

300 t-BOF-RH-CC 流程冶炼 Ti-IF 钢夹杂物的衍变行为

姚思源

(马鞍山钢铁股份有限公司第四钢轧总厂, 马鞍山 243011)

摘要 试验 Ti-IF 钢($\% : \leq 0.0035C, \leq 0.03Si, 0.08 \sim 0.20Mn, \leq 0.025P, \leq 0.015S, 0.05 \sim 0.07Ti, 0.030 \sim 0.055Als, \leq 0.004ON$) BOF 终点 $[C] 0.03\% \sim 0.06\%$, 终点 $[O] 0.0030\% \sim 0.0600\%$, 出钢过程加石灰和含 Al 钢包顶渣改质剂, RH 终渣组成 $\% : 53.38CaO, 7.05FeO, 1.01MnO, 31.4Al_2O_3, 5.7MgO, 0.3P_2O_5, 0.022S$ 。RH 精炼过程取样分析表明, 通过加顶渣改质剂, 控制 $8\% (FeO + MnO)$, $CaO/Al_2O_3 = 1.7$, 能较好去除钢中夹杂物, 精炼过程钢中氧含量逐步下降, 铸坯中氧含量为 0.0014% , 氮含量为 0.0015% ; 脱碳结束时夹杂物主要为 MnO; 铝脱氧结束之后为 Al_2O_3 ; 合金化后为 Al_2O_3 及 Al-O-Ti 复合夹杂物; 在铸坯中, 前述夹杂物有效去除, 但在凝固过程析出 TiN 夹杂。

关键词 300 t-BOF-RH-CC 流程 Ti-IF 钢 夹杂物 衍变行为

Evolution Behavior of Inclusions in Ti-IF Steel Steelmaking by 300 t-BOF-RH-CC Flowsheet

Yao Siyuan

(No.4 Steelmaking and Rolling General Plant, Ma'anshan Iron and Steel Co Ltd, Ma'anshan 243011)

Abstract Of tested Ti-IF steel ($\% : \leq 0.0035C, \leq 0.03Si, 0.08 \sim 0.20Mn, \leq 0.025P, \leq 0.015S, 0.05 \sim 0.07Ti, 0.030 \sim 0.055Als, \leq 0.004ON$) the BOF end $[C]$ is $0.03\% \sim 0.06\%$, end $[O]$ is $0.0030\% \sim 0.0600\%$, the lime and top slag modification agent containing aluminium are added during tapping process, and the ingredient of RH end slag is $\% : 53.38CaO, 7.05FeO, 1.01MnO, 31.4Al_2O_3, 5.7MgO, 0.3P_2O_5, 0.022S$. The analysis results by sampling in RH refining process show that by adding top slag modification agent to control $8\% (FeO + MnO)$ and $CaO/Al_2O_3 = 1.7$, it is available to remove the inclusions in steel; the oxygen content in liquid decreases continuously during refining process, in casting slab the oxygen content is 0.0014% and the nitrogen content is 0.0015% ; at finishing decarburization the main inclusions in steel is MnO, at finishing deoxidation by aluminium the main inclusions in steel is Al_2O_3 and after alloying modified to Al_2O_3 and Al-O-Ti compound inclusions; and in slab casting the above-mentioned inclusions are removed effectively but the TiN inclusions precipitated in slab solidification process.

Material Index 300 t BOF-RH-CC Flowsheet, Ti-IF Steel, Inclusions, Evolution Behavior

Ti-IF 钢常被用做家电和汽车的外板, 对铸坯洁净度要求非常高^[1-2]。钢中夹杂物主要为 Al_2O_3 和含 Ti 复合夹杂物, 钢中的大尺寸非金属夹杂物是造成冷轧钢板缺陷的重要原因, 且 TiO_x 的存在会加剧水口结瘤。因此, 控制钢中的总氧量对改善钢的洁净度至关重要, 减少钢中夹杂物数量及控制其形态是生产洁净钢的重要任务^[3-6]。

