

220 t BOF-LF-VD-板坯 CC 流程管线钢精炼和连铸过程 钢液洁净度的演变

杨光维¹ 王新华²

(1 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900; 2 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要 试验 X52 管线钢 (/% : 0.070 ~ 0.079C, 0.22Si, 1.29 ~ 1.32Mn, 0.008 ~ 0.009P, 0.002S, 0.028Al, 0.0016 ~ 0.0017T[O], 0.0053 ~ 0.0065N) 的冶金流程为铁水预处理-220 t BOF-LF-VD-230 mm 板坯连铸。主要工艺为 BOF 出钢加铝粒, LF 精炼渣主要组成为 (/%): 54.41 ~ 58.54CaO, 7.66 ~ 8.42SiO₂, 22.57 ~ 24.69Al₂O₃, 4.15 ~ 4.58MgO, 0.78 ~ 2.89FeO; VD 后喂钙线处理。利用电子束和 X-射线技术的 ASPEX 自动扫描电镜研究了该钢冶炼过程夹杂物的变化。结果表明, LF 进站时钢中夹杂物为簇群状或颗粒状 Al₂O₃, LF 终点 Al₂O₃ 转变为球状 CaO-MgO-Al₂O₃ 系夹杂物, 钙处理后转变为球状 CaO-Al₂O₃-CaS 系。VD 真空处理过程夹杂物数量从 30 ~ 35 个/mm² 降至 7 ~ 15 个/mm², T[O] 和 [N] 大幅降低至 12 × 10⁻⁶ ~ 13 × 10⁻⁶ 和 41 × 10⁻⁶ ~ 48 × 10⁻⁶。软吹搅拌到中间包, 钢中夹杂物数量剧增至 33 个/mm²。夹杂物平均尺寸在 VD 破空后达到最大, 为 2.6 ~ 3.6 μm, 中间包则减小到 1.9 ~ 2.1 μm。喂线及软吹搅拌过程钢中 T[O] 和 [N] 都有增加, 说明发生了二次氧化。LF 精炼、VD 及钙处理后钢中 S 含量降至 16 × 10⁻⁶。中间包覆盖剂中 (SiO₂) 和 (FeO + MnO) 太高会导致中间包钢水回硫。

关键词 X52 管线钢 Al₂O₃ CaO-MgO-Al₂O₃ CaO-Al₂O₃-CaS ASPEX 洁净度

Evolution of Liquid Cleanliness of Pipeline Steel in Refining and Casting Process of 220 t BOF-LF-VD-Slab CC Flowsheet

Yang Guangwei¹ and Wang Xinhua²

(1 Research Institute, Baoshan Iron and Steel Co Ltd, Shanghai 201900;

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

Abstract The metallurgical flow sheet of tested pipeline steel X52 (/% : 0.070 ~ 0.079C, 0.22Si, 1.29 ~ 1.32Mn, 0.008 ~ 0.009P, 0.002S, 0.028Al, 0.0016 ~ 0.0017T[O], 0.0053 ~ 0.0065N) is hot-metal pretreatment-220 t BOF-LF-VD-230 mm slab CC. The main steelmaking processes are adding aluminium shot in tapping of BOF; main ingredient of LF refining slag- (/%): 54.41 ~ 58.54CaO, 7.66 ~ 8.42SiO₂, 22.57 ~ 24.69Al₂O₃, 4.15 ~ 4.58MgO, 0.78 ~ 2.89FeO; and feeding calcium wire treatment after VD. The evolution of inclusions in steel during steelmaking process is studied by auto scanning electron microscope with ASPEX (Application Specific Products employing Electron Beam and X-ray technology). Results show that before LF refining the inclusions in liquid are Al₂O₃ cluster and granule, after LF refining the Al₂O₃ is modified to globular CaO-MgO-Al₂O₃ inclusion, then modified to globular CaO-Al₂O₃-CaS inclusion after calcium treatment; by VD treatment the number of inclusions in liquid decreases from 30 ~ 35/mm² to 7 ~ 15/mm² and the T[O] and [N] markedly decrease to 12 × 10⁻⁶ ~ 13 × 10⁻⁶ and 41 × 10⁻⁶ ~ 48 × 10⁻⁶, from end soft stirring to tundish the number of inclusions in liquid dramatically increases to 33/mm²; at end VD the average size of inclusions is up to maximum i. e. 2.6 ~ 3.6 μm, but in tundish that decreases to 1.9 ~ 2.1 μm; during feeding wire and soft blowing process the T[O] and [N] increase to some extent, it shows that the secondary oxidation of liquid occurs; with LF refining, VD and calcium treatment the S content in steel decreases to 16 × 10⁻⁶; and the high (SiO₂) and (FeO + MnO) content in tundish shielding flux lead to resulfurization of liquid in tundish.

