

100 t LF 精炼渣碱度和 Al_2O_3 含量对 65Mn 钢夹杂变质和去除效果的影响

刘辉杰¹ 万勇² 赵和明¹ 李杰² 操瑞宏³

(1 新余钢铁集团有限公司技术中心, 新余 338001; 2 安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243032;

3 新余钢铁集团有限公司第一炼钢厂, 新余 338001)

摘要 100 t LF 原精炼终渣(/% : 53.8CaO, 8.16MgO, 16.6SiO₂, 17.45Al₂O₃, 1.44TFe, 1.26S, R3.08) 优化成终渣(/% : 51.3CaO, 6.36MgO, 25.0SiO₂, 6.73Al₂O₃, 2.96TFe, 0.76S, R2.05) 后, 通过降低碱度和渣中 Al₂O₃ 含量, 65Mn 钢(/% : 0.63 ~ 0.65C, 0.19 ~ 0.22Si, 0.92 ~ 0.96Mn, 0.005 ~ 0.006S, 0.021 ~ 0.022P, 0.0035 ~ 0.0037T[O]) 中的夹杂物当量个数由 18.4 个/mm² 减少到 11.3 个/mm², 其平均直径由 8.4 μm 减小到 4.5 μm。相比原精炼渣系, 采用优化渣系的 65Mn 在 LF 出站时的钢中 Al₂O₃ 由 5.9 个/mm² 降低到 1.7 个/mm²; 其 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 和 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 复合夹杂物中 Al₂O₃ 含量由 38.3% ~ 44.7% 降低到 17.5% ~ 28.7%。B 类 Al₂O₃ 夹杂物不合格的卷数由 6% 降至 3%。

关键词 100 t LF 精炼渣系 碱度 Al_2O_3 含量 夹杂物 数量 平均直径 65Mn 钢

Effect of 100 t LF Refining Slag Basicity and Al_2O_3 Content on Modification and Removal of Inclusions in Steel 65Mn

Liu Huijie¹, Wan Yong², Zhao Heming¹, Li Jie² and Cao Ruihong³

(1 Technology Center, Xinyu Iron and Steel Group Co Ltd, Xinyu 338001;

2 School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032;

3 The First Steel Plant, Xinyu Iron and Steel Group Co Ltd, Xinyu 338001)

Abstract With 100 t LF original refining end slag (/% : 53.8CaO, 8.16MgO, 16.6SiO₂, 17.45Al₂O₃, 1.44TFe, 1.26S, R3.08) to improved refining end slag (/% : 51.3CaO, 6.36MgO, 25.0SiO₂, 6.73Al₂O₃, 2.96TFe, 0.76S, R2.05) by decreasing the basicity and Al₂O₃ content in slag, the equivalent number of inclusions in steel 65Mn (/% : 0.63 ~ 0.65C, 0.19 ~ 0.22Si, 0.92 ~ 0.96Mn, 0.005 ~ 0.006S, 0.021 ~ 0.022P, 0.0035 ~ 0.0037T[O]) decreases from 18.4 inclusions/mm² to 11.3 inclusions/mm², and the average diameter of inclusions reduces from 8.4 μm to 4.5 μm. As compared with original refining slag by using optimized refining slag the number of Al₂O₃ per mm² in steel 65Mn at LF end refining decreases from 5.9 to 1.7; and the Al₂O₃ content in CaO-SiO₂-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO compound inclusions decreases from 38.3% ~ 44.7% to 17.5% ~ 28.7%; and the reject rate of coil due to unqualified B series Al₂O₃ inclusion decreases from 6% to 3%.

