

转炉 CaO 渣系加锂云母矿冶炼超低磷钢的热力学分析和工业试验

张明博^{1,2,3} 仇圣桃² 朱 荣¹ 韩 宇³

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100081;2 钢铁研究总院连铸技术国家工程研究中心,北京 100083;3 河北钢铁股份有限公司承德分公司,承德 067002)

摘 要 通过共存理论计算和热力学分析得出添加锂云母矿形成的 CaO-MgO-FeO-Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂-P₂O₅ 复合脱磷渣的渣-钢磷分配比 L_p 明显高于 CaO-MgO-FeO-SiO₂-P₂O₅ 基本渣系,并确定锂云母矿的加入最佳时期是转炉吹炼前期。10 炉 120 t 转炉冶炼的超低磷钢的结果表明,与未加锂云母矿的炉次相比,加锂云母矿可以使半钢 [P] 快速降低至 0.044% 以下,并且半钢脱磷率和磷分配比 L_p 分别从 40.62% 和 13.13 提高到 67.71% 和 36.89,使转炉平均终点脱磷率和磷分配比 L_p 分别从 92.35% 和 130.7 提高到 94.85% 和 191.9,转炉终点 [P] 可以控制在 0.005% ~ 0.007%, [P] 的命中率 100%, 此复合渣系满足超低磷钢生产要求。

关键词 转炉 脱磷渣系 超低磷钢 磷分配比 锂云母矿 共存理论 工业试验

Analysis on Thermodynamics of BOF Smelting Ultra-Low Phosphorous Steel by CaO Series Slag Adding Lepidolite and Commercial Test

Zhang Mingbo^{1,2,3}, Qiu Shengtao², Zhu Rong¹ and Han Yu³

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 National Engineering and Research Center of Continuous Casting Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081; 3 Chengde Branch, Hebei Iron and Steel Co Ltd, Chengde 067002)

Abstract It is obtained by coexistence theory calculation and thermodynamics analysis that the slag-steel phosphorus partition ratio L_p of compound dephosphorizing slag CaO-MgO-FeO-Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂-P₂O₅ is obviously higher than that of basic dephosphorizing slag series CaO-MgO-FeO-SiO₂-P₂O₅, and defined that the optimum adding lepidolite period is the early stage of BOF blowing. The results of 10 heats 120 t BOF smelting ultra-low phosphorus steel show that as compared with the heats non-adding lepidolite, the semisteel [P] of heats by adding lepidolite decreases quickly to less than 0.044%, the semi-steel dephosphorization ratio and phosphorus partition ratio L_p respectively increase from 40.62% and 13.13 to 67.71% and 36.89, and the BOF average end dephosphorization ratio and phosphorus partition increase respectively from 92.35% and 130.7 to 94.85% and 191.9, and the BOF end [P] can be controlled in 0.005% ~ 0.007% with [P] percentage of hits 100%, so the compound slag series meet the requirement of ultra-low phosphorus steel production.

Material Index BOF, Dephosphorization Slag Series, Ultra-Low Phosphorus Steel, Phosphorus Partition, Lepidolite, Coexistence Theory, Commercial Test

随着钢材使用环境变得恶劣和复杂,对其钢中 [P] 要求更为苛刻,例如海洋用钢、抗氢致裂纹钢、9Ni 钢等超低磷钢种,要求磷含量小于 0.010%^[1]。目前冶炼超低磷钢主要是采用铁水预脱磷或转炉双渣法冶炼模式,对于渣系的选择主要以 CaO 系或 CaO 系中加入一定量的 BaO^[2-4],以获得较好的脱磷效果。但是 CaO 和 BaO 熔点较高,采用转炉双渣法脱磷时,要快速成渣有一定的困难^[5],从而影响前期的脱磷速率,增大了中后期的脱磷难度和回磷量,导致终点 [P] 命中率偏低,往往为了获得较低的 [P],吹炼后期补加大量石灰和过量吹氧,严重恶化钢水质量,并且提高了冶炼周期和生产成本。

为了提高前期的脱磷速率、降低后期的回磷量和提高双渣法冶炼超低磷钢的 [P] 命中率,本文对双渣法冶炼超低磷钢基本 CaO 渣系中加入锂云母

矿所形成的 CaO-MgO-FeO-Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂-P₂O₅ 复合脱磷渣系进行了脱磷热力学和工业试验。

1 炉渣结构单元和作用浓度计算模型

根据共存理论以及二元 CaO-SiO₂ 相图^[6-7]、由文献[6]可知,三元 CaO-MgO-SiO₂、CaO-FeO-SiO₂、MgO-FeO-SiO₂、CaO-FeO-P₂O₅、CaO-K₂O-SiO₂、CaO-Na₂O-SiO₂、FeO-K₂O-SiO₂ 渣系相图,能判断得出 CaO-MgO-FeO-Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂-P₂O₅ 转移多元脱磷渣系中所包含的结构单元有:

简单阳离子:Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、O²⁻;

简单氧化物:SiO₂、P₂O₅;

复杂化合物:CaSiO₃、Ca₂SiO₄、Ca₃SiO₅、MgSiO₃、Mg₂SiO₄、CaO·MgO·SiO₂、CaO·MgO·2SiO₂、2CaO·MgO·2SiO₂、3CaO·MgO·2SiO₂、Fe₂SiO₄、2CaO·

$P_2O_5 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 4CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2MgO \cdot P_2O_5 \cdot 3MgO \cdot P_2O_5 \cdot 3FeO \cdot P_2O_5 \cdot 4FeO \cdot P_2O_5 \cdot Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2Na_2O \cdot SiO_2 \cdot Na_2O \cdot SiO_2 \cdot K_2O \cdot SiO_2 \cdot K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot K_2O \cdot 4SiO_2 \cdot Li_2O \cdot SiO_2 \cdot Li_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2Li_2O \cdot SiO_2 \cdot 2K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 2Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 2Li_2O \cdot P_2O_5$ 。

根据共存理论^[6,8], 结构单元 i 的平衡摩尔数与平衡体系中所有结构单元总摩尔数 $\sum n_i$ 的比值即为熔渣中结构单元 i 的质量作用浓度 N_i , N_i 的表达式 (1)。

$$N_i = n_i / \sum n_i \quad (1)$$

式中: n_i 为结构单元 i 的平衡摩尔数, 因此, N_i 的物理意义为结构单元 i 的摩尔分数。

CaO-MgO-FeO-Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂-P₂O₅ 渣系中 CaO、MgO、FeO、Li₂O、Na₂O、K₂O、SiO₂、P₂O₅ 的作用浓度分别为 N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 、 N_5 、 N_6 、 N_7 、 N_8 。体系中生成复杂化合物的反应式、吉布斯自由能、平衡常数及复杂分子 i 的质量作用浓度的表达式列于表 1。