Material Index X52 Pipeline Steel, Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-CaS, ASPEX, Cleanliness

今后的管线钢将向大口径、高强度、超低硫具有优良低温韧性、抗大变形和抗氢致裂纹等方向发展^[1-6]。

本文采用全自动扫描电镜 ASPEX 对 X52 管线钢整个冶炼过程钢中的非金属夹杂物进行了大面积分析。同时对整个冶炼过程的总氧、氮和硫含量进行了分析。

1 研究方法

在钢厂对 X52 管线钢进行了两炉工业试验, 炼

钢工艺为铁水预处理→220 t 转炉→钢包炉精炼 (LF)→VD 真空脱气→钙处理及软吹搅拌→板坯连铸 (230 mm × 1 060 mm)。转炉终点碳含量控制在 0.025% ~ 0.045%。转炉出钢加入石灰、萤石提前造渣, 加铝粒对渣进行改质。LF 精炼过程加入石灰、萤石、专用精炼渣、铝粒及电石进行造白渣操作。LF 白渣保持时间大于 20 min。加热时底吹氩气流量为 2 × 35 m³/h, 精炼后期强搅拌脱硫氩气流量为 2 × 50 m³/h。

VD 真空度降低到 133 Pa 的时间为 6~7 min, 小于 133 Pa 时间 20 min。VD 真空处理 30 min, 根据底吹流量可以分为前期、中期和后期。前期末吹氩气流量为 $2 \times 35 \text{ m}^3/\text{h}$, 5~8 min; 中期 $2 \times 60 \text{ m}^3/\text{h}$, 20 min; 后期 $2 \times 20 \text{ m}^3/\text{h}$, 2~5 min。钙处理前钢水中总氧含量 ($T[\text{O}]$) 在 $10 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$ 。喂纯钙线 400 m, 喂线时底吹 Ar 流量为 $2 \times 10 \text{ m}^3/\text{h}$ 。钙处理后软吹搅拌 10 min, 流量 $2 \times 6 \text{ m}^3/\text{h}$ 。连铸机为直弧形连铸机, 冶金长度为 33.482 m, 铸机半径为 9.5 m, 结晶器长度 800 mm, 垂直段 1.355 m。

表 1 和表 2 分别为 X52 管线钢的钢液和精炼炉渣成分。采用全自动扫描电镜 ASPEX PSEM EXPLORER 对钢样中的夹杂物进行大量的分析统计, 扫描面积约为 50 mm^2 , 本试验只对大于 $1 \mu\text{m}$ 的夹杂物进行分析统计。

2 试验结果及分析

2.1 $T[\text{O}]$ 、 $[\text{N}]$ 和 $[\text{S}]$

由图 1(a) 可以看出, LF 进站两炉 $T[\text{O}]$ 分别为 17×10^{-6} 和 26×10^{-6} ; LF 结束 $T[\text{O}]$ 降低至 14×10^{-6} 和 16×10^{-6} ; VD 后 $T[\text{O}]$ 降至 12×10^{-6} 和 13×10^{-6} 。

表 1 X52 管线钢中间包钢液成分/%

Table 1 Chemical composition of X52 pipeline steel liquid in tundish /%

炉次	C	Si	Mn	P	S	Als	$T[\text{O}]$	N
第 1 炉	0.079	0.22	1.32	0.009	0.002	0.028	0.001 6	0.006 5
第 2 炉	0.070	0.22	1.29	0.008	0.002	0.028	0.001 7	0.005 3

表 2 X52 管线钢精炼炉渣成分/%

Table 2 Ingredient of refining slag for X52 pipeline steel /%

炉次	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	MnO	S
第 1 炉	54.41	8.42	22.57	4.58	2.89	0.25	0.206
第 2 炉	58.54	7.66	24.69	4.15	0.78	0.10	0.215

10^{-6} ; 喂线后 $T[\text{O}]$ 增加 1×10^{-6} , 可能是喂线过程产生的钙气泡导致钢液剧烈沸腾, 使得钢液裸露进而被空气氧化; 软吹搅拌过程钢中 $T[\text{O}]$ 分别增加 5×10^{-6} 和 3×10^{-6} , 可能是底吹流量过大导致钢液裸露进而被空气氧化。铸坯中 $T[\text{O}]$ 比中间包钢水 $T[\text{O}]$ 要低, 可能是由于在连铸过程中夹杂物上浮去除导致的。