1 试验方法

1.1 生产工艺及钢种成分

Ti-IF 钢的生产工艺流程为 $KR \rightarrow 300 t BOF \rightarrow RH \rightarrow CC$ 。转炉终点 $[C] 0.03\% \sim 0.06\%$, 出钢 $[O] 300 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6}$, 出钢时不脱氧, 出钢过程加石灰, 并加钢包顶渣改质剂进行改质, RH 工序中, 脱碳结束加铝粒进行脱氧, 循环 $6 \sim 8 min$ 后加 FeTi 合金调整成分, 并在纯循环 $6 \sim 8 min$ 后破真空。

试验钢种目标成分控制见表1。主要工艺装备

表1 试验 Ti-IF 钢的化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of tested Ti-IF steel / %

C	Si	Mn	P	S	Als	Ti	N
≤ 0.0035	≤ 0.03	$0.08 \sim 0.20$	≤ 0.025	≤ 0.015	$0.030 \sim 0.055$	$0.050 \sim 0.070$	≤ 0.0040

基本参数见表2。钢包顶渣改质剂化学组成、RH 终渣化学成分分别见表3、表4。

1.2 取样及检测

在 RH 处理过程中, 对试验一浇次的第3炉进行取样, 采用贺力氏取样器, 取样位置保证在同一位置并位于渣层表面下 $20 cm$ 处。取样示意图及冶炼操作如图1所示。

使用氧氮分析仪测定样品的 T、O 和氮含量, 用 XRF (X-ray fluorescence) 法分析对应的钢渣成分。通过线切割制取初始试样后, 将试样进行粗磨、细磨和抛光, 采用 Oxford-Inca 自动扫描显微镜对试样表面的夹杂物进行自动扫描统计分析, 扫描面积同为

表 2 主要工艺装备和铸坯基本参数

Table 2 Basic parameters of main process units and casting slab

项目	参数
转炉公称容量/t	300
转炉类型	顶底复吹
RH 真空抽气能力/(kg·h ⁻¹)	1 200(67 Pa)
极限真空度/Pa	20
IF 钢真空循环时间/min	28~35
中间包容量/t	74
流数/流	2
铸坯厚度/mm	230, 250
铸坯宽度/mm	950~2 150
机型	直结晶器弧形连铸机

表 3 钢包顶渣改质剂组成/%

Table 3 Ingredient of ladle top slag modification agent /%

MAI	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	粒度 5~28 mm 占比
46.0	31.2	6.5	0.2	92.8

注: MAI-金属铝。

表 4 RH 终渣组成和碱度

Table 4 Ingredient of RH end slag and basicity

渣的成分 /%							CaO/ Al ₂ O ₃
FeO	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S	CaO	
7.05	1.01	31.4	5.7	0.3	0.022	53.38	1.7

7 mm × 7 mm, 并采用 SEM-EDS 扫描电镜对夹杂物形貌进行分析。

2 试验结果与讨论

2.1 钢液中全氧与氮含量变化

从图 2 可以看出, 试验过程进站氧含量为 541×10^{-6} , 脱碳结束氧含量 381×10^{-6} 。加铝循环 2, 4, 6 min 后, 钢液中氧含量没有明显变化, 控制在 90×10^{-6} 左右, 合金化后钢液氧含量增加约 50×10^{-6} , 增氧产生可能的原因是: (1) 加入的合金中带入少量氧; (2) 加合金过程中真空度下降, 造成钢液吸气; (3) 由于在试验过程提桶样取样位置在钢包上方, 此时部分 Al₂O₃ 夹杂已经上浮到钢包上部, 从而导致钢包上部氧含量高于钢包底部。合金化 6 min

