

## 高强度船板钢钙处理热力学计算分析-夹杂物变质研究和应用

贺道中<sup>1</sup> 周宇涛<sup>2</sup>

(1 湖南工业大学冶金与材料工程学院, 株洲 412007; 2 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

**摘要** 通过钙处理过程中 Fe-Al-Ca-O-S 体系的热力学平衡计算, 得出在 1 873 K 时各种平衡态下的 [Al]-[O]、[Al]-[Ca]、[Al]-[S] 平衡曲线图, 并系统分析了各组元对夹杂物变质的影响。研究发现 F-级高强度船板钢 [Al] 为 0.02% ~ 0.03% 时, 为保证夹杂物充分变质, 钢中 [O] 控制在  $25 \times 10^{-6}$  以下; 钢液中生成  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  的 [Ca] 为  $15.24 \times 10^{-6} \sim 19.97 \times 10^{-6}$ , 生成  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  的 [Ca] 为  $70.87 \times 10^{-6} \sim 92.88 \times 10^{-6}$ ; 适当低的钢液温度有利于生成 CaS, 抑制 MnS 的聚集析出。120 t BOF-LF-VD-板坯连铸流程生产 F-级高强度船板钢 DNV F40 (/%: 0.092C, 0.41Si, 1.56Mn, 0.015P, 0.002S, 0.032Al, 0.035Nb, 0.035Ni, 0.010Ti, 0.080V) 的结果表明, 当 LF 精炼渣组成/%: 24.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55.6CaO, 7.7MgO, 8.0SiO<sub>2</sub>, 1.24TFe, 加钙前钢中铝含量 0.03%, 氧含量 0.001 0% 时, 每炉钢水喂纯钙线 150 m (0.21 kg/m), 钢中夹杂物由加钙前 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 变质为球形钙铝酸盐夹杂物。

**关键词** F-级高强度船板钢 DNV F40 BOF-LF-VD-CC 流程 钙处理 热力学计算 夹杂物变质

## Study and Application on Thermodynamic Calculated Analysis of Calcium Treatment and Modification of Inclusions in High Strength Ship Plate Steel

He Daozhong<sup>1</sup> and Zhou Yutao<sup>2</sup>

(1 School of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007;  
2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

**Abstract** By calculation on thermodynamic equilibrium of Fe-Al-Ca-O-S system in calcium treatment process, the diagrams of equilibrium curves of [Al]-[O], [Al]-[Ca] and [Al]-[S] in each equilibrium condition at 1 873 K are obtained, and the effect of each component on modification of inclusions is systematically analyzed. It is found by study that in condition of 0.02% ~ 0.03% [Al] in F-grade high strength ship plate steel, in order to insure full accomplishing modification of inclusions, the [O] in steel should control less than  $25 \times 10^{-6}$ ; with forming  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  in liquid the [Ca] is  $15.24 \times 10^{-6} \sim 19.97 \times 10^{-6}$ , and with forming  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  in liquid the [Ca] is  $70.87 \times 10^{-6} \sim 92.88 \times 10^{-6}$ ; and with lower temperature of liquid it is available to form CaS and inhibit MnS clustered precipitation. The results of commercial production of F-grade high strength ship plate steel DNV F40 (/%: 0.092C, 0.41Si, 1.56Mn, 0.015P, 0.002S, 0.032Al, 0.035Nb, 0.010Ti, 0.080V) by 120 t BOF-LF-VD-slab casting flowsheet show that with LF refining slag ingredient /%: 24.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55.6CaO, 7.7MgO, 8.0SiO<sub>2</sub> and 1.24TFe, aluminium content in steel 0.03% and oxygen content in steel 0.001 0% before adding calcium, and per heat feeding pure calcium wire 150 m (0.21 kg/m), the inclusions in steel modified to spheroidal calcium aluminate inclusions from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before adding calcium.