由图 1(b) 可以看出, LF 过程钢中 $[\text{N}]$ 分别由 51×10^{-6} 和 35×10^{-6} 增加至 58×10^{-6} 和 48×10^{-6} 。VD 后, 钢中 $[\text{N}]$ 分别降低 10×10^{-6} 和 7×10^{-6} 。在喂线及软吹搅拌过程中由于二次氧化(图 1b), 中间包钢水中 $[\text{N}]$ 增加了 12×10^{-6} 和 9×10^{-6} , 说明发生了严重的二次氧化。铸坯中 $[\text{N}]$ 分别为 62×10^{-6} 和 53×10^{-6} 。

图 1(c) 可以看出, LF 精炼过程脱硫率都为 60%。VD 真空处理后钢中 $[\text{S}]$ 分别降低了 3×10^{-6} 和 6×10^{-6} 。第 1 炉 $[\text{S}]$ 在喂钙线后降低 2×10^{-6} 。第 1 炉在软吹搅拌结束和中间包有回硫现象, 第 2 炉只在中间包发生了回硫。表 3 为第 2 炉钢包浇铸一半时的中间包覆盖剂成分。可以看出, 中间包覆盖剂中 (SiO_2) 和 ($\text{FeO} + \text{MnO}$) 太高, 碱度低和高氧化性容易导致回硫。覆盖剂中大量的 (FeO) 和 (MnO) 是由中间包二次氧化导致的。

从表 2 可知, 炉渣中的 (S) 分别为 0.206% 和 0.215%, LF 出站钢中 $[\text{S}]$ 分别为 19×10^{-6} 和 22×10^{-6} , 硫分配比 L_s 分别为 108 和 98。硫分配比偏低的可能原因有: (1) 渣中氧化性物质比较高, 第 1 炉 ($\text{FeO} + \text{MnO}$) 为 3.14%; (2) LF 精炼过程渣量少, 吨钢加入量不到 10kg; (3) LF 底吹氩气流量不够, 钢液炉渣搅拌不充分; (4) 图 2 为 LF 精炼渣成分在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系投影。可以看出, 炉渣成分位于 CaO 饱和区, 从热力学上讲有利于脱硫。但是过多的固态 CaO 会使渣流动性不好, 影响了脱硫的动力学条件。

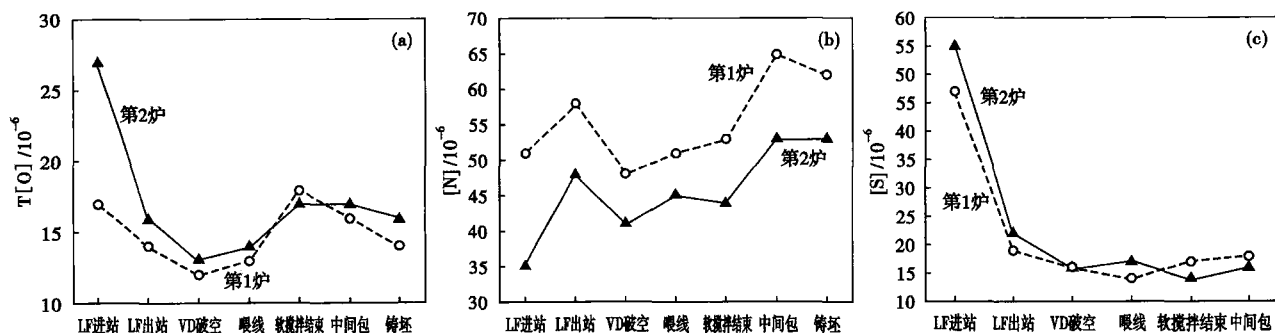


图 1 冶炼过程 X52 管线钢中 $T[\text{O}]$ (a)、 $[\text{N}]$ (b) 和 $[\text{S}]$ (c) 的变化

Fig. 1 Variation of $T[\text{O}]$ (a), $[\text{N}]$ (b) and $[\text{S}]$ (c) in X52 pipeline steel in steelmaking process