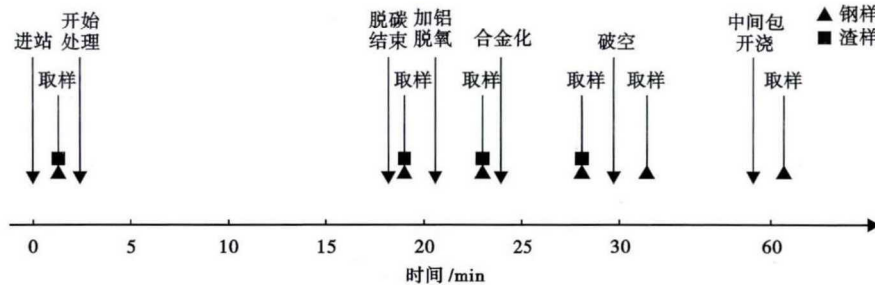


图 1 RH 精炼流程取样示意图

Fig. 1 Schematics of sampling in RH refining process

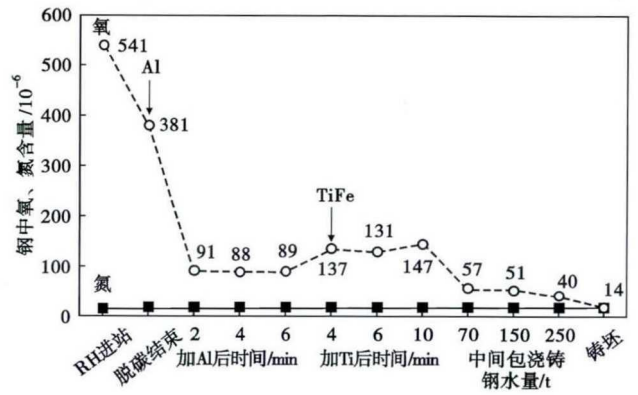


图 2 RH 及中间包浇铸冶炼过程中钢中氧氮含量变化

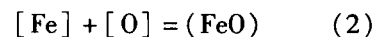
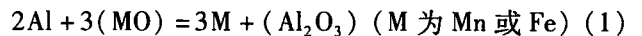
Fig. 2 Change of oxygen and nitrogen content in liquid in ladle RH refining and tundish casting process

后钢液全氧降低到 131×10^{-6} , 降低趋势不明显, 说明 RH 脱氧合金后, 夹杂物没有有效去除; 在浇铸过程氧含量比出站后降低 100×10^{-6} 说明镇静过程全氧含量降低明显。从中间包到铸坯全氧含量降低明显, 说明中间包内良好的流场和结晶器内良好的流场及合适的保护渣性能使夹杂物充分上浮。

整个反应过程钢液中氮含量基本控制在 15×10^{-6} 左右, 钢液控氮效果较好。

2.2 精炼过程渣成分变化

精炼过程渣成分变化可以反应冶炼操作过程对钢液成分的影响, 如图 3 所示。一般来说, 通常用顶渣中 (FeO + MnO) 来衡量顶渣氧化性, 并将 (FeO + MnO) 控制在 10% 范围内时可以有效提高钢水洁净度。顶渣改质剂中的 Al 与顶渣中 FeO 和 MnO 反应, 如反应 (1) 所示, 使渣中 FeO 含量大幅度降低, 打破了之前钢液与顶渣之间的氧平衡, 反应 (2) 向生成 FeO 的方向进行, 因此钢水溶解氧含量势必降低。与此同时, 在改质过程, 部分改质剂不可避免地直接与钢液作用, 发生类似脱氧反应, 也会使钢液中溶解氧降低。



从图 3 可以看出, 在转炉出钢时, 钢液中 (FeO + MnO) 为 30.8%, 通过顶渣改质后 (FeO + MnO) 降到 8% 左右, 说明实验过程顶渣改质效果较好。

有研究表明, 当碱度 CaO/Al₂O₃ 控制在 1.2~2.0 时,

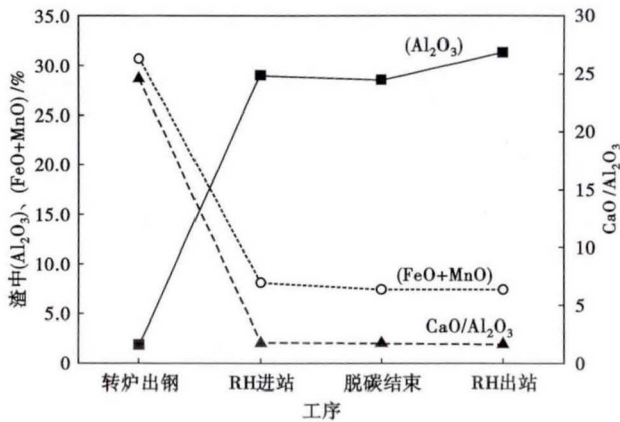


图3 转炉出钢、RH开始、脱碳结束和RH终点的渣成分
Fig. 3 Ingredient of slag at BOF tapping, RH beginning, decarburization finishing and RH end