**Material Index** F-Grade High Strength Ship Plate Steel DNV F40, BOF-LF-VD-CC Flowsheet, Calcium Treatment, Thermodynamic Calculation, Inclusion Modification

高级别船板钢为保证它具有高强度、高的低温韧性、良好的焊接性和耐腐蚀性能, 不仅需要钢液有高的洁净度, 且要避免在轧制过程中的夹杂物产生应力集中和控制第二相析出物形态与分布<sup>[1]</sup>。目前许多船板钢厂采用 Al 脱氧加 Nb 微合金化, 其主要是钢中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量高, 增加钢基体与夹杂物的不连续性, 显著降低钢的伸长率、冲击韧性及 Nb 等合金元素作用。

本文旨在采用较权威数据建立热力学计算模型, 研究高级别船板钢冶炼条件下, Fe-Al-Ca-O-S 体系中各种夹杂物的析出行为, 同时通过夹杂物的变质, 减少钢中夹杂物的数量。

### 1 高级别船板钢生产工艺与计算参数的确定

#### 1.1 高级别船板钢生产工艺

高级别船板钢生产工艺流程: 铁水预处理-120 t 复吹转炉-LF-VD-板坯连铸-堆冷-检验-加热-高压水除鳞-5 m 板粗轧-精轧-ACC 冷却-热矫-精整-质量检查-判定。

连铸坯厚度 180、220、260、300 mm, 宽度 1200 ~ 2300 mm, 长度 2200 ~ 4800 mm。成品厚度 6 ~ 40 mm。F 级高级别船板钢用于计算的钢液的成分见表 1。

#### 1.2 热力学计算条件

国内外有关钙处理夹杂物变质文献中关于 CaO 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活度值列出见表 2, 取各活度值平均值进行热力学计算, 这样可以提高理论计算的可靠性。有关 CaS 的活度国内大部分文献均假设取值 1, 但 Lu 等<sup>[2]</sup>认为钢液中 CaS 与 MnS 会形成复杂的夹杂物, 降低 CaS 的活度, 使得 a<sub>(CaS)</sub> 不为 1, 通过采用一系列的理論计算得出在 1 873 K 时 CaS 的活度为 0.72 ~ 0.80, 本文在热力学理论计算时取值为 0.76, 比较符合实际情况。1 873 K 不同平衡态铝酸钙的 a<sub>(CaO)</sub>、a<sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</sub> 见表 2。

2 热力学计算与数据处理

2.1 钙处理过程钢液与夹杂物的热力学平衡模型

根据 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图<sup>[10]</sup> 可知: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔点均高于 1 700 °C; 而 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔化温度 1 455 °C 最低, 在钢液中为液态; 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及靠近 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 区域的 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在炼钢温度下也是液态。因此钙处理目标是把 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变为 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或其他熔点较低的铝酸钙, 降低在连铸过程中的水口结瘤问题的发生和减少了高熔点夹杂物对后续产品质量的危害<sup>[11]</sup>。

热力学平衡模型的基本理论计算假设条件: (1) 船板钢中主要夹杂物成分为 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系; (2) 船板钢中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物钙处理变质原理就是钢液中的氧、硫、铝、钙以及相互发生化学反应而形成的 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaS 的耦合过程; (3) 在进行理论计算时, 不考虑钢液在精炼、连铸过程中的温降, 始终认为对船板钢进行钙处理变质前后钢液成分和温度均保持不变; (4) 不考虑动力学条件对船板钢钙处理变质的影响。

2.2 Fe-Al-Ca-O-S 体系的热力学平衡计算

$$[Ca] + [O] = CaO_{(s)}$$

$$\Delta_r G_{m(1)}^\theta = -641\,300 + 149.17 T \quad (1)$$

$$\lg K_1^\theta = \lg \frac{a_{CaO}}{a_{Ca} \cdot a_O} = \lg \frac{a_{CaO}}{f_{Ca}[Ca]f_O[O]} = \frac{33\,493}{T} - 7.91 \quad (2)$$

$$2[Al] + 3[O] = Al_2O_{3(s)}$$

$$\Delta_r G_{m(2)}^\theta = -1\,268\,297 + 359.82 T \quad (3)$$

表 1 高强度船板钢 DNV F40 钢液化学成分/%

Table 1 Chemical composition of liquid of high strength ship plate steel DNV F40 / %