Material Index 100 t LF, Refining Slag Series, Basicity, Al_2O_3 Content, Inclusions, Number, Average Diameter, Steel 65Mn

新余钢铁集团有限公司(新钢)生产的 65Mn 高碳盘条主要用于生产高强度低松弛预应力混凝土结构用钢丝和钢绞线, 该盘条由 Φ5.5 mm 拉拔到 Φ0.3 ~ 0.8 mm 细丝并进行合股时, 吨钢断丝次数及室温力学性能无法达到下游企业要求, 经检测发现其盘条中 B、C 类夹杂物严重超标。大而硬的 B、C 类脆性夹杂物对于高碳盘条的拉拔性能危害极大, 且主要形成于 LF 精炼过程^[1-2]。目前降低 B、C 类脆性夹杂物危害的主要途径有两种: (1) 控制其大小及数量, 通过夹杂物的聚合长大并上浮, 被钢渣或保护渣吸收; (2) 控制其形态, 把夹杂物控制在低熔点区, 而在 LF 精炼过程, 这两种途径主要依靠控

制精炼渣系和软吹时间来实现^[3]。本文通过现场取样及实验室分析检验, 对新钢 65Mn 在采用不同 LF 精炼渣系时, 其钢液、炉渣成分和钢中显微夹杂物的数量、尺寸及类型的演变情况进行系统研究并提出针对性的工艺改进措施, 从而实现 65Mn 钢中 B、C 类脆性夹杂物的有效控制。

1 研究方法

1.1 生产工艺

新钢 65Mn 高碳钢生产工艺流程: 100 t 顶底复吹转炉 → 吹氩站 → LF 精炼 → 连铸。在 LF 精炼过程, 脱氧剂为 40 kg 硅钙复合脱氧剂, 精炼时间 30 ~ 40 min, 白渣时间 ≥ 10 min, 精炼终点温度 1535 ~

1 545 ℃。从 LF 精炼开始到第一次送电结束时间 10 ~ 15 min, 从第一次送电结束至 C、Si、Mn 成分微调时间约 10 min, 从 C、Si、Mn 微调至 LF 出站时间 15 ~ 20 min。精炼结束后开至喂线工位, 喂钙线 50 ~ 300 m, 再进行软吹, 软吹氩时间 ≥ 6 min。钢包到中间包采用长水口全程吹氩保护浇铸, 中间包到结晶器采用浸入式水口保护浇铸, 连铸保护渣为高碳钢专用保护渣。中间包容量 25 t, 过热度 15 ~ 25 ℃, 6 流弧形方坯连铸机, 铸坯拉速 1.9 m/min, 二冷比水量 1.9 L/kg, 浇铸断面 160 mm × 160 mm。

1.2 取样及分析方法

选取新钢公司生产 65Mn 时同一浇次的 8-11820、9-9845 炉钢, 其中 8-11820 采用原 LF 精炼渣系, 9-9845 采用改进后的 LF 精炼渣系, 两炉钢的 LF 造渣剂加入量如表 1 所示。分别在 LF 精炼过程第一次送电结束 (LF1)、C、Si、Mn 成分微调 3 min (LF2)、LF 出站喂钙线 (LF 出站) 位置提取钢样和渣样, 分别采用 X 荧光分析仪、光谱分析法和红外吸收法检测渣样成分、钢样常规元素成分和钢样 T[O], 采用光学显微镜、扫描电镜和电子探针对钢样的夹杂物数量、尺寸、形貌及成分进行观察和分析。

2 试验结果与分析

2.1 LF 精炼渣系对 65Mn 钢水和炉渣成分的影响

8-11820、9-9845 炉钢在不同取样位置的炉渣成分和钢样如表 2、表 3 所示。从表 2 和表 3 可以看出:

(1) 将 LF 造渣材料中的精炼渣、埋弧渣去除后, 65Mn 的终渣碱度 (二元碱度) 显著降低, 由 3.08 降到 2.05; 其渣中 Al₂O₃ 含量也明显降低, 由 17.45% 降到 6.73%。

(2) 随着 LF 精炼进行, 8-11820、9-9845 炉钢从 LF1 → LF2 → LF 出站的钢水硫和 T[O] 总体呈现下降趋势。两炉钢在 LF 出站时的硫含量很低且基本相同, 分别为 0.005%、0.006%; 其 T[O] 较高, 分别为 0.0035%、0.0037%。

(3) 通过对比 8-11820 和 9-9845 炉钢的炉渣成分和钢水成分可知, 略微降低炉渣碱度 (R 由 3.08 降到 2.05) 对 65Mn 精炼过程钢中硫元素去除影响不大, 而两炉钢的 T[O] 较