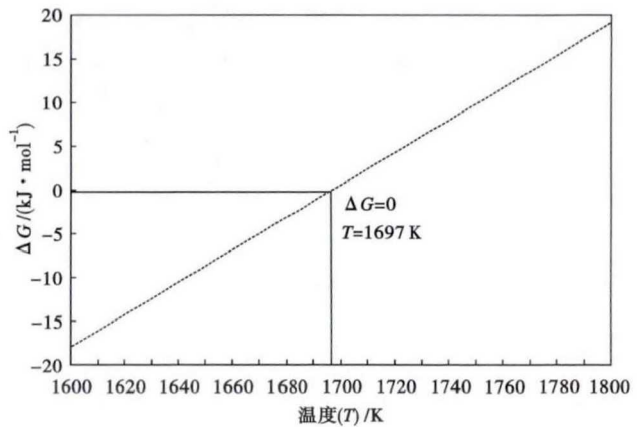


图4 Ti-IF钢中TiN生成吉布斯自由能和温度T关系
Fig. 4 Relation between Gibbs free energy for TiN formation in Ti-IF steel and temperature T

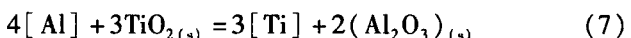
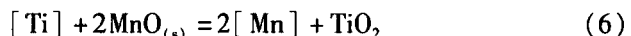
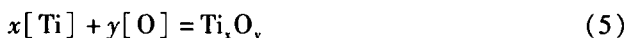
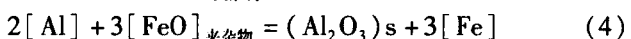
炉渣对 Al₂O₃ 夹杂吸附能力最强。在试验过程中,通过顶渣改质后,RH 钙铝比控制在 1.7 左右,控制较好。渣中 Al₂O₃ 含量从脱碳结束时 28.6% 上升到 RH 出站之后的 31.4%,这是由于在铝脱氧后产生了大量 Al₂O₃ 夹杂上浮至渣层的缘故^[7,8]。

2.3 精炼过程夹杂物变化

用 Oxford-Inca 软件对不同工序夹杂物成分形貌进行扫描分析的结果表明:在脱碳结束之后,钢液中存在的主要夹杂物类型是 MnO,由于采用了顶渣改质,所以还存在少量的 Al₂O₃;在脱碳结束后进行加铝脱氧,加铝后会发生式(3)、式(4)两类反应,当加铝循环 6 min 后钢液中的 Mn 和 Fe 全部还原为 Al₂O₃;在加 Al 循环 6 min 后加入 Ti 进行合金化处理,此时可能发生的反应如式(5)、式(6)所示,此时钢液中主要夹杂物类型为 Al₂O₃ 和 Al₂O₃-TiO_x 的复合夹杂物;在经过镇静和浇铸阶段后,钢液中的 Al₂O₃ 和 Al₂O₃-TiO_x 类夹杂得到有效去除,由于 [Al] 与 [O] 结合能力要远远强于 [Ti] 和 [O] 的结合能力,当 [O] 急剧降低时,钢中 [Al] 可能与钛的氧化物反应,以 TiO₂ 为例,反应(7)可能发生。反应时钢液温度大约在 1600 ℃,并且由于钢液中 [Ti] 和 [Al] 很低,所以取反应中 [Ti] 和 [Al] 的活度系数近似为 1,计算式(7)的吉布斯自由能,结果如式(8)所示,证明反应可以发生。随着凝固的进行,铸坯中除了 Al₂O₃ 和 Al₂O₃-TiO_x 外,产生了大量的 TiN 夹杂。此时主要发生的反应如式(9)所示,其中钢液中 TiN 生成的吉布斯自由能 Δ_fG 和温度 T 的关系式如式(10)所示。