C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Ni	Ti	V	O	Ca
0.092	0.41	1.56	0.015	0.002	0.032	0.035	0.035	0.010	0.080	0.000 4	0.001 5

表 2 1 873 K 下的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔体中的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活度值  
Table 2 Activities value of CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in melt CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1 873 K

方法	12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	a <sub>(CaO)</sub>	a <sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</sub>	a <sub>(CaO)</sub>	a <sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</sub>	a <sub>(CaO)</sub>	a <sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</sub>
KTH 模型 <sup>[3]</sup>	0.526 0	0.026 7	1.000 0	0.006 5	0.085 0	0.296 0
测量 1 <sup>[4]</sup>	0.340 0	0.064 0	1.000 0	0.005 0	0.110 0	0.300 0
测量 2 <sup>[5]</sup>	0.530 0	0.270 0	1.000 0	0.010 0	0.050 0	0.610 0
模型计算 <sup>[6]</sup>	0.360 0	0.038 0	1.000 0	0.005 0	0.050 0	0.500 0
测量 + 计算 <sup>[7]</sup>	0.361 0	0.053 0	1.000 0	0.003 8	0.074 0	0.428 0
Bjorkvall 模型 <sup>[8]</sup>	0.372 0	0.036 0	0.980 0	0.004 1	0.109 0	0.184 0
模型计算 <sup>[9]</sup>	0.433 0	0.049 8	0.992 0	0.008 9	0.113 0	0.264 0
平均值	0.417 4	0.076 8	0.996 0	0.006 2	0.084 4	0.368 9

$$\lg K_2^\theta = \lg \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^3} = \lg \frac{a_{Al_2O_3}}{f_{Al}^2 [Al]^2 f_O^3 [O]^3} = \frac{66\,240}{T} - 18.79 \quad (4)$$

$$[Ca] + [S] = CaS_{(s)}$$

$$\Delta_r G_{m(3)}^\theta = -531\,340 + 118.13 T \quad (5)$$

$$\lg K_3^\theta = \lg \frac{a_{CaS}}{a_{Ca} \cdot a_S} = \lg \frac{a_{CaS}}{f_{Ca}[Ca]f_S[S]} = \frac{27\,750}{T} - 6.17 \quad (6)$$

由式(1) × 3 - 式(3)得:

$$3[Ca] + Al_2O_{3(s)} = 2[Al] + 3CaO_{(s)}$$

$$\Delta_r G_{m(4)}^\theta = -655\,603 + 87.69 T \quad (7)$$

$$\lg K_4^\theta = \lg \frac{K_1^{\theta 3}}{K_2^\theta} = \lg \frac{a_{CaO}^3 \cdot a_{Al}^2}{a_{Al_2O_3} \cdot a_{Ca}^3} = \lg \frac{a_{CaO}^3 \cdot f_{Al}^2 [Al]^2}{a_{Al_2O_3} \cdot f_{Ca}^3 [Ca]^3} = \frac{34\,240}{T} - 4.58 \quad (8)$$

由式(5) × 3 - 式(7)得:

$$2[Al] + 3[S] + 3CaO_{(s)} = 3CaS_{(s)} + Al_2O_{3(s)}$$

$$\Delta_r G_{m(5)}^\theta = -938\,417 + 267 T \quad (9)$$

$$\lg K_5^\theta = \lg \frac{K_3^{\theta 3}}{K_4^\theta} = \frac{a_{CaS}^3 \cdot a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^3 \cdot a_{CaO}^3 \cdot a_S^3} = \lg \frac{a_{CaS}^3 \cdot a_{Al_2O_3}}{a_{CaO}^3 \cdot f_{Al}^2 [Al]^2 \cdot f_S^3 [S]^3} = \frac{49\,011}{T} - 13.95 \quad (10)$$

根据亨利定律, 钢液中的 Al、Ca、S 均以质量 1% 溶液为标准态, 则:

表 3 1 873 K 钢液组元活度的相互作用系数  
Table 3 Interaction coefficient of activity of composition in steel liquid at 1 873 K

组元 (B)	组元(K)											
	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Ni	Ti	V	O	Ca
Al	0.091	0.005 6	-	-	0.030	0.045	-	-	-	-	-6.60	-0.047
S	0.110	0.063 0	-0.026	0.029	-0.028	0.035	-0.013	0	-0.072	-0.016	-0.27	-
Ca	-0.340	-0.097 0	-0.100	-4.000	-125	-0.072	-	-0.044	-	-	-5 600	-0.002
O	-0.45	-0.131	-0.021	0.070	-0.133	-3.900	-0.14	0.006	-0.600	-0.300	-0.200	-

$$a_B = [k]f_B, \quad \lg f_B = \sum (e_B^k \times [k]) \quad (11)$$

式中: $a_B$ - 组元 B 的活度; $f_B$ - 组元 B 的活度系数; $e_B^k$ - 组元 K 对组元 B 的一阶相互作用系数。

1 873 K 条件下钢液组元活度的相互作用系数  $e_B^{K[8,10]}$  见表 3。由表 3 及船板钢的化学成分表 1 可以计算出  $f_{Al} = 1.022$ 、 $f_S = 0.987$ 、 $f_{Ca} = 0.0016$ 、 $f_O = 0.5168$ 。

### 3 计算结果分析及讨论

#### 3.1 不同组成夹杂物的 [Al]-[O] 平衡下 Al 对夹杂物的影响

钢液中的铝含量是影响夹杂物变质的主要因素。为控制夹杂物在炼钢温度下为液态, 这样就必须控制冶炼终点, 使钢液的终点成分在一个精确的范围之内。由公式(4)  $f_{Al} = 1.022$ 、 $f_O = 0.5168$ , 及表 2 中的  $a_{(Al_2O_3)}$  可计算出不同平衡态 1 873 K 下对应各个夹杂物的 [Al]-[O] 的平衡图见图 1(a)。

由图 1(a) 可知, 当船板钢液中的铝含量上升时, 钢液中的氧含量下降, 要使船板钢中的  $Al_2O_3$  夹杂物变质为液态, 就必须在冶炼和精炼过程中把铝含量和氧含量控制在  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  和  $3CaO \cdot Al_2O_3$  夹杂物形成的区域内。而在炼钢厂实际生产高级别船板钢时, 如钢中的铝含量在 0.03% 时, 要使  $Al_2O_3$  夹杂物完全变质为液态夹杂物, 则需要把钢

液中  $[O] = 25 \times 10^{-6}$  以下, 可以使生成的夹杂物为  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  或  $3CaO \cdot Al_2O_3$ 。生产中配合大流量的氩气搅拌上浮去除。满足 F 级船板钢的要求。

#### 3.2 不同组成夹杂物 [Al]-[Ca] 平衡下 Ca/Al 对夹杂物的影响

由公式(8)  $f_{Al} = 1.022$ 、 $f_{Ca} = 0.0016$  及表 2 中的  $a_{(Al_2O_3)}$ 、 $a_{(CaO)}$  可作出不同平衡态 1 873 K 下对应各个夹杂物的 [Al]-[Ca] 的平衡图见图 1(b)。

从图 1(b) 可以看出, 将  $Al_2O_3$  变质为  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  夹杂物比变质为  $CaO \cdot Al_2O_3$  夹杂物所需要的钙更多, 只需要加入微量的钙, 就可将  $Al_2O_3$  变质为  $CaO \cdot Al_2O_3$  夹杂物。在温度 1 873 K 时, 当钢液中  $[Al] = 0.02\%$  时, 达到平衡时生成  $CaO \cdot Al_2O_3$  为  $[Ca] = 1.39 \times 10^{-6}$ ; 达到平衡时生成  $3CaO \cdot Al_2O_3$  为  $[Ca] = 70.87 \times 10^{-6}$ , 达到平衡时生成  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  为  $[Ca] = 15.24 \times 10^{-6}$ 。

