $0.0004\% \sim 0.001\%$ 之间变化,而钢中只要有微量 $[\text{Ca}]$ 和 $[\text{Mg}]$ 存在,就能和 Al_2O_3 夹杂物反应生成镁铝尖晶石类夹杂物和 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物^[9]。

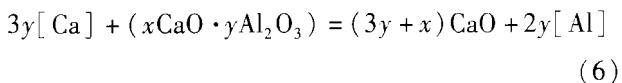
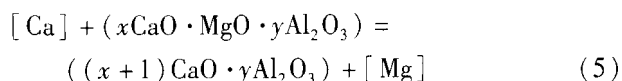
为了促进精炼过程钢中夹杂物尽早向较低熔点类型转变,可采取的措施有:

(1) 出钢采用铝强脱氧,精炼过程 $[\text{Al}]_s = 0.03\% \sim 0.06\%$,将钢中溶解氧降低到 $0.0001\% \sim 0.0003\%$;并进行渣面加铝强扩散脱氧操作,尽快将炉渣($\text{TFe} + \text{MnO}$)降到 1% 以下,以保证炉渣和钢液反应的进行;

(2) 保证炉渣 MgO 和 CaO 含量接近饱和,减少炉渣 SiO_2 含量。炉渣 SiO_2 含量升高将会降低渣中 CaO 和 MgO 的活度,从而减少钢中 $[\text{Ca}]$ 和 $[\text{Mg}]$ 的生成。转炉下渣是 LF 精炼渣中 SiO_2 的主要来源,所以在工艺操作上必须尽可能减少转炉下渣量。

由于钢中夹杂物成分有了较大程度的转变,钙处理的对象主要是钙镁铝酸盐和钙铝酸盐夹杂物,并且钢中 $[\text{S}]$ 降到 10×10^{-6} 左右,钢中 $[\text{T}][\text{O}]$ 降到

10 × 10⁻⁶ 以下,因此钙处理的负担大为减轻,对夹杂物的改性也更彻底。钙处理后钢中夹杂物发生以下反应:



通过(5)和(6)式,夹杂物中的 Mg 和 Al 被 Ca 置换。由于钢中镁含量相对钙和铝含量很低,因此钙处理后,夹杂物中镁含量很低。钢中钙浓度高的局部区域还会发生(7)式的反应,生成 CaS 夹杂物。钙处理后夹杂物类型为高熔点 CaO-CaS 类和含少量 Al₂O₃ 组分的 CaO-CaS-Al₂O₃ 类。可见在试验条件下,可以适当降低钙处理强度以获得低熔点钙铝酸盐夹杂物和实现对 MnS 夹杂物的改性。

相比较钙处理将 Al₂O₃ 改性成低熔点夹杂物的工艺,通过合适的渣钢精炼方式在 LF 精炼时期促进 Al₂O₃ 夹杂物向低熔点类型转变,实际上大大延长了低熔点夹杂物上浮去除的时间,从而保证了钢中 T[O] 降到 10 × 10⁻⁶ 以下,达到了高等级管线钢超低硫和超低氧冶炼的效果。由于钢液具有很高的洁净度,且大尺寸夹杂物充分上浮,试验炉次的热轧板内均未发现大尺寸的低熔点钙铝酸盐类长条夹杂物。

3 结论

(1) 采用转炉出钢加铝强脱氧,控制 LF 精炼渣碱度 8 ~ 14、(TFe + MnO) < 1%,促进了炉渣和钢液的反应,LF 精炼过程钢中生成了 0.000 4% ~ 0.001% 的钙和镁。

(2) 在渣-钢反应作用下,X80 管线钢精炼过程夹杂物的转变路径是:LF 精炼前是 Al₂O₃,LF 中后期夹杂物为 MgO-Al₂O₃ 类和 CaO-MgO-Al₂O₃ 类,RH

精炼结束大部分为液态钙铝酸盐类夹杂物和 CaO-MgO-Al₂O₃ 复合夹杂物。

(3) 液态钙铝酸盐类夹杂物和部分液态 CaO-MgO-Al₂O₃ 复合夹杂物在精炼过程聚合上浮及去除,提高了钢液洁净度,精炼结束时两炉钢液 T[O] 分别达到 7 × 10⁻⁶ 和 10 × 10⁻⁶。钢中夹杂物尺寸在 3 ~ 5 μm,试验炉次的热轧板内均未发现大尺寸的低熔点钙铝酸盐类长条夹杂物。

(4) 由于在钙处理前夹杂物成分已有明显改性转变,且夹杂物充分上浮,钢液洁净度高,因此可以适当降低钙处理强度,减少生产成本。

国家重点基础研究发展计划项目资助 (No. 2010CB630806)

参考文献

- 1 张颖瑞,董超芳,李晓刚,等. 电化学充氢条件下 X70 管线钢及其焊缝的氢致开裂行为. 金属学报,2006,42(5):521
- 2 魏立国,彭勇,徐惟诚,等. X52 管线钢探伤不合格的分析. 第十四届全国钢质量与非金属夹杂物控制学术会议. 广西桂林,2010
- 3 Kushida T, Higuchi Y. Advanced Technologies of High Strength Line-pipe for Sour Service. Sumitomo Search,1996,58(9):24
- 4 ASTM E45-05 Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. ASTM International,2005
- 5 王新华,陈斌,姜敏,等. 渣-钢反应对高强度合金结构钢中生成较低熔点非金属夹杂物的影响. 钢铁,2008,43(12):28
- 6 Itoh H, Hino M, Ban-Ya S. Thermodynamics on the Formation of Spinel Nonmetallic Inclusion in Liquid Steel. Metallurgical and Materials Transaction B,1997,28(10):953
- 7 李海波,林伟,王新华,等. 铝脱氧钢中尖晶石夹杂物的生成与转变. 特殊钢,2007,28(4):30
- 8 Ohta H, Suito H. Activities in CaO-MgO-Al₂O₃ Slags and Deoxidation Equilibria of Al, Mg and Ca. ISIJ International,1996,36(8):983
- 9 Ohta H, Suito H. Deoxidation Equilibrium of Calcium and Magnesium in Liquid Iron. Metallurgical and Materials Transactions B,1997,28(11):1131

李强(1978-),男,博士研究生,讲师,2001年安徽工业大学毕业,洁净钢冶炼和夹杂物控制研究。

收稿日期:2011-01-23

邮发代号:38-183

欢迎订阅 2012 年《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183 定价:16.00 元/期 96.00 元/年 邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社