根据质量守恒定律, 熔渣反应前后物质质量的平衡, 当渣系反应达到平衡后各组元的摩尔分数之和等于 1, 如式 (2) 所示。令 CaO-MgO-FeO-Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂-P₂O₅ 转炉碱性渣系初始成分 $a_1 = \sum n_{CaO}$, $a_2 = \sum n_{MgO}$, $a_3 = \sum n_{FeO}$, $a_4 = \sum n_{Li_2O}$, $a_5 = \sum n_{Na_2O}$, $a_6 = \sum n_{K_2O}$, $b_1 = \sum n_{SiO_2}$, $b_2 = \sum n_{P_2O_5}$, 同理根据质量守恒定律得出 (3) ~ (10) 式。

$$\begin{aligned} N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + K_{C1}N_1N_7 + \\ K_{C2}N_1^2N_7 + K_{C3}N_1^3N_7 + K_{C4}N_2N_7 + K_{C5}N_2^2N_7 + \\ K_{C6}N_1N_2N_7 + K_{C7}N_1N_2N_7^2 + K_{C8}N_1^2N_2N_7^2 + \\ K_{C9}N_1^3N_2N_7^2 + K_{C10}N_3^2N_2N_7 + K_{C11}N_1^2N_8 + \\ K_{C12}N_1^3N_8 + K_{C13}N_1^4N_8 + K_{C14}N_2^2N_8 + K_{C15}N_2^3N_8 + \\ K_{C16}N_3^2N_8 + K_{C17}N_3^3N_8 + K_{C18}N_5N_7^2 + K_{C19}N_5^2N_7 + \\ K_{C20}N_5N_7 + K_{C21}N_6N_7 + K_{C22}N_6^2N_7 + K_{C23}N_6N_7^4 + \\ K_{C24}N_4N_7 + K_{C25}N_4N_7^2 + K_{C26}N_4^2N_7 + K_{C27}N_6^2N_8 + \\ K_{C28}N_5^2N_8 + K_{C29}N_5N_8 + K_{C30}N_4^2N_8 = 1 \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_1 = \sum n_i (0.5N_1 + K_{C1}N_1N_7 + 2K_{C2}N_1^2N_7 + 3K_{C3}N_1^3N_7 + \\ K_{C6}N_1N_2N_7 + K_{C7}N_1N_2N_7^2 + 2K_{C8}N_1^2N_2N_7^2 + \\ 3K_{C9}N_1^3N_2N_7^2 + 2K_{C11}N_1^2N_8 + 3K_{C12}N_1^3N_8 + \\ 4K_{C13}N_1^4N_8) \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_2 = \sum n_i (0.5N_2 + K_{C4}N_2N_7 + 2K_{C5}N_2^2N_7 + \\ K_{C6}N_1N_2N_7 + K_{C7}N_1N_2N_7^2 + K_{C8}N_1^2N_2N_7^2 + \\ K_{C9}N_1^3N_2N_7^2 + 2K_{C14}N_2^2N_8 + 3K_{C15}N_2^3N_8) \quad (4) \end{aligned}$$

$$b_3 = \sum n_i (0.5N_3 + 2K_{C10}N_3^2N_7 + 3K_{C16}N_3^3N_8 + 4K_{C17}N_3^4N_8) \quad (5)$$

$$b_4 = \sum n_i (1/3N_4 + K_{C24}N_4N_7 + K_{C25}N_4N_7^2 +$$

$$2K_{C26}N_4^2N_7 + 2K_{C30}N_4^2N_8) \quad (6)$$

$$b_5 = \sum n_i (1/3N_5 + K_{C18}N_5N_7^2 + 2K_{C19}N_5^2N_7 + \\ K_{C20}N_5N_7 + 2K_{C22}N_5^2N_8 + K_{C29}N_5N_8) \quad (7)$$

$$b_6 = \sum n_i (1/3N_6 + K_{C21}N_6N_7 + K_{C22}N_6^2N_7 + \\ K_{C23}N_6N_7^4 + 2K_{C27}N_6^2N_8) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} a_1 = \sum n_i (N_7 + K_{C1}N_1N_7 + K_{C2}N_1^2N_7 + K_{C3}N_1^3N_7 + \\ K_{C4}N_2N_7 + K_{C5}N_2^2N_7 + K_{C6}N_1N_2N_7 + 2K_{C7}N_1N_2N_7^2 + \\ 2K_{C8}N_1^2N_2N_7^2 + 2K_{C9}N_1^3N_2N_7^2 + K_{C10}N_3^2N_7 + \\ 2K_{C18}N_5N_7^2 + K_{C19}N_5^2N_7 + K_{C20}N_5N_7 + K_{C21}N_6N_7 + \\ 2K_{C22}N_6^2N_7 + 4K_{C23}N_6N_7^4 + K_{C24}N_4N_7 + 2K_{C25}N_4N_7^2 + \\ K_{C26}N_4^2N_7) \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_2 = \sum n_i (N_8 + K_{C11}N_1^2N_8 + K_{C12}N_1^3N_8 + K_{C13}N_1^4N_8 + \\ K_{C14}N_2^2N_8 + K_{C15}N_2^3N_8 + K_{C16}N_3^3N_8 + K_{C17}N_3^4N_8 + \\ K_{C27}N_6^2N_8 + K_{C28}N_5^2N_8 + K_{C29}N_5N_8 + K_{C30}N_4^2N_8) \quad (10) \end{aligned}$$

式 (2) ~ (10) 为 CaO-MgO-FeO-Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂-P₂O₅ 转炉添加锂云母矿脱磷渣系组元作用浓度的计算模型。应用 MATLAB 软件求解 (2) ~ (10) 式联立的多元高次方程组, 求解出的 N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 、 N_5 、 N_6 、 N_7 、 N_8 和 $\sum n_i$, 得到 N_{CaO} 、 N_{MgO} 、 N_{FeO} 、 N_{Li_2O} 、 N_{Na_2O} 、 N_{K_2O} 、 N_{SiO_2} 、 $N_{P_2O_5}$ 和 $\sum n_i$ 。其中对于未添加锂云母矿的转炉渣系为 CaO-MgO-FeO-SiO₂-P₂O₅ 转炉基本渣系, 将 a_4 、 a_5 和 a_6 的初始值设为 0, 就成立五元渣系的方程组, 经解方程得到基础转炉渣系中各组元的活度。

2 炉渣组分和温度对 L_p 的热力学影响

转炉渣的脱磷主要方式如 (11) 式^[12-13]。

$$\begin{aligned} 2[P] + 5[O] = (P_2O_5) \\ \log K_p = 37160/T - 29.67 \quad (11) \end{aligned}$$