在实际生产高级别船板钢过程中, 钢液中的铝一般在 0.02% ~ 0.03% 时, 钢液中形成  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  的  $[Ca]$  为  $15.24 \times 10^{-6} \sim 19.97 \times 10^{-6}$ , 钢液形成  $3CaO \cdot Al_2O_3$  的  $[Ca]$  为  $70.87 \times 10^{-6} \sim 92.88 \times 10^{-6}$ 。这样只要满足此条件就可以使  $Al_2O_3$  充分变质去除。

#### 3.3 不同组成夹杂物 [Al]-[S] 平衡下 S 对夹杂物的影响

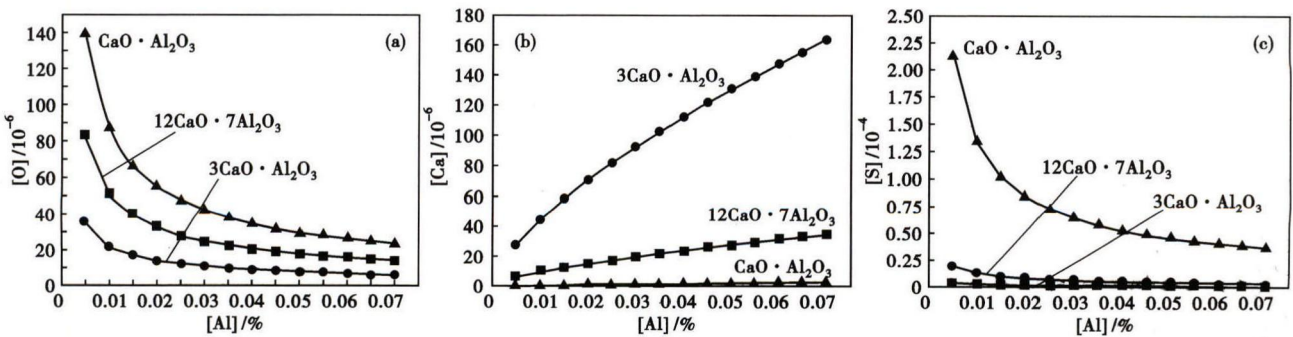


图 1 在 1 873 K 形成  $CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $3CaO \cdot Al_2O_3$  和  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  的钢液中 [Al]-[O] (a), [Al]-[Ca] (b) 和 [Al]-[S] (c) 平衡曲线

Fig. 1 Equilibrium curves of [Al]-[O] (a), [Al]-[Ca] (b) and [Al]-[S] (c) for forming  $CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $3CaO \cdot Al_2O_3$  and  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  in liquid at 1 873 K

由公式(10)、 $f_{Al} = 1.022$ 、 $f_S = 0.9879$ 及表2中 $a_{(CaO)}$ 、 $a_{(CaS)}$ 值可作出不同平衡态1873 K下对应各个夹杂物的[Al]-[S]的平衡图见图1(c)。

从图1(c)可以看出,随着钢液中铝含量的增加,CaS生成所需要的钢中硫含量将越低。(1)当夹杂物为 $CaO \cdot Al_2O_3$ 夹杂时:钢液中[Al]为0.03%时,钢液中的[S]约为0.0064%;(2)当夹杂物为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 夹杂时:钢液中[Al]为0.03%时,钢液中的[S]约为0.0006%;(3)当夹杂物为 $3CaO \cdot Al_2O_3$ 时:钢液中[Al]为0.03%时,钢液中的[S]约为0.00013%。即当钢液中[Al]在0.03%左右时,只要[S]高于0.0006%,则钢液中 $Al_2O_3$ 夹杂很难变质为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ,而相对容易变质为 $CaO \cdot Al_2O_3$ 。所以在高级别船板钢的生产实践中,喂钙线处理时,为了把 $Al_2O_3$ 系夹杂物变质为液态 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ,同时又避免析出易在水口部位聚集结瘤的CaS,影响钢液的连浇率,必须控制钢水中的S含量。要求把钢水中的Al及S含量降低到与 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 平衡的值以下进行钙处理。