2.2 夹杂物的特性

(1) 夹杂物的形貌和成分。图 3 和图 4 分别为冶炼过程夹杂物成分和形貌的变化。图 3 中实线为 Thermo-Calc 计算得到的 CaO-MgO-Al₂O₃ 系 1 600 ℃ 液相线, 在液相线内夹杂物为液态夹杂物。可以看出, LF 进站夹杂物主要是 Al₂O₃, 形貌主要是颗粒状和簇群状如图 4(a)。LF 结束后, 夹杂物转变为球状 CaO-MgO-Al₂O₃ 系夹杂物, 典型夹杂物形貌如图 4(b)。VD 后, 夹杂物与 LF 出站夹杂物基本一致, 仍为球状 CaO-MgO-Al₂O₃ 夹杂物。软吹搅拌结束后夹杂物转变为球状 CaO-Al₂O₃-CaS 系。此时夹杂物有 3CaO · Al₂O₃、CaO 和 CaS 等, 如图 4(c ~ e) 所示。中间包钢中和铸坯中夹杂物还是 CaO-Al₂O₃-CaS 系夹杂物, 形貌如图 4(e ~ f) 所示。

(2) 夹杂物的数量和尺寸。从图 5(a) 可以看出, VD 后, 夹杂物数量分别由 34.7 个/mm² 和 29.9 个/mm² 降至 14.5 个/mm² 和 7.1 个/mm², 夹杂物去除率分别为 58% 和 76%。从软吹搅拌结束到中间包, 钢中夹杂物数量由 10.9 个/mm² 和 12.9 个/mm² 增加至 33.0 个/mm² 和 32.6 个/mm², 这主要是钙处理后钢中产生了很多小于 1 μm 的细小 CaO-Al₂O₃-CaS 系夹杂, 之后碰撞长大形成大于

1 μm 的夹杂物。

从图 5(b) 可以看出, LF 出站后钢中夹杂物平

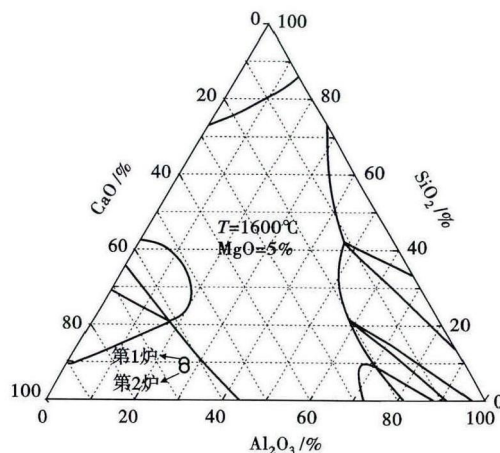


图 2 试验 LF 精炼渣成分在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系的位置
Fig. 2 Location of ingredient of tested LF refining slag in CaO-Al₂O₃-SiO₂ series diagram

表 3 X52 管线钢中间包覆盖剂成分/%
Table 3 Ingredient of tundish shielding flux for X52 pipeline steel /%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO
19.02	43.00	15.22	8.08	4.01	3.42