降低超低碳炼钢的 $[P]$ 必须提高熔渣的脱磷能力, 必须增大磷分配比 L_p 。当钢液成分和 $[P]$ 一定时, 影响磷分配比 L_p 主要因素是熔渣成分、钢液中 $[O]$ 和平衡常数 K_p 。磷分配比 L_p 关于熔渣成分、钢液中 $[O]$ 和平衡常数 K_p 的热力学表达式如 (12) 式^[7]。

$$\begin{aligned} L_p = (P_2O_5) / [P]^2 = 141.94 [O]^5 \sum n K_p (1 + \\ K_{C11}N_{CaO}^2 + K_{C12}N_{CaO}^3 + K_{C13}N_{CaO}^4 + K_{C14}N_{MgO}^2 + \\ K_{C15}N_{MgO}^3 + K_{C16}N_{FeO}^3 + K_{C17}N_{CaO}^4 + K_{C27}N_{K_2O}^2 + \\ K_{C28}N_{Na_2O}^2 + K_{C29}N_{Na_2O} + K_{C30}N_{Li_2O}^2) \quad (12) \end{aligned}$$

式中: L_p - 磷分配比; $[O]$ - 钢液中氧含量/%; $\sum n$ - 总作用浓度; K_p - 平衡常数; N_{CaO} 、 N_{MgO} 、 N_{FeO} 、 N_{Li_2O} 、 N_{Na_2O} 、 N_{K_2O} -CaO、MgO、FeO、Li₂O、Na₂O、K₂O 的作用浓度。

表 1 CaO-MgO-FeO-Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂-P₂O₅ 多元渣系形成复杂分子化学反应式、吉布斯自由能、平衡常数及复杂分子质量作用浓度的表达式

Table 1 Formulae of forming complex molecules reaction, standard molar Gibbs free energy, equilibrium constants and complex molecule mass action concentration for multiple-slag series CaO-MgO-FeO-Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂-P₂O₅

反应式	$\Delta G_{ci}^{\theta}/(J \cdot mol^{-1})$	K_{ci}	N_{ci}
$(Ca^{2+} + O^{2-}) + SiO_2 = (CaSiO_3)$	$-81\ 416 - 10.498 T^{[8]}$	$K_{c1} = N_{c1}/(N_1 N_7)$	$N_{c1} = K_{c1}/(N_1 N_7)$
$2(Ca^{2+} + O^{2-}) + SiO_2 = (Ca_2SiO_4)$	$-160\ 431 + 4.106 T^{[8]}$	$K_{c2} = N_{c2}/(N_1^2 N_7)$	$N_{c2} = K_{c2}/(N_1^2 N_7)$
$3(Ca^{2+} + O^{2-}) + SiO_2 = (Ca_3SiO_5)$	$-93\ 366 - 23.03 T^{[8]}$	$K_{c3} = N_{c3}/(N_1^3 N_7)$	$N_{c3} = K_{c3}/(N_1^3 N_7)$
$(Mg^{2+} + O^{2-}) + SiO_2 = (MgSiO_3)$	$-36\ 425 + 1.675 T^{[7]}$	$K_{c4} = N_{c4}/(N_2 N_7)$	$N_{c4} = K_{c4}/(N_2 N_7)$
$2(Mg^{2+} + O^{2-}) + SiO_2 = (Mg_2SiO_4)$	$-63\ 220 + 1.884 T^{[7]}$	$K_{c5} = N_{c5}/(N_2^2 N_7)$	$N_{c5} = K_{c5}/(N_2^2 N_7)$
$(Ca^{2+} + O^{2-}) + (Mg^{2+} + O^{2-}) + Si_2O = (CaO \cdot MgO \cdot SiO_2)$	$-124\ 766.6 + 3.768 T^{[9]}$	$K_{c6} = N_{c6}/(N_1 N_2 N_7)$	$N_{c6} = K_{c6}/(N_1 N_2 N_7)$
$(Ca^{2+} + O^{2-}) + (Mg^{2+} + O^{2-}) + 2Si_2O = (CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2)$	$-80\ 387 - 51.916 T^{[9]}$	$K_{c7} = N_{c7}/(N_1 N_2 N_7^2)$	$N_{c7} = K_{c7}/(N_1 N_2 N_7^2)$
$2(Ca^{2+} + O^{2-}) + (Mg^{2+} + O^{2-}) + 2Si_2O = (2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2)$	$-73\ 688 - 63.639 T^{[9]}$	$K_{c8} = N_{c8}/(N_1^2 N_2 N_7^2)$	$N_{c8} = K_{c8}/(N_1^2 N_2 N_7^2)$
$3(Ca^{2+} + O^{2-}) + (Mg^{2+} + O^{2-}) + 2Si_2O = (3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2)$	$-315\ 469 + 24.786 T^{[10]}$	$K_{c9} = N_{c9}/(N_1^3 N_2 N_7^2)$	$N_{c9} = K_{c9}/(N_1^3 N_2 N_7^2)$
$2(Fe^{2+} + O^{2-}) + SiO_2 = (Fe_2SiO_4)$	$-28\ 596 + 3.349 T^{[10]}$	$K_{c10} = N_{c10}/(N_2^2 N_7)$	$N_{c10} = K_{c10}/(N_2^2 N_7)$
$2(Ca^{2+} + O^{2-}) + P_2O_5 = (2Ca \cdot P_2O_5)$	$-768\ 657 + 55 T^{[7]}$	$K_{c11} = N_{c11}/(N_1^2 N_8)$	$N_{c11} = K_{c11}/(N_1^2 N_8)$
$3(Ca^{2+} + O^{2-}) + P_2O_5 = (3Ca \cdot P_2O_5)$	$-694\ 563.1 + 49.90 T^{[7]}$	$K_{c12} = N_{c12}/(N_1^3 N_8)$	$N_{c12} = K_{c12}/(N_1^3 N_8)$
$4(Ca^{2+} + O^{2-}) + P_2O_5 = (4Ca \cdot P_2O_5)$	$-822\ 509.8 + 95.89 T^{[7]}$	$K_{c13} = N_{c13}/(N_1^4 N_8)$	$N_{c13} = K_{c13}/(N_1^4 N_8)$
$2(Mg^{2+} + O^{2-}) + P_2O_5 = (2MgO \cdot P_2O_5)$	$168\ 369.4 - 339.36 T^{[7]}$	$K_{c14} = N_{c14}/(N_2^2 N_8)$	$N_{c14} = K_{c14}/(N_2^2 N_8)$
$3(Mg^{2+} + O^{2-}) + P_2O_5 = (3MgO \cdot P_2O_5)$	$-486\ 715.5 + 38.847 T^{[7]}$	$K_{c15} = N_{c15}/(N_2^3 N_8)$	$N_{c15} = K_{c15}/(N_2^3 N_8)$
$3(Fe^{2+} + O^{2-}) + P_2O_5 = (3FeO \cdot P_2O_5)$	$-430\ 404 + 92.708 T^{[7]}$	$K_{c16} = N_{c16}/(N_2^3 N_8)$	$N_{c16} = K_{c16}/(N_2^3 N_8)$
$4(Fe^{2+} + O^{2-}) + P_2O_5 = (4FeO \cdot P_2O_5)$	$-381\ 831.5 + 47.37 T^{[7]}$	$K_{c17} = N_{c17}/(N_2^4 N_8)$	$N_{c17} = K_{c17}/(N_2^4 N_8)$
$(2Na^+ + O^{2-}) + 2SiO_2 = (Na_2O \cdot 2SiO_2)$	$-233\ 500 - 3.85 T^{[8]}$	$K_{c18} = N_{c18}/(N_5 N_7^2)$	$N_{c18} = K_{c18}/(N_5 N_7^2)$
$2(2Na^+ + O^{2-}) + SiO_2 = (2Na_2O \cdot SiO_2)$	$-924\ 256.3 + 168.3 T^{[11]}$	$K_{c19} = N_{c19}/(N_5^2 N_7)$	$N_{c19} = K_{c19}/(N_5^2 N_7)$
$(2Na^+ + O^{2-}) + SiO_2 = (Na_2O \cdot SiO_2)$	$-497\ 733.71 - 28.30 T^{[11]}$	$K_{c20} = N_{c20}/(N_5 N_7)$	$N_{c20} = K_{c20}/(N_5 N_7)$
$(2K^+ + O^{2-}) + SiO_2 = (K_2O \cdot SiO_2)$	$-299\ 900 - 0.46 T^{[8]}$	$K_{c21} = N_{c21}/(N_6 N_7)$	$N_{c21} = K_{c21}/(N_6 N_7)$
$(2K^+ + O^{2-}) + 2SiO_2 = (K_2O \cdot 2SiO_2)$	$-669\ 779 + 18.63 T^{[11]}$	$K_{c22} = N_{c22}/(N_6 N_7^2)$	$N_{c22} = K_{c22}/(N_6 N_7^2)$
$(2K^+ + O^{2-}) + 4SiO_2 = (K_2O \cdot 4SiO_2)$	$-597\ 392.44 - 58.3 T^{[11]}$	$K_{c23} = N_{c23}/(N_6 N_7^4)$	$N_{c23} = K_{c23}/(N_6 N_7^4)$
$(2Li^+ + O^{2-}) + SiO_2 = (Li_2O \cdot SiO_2)$	$-343\ 497.8 + 33.93 T^{[11]}$	$K_{c24} = N_{c24}/(N_4 N_7)$	$N_{c24} = K_{c24}/(N_4 N_7)$
$(2Li^+ + O^{2-}) + 2SiO_2 = (Li_2O \cdot 2SiO_2)$	$-279\ 980.4 - 36.0 T^{[11]}$	$K_{c25} = N_{c25}/(N_4 N_7^2)$	$N_{c25} = K_{c25}/(N_4 N_7^2)$
$2(2Li^+ + O^{2-}) + SiO_2 = (2Li_2O \cdot SiO_2)$	$-667\ 712.16 - 172.62 T^{[11]}$	$K_{c26} = N_{c26}/(N_4^2 N_7)$	$N_{c26} = K_{c26}/(N_4^2 N_7)$
$2(2K^+ + O^{2-}) + P_2O_5 = (2K_2O \cdot P_2O_5)$	$-2\ 237\ 450 + 238.58 T^{[11]}$	$K_{c27} = N_{c27}/(N_6^2 N_8)$	$N_{c27} = K_{c27}/(N_6^2 N_8)$
$2(2Na^+ + O^{2-}) + P_2O_5 = (2Na_2O \cdot P_2O_5)$	$-2\ 023\ 600 + 391.99 T^{[11]}$	$K_{c28} = N_{c28}/(N_5^2 N_8)$	$N_{c28} = K_{c28}/(N_5^2 N_8)$
$(2Na^+ + O^{2-}) + P_2O_5 = (Na_2O \cdot P_2O_5)$	$-1\ 031\ 110 + 23.0 T^{[11]}$	$K_{c29} = N_{c29}/(N_5 N_8)$	$N_{c29} = K_{c29}/(N_5 N_8)$
$2(2Li^+ + O^{2-}) + P_2O_5 = (2Li_2O \cdot P_2O_5)$	$-1\ 384\ 410 + 136.70 T^{[11]}$	$K_{c30} = N_{c30}/(N_4^2 N_8)$	$N_{c30} = K_{c30}/(N_4^2 N_8)$

