

冶炼硼钢控制硼含量的工艺实践

孙永喜 李法兴 张君平 郭 晖 刘金玲
(莱芜钢铁集团有限公司特钢事业部, 莱芜 271105)

摘 要 23~40MnB和27MnTiB等硼钢的炼钢流程为50 t EAF-LF+VD-CC工艺。通过控制EAF终点[C], 出钢时用碳粉、钢芯铝、硅锰预脱氧, LF精炼前钢水溶解氧 $\leq 20 \times 10^{-6}$, 精炼渣碱度 ≥ 3.5 , 喂铝线控制LF末(FeO)+(MnO) $\leq 1.5\%$, (SiO₂) $\leq 15\%$, LF终点[Al] $\geq 0.020\%$, 喂钛铁包芯线, 控制[Ti]0.030%~0.050%, 同时喂硅钙包芯线控制钢中夹杂物形貌, 并在VD脱气处理前底吹氩搅拌加入硼铁或喂入硼铁包芯线可有效地提高硼回收率至90%以上。

关键词 50 t EAF-LF+VD-CC 流程 硼钢 硼含量控制

Process Practice for Control of Boron Content in Boron Steels during Steelmaking

Sun Yongxi, Li Faxing, Zhang Junping, Guo Hui and Liu Jinling
(Special Steel Division, Laiwu Iron and Steel Group Co Ltd, Laiwu 271105)

Abstract The steelmaking flow sheet for boron steels such as 23~40MnB and 27MnTiB etc is 50 t EAF-LF+VD-CC process. It is available to increase the yield of boron to more than 90% by controlling EAF end [C], preliminary deoxidation by adding carbon powder, steel-cladding aluminium and silicon-manganese at tapping and before LF refining the solution oxygen in liquid $\leq 20 \times 10^{-6}$, controlling LF refining slag basicity ≥ 3.5 and feeding aluminium wire to control LF end (FeO)+(MnO) $\leq 1.5\%$ and (SiO₂) $\leq 15\%$, LF end [Al] $\geq 0.020\%$, feeding steel-cladding titanium to control [Ti] 0.030%~0.050% and feeding cladding silicon-calcium wire to control the morphology of inclusions in steel, and before VD degassing treatment, bottom-blowing argon stirring and adding ferroboron or feeding cladding boron wire.

Material Index 50 t EAF-LF+VD-CC Flow Sheet, Boron Steel, Control of Boron Content in Steel

钢中加入微量硼就能显著提高钢的淬透性, 取代铬、镍、钼等贵重金属合金元素, 提高钢材性能、节约生产成本。

莱芜钢铁集团有限公司(莱钢)近年来一直致力于“EAF-LF-VD-CC”工艺流程生产含硼钢的研究、开发工作, 目前已成功开发生产35MnBM、23MnBM、27MnTiB、40MnB、25CrMoTi等10多种含硼钢品种。根据莱钢50 t电弧炉-50 t LF-60 t VD-R11 m连铸机-VD硼合金化的工艺流程开发生产含硼钢的实践, 从而分析探讨冶炼含硼钢硼含量精准控制的技术措施。

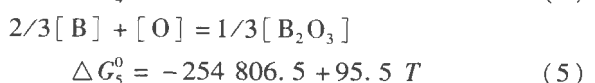
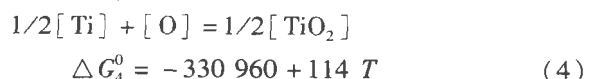
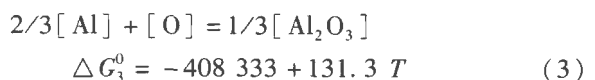
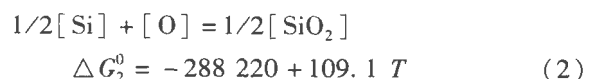
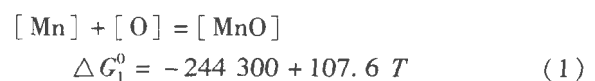
1 硼微合金化热力学分析

钢中存在的硼可用下式表示: $B_{\text{全}} = B_{\text{固溶}} + B[\text{Fe}_3(\text{CB})] + B[\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6] + B(\text{BN}) + B(\text{BO}_x)$, $B_{\text{固溶}}$ 为固溶硼, $B(\text{BN})$ 和 $B(\text{BO}_x)$ 为氮化硼和氧化硼中的硼, 亦称酸不溶硼。酸不溶硼的产生是由于炼钢时脱氧与固氮不足引起的, 对钢的淬透性无益, 又叫无效硼。 $B[\text{Fe}_3(\text{CB})]$ 铁硼渗碳体和 $B[\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6]$ 铁硼酸化合物统称为硼相, $B_{\text{固}}$ 、