### 3.4 钢液温度对夹杂物变质效果的影响

#### 3.4.1 不同温度下的[S]-[Ca]平衡曲线图

将 $T = 1923\text{ K}$ 、 $1873\text{ K}$ 、 $1823\text{ K}$ 、 $f_S = 0.9879$ 、 $f_{Ca} = 0.0016$ 和 $a_{(CaS)}$ 值分别代入式(6),可作出图2,由图2可知,温度对钢液中的[S]-[Ca]平衡曲线的影响是非常显著的,当钢液温度降低时,在钢液中相同的硫含量下形成CaS夹杂所需钙含量迅速降低。如当温度从1923 K下降到1823 K时,与 $10 \times 10^{-6}$ 的硫含量相平衡的钙含量则从 $262 \times 10^{-6}$ 下降到 $42 \times 10^{-6}$ ,这说明随温度的降低,钢液中有效钙与钢液中的硫可提前形成高熔点的CaS,只有当硫含量降到[S]-[Ca]平衡曲线以下时,喂入的硅钙线才会与 $Al_2O_3$ 夹杂物反应生成熔点较低的铝酸钙。

先形成的CaS为高熔点物质,会给钢水的可浇性带来不良影响,严重时可能也会引起水口堵塞,从这一角度来说须尽量避免CaS的生成。但随着高熔点CaS的形成,相当于减少了钢中残余的硫含量,这样在凝固时析出MnS的数量将降低,减弱钢液凝固过程中硫的偏析,因此钢液凝固过程中不是以MnS的形式聚集析出,而是以CaS弥散分布在钢基体中。所以实际的船板钢生产中,

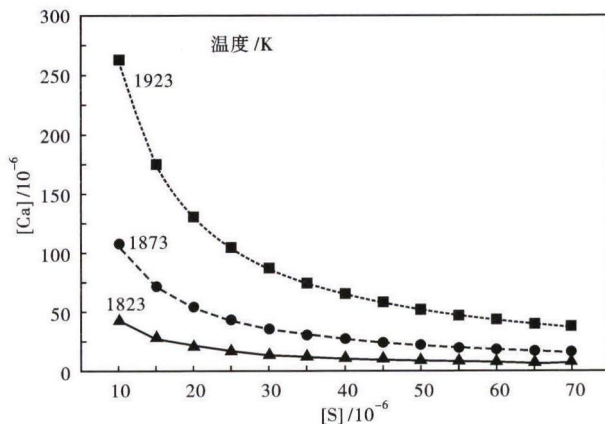


图2 在1923 K,1873 K和1823 K钢液形成CaS的[S]-[Ca]平衡曲线

Fig.2 Equilibrium curves of [S]-[Ca] for forming CaS in liquid at 1923 K, 1873 K and 1823 K

在不影响连浇率的情况下,可以适量的形成CaS,从而可以改善船板钢的性能。

#### 3.4.2 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 相中温度对[Al]-[Ca]平衡的影响

将 $T = 1923\text{ K}$ 、 $1873\text{ K}$ 、 $1823\text{ K}$ 、 $f_{Al} = 1.022$ 、 $f_{Ca} = 0.0016$ 和各活度值分别代入式(8),作出图3(a),从图3(a)可以看出,在钢液中铝含量不变的情况下,随着钢液温度的增加,钢液中钙含量也随之增加,这样才能满足生成的夹杂物为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 。如[Al] = 0.02%,钢液的温度从1823 K升高到1873 K时,钢液中的[Ca]需要从 $10.37 \times 10^{-6}$ 增加到 $15.24 \times 10^{-6}$ 才能把 $Al_2O_3$ 夹杂变质为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 。

#### 3.4.3 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 相中温度对[Al]-[S]平衡的影响

将 $T = 1923\text{ K}$ 、 $1873\text{ K}$ 、 $1823\text{ K}$ 、 $f_{Al} = 1.022$ 、 $f_S = 0.9879$ 和各活度值代入公式(10),作出图3(b),由图3(b)可知,在[Al] = 0.02%,1923 K对