从图 4 中可以看出,当温度为 1697 K 时式(9)达到平衡,当温度高于 1697 K 时,钢液中 TiN 分解,

在 Ti-IF 钢冶炼过程中,钢液液相线温度约为 1530 ℃,因此 TiN 夹杂在冶炼过程中不能形成,凝固过程由于温降和元素偏析的作用,TiN 析出。



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \cdot \ln K =$$

$$-424\,776 + 96.6 T + RT \cdot \ln \frac{a_{[\text{Ti}]}}{a_{[\text{Al}]}} =$$

$$-170\,707 \text{ J/mol} \quad (8)$$



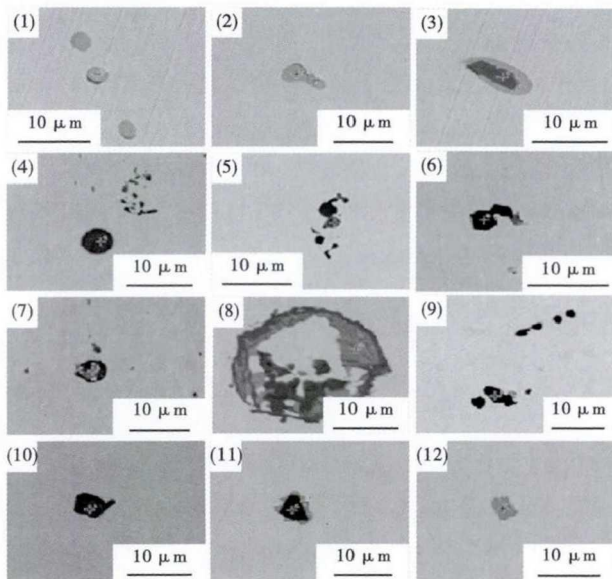
$$\Delta_f G = -313\,982 + 185.03 T / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (10)$$

2.4 精炼过程典型夹杂物形貌变化

由图 5 可知,在脱碳结束时钢中的夹杂物主要以 MnO-FeO 复合夹杂物为主,尺寸大部分在 2~3 μm,少量尺寸在 5 μm 左右,但是由于炉后加入少量的铝矾土,还有部分 Al₂O₃-MnO-FeO 复合夹杂物,尺寸在 5~10 μm。少数颗粒会聚集在一起形成串状,部分颗粒呈双相结构。

加铝循环 6 min 后,钢中的夹杂物主要为纯 Al₂O₃。夹杂主要呈现球状及团簇状,球状单个的 Al₂O₃ 尺寸在 1~3 μm;团簇状夹杂物主要由单个的 Al₂O₃ 聚合长大而成,尺寸在 5~10 μm。

合金化 6 min 时钢中主要夹杂物为 Al₂O₃ 系块状夹杂物及 TiO₂-Al₂O₃ 系夹杂物。Al₂O₃ 系块状夹杂物在钢中较多,尺寸多数在 5~8 μm,并且发现少量纯 Al₂O₃ 簇群状夹杂物,尺寸在 10 μm 左右;



工序	夹杂物	N	O	Mn	Fe	Al	Ti
脱碳结束	(1) MnO-FeO	-	40.2	6.2	53.6	-	-
	(2) MnO-FeO	-	48.2	5.9	46.0	-	-
	(3) MnO-FeO	-	50.3	5.8	43.9	-	-
加Al循环6 min	(4) 纯Al ₂ O ₃	-	39.7	-	36.1	24.2	-
	(5) 纯Al ₂ O ₃	-	44.2	-	29.9	25.8	-
	(6) 纯Al ₂ O ₃	-	57.0	-	7.3	35.7	-
合金化循环6 min	(7) Al ₂ O ₃	-	55.7	-	9.1	35.2	-
	(8) TiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	58.9	-	8.6	28.8	3.6
	(9) TiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	46.1	-	25.7	20.2	8.0
铸坯	(10) 纯Al ₂ O ₃	-	57.0	-	8.8	33.4	0.1
	(11) Al ₂ O ₃ -TiN	45.3	19.1	-	18.0	1.3	16.3
	(12) TiN	67.8	-	-	9.2	-	23.0