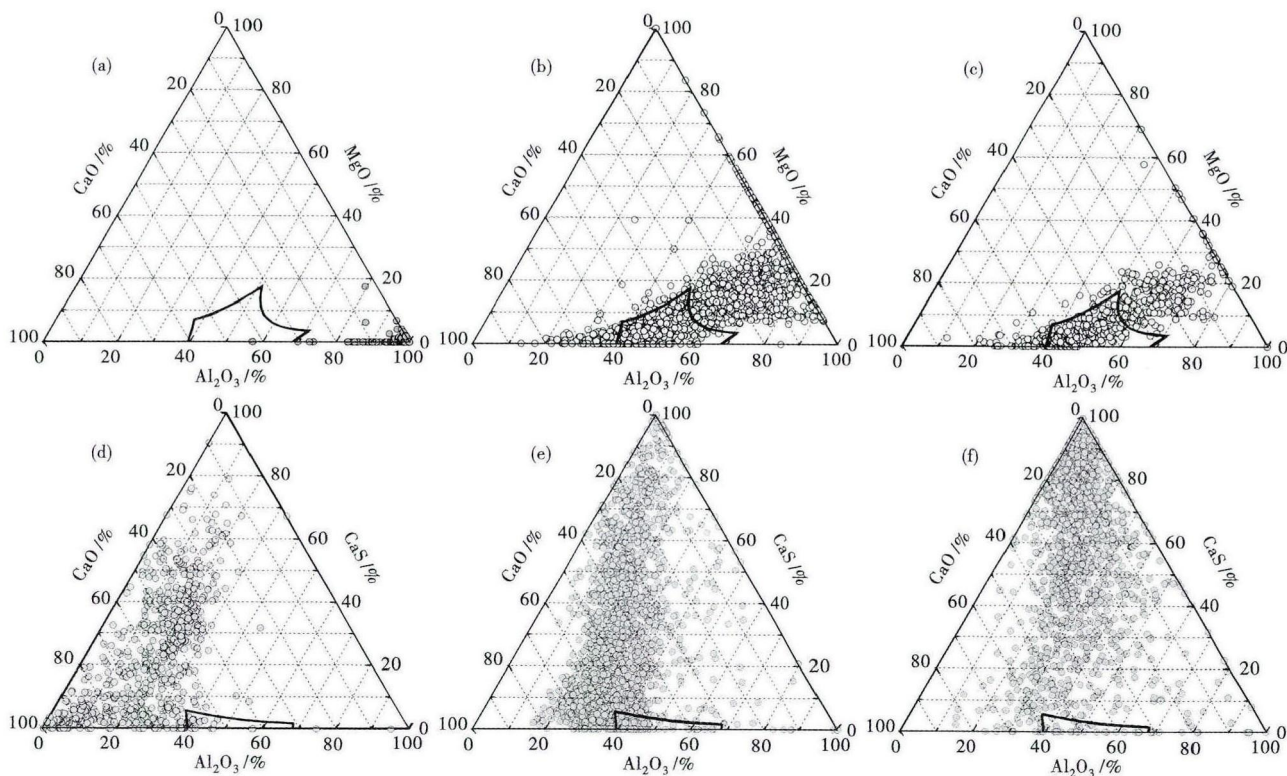


图 3 冶炼过程 X52 管线钢中夹杂物成分分布: (a) LF 进站; (b) LF 出站; (c) VD 破空; (d) 软搅拌结束; (e) 中间包; (f) 铸坯
Fig. 3 Distribution of ingredient of inclusions in X52 pipeline steel during steelmaking process: (a) beginning LF refining; (b) end LF refining; (c) end VD; (d) end soft blowing stirring; (e) tundish; (f) cast slab

均尺寸为 $2.1 \mu\text{m}$ 和 $1.9 \mu\text{m}$ 。VD 后,夹杂物平均尺寸增加至最大值,分别为 $2.6 \mu\text{m}$ 和 $3.6 \mu\text{m}$,这主要是因为 VD 真空过程中,钢液剧烈搅动,使得钢中的夹杂物碰撞聚集,小尺寸夹杂物变成大型夹杂物,加上夹杂物数量经 VD 后骤减,所以夹杂物平均尺寸变大。在之后的软吹搅拌过程和中间包,残留在钢中的夹杂物,尤其是大型夹杂物继续上浮去除,所以钢中夹杂物平均尺寸一直减小,软吹搅拌结束为 $2.5 \mu\text{m}$ 和 $2.4 \mu\text{m}$,中间包为 $2.1 \mu\text{m}$ 和 $1.9 \mu\text{m}$ 。

3 结论

(1) LF 进站夹杂物主要是簇群状或颗粒状 Al_2O_3 。LF 后夹杂物转变为球状 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物。VD 后,钢中夹杂物仍为球状 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 夹杂。钙处理软吹搅拌结束后夹杂物转变为球状 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$ 系,并保持到中间包和铸坯中。

(2) VD 处理可以大幅去除钢中夹杂物,两炉钢夹杂物去除率分别为 58% 和 76%。夹杂物平均尺寸在 VD 破空后达到最大,之后在软吹搅拌结束和中间包钢水中的夹杂物平均尺寸减小。

(3) LF 精炼 $T[\text{O}]$ 降低, $[\text{N}]$

增加。VD 处理 $T[\text{O}]$ 和 $[\text{N}]$ 都降低。喂线及软吹搅拌过程由于二次氧化导致 $T[\text{O}]$ 和 $[\text{N}]$ 增加。中间包钢中发生了严重二次氧化, N 含量增加 12×10^{-6} 和 9×10^{-6} 。

(4) LF 结束两炉钢中 $[\text{S}]$ 分别由 47×10^{-6} 和 55×10^{-6} 降至 19×10^{-6} 和 22×10^{-6} 。VD 后降低 3×10^{-6} 和 6×10^{-6} 。第 1 炉 $[\text{S}]$ 在喂钙线后降低 2×10^{-6} 。中间包覆盖剂中 (SiO_2) 和 $(\text{FeO} + \text{MnO})$ 含量太高导致中间包钢水有回硫现象。