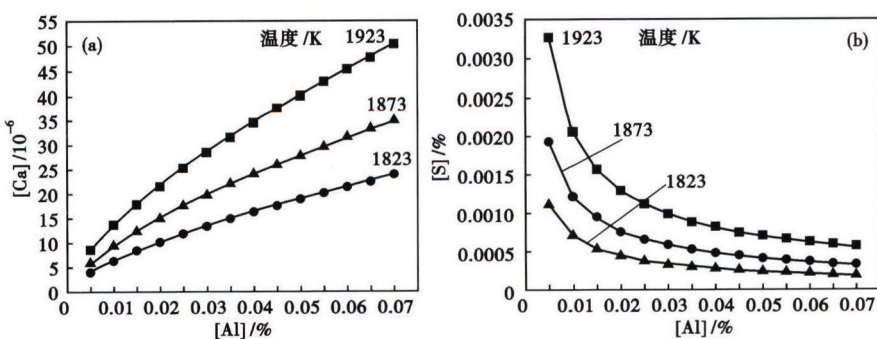


图3 在1923 K,1873 K和1823 K钢液形成 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 的[Al]-[Ca] (a)和[Al]-[S] (b)平衡曲线

Fig.3 Equilibrium curves of [Al]-[Ca] (a) and [Al]-[S] (b) for forming  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  in liquid at 1923 K, 1873 K and 1823 K

应的平衡[S]为0.0013%,1873 K时[S]为0.0008%,而1823 K时[S]为0.0004%。即随温度的降低,对应的平衡硫含量也下降。而炼钢厂高级别船板钢 DNV F40 生产中钢水温度的变化一般为:VD 出站温度1610~1560℃,连铸钢包位1580~1560℃,中间包浇注期1560~1540℃。当钢液中[Al]为0.01%~0.02%时,只要控制钢液中平均[S]<0.001%,就可以生成液态铝酸钙  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物。

#### 4 工业试验

为了分析钙处理对船板钢中夹杂物变质的效果,对钢厂生产的船板钢进行了钙处理工业试验。120 t LF 精炼渣的成分(/%):24.9 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、55.6 $\text{CaO}$ 、7.7 $\text{MgO}$ 、8.0 $\text{SiO}_2$ 、1.24 $\text{TFe}$ 、1.7 $\text{MnO}$ 、0.83 $\text{CaF}_2$ 、碱度(R)1.93。加钙前钢中铝含量和氧含量分别为0.03%、 $10 \times 10^{-6}$ ;喂钙线钢水温度控制在1600℃左右,每炉钢水喂纯钙线150 m(0.21 kg/m);试验过程在 LF 到站、LF 精炼钙处理结束分别用提桶取样器取钢水样。将取得的试样经过镶嵌、抛磨,再将制取好的试样采用扫描电镜观察分析船板钢钙处理前后夹杂物的形貌和尺寸的变化。典型的一组处理前后的分析检测结果见图4,图4表明钙处理前船板钢中的夹杂物主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物以及少量的  $\text{MnO-SiO}_2$  夹杂物,钙处理后的夹杂物大多数为球形的钙铝酸盐夹杂物和极其少量的硫化钙夹杂物。

#### 5 结论

(1) 高级别船板钢 DNV F40 钢液中 [Al] =

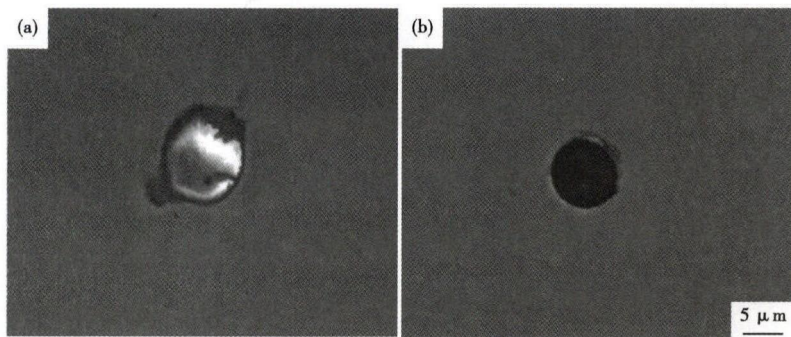


图4 DNV F40 高强度船板钢中夹杂物的形貌:LF 精炼钙处理前(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 少量  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ ;处理后(b) 钙铝酸盐