表 1 8-11820、9-9845 炉 65Mn 钢的造渣材料添加量/kg
Table 1 Charging amount of slagging materials in heat 8-11820 and 9-9845 of steel 65Mn /kg

炉号	石灰	精炼渣	埋弧渣	萤石
8-11820	630	350	180	80
9-9845	665	0	0	155

高, 其主要原因可能是硅钙复合脱氧剂的加入量较少 (40 kg) 或者脱氧效果不好, 这可通过炉渣 TFe 和 MnO 含量之和体现出来, 8-11820、9-9845 炉钢 LF 出站时炉渣 (TFe + MnO) 分别为 1.63%、3.35%, 低于 LF 精炼过程的白渣要求 (TFe + MnO) < 1%。由此可见, 为了进一步降低 65Mn 钢中 T[O], 需增加 LF 精炼过程脱氧剂加入量或选取脱氧效果更好的脱氧剂 (如 CaC₂、SiC₂ 等), 同时采用少量多批次加入方式。

2.2 LF 精炼渣系对 65Mn 钢中夹杂物数量和尺寸的影响

LF 精炼渣系对 65Mn 钢中夹杂物数量和尺寸的影响结果如图 1 所示, 从图 1 可以看出:

(1) 从 LF1 (第一次送电结束) 到 LF2 (C、Si、Mn 成分微调 3 min), 再到 LF 出站 (喂钙线), 8-11820、9-9845 炉钢中夹杂物的当量个数和平均直径总体呈现减小的趋势, LF 出站时的夹杂物当量个数分别为 18.4、11.3 个/mm², 其平均直径分别为 8.4、4.5 μm。

(2) 相比原 LF 精炼渣系, 采用优化渣系冶炼的 65Mn 在 LF 出站时钢中的夹杂物数量更少且尺寸

表 2 生产过程所取炉渣的组成和碱度

Table 2 Ingredient and basicity of slag sampling in production process

炉号	取样点	炉渣中各组元成分/%								碱度 (R)
		CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TFe	S	
8-11820	LF1	54.3	8.79	15.9	12.37	0.18	0.01	0.59	0.79	3.31
	LF2	54.2	8.28	16.1	11.87	0.79	0.03	2.83	0.48	3.37
	LF 出站	53.8	8.16	16.6	17.45	0.19	0.01	1.44	1.26	3.08
9-9845	LF1	54.5	5.47	24.4	6.48	0.28	0.01	2.26	0.89	2.23
	LF2	53.4	6.18	25.7	6.79	0.53	0.01	1.07	0.82	2.08
	LF 出站	51.3	6.38	25.0	6.73	0.39	0.01	2.96	0.76	2.05

表 3 生产过程所取 65Mn 钢样的化学成分/%

Table 3 Analysis of 65Mn steel sampling in production process /%

炉号	取样点	C	Si	Mn	S	P	T[O]
8-11820	LF1	0.57	0.16	0.90	0.009	0.021	0.005 7
	LF2	0.62	0.21	0.93	0.006	0.021	0.003 8
	LF 出站	0.63	0.22	0.96	0.005	0.021	0.003 5
	铸坯	0.64	0.21	0.95	0.007	0.023	0.002 8
9-9845	LF1	0.60	0.13	0.93	0.010	0.022	0.006 1
	LF2	0.63	0.21	0.94	0.006	0.022	0.004 4
	LF 出站	0.65	0.19	0.92	0.006	0.022	0.003 7
	铸坯	0.65	0.19	0.92	0.006	0.022	0.003 1

更小。可见,采用优化渣系(碱度更低且 Al_2O_3 含量更低)更有利于吸附 65Mn 钢中的夹杂物。炉渣碱度低,其流动性更好,不仅易于吸收钢中夹杂物,使得钢中夹杂物数量减少,还能对其形态和性质进行有效控制,对消除钢中点状夹杂物十分有利^[4]。

(3)从 LF1 到 LF2,8-11820 炉钢中夹杂物的平均直径明显增加(图 1b),其原因可能是高碱度渣对夹杂物的吸附能力较差,从而导致钢中聚集长大的夹杂物在上浮过程未被炉渣有效吸收而被再次卷入钢中^[5]。