将 1 节中计算结果和(11)式中 K_p 带入(12)式,可以得到温度和组分对磷分配比 L_p 的热力学影响。

2.1 碱度对两种渣系磷分配比 L_p 的热力学影响

图 1 给出了温度在 1 600 °C,假设钢液中 $[O] = 0.045\%$, $(MgO) = 7\%$, $(FeO) = 15\%$, $R = 2 \sim 6$ 时,转炉基本 CaO-MgO-FeO-SiO₂-P₂O₅ 脱磷渣系与添加锂云母矿后 CaO-MgO-FeO-Li₂O (1.15%)-Na₂O (1.21%)-K₂O (1.19%)-SiO₂-P₂O₅ 深脱磷渣系中碱度对磷分配比 L_p 的影响。

由图 1(a)可以看出,随着炉渣碱度的增加,添加锂云母矿与未添加锂云母矿脱磷渣系的磷分配比 L_p 都逐渐升高,但是添加锂云母矿脱磷渣系明显高于基本渣系的磷分配比 L_p ,尤其是在低碱度 $R = 2$ 时,添加锂云母矿脱磷渣系磷分配比 L_p 高达 65.36,是基本脱磷渣系的 2.03 倍之多。随着碱度的增加,添加锂云母矿对于磷分配比 L_p 的影响虽然有所减弱,但是在碱度 $R = 6$ 时,添加锂云母矿脱磷

渣系的分配比 L_p 仍然比普通转炉渣系高出 10%。产生这种现象的主要原因是由于炉渣碱度的增加稀释了炉渣中 Li₂O、Na₂O、K₂O,使其渣中组元活度降低,导致 L_p 降低,通过热力学计算结果表明冶炼超低磷钢时,锂云母矿应该在吹炼前期加入,能够显著提高前期磷分配比 L_p ,脱磷效果更加明显,对于冶炼超低磷钢具有重要的作用。使用锂云母矿冶炼低磷钢时,吹炼前期石灰加入量可以稍微降低,不仅不会影响磷分配比 L_p ,反而有利于快速化渣,加速脱磷反应,提高脱磷效率,并且能降低灰灰消耗。