Fig. 4 Morphology of inclusions in high strength ship plate steel DNV F40 before (a-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + minor  $\text{MnO-SiO}_2$ ) and after (b- calcium aluminate) calcium treatment at LF refining

0.03%时,钢中[O]控制在  $25 \times 10^{-6}$  以下,可以保证夹杂物充分变质。

(2) 钢液中的 [Al] 在 0.02%~0.03% 时,钢液中生成  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物的 [Ca] 为  $15.24 \times 10^{-6}$ ~ $19.97 \times 10^{-6}$ ,钢液生成  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物的 [Ca] 为  $70.87 \times 10^{-6}$ ~ $92.88 \times 10^{-6}$ 。

(3) 随着钢液中铝含量的增加,钢液中[S]将降低。炼钢厂在生产高级别船板钢条件下,当钢液中[Al]为0.01%~0.02%时,只要控制钢液中平均[S]<0.001%,就可以生成液态铝酸钙  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物。

(4) 适当低的钢液温度有利于生成 CaS 夹杂,抑制 MnS 夹杂的聚集析出,改善船板钢的韧性。钢液温度升高时,提高钢液中[Ca]有利于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂变质为  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物。

(5) 高级别船板钢夹杂物变质后,夹杂物大多数是球形的铝酸盐夹杂,表面有少量的硫化钙夹杂物,夹杂物变质效果较好。

#### 参考文献

- [1] 杨才福,苏航.高性能船舶及海洋工程用钢的开发[J].钢铁,2012,47(12):1-8.
- [2] Lu D Z, Irons G A, Lu W K. Calculation of CaS and MnS Activities and Their Application to Calcium Treatment of Steel[J]. Ironmaking and Steelmaking,1991,18(5):342-346.
- [3] Ye G, Jonsson P, Lund T. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Inclusion[J]. ISIJ International,1996,36(Supplement):105-108.
- [4] Song B, Han Q. Equilibrium of Calcium Vapour With Liquid Iron and the Interaction of Third Elements[J]. Metallurgical and Materials Transactions,1998,29B:415-420.
- [5] Fujisawa T, Yamaguchi C, Sakao H. Inclusion Modification in Al-killed Steel [C]//Proceedings of the Sixth International Iron and Steel Congress. Nagoya: ISIJ,1990:201-205.
- [6] Presem V, Korousic B, Hastie J. Thermodynamic Conditions for Inclusions Modification in Calcium Treated Steel[J]. Steel Research,1991,62(7):289-295.
- [7] 孙中强,车荫昌,姜茂发,等. Fe-Al-Ca-O-S 系平衡图[J]. 钢铁研究学报,2005,17(5):39-42.
- [8] 魏军,严国安,田志红,等. CSP 低碳铝镇静钢水可浇性控制[J]. 北京科技大学学报,2005,27(6):666-669.
- [9] 郝鑫,王新华,王万军. 中厚板钢精炼过程夹杂物的转变[J]. 钢铁,2015,50(3):54-58.
- [10] 陈家祥,炼钢常用图表数据手册(第2版)[M]. 北京:冶金工业出版社,2010:741-762,811-815.
- [11] 韩志军,林平,刘浏,等. 20CrMnTiH1 齿轮钢钙处理热力学[J]. 钢铁,2007,42(9):32-36.

贺道中(1967-),男,硕士(2007年武汉大学),教授,1991年重庆大学(本科)毕业,洁净钢冶炼理论和新工艺研究。E-mail:hdzhong1968@163.com

收稿日期:2016-12-28