2.3 LF 精炼渣系对 65Mn 钢中夹杂物类型的影响

对每个试样连续观察 20 个视场,观察倍率为 $\times 1000$,统计不同精炼渣系下,过程钢样中的夹杂物类型,统计结果如图 2 所示,其中 CAS 定义为 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系夹杂物,MAS 定义为 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$

系夹杂物。从图 2 可以看出:

(1)在 LF 精炼过程,8-11820 和 9-9845 炉钢中夹杂物以 Al_2O_3 、CAS、CAS-MgO 和 MAS 为主。到 LF 出站时,8-11820 炉钢中夹杂物主要为 Al_2O_3 、CAS、CAS-MgO 和 MAS,而 9-9845 炉钢中夹杂物主要为 CAS 和 CAS-MgO。

(2)从 LF1→LF2→LF 出站,8-11820 和 9-9845 炉钢中 Al_2O_3 夹杂物逐渐减少。相比 8-11820,9-9845 炉钢在 LF 出站时钢中 Al_2O_3 夹杂物当量个数更少,由 5.9 个/ mm^2 降到 1.7 个/ mm^2 ,其主要原因是采用的优化渣系 [$R = 2.05$,渣中 (Al_2O_3) = 6.73%]可提高炉渣对 Al_2O_3 夹杂物的吸附能力和降低炉渣中 Al_2O_3 进入钢液的可能性。

(3)从 LF1→LF2→LF 出站,9-9845 炉钢中 MAS 夹杂物数量逐渐减少,但 CAS-MgO 夹杂物反

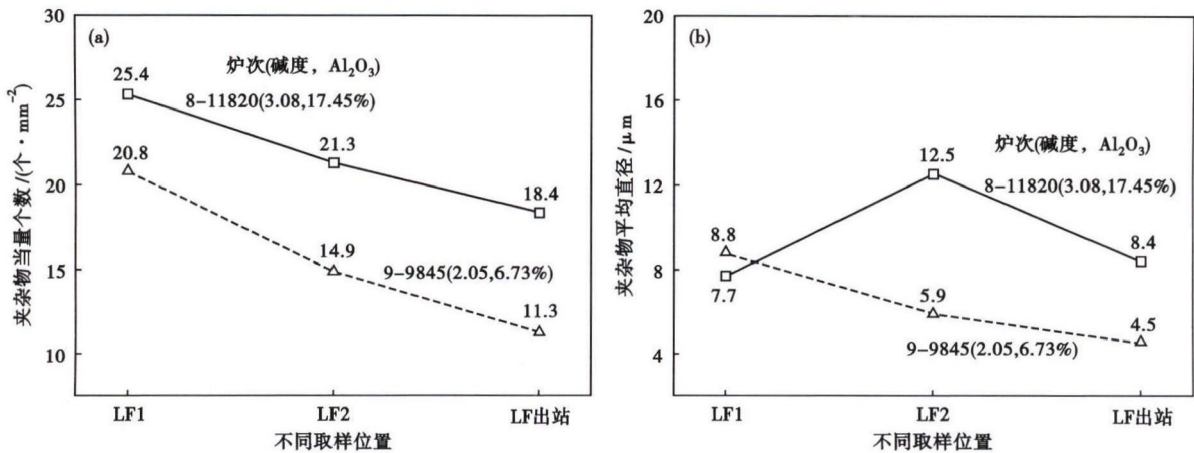


图 1 精炼渣系对 65Mn 钢中夹杂物当量个数(a)和平均直径(b)的影响

Fig. 1 Effect of refining slag series on equivalent number (a) and average diameters (b) of inclusions in steel 65Mn