2.2 FeO 含量对两种渣系磷分配比 L_p 的热力学影响

图 1(b)给出了温度在 1 600 °C,假设钢液中 $[O] = 0.045\%$, $(MgO) = 7\%$,碱度 $R = 3$, $(FeO) = 12\% \sim 24\%$ 时,转炉基本 CaO-MgO-FeO-SiO₂-P₂O₅ 脱磷渣系与添加锂云母矿后 CaO-MgO-FeO-Li₂O (1.15%)-Na₂O (1.21%)-K₂O (1.19%)-SiO₂-P₂O₅ 深脱磷渣系中 FeO 含量对磷分配比 L_p 的影响关系。

由图 1(b)可以看出,随着 FeO 含量的增加,添加锂云母矿与未加锂云母矿渣系的磷分配比 L_p 都呈现出先增加后稳定的变化趋势。并且添加锂云母矿渣系的磷分配比 L_p 明显高于基本渣系,尤其是 FeO 含量较低时尤为明显,当渣中 (FeO) = 12% ~ 15% 时,添加锂云母矿渣系磷分配比 L_p 比基本渣系高达 1.13 ~ 1.51 倍,随着 FeO 含量的增加,当渣中 (FeO) \geq 16% 时,添加锂云母矿对磷分配比 L_p 的影响逐渐减少,但是添加锂云母矿仍能够使磷分配比 L_p 提高 7.0%。通过图 1(b)明显看出,含锂云母矿脱磷渣系中 (FeO) = 18% 时的磷分配比 L_p 为 149.04,此条件下的磷分配比 L_p 与不含锂云母矿脱磷渣系中 (FeO) = 20% 时的脱磷效果相近。

2.3 温度对两种渣系磷分配比 L_p 的热力学影响

图 1(c)给出了渣中 (MgO) = 7%, 碱度 $R = 3$, (FeO) = 15%, 吹炼前期为温度在 1 320 ~ 1 440 $^{\circ}\text{C}$, 由于在前期所以钢液中 [O] 较低, 设定为 [O] = 0.010%; 吹炼中后期为温度 1 540 ~ 1 680 $^{\circ}\text{C}$, 由于处于吹炼后期, 设定钢液中 [O] = 0.045% 时, 转炉基本 CaO-MgO-FeO-SiO₂-P₂O₅ 脱磷渣系与添加锂云母矿后 CaO-MgO-FeO-Li₂O (1.15%)-Na₂O (1.21%)-K₂O (1.19%)-SiO₂-P₂O₅ 深脱磷渣系在温度条件下对磷分配比 L_p 的影响。

由图 1(c)可以看出,转炉冶炼超低磷钢前期和中后期两个温度区间,随着温度的升高磷分配比 L_p 都呈下降趋势,但是在吹炼后期的斜率要大于前期,表明吹炼后期磷分配比 L_p 受温度的影响更大,对前期的磷分配比 L_p 影响较小;转炉的脱磷最佳时期主要是前期脱磷,但是通过计算可以看出磷分配比 L_p 前期要低于后期,产生这样的原因主要是吹炼前期钢液中的 [O] 低于后期,所以在转炉冶炼超低磷钢时,

前期化渣后应尽可能增大氧枪氧气流量,以增加钢液中 [O], 有利于提高磷分配比 L_p 和快速脱磷。

此外,通过图 1(c)可以看出,含有锂云母矿的转炉渣磷分配比 L_p 明显高于未添加锂云母矿的渣系,尤其是在吹炼前期温度在 1 320 ~ 1 440 $^{\circ}\text{C}$, 含有锂云母矿渣系磷分配比 L_p 是未添加锂云母矿渣系的 1.38 ~ 1.58 倍;在吹炼中后期温度在 1 540 ~ 1 680 $^{\circ}\text{C}$, 含有锂云母矿转炉渣系的磷分配比 L_p 是未添加锂云母矿渣系的 1.13 ~ 1.19 倍。

3 工业试验结果与讨论

3.1 工业试验

采用双渣法在钢厂 120 t 转炉进行工业脱磷试验,在吹炼前期加入锂云母矿,其锂云母矿的主要成分为 (%): 56.41SiO₂, 3.80Fe₂O₃, 4.50Na₂O, 4.17K₂O, 3.18Li₂O。

为了验证实验效果,转炉各炉次将采用同一装入量、废钢比和供氧模式。吹炼前期加入相同重量的石灰、白云石、铁矿石和锂云母矿等造渣原料进行冶炼,吹炼前期冶炼后,进行倒炉、测温、取半钢样和渣样操作;然后加入第二批渣料(此阶段未加锂云母矿)进行中后期冶炼操作,待吹炼终点进行倒炉、测温、取终钢样和渣样。此钢厂铁水的平均温度为 1 290 $^{\circ}\text{C}$, 化学成分为 (%): 4.0 ~ 4.3C, 0.44 ~ 0.64Si, 0.22 ~ 0.27Mn, 0.11 ~ 0.14P, 0.017 ~ 0.038S, 造渣料加入量如表 2 所示。

表 3 和表 4 加入锂云母矿炉次的加入量为造渣总量的 15%。由表 3 和表 4 可知,未加锂云母矿炉次的半钢炉渣碱度在 2.02 ~ 3.48, TFe = 8.75% ~ 21.17%, P₂O₅ = 1.40% ~ 3.23%, 此时半钢平均脱磷率为 40.62%, 磷分配比为 13.13; 加入锂云母矿

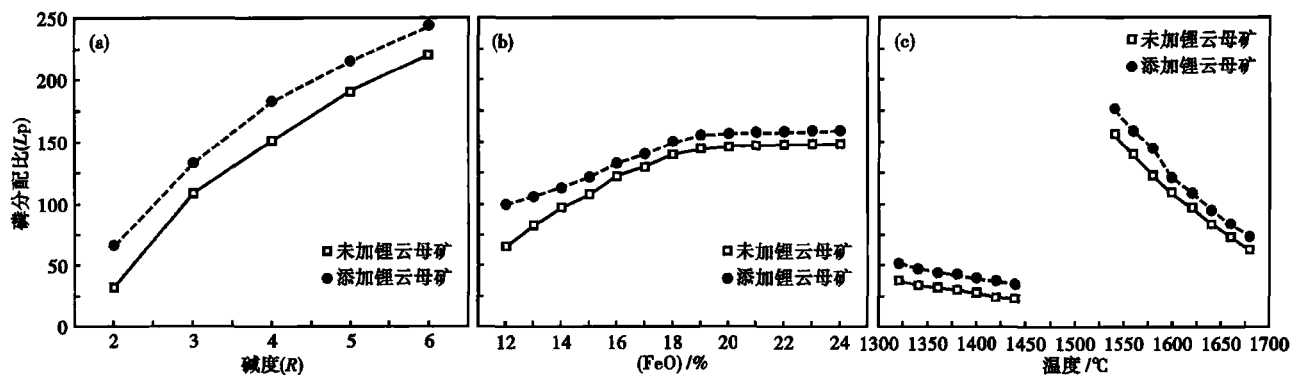


图 1 碱度(a), (FeO)(b)和钢水温度(c)对两种渣系磷分配比 L_p 的影响

Fig. 1 Effect of basicity (a), (FeO) (b) and liquid temperature (c) on phosphorus partition ratio of non-adding and adding lepidolite two slag series