图 5 试验 Ti-IF 钢 RH 脱碳结束(1)(2)(3)、加 Al 循环 6 min(4)(5)(6)、合金化循环 6 min(7)(8)(9) 钢中及(10)(11)(12) 铸坯中夹杂物形貌和成分

Fig. 5 Morphology and ingredient of inclusions in test steel Ti-IF at RH decarburization finishing (1), (2) and (3), adding aluminium circulating for 6min (4), (5) and (6) and alloying circulating for 6 min (7), (8) and (9), and in casting slab (10), (11) and (12)

TiO₂-Al₂O₃ 系夹杂物在钢中数量相对较少, 尺寸在 10 μm 左右。

铸坯中主要存在 TiN、纯 Al₂O₃、Al₂O₃-TiN 及 Al₂O₃-TiO₂ 复合夹杂。其中 TiN 数量较多, 占统计夹杂总数的 40%, 其尺寸在 3~5 μm, 呈规则四边形。纯 Al₂O₃ 呈块状或球状, 其数量占统计夹杂总数的 28%, 尺寸集中在 3~10 μm, 发现有 10 μm 左右的 Al₂O₃ 夹杂; 后两类夹杂占总数的 30%, 尺寸较小, 形状不规则。

3 结论

(1) 在 Ti-IF 钢 RH 精炼过程中, 钢液中全氧基本呈现下降趋势, 其中钢液镇静和中间包是主要去除场所, 但是在合金化后全氧上升, 应采用低氧 FeTi 合金来控制钢液氧; 钢液中氮含量基本保持在 15 × 10⁻⁶ 左右, 控氮效果较好。

(2) 通过顶渣改质, 顶渣 (FeO + MnO) 能控制在 8% 左右, 碱度 (CaO/Al₂O₃) 控制在 1.7 左右, 能较好的达到夹杂物去除的目的。

(3) 在 RH 精炼过程中脱碳结束钢液中主要夹杂物类型为 MnO, 在加铝脱氧结束之后, 钢液中主要夹杂物类型为纯 Al₂O₃。随着纯循环的进行, 在合金化后, 钢液中夹杂物类型为纯 Al₂O₃ 及 Al-O-Ti 类的复合夹杂物, 纯 Al₂O₃ 减少。在铸坯中, 主要夹杂物类型为纯 Al₂O₃、Al-O-Ti 类的复合夹杂物及凝固过程析出的 TiN。

参考文献

- [1] 莫志英, 王森, 秦哲, 等. RH 处理超低碳钢中总氧含量的控制[J]. 炼钢, 2009, 25(6): 46-49.
- [2] 李伟东, 孙群, 林洋. IF 钢氮含量控制技术[J]. 钢铁, 2010, 45(7): 28-32.
- [3] 岳峰, 崔衡, 包燕平, 等. Ti-IF 钢中夹杂物的行为[J]. 炼钢, 2009, 25(4): 9-12.
- [4] 叶仲超, 汪晓川. IF 钢中的夹杂物[J]. 金属学报, 1999, 35(10): 1057-1061.
- [5] 沈昶, 舒宏富, 张雅丽. ASPEX 定量分析 IF 钢夹杂物研究[J]. 安徽冶金, 2014, 17(2): 23-26.
- [6] Wang M, Bao Y P, Cui H, et al. Surface Cleanliness Evaluation in Ti Stabilised Ultralow Carbon (Ti-IF) Steel[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2011, 38(5): 386-390.
- [7] Yoon B H, Heo K H, Kim J S, et al. Improvement of Steel Cleanliness by Controlling Slag Composition[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2002, 29(3): 214-217.
- [8] Yang W, Wang X, Zhang L, et al. Cleanliness of Low Carbon Aluminum-Killed Steels during Secondary Refining Processes[J]. Steel Research International, 2013, 84(5): 473-489.

姚思源 (1985-), 女, 硕士(2015 年安徽工业大学), 工程师, 2007 年安徽工业大学(本科)毕业, 钢铁冶金研究。
E-mail: ysy1227@126.com.

收稿日期: 2017-06-12