$B[\text{Fe}_3(\text{CB})]$ 及 $B[\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6]$ 中的硼为酸溶硼。

若钢中硼含量过多(一般超过0.005%), 钢在热处理过程中易产生“硼相”, 对钢的性能产生不利影响, 目前, 许多学者认为硼在钢中的含量最佳范围在0.0005%~0.0035%。

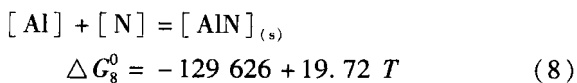
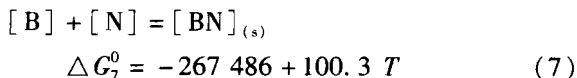
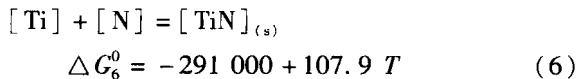
通过对脱氧反应 $\Delta G^0 - T^{-1,2}$ 计算, 比较钢中主要脱氧元素在1600℃时的氧化行为, 各元素脱氧反应的自由焓变如下:



由式(1)~(5)可知, 5种元素的脱氧能力为

铝 > 钛 > 硅 > 硼 > 锰, 在标准状态下, 铝、钛、硅等都优先于硼与氧结合, 在铝镇静钢中钢液中的溶解氧主要由 Al-O 平衡决定, 只要钢液中存在适量的铝, 钛、硼等将被保护下来, 不生成相应的氧化物。

通过对强氮化物形成元素钛、硼、铝与氮反应的 ΔG^0-T 计算, 比较钢中主要固氮元素在 1600 °C 时的氮化行为, 各元素与氮反应的自由焓变如下:



由式(6)~(8)可知, 3 种元素与氮结合的能力为钛 > 硼 > 铝, 在标准状态下, 钛将优先于硼、铝与氮结合, 同时考虑各元素在钢中的相对含量, 只要钢中存在足够的钛, 硼将会保护下来, 不会生成 BN。

可见硼回收率的稳定、高低与否, 主要受冶炼流程氧和氮的控制水平、铝和钛含量的合理控制、硼的加入方式和加入时机等因素的影响。文献[3-6]及专利^[7]介绍了在不同冶炼条件下硼的回收率分别为 10%~65%、23.5%~71.5%、平均 85%、平均 60% 和 69.4%~91.8%。

2 硼含量精准控制技术

对于含硼钢的生产, 由于硼元素在钢中含量较低, 加之化学性质较为活泼, 导致硼的回收率不稳定、波动大, 造成生产含硼钢时各炉次之间硼含量偏差较大, 最终表现为钢材性能差别大, 严重影响含硼钢冶金质量的提高。因此, 稳定和提高硼的回收率, 实现钢中硼含量的精准控制, 是提高电弧炉炼钢流程冶炼含硼钢冶金质量的前提和保证。

2.1 稳定并降低钢中的氧、氮含量

2.1.1 电弧炉

电弧炉入炉废钢铁料种类、构成、留钢量等要保持相对稳定, 若炉与炉之间变动太大, 易造成电弧炉冶炼的被动, 导致电弧炉冶炼终点过氧化或出钢下渣等, 给精炼工序带来不利影响, 影响到整个生产流程的稳定, 造成钢水量的波动。

通过优化电弧炉入炉炉料结构, 稳定初始配碳量、熔清碳量。采用炉壁集束氧枪及炉门水冷氧枪用氧技术强化碳-氧反应, 加强钢水搅拌。采用全程泡沫渣技术有效地屏蔽和吸收电弧辐射, 避免钢液

的裸露, 减少钢液吸氮。针对不同钢种控制合适的终点碳含量及合理的出钢温度。出钢过程使用碳粉、钢芯铝、硅锰对钢水进行预脱氧, 降低钢水及渣的氧化性、合金及脱氧剂的消耗量, 控制到 LF 工位钢水溶解氧 $\leq 20 \times 10^{-6}$, 为精炼工序创造良好的条件。同时, 现代电弧炉冶炼时间的缩短也在一定程度上降低钢液的吸氮。