表2 造渣料的加入量和废钢比

Table 2 Adding amounts of slagging materials and scrap ratio

项目	造渣料加入量 / (kg · t ⁻¹)								废钢比 / %
	石灰		白云石		烧结矿		锂云母矿		
	倒渣前	倒渣后	倒渣前	倒渣后	倒渣前	倒渣后	倒渣前	倒渣后	
添加炉	31.46	14.00	3.70	5.54	0.70	23.40	13.88	0	15
未加炉	34.58	17.45	5.41	5.34	3.13	23.74	-	-	15

表3 转炉未添加和添加锂云母矿的炉渣主要成分和碱度
Table 3 Main ingredient and basicity of BOF slag non-adding and adding lepidolite

转炉渣 (锂云母矿)	炉渣成分 / %						碱度
	MgO	P ₂ O ₅	TFe	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	
半钢 (未加)	4.01 ~ 10.56	1.40 ~ 3.23	8.75 ~ 21.17	-	-	-	2.02 ~ 3.48
半钢 (加入)	2.20 ~ 6.23	1.90 ~ 3.78	10.19 ~ 21.0	0.011 ~ 0.215	0.039 ~ 0.285	0.048 ~ 0.303	1.97 ~ 2.56
终点 (未加)	5.43 ~ 9.75	1.88 ~ 3.23	15.98 ~ 23.7	-	-	-	2.29 ~ 3.87
终点 (加入)	3.13 ~ 5.64	2.25 ~ 3.02	13.86 ~ 21.5	0.017 ~ 0.087	0.020 ~ 0.104	0.023 ~ 0.203	2.23 ~ 3.37

炉次半钢炉渣碱度在 1.97 ~ 2.56, TFe = 10.19% ~ 21.10%, P₂O₅ = 1.90% ~ 3.78%, 此时半钢平均脱磷率为 67.71%, 磷分配比为 36.89; 两种半钢转炉渣中 TFe 的成分基本相同, 加入锂云母矿炉次半钢渣碱度明显低于未加锂云母矿炉次, 但是加入锂云母矿炉渣脱磷率和磷分配比优于未加锂云母矿的炉次, 试验表明加入锂云母矿有利于提高半钢的脱磷率和磷分配比, 实验结果与热力学计算结果较为一致。

加锂云母矿炉次的终渣碱度在 2.29 ~ 3.87, TFe = 15.98% ~ 23.7%, P₂O₅ = 1.88% ~ 3.23%, 此时终点平均脱磷率为 92.35%, 磷分配比为 130.7; 加入锂云母矿炉次终点碱度在 2.23 ~ 3.37, TFe = 13.86% ~ 21.5%, P₂O₅ = 2.25% ~ 3.02%, 此时半钢平均脱磷率为 94.85%, 磷分配比为 191.9; 加入锂云母矿炉次的终点渣碱度和 TFe 含量均低于未加锂云母矿炉次, 但是加入锂云母矿炉渣脱磷率和磷分配比优于未加锂云母矿的炉次。

3.2 含锂云母矿渣系对半钢脱磷效果的影响

通过工业对比试验得到未加锂云母矿和加锂云母矿时吹炼前期脱磷的半钢 [P]、脱磷率和磷分配比 L_p 的变化曲线如图 2 所示。

由图 2(a) 可以看出, 未加锂云母矿炉次半钢中的 [P] 在 0.063% ~ 0.082%, 而加锂云母矿半钢中 [P] 在 0.027% ~ 0.044%, 其平均 [P] 仅为未加锂云母矿炉次的 48.5%, 使半钢的 [P] 明显降低。由图 2(b) 可以看出, 未加锂云母矿半钢的脱磷率为 36.14% ~ 44.73%, 对于转炉冶炼超低磷钢, 必须提高前期的脱磷效果, 但是未加锂云母渣系前期的脱磷率不足 45%, 未加锂云母渣系的造渣途径和方式势必会增加吹炼后期的脱磷难度, 致使炉渣吹炼终点的氧化性高, 降低金属收得率及加速炉衬的侵蚀, 降低超低磷钢的洁净度; 而加锂云母矿炉次半钢的脱磷率在 61.26% ~ 76.17%, 其半钢平均脱磷率高达 67.71%, 是未加锂云母渣系的 1.5 倍, 显著降低了吹炼后期脱磷难度并有效防止回磷。

由图 2(c) 可以看出, 未加锂云母矿和加锂云母矿时吹炼前期磷分配比 L_p 的平均值分别为 13.13 和 36.89, 加锂云母矿渣系磷分配比 L_p 是未加炉次的 2.81 倍, 提高了前期的磷分配比 L_p , 表明吹炼前期加入锂云母矿对提高磷分配比 L_p 具有重要的作用, 能够有效提高磷分配比 L_p 。在吹炼前期加入锂云母矿炉次的半钢 [P]、半钢脱磷率, 半钢磷分配比 L_p 明显优于未加锂云母矿的炉次。

3.3 含锂云母矿渣系对终点脱磷效果的影响

由图 3(a) 可以看出, 未添加锂云母矿的 5 炉实验中, 终点 [P] 较高, 1 炉为 0.008%、2 炉为 0.009%, 2 炉为 0.011%, 对超低磷钢而言, 一般要求 [P] ≤ 0.010%, 通过上述成分分析可以看出, 有 2 炉 [P] 终点成分不合, 2 炉 [P] 在边缘部分, 在此后的精炼和连铸工序阶段稍有回磷, 会导致成品钢中 [P] 不合格, 仅有 1 炉满足成分要求, 其 [P] 成分的合格率仅为 20%, 而加入锂云母矿的炉次最高的 [P] 为 0.0066%, [P] 全部命中, 因此在吹炼前期加

表4 BOF 未添加锂云母矿和添加锂云母矿试验结果
Table 4 Test results for non-adding and adding lepidolite in BOF