参考文献

- [1] 陈妍,牟昊,丁伟.国内外管线钢最新研发进展[J].轧钢,2012,29(2):37-42.
- [2] 小沢幸正.超低硫による材质向上について[J].鉄と鋼,1977,

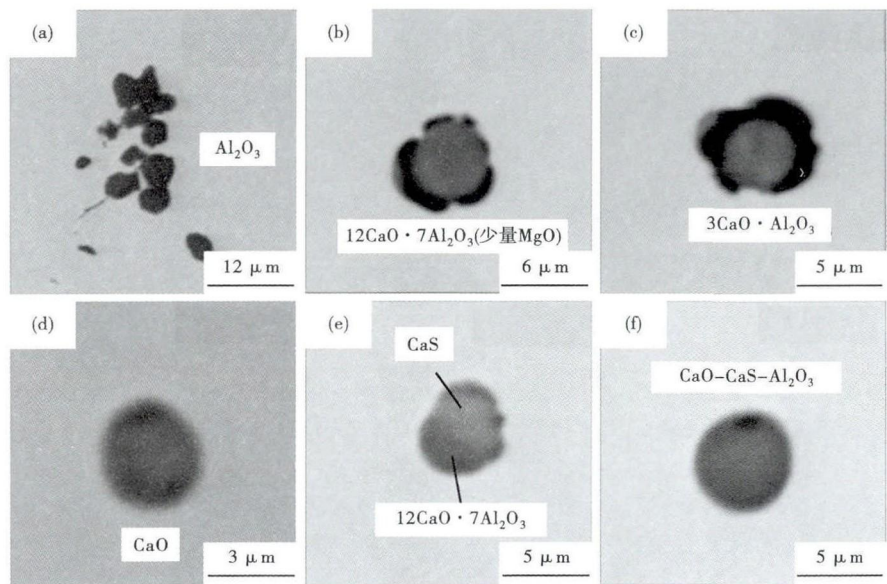


图4 冶炼过程 X52 管线钢中夹杂物形貌及成分:(a) LF 进站;(b) LF 出站;(c) (d) (e) VD 终点;(e) (f) 中间包,铸坯

Fig.4 Morphology and ingredient of inclusions in X52 pipeline steel during steelmaking process: (a) beginning LF refining; (b) end LF refining; (c) (d) (e) end VD; (e) (f) tundish and cast slab

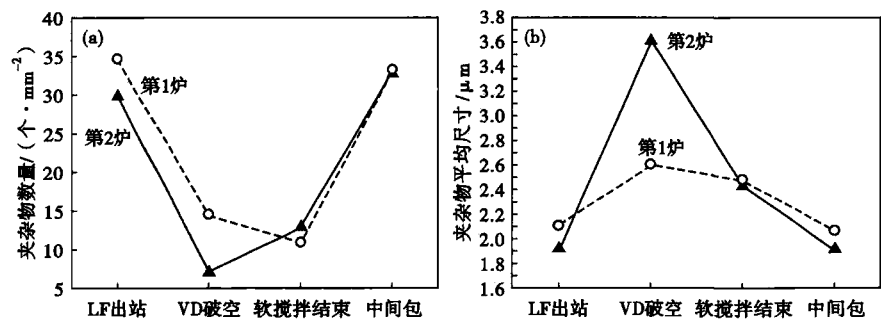


图5 冶炼过程 X52 管线钢中夹杂物数量(a)和尺寸(b)的变化

Fig.5 Variation of number (a) and size (b) of inclusions in X52 pipeline steel during steelmaking process

63(10):s713.

- [3] 宝钢.一种 X80 管线钢用宽厚板及其制造方法.中国专利:CN101845596[P],2013-09-09.
- [4] Kami C, Nakata H, Nakagawa K. Thick High-Tensile-Strength Hot-Rolled Steel Sheet with Excellent Low-Temperature Toughness and Process for Production of Same; European Patent EP 2392682 [P]. 2011.
- [5] 李强,王新华,黄福祥,等. X80 管线钢 LF-RH 二次精炼过程夹杂物行为及控制[J].特殊钢,2011,32(4):26-30.
- [6] 李强,王新华,李海波,等.低合金高强钢中非金属夹杂物的改性[J].北京科技大学学报,2012,34(11):1262-1267.

杨光维(1986-),男,博士生(2015年北京科技大学),工程师,2009年北京科技大学(本科)毕业,转炉炼钢,二次精炼,非金属夹杂物研究。E-mail:yangguangwei@baosteel.com

收稿日期:2016-10-29