2.1.2 (LF+VD) 精炼

LF 精炼时, 当炉渣变为白渣或黄白渣, 炉渣 $(\text{FeO}) + (\text{MnO}) \leq 1.50\%$ 、 $(\text{SiO}_2) \leq 15\%$ 、碱度 ≥ 3.5 , 炉渣流动性良好, 喂入铝线强脱氧, 控制一次样铝含量为 0.060%~0.080%, 保证 LF 出钢前铝含量 $\geq 0.020\%$ (控制铝含量钢除外)。微调成分后, 喂入钛铁包芯线, 确保钛含量控制在 0.030%~0.050%。通过 LF 合理供电、控温技术, 密封精炼技术, 底吹氩搅拌技术等, 适当缩短精炼周期, 强化钢液脱氧的同时降低钢液的吸氮量, 实现了钢液中低氧含量的控制并为低氮含量的控制提供保证。根据冶炼钢种的特点, 控制合理的 VD 脱气、软吹时间和不同时期底吹氩搅拌强度, 实现钢液深脱氢、适量脱氮、夹杂物上浮充分, 保持钢中各成分的稳定。

2.1.3 连铸

连铸采用钢包长水口氩封保护, 中间包密封浇注, 结晶器浸入式水口加保护渣浇注的全保护浇注和低过热度浇注, 有利于减少钢液吸气, 减轻钢水的二次氧化, 保证钢中硼含量的稳定。

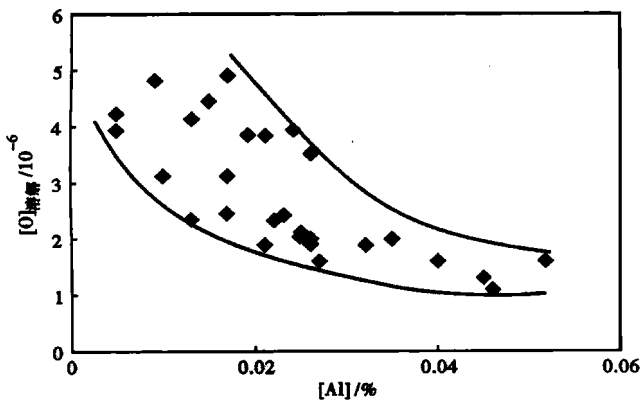
2.2 铝、钛含量的控制

在冶炼硼钢时需要加入一定数量的铝、钛, 以保证钢中适量的残余铝、钛含量, 充分脱氧和固氮, 防止硼被氧化和与氮反应生成 B_2O_3 、BN 等。其具体含量可根据钢中的氧、氮含量确定。现代电弧炉炼钢流程一般用铝做终脱氧剂, 钢中溶解氧含量主要由残余铝含量决定, 实际生产过程检测获得钢水中的铝含量- $[\text{Al}]$ 与钢水中的溶解氧含量- $[\text{O}]_{\text{溶解}}$ 的对应关系见图 1。

由图 1 可知, 实际生产过程钢水中 $[\text{Al}] \geq 0.020\%$ 时, 对应的 $[\text{O}]_{\text{溶解}} \leq 4.0 \times 10^{-6}$, 可见钢中残余铝含量控制在 0.02%~0.05%, 通过改善冶金反应的动力学条件, 可将钢中溶解氧控制在极低的水平。

钛的加入量要根据钢中氮含量确定, 其定量关系可根据公式(9)计算^[8]:

$$B_{\text{有效}} = B_{\text{总}} - B(\text{BN}) = B_{\text{总}} - 11/14(N_{\text{总}} - N_{\text{TiN}}) = \\ B_{\text{总}} - 11/14(N_{\text{总}} - 14/48\text{Ti}_{\text{总}}) \quad (9)$$

图1 [Al]与[O]_{溶解}的对应关系Fig. 1 Corresponding relationship between [Al] and [O]_{sol}.