实验序号	[C] / %			[P] / %			脱磷率 / %		磷分配比 L_p		
	铁水	半钢	终点	铁水	半钢	终点	半钢	终点	半钢	终点	
未加 炉次	1	4.13	2.37	0.06	0.114 7	0.063 4	0.008 0	44.73	93.03	16.11	136.4
	2	4.56	2.81	0.07	0.136 4	0.079 2	0.010 0	41.94	92.67	11.52	113.0
	3	4.37	2.75	0.10	0.127 9	0.077 0	0.009 0	39.80	92.96	11.91	143.1
	4	4.01	2.91	0.14	0.128 4	0.082 0	0.009 0	36.14	92.99	10.01	148.9
	5	4.25	3.16	0.09	0.110 9	0.066 0	0.011 0	40.49	90.08	16.08	112.3
	平均值	4.26	2.80	0.09	0.123 7	0.074 0	0.009 0	40.62	92.35	13.13	130.7
添加 炉次	1	4.23	3.14	0.10	0.114 0	0.044 0	0.006 0	61.40	94.74	25.60	163.7
	2	4.07	3.15	0.01	0.109 8	0.033 0	0.006 6	69.95	93.99	36.69	183.2
	3	4.46	3.35	0.06	0.105 9	0.032 0	0.005 0	69.78	95.28	51.58	232.2
	4	4.37	2.65	0.11	0.113 3	0.027 0	0.005 9	76.17	94.85	39.94	132.6
	5	4.36	2.83	0.14	0.111 0	0.043 0	0.005 0	61.26	95.50	27.62	248.0
	平均值	4.30	3.02	0.08	0.110 8	0.036 0	0.006 0	67.71	94.85	36.89	191.9

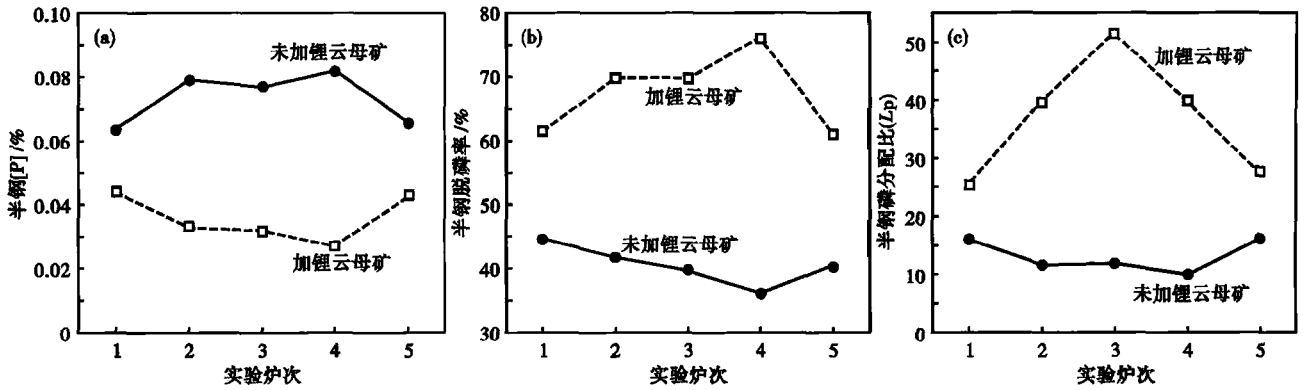


图 2 加锂云母矿与未加炉次对半钢[P] (a),脱磷率 (b)和磷分配比(c)的影响

Fig. 2 Effect of non-adding and adding lepidolite heats on semi-steel [P] (a), dephosphorization ratio (b) and phosphorus partition (c)

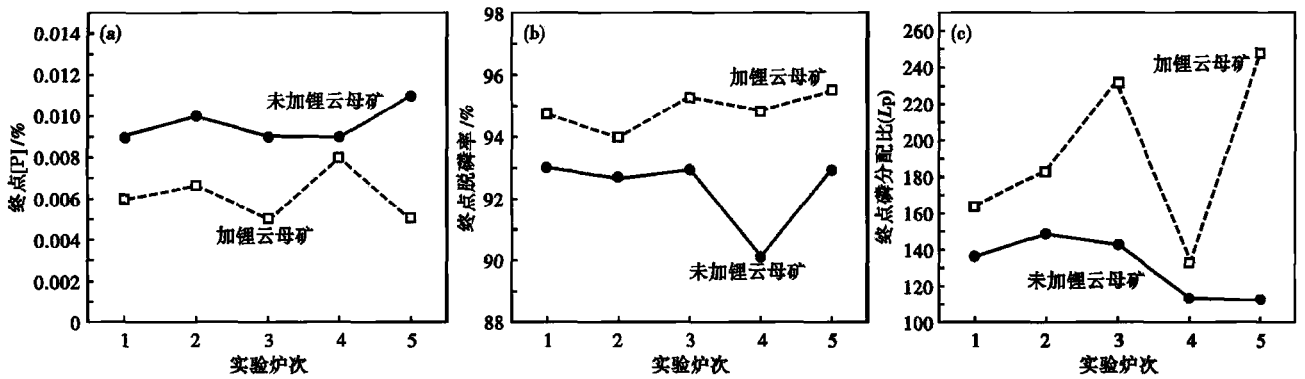


图 3 加锂云母矿与未加炉次对转炉终点[P] (a),终点脱磷率(b)和终点磷分配比(c)的影响

Fig. 3 Effect of non-adding and adding lepidolite heats on BOF end [P] (a), end dephosphorization ratio (b) and end phosphorus partition (c)

入一定量的锂云母矿有利于提高终点[P]的命中率。

由图 3(b)可以看出,未加锂云母矿炉次的终点最高脱磷率仅为 93.03%,而加入锂云母矿炉次的终点平均脱磷率为 94.85%,明显高于未加锂云母矿的脱磷率,虽然两者仅仅相差 1.82%,但是对于超低磷钢的冶炼尤为关键,正是因为相差 0.002% ~ 0.003%的[P],使钢水[P]成分的不合格率大为提高,严重影响成材质量和冶炼成本。

由图 3(c)可以看出,未加锂云母矿炉次的磷分配比 L_p 在 112.33 ~ 148.94,而加锂云母矿炉次的磷分配比在 132.62 ~ 248,其平均磷分配比 L_p 是未加锂云母矿的 1.47 倍。

3.4 熔渣 TFe 对半钢脱磷效果的影响

图 4 给出了双渣法冶炼超低磷钢时,未添加锂云母矿和添加锂云母矿时渣中 TFe 含量对半钢脱磷率的影响(方点-未添加锂云母矿数据;圆点-添加锂云母矿数据)。由图 4 可以看出,未添加锂云母矿和添加锂云母矿时渣中 TFe 含量对半钢脱磷率的影响呈现出不同的现象,冶炼半钢没有加入锂云母矿的炉次,随着渣中 TFe 含量的增加,半钢脱磷率逐

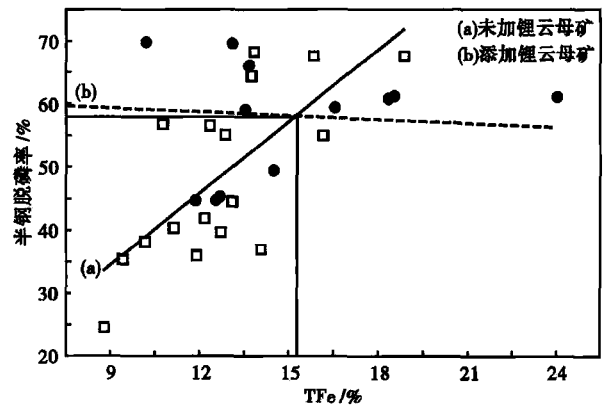


图 4 未加锂云母矿(a)与加锂云母矿(b)时渣中 TFe 含量对半钢脱磷率的影响

Fig. 4 Effect of TFe content in slag with non-adding (a) and adding lepidolite (b) on semi-steel dephosphorization ratio

渐升高,并且脱磷率的变化波动较大,在 33.73% ~ 71.93%,而冶炼半钢加入锂云母矿的炉次,随着渣中 TFe 含量的增加,半钢的脱磷率稳中有降,在 58.48% ~ 54.72%,说明加入的锂云母改变了半钢渣的理化性能,不再依靠增大炉渣的氧化性提高脱磷率,使渣中 TFe 含量对半钢渣脱磷效果的影响减

弱,原因是锂云母矿中碱金属氧化物 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 促进了半钢渣的快速形成,达到了半钢渣早化渣、化好渣的要求,若此时增大增钢渣中 TFe 含量, CaO 活度下降,反而会使脱磷效果变差;根据两条拟合曲线相交位置可以看出,当渣中 TFe 含量大于 15.30% 时,未加入锂云母矿炉次的脱磷率高于加入锂云母矿炉次,但是当渣中的 TFe 含量小于 15.30% 时,加入锂云母矿炉次的脱磷率明显高于未添加锂云母矿的炉次,并且 TFe 含量在 8.75% ~ 15.30%,加入锂云母矿的半钢脱磷率都在 58.48% 以上,通过上述分析得出,加入锂云母矿双渣法冶炼超低磷钢时,适当降低前期渣中的 TFe 含量,可以提高半钢的脱磷率。因此,从脱磷效果上来看,半钢渣中合适的 TFe 含量应相对降低,同时也能提高金属收得率,对转炉终渣而言,由于前期脱磷率的提高,降低了半钢中的 [P] 减轻了后期的脱磷任务和减少终点的回磷量,因此对于中后期的冶炼操作可以适当降低终点的 TFe 含量,加入锂云母矿冶炼超低磷钢,不仅能够提高脱磷率,还能提高金属的收得率。

通过上述工业试验结果表明,在冶炼超低磷钢时,在冶炼前期向基本脱磷渣系中加入一定量的锂云母矿不仅可以大幅提高半钢脱磷率和磷分配比 L_p ,降低半钢中 [P],并且可以提高吹炼终点脱磷率、磷分配比 L_p 和终点的 [P] 命中率,取得了较好的脱磷效果,满足超低磷钢的成分要求,并且能够降低渣中的 TFe 含量,提高了金属收得率,因此加入锂

云母矿对于超低磷钢冶炼具有较好的冶金效果。

4 结论

(1) $\text{CaO-MgO-FeO-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 脱磷渣系的磷分配比 L_p 明显高于 $\text{CaO-MgO-FeO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 基本脱磷渣系。含锂云母矿脱磷渣系随着碱度的增加磷分配比 L_p 逐渐增高,而随着渣中 FeO 含量的增加磷分配比 L_p 呈现出先增加后平稳的趋势,在 1320 ~ 1440 °C 和 1540 ~ 1680 °C 两个温度区间内,随着温度的升高磷分配比 L_p 逐渐降低,由于受钢液中 [O] 的影响在低温区间的磷分配比 L_p 低于高温区间。

(2) 锂云母矿的最佳加入时机是在吹炼前期,可使半钢 [P] 迅速降低,脱磷率和磷分配比 L_p 分别为未加锂云母矿炉次的 1.5 倍和 2.81 倍,极大的提高了转炉前期的脱磷效率。

(3) 无论是在脱磷期还是在转炉终点,添加锂云母矿的炉次脱磷率和磷分配比 L_p 都要优于未添加锂云母矿的炉次,未添加锂云母矿炉次的终点 [P] 在 0.009% ~ 0.011%,不能够全部满足达到 0.010% 以下,而在转炉脱磷期加入锂云母矿可以显著提高转炉脱磷效果,将转炉终点 [P] 控制在 0.0066% 以下,能够满足超低磷钢的冶炼要求。

(4) 添加锂云母矿冶炼超低磷钢,降低吹炼前期炉渣氧化性对脱磷效果的影响,形成的脱磷渣系可以提高金属收得率和减轻炉衬的冲刷。

参考文献

- [1] 廖鹏,候泽旺,秦哲,等.复吹转炉双渣吹炼脱磷试验[J].钢铁,2013,48(1):30-36.
- [2] Ishii H, Fruehan R J. Dephosphorization Equilibria Between Liquid Iron and Highly Basic CaO-Based Slags Saturated with MgO[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1997, 24(2): 47-55.
- [3] 乐可襄,王世俊,王海川,等.在铁水预处理中 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ 基粉剂脱磷工艺和影响因素的探讨[J].钢铁,2002,37(7):20-22.
- [4] 田志红,孔祥涛,蔡开科,等. BaO-CaO-CaF_2 系渣用于钢液深脱磷能力[J].北京科技大学学报,2005,27(3):294-299.
- [5] Suito H, Inoue R. Thermodynamic Assessment of Hot Metal and Steel Dephosphorization with MnO-Containing BOF Slags[J]. ISIJ International, 1995, 35(3): 258-265.
- [6] 陈家祥.炼钢常用数据图表手册[M].北京:冶金工业出版社,1984.
- [7] 张鉴.冶金熔体和溶液的计算热力学[M].北京:冶金工业出版社,2007.
- [8] 郭汉杰.冶金物理化学教程(第二版)[M].北京:冶金工业出版社,2006.
- [9] 史成斌,郭汉杰,丁汝才,等. $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系与碳饱和铁液间硫分配比的热力学模型[J].过程工程学报,2010,10(15):158-164.
- [10] Kume K, Morita K, Miki T, et al. Activity Measurement of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Slag Equilibrated with Molten Silicon Alloys[J]. ISIJ International, 2000, 40(6): 561-566.
- [11] 叶大伦,胡建华.无机物热力学数据手册(第二版)[M].北京:冶金工业出版社,2002.
- [12] Somnath B, Ashok Kumar L, Seshadri S. A Model for Activity Coefficient of P_2O_5 in BOF Slag and Phosphorus Distribution Between Liquid Steel and Slag[J]. ISIJ International, 2007, 47(8): 1236-1238.
- [13] 林路,包燕平,王敏,等.转炉冶炼 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 渣系中磷的行为[J].北京科技大学学报,2013,35(6):720-724.

张明博(1984-),男,博士研究生(钢铁研究总院、北京科技大学),2007年河北理工大学(专科)毕业,品种钢开发与冶炼研究。E-mail:zhangmingbo45@163.com

收稿日期:2015-12-13