假设加入的硼全部形成固溶硼,则要求: $11/14N_{总} = 11/48Ti_{总}$,即 $Ti = 3.4N$,表明理论上加入钢中的钛含量为钢中氮含量的3.4倍时,钢中的氮被完全固定,不与硼反应,加入的硼将完全以固溶硼的形式存在于钢水中,但它是以不形成钛以外的氮化物和钛不参与脱氧为前提的,为了保证钛的固氮效果,目前普遍将 Ti/N 控制在4~5的水平。

2.3 优化加硼工艺

硼的加入方式主要有用铝皮包裹块状硼铁投入和用喂线机喂入硼铁包芯线两种方式。在早期“电弧炉-模铸”生产含硼钢时,在电弧炉出钢前炉内插铝、加钛后在出钢过程中向钢包内加入用铝皮包裹的硼铁,硼铁的加入时机和方式对硼回收率的稳定、高低影响很大,硼的回收率一般在30%~65%。“偏心底出钢电弧炉-LF-连铸”工艺流程生产含硼钢,LF精炼后期喂入铝线、钛铁包芯线后,喂入硼铁包芯线,硼回收率可达60%~75%。

“偏心底出钢电弧炉-LF-VD-连铸”工艺流程生产含硼钢,一般是在VD脱气处理完破空后,喂入铝线、钛铁包芯线后,将铝皮包裹的硼铁插入钢水或喂入硼铁包芯线,进行硼微合金化处理。但在此时进行硼微合金化存在易引起钢水温度的波动,造成钢水的二次氧化,影响真空处理效果,短时间内硼在钢中难以实现均匀分布等缺点,硼回收率一般在70%~85%。

鉴于钢水经LF精炼后钢包顶渣氧化性降低,通过在LF精炼末期喂入适量铝线、钛铁包芯线、硅钙包芯线对钢水做终脱氧、固氮和变质处理,采用在VD脱气处理前,利用底吹搅拌氩气吹开渣面直接加入硼铁或喂入硼铁包芯线进行硼微合金化处理的

表1 35MnBM钢中铝、钛、硼含量的分析结果和硼的回收率
Table 1 Analysis results of aluminium, titanium and boron content in steel 35MnBM and yield of boron

炉次	成分/%			硼铁加入量/ (kg·炉 ⁻¹)	钢水量/ t	硼回收 率/%
	[Al]	[Ti]	[B]			
1	0.040	0.034	0.002 4	6.0	53.5	91.50
2	0.037	0.033	0.002 2	5.5	54.0	91.59
3	0.032	0.029	0.002 3	5.6	53.0	92.70
4	0.026	0.028	0.002 1	5.3	54.0	90.29
5	0.027	0.031	0.002 3	5.7	53.0	91.07

注:表中各炉次硼合金化前分析,钢水残余硼含量0.000 2%;硼铁合金的硼含量21.44%。

方式,即可以避免VD脱气处理完进行硼微合金化带来的温度波动、钢水二次氧化、影响真空处理效果等问题,又提高了硼的回收率,可将其回收率稳定提高到90%以上。采用此方法生产含硼钢35MnBM,相邻炉次[Al]、[Ti]、[B]及硼回收率见表1。

2.4 配备必要的在线检测装备

配备钢水在线称量,钢水溶解氧、酸溶铝的在线检测,钢水氮及炉渣的快速分析设备,以便对钢水量、钢中氧及氮含量、炉渣的氧化性等定期做定量的在线分析,根据结果及时调整相关生产工艺参数更利于硼回收率的稳定控制。

3 结语

莱钢通过稳定并降低钢中的氧、氮含量,合理控制铝、钛含量,优化硼铁的加入制度,硼的回收率稳定在90%以上,实现钢中硼含量的精准控制。

参考文献

- [1] 梁英教. 物理化学[M]. 北京:冶金工业出版社,1995.
- [2] 赵沛,成国光. 炉外精炼及铁水预处理实用技术手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2004.
- [3] 任元和. 冶金因素对硼钢中B回收率的影响[J]. 特殊钢,1992,13(5):56-58.
- [4] 戴英锋,崔晓迅. 钢包喂丝技术在硼,钛钢生产中的应用[J]. 辽宁冶金,1997(5):21-24.
- [5] 王忠英,刘来君. 60 t钢包炉喂线工艺的开发应用[J]. 特殊钢,1997,18(2):30-32.
- [6] 于广石. 矩形坯连铸生产含硼钢试验[J]. 钢铁研究,2004,32(4):18-22.
- [7] 陈小龙,刘明,邓通武,等. 转炉冶炼生产硼钢的方法. 中国专利,CN101045948A[P]. 2009-7-29
- [8] 守屋昭彦. 硼钢的特性[J]. 张健军译. 冶钢译丛,1993(1):53-58.

孙永喜(1973-),男,高级工程师,1997年东北大学毕业,电弧炉炼钢工艺技术和优特钢新产品研发。

E-mail:sunyonxi@126.com

收稿日期:2013-02-18