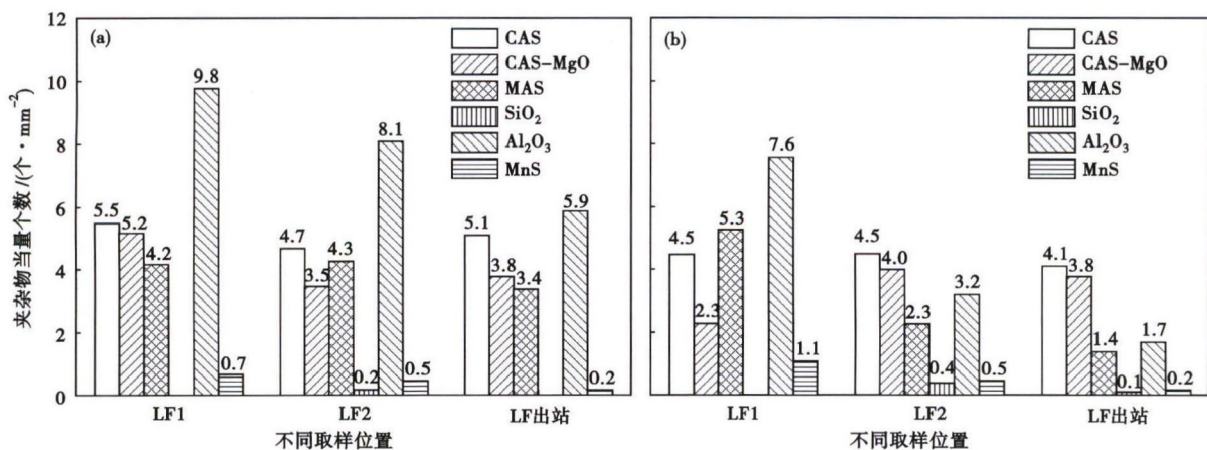


图 2 LF 精炼过程 8-11820 炉,碱度 3.08, Al_2O_3 17.45% (a) 和 9-9845 炉,碱度 2.05, Al_2O_3 6.73% (b) 试验钢中夹杂物的主要类型

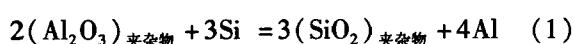
Fig. 2 Main kinds of inclusions in tested steel heat 8-11820, basicity 3.08, Al_2O_3 17.45% (a) and heat 9-9845, basicity 2.05, Al_2O_3 6.73% (b) during LF refining process

而增多。由此可见,在 LF 精炼过程,9-9845 炉钢中 MAS 夹杂物向 CAS 夹杂物发生了明显转化。李双江等指出^[6],精炼过程加入 CaO 且控制较低碱度可显著提高精炼渣中 CaO 的活度,促进钢-夹杂物界面[Ca]还原 MnO 反应的进行,从而使复合夹杂物中 CaO 含量增加。

通过对 8-11820 炉和 9-9845 炉钢中 CAS 和 CAS-MgO 复合夹杂物的组元质量百分数进行计算并求平均值,得到的结果如图 3 所示。从图 3 可以看出:

(1)8-11820 炉钢的 CAS 和 CAS-MgO 系夹杂物中 Al₂O₃ 含量在 38.3% ~ 44.7%, MgO 含量在 7.7% ~ 10.5%;而 9-9845 炉钢的 CAS 和 CAS-MgO 系夹杂物中 Al₂O₃ 含量降低到 17.5% ~ 28.7%, MgO 含量降低到 6.7% ~ 7.8%。据文献^[7]报道,复合夹杂物中的 Al₂O₃ 含量是影响硅酸盐夹杂物塑性变形能力的主要因素,当复合夹杂物中 Al₂O₃ 含量约为 20% 时,其变形指数接近于最大值,而提高夹杂物的变形能力可有效改善高碳硬线的拉拔性能。

(2)相比 8-11820 炉钢,采用低碱度渣冶炼的 9-9845 炉钢中 CAS 和 CAS-MgO 系夹杂物中 Al₂O₃ 含量更低,其主要原因是 9-9845 炉钢的炉渣碱度更低,而炉渣碱度越低,越有利于抑制渣-金界面反应和钢水中硅含量的降低,促进钢-夹杂物界面硅还原反应[见化学反应式(1)和(2)^[8-9]]的进行,使复合夹杂物中 Al₂O₃ 含量降低。



2.4 优化渣系后 65Mn 钢中夹杂物的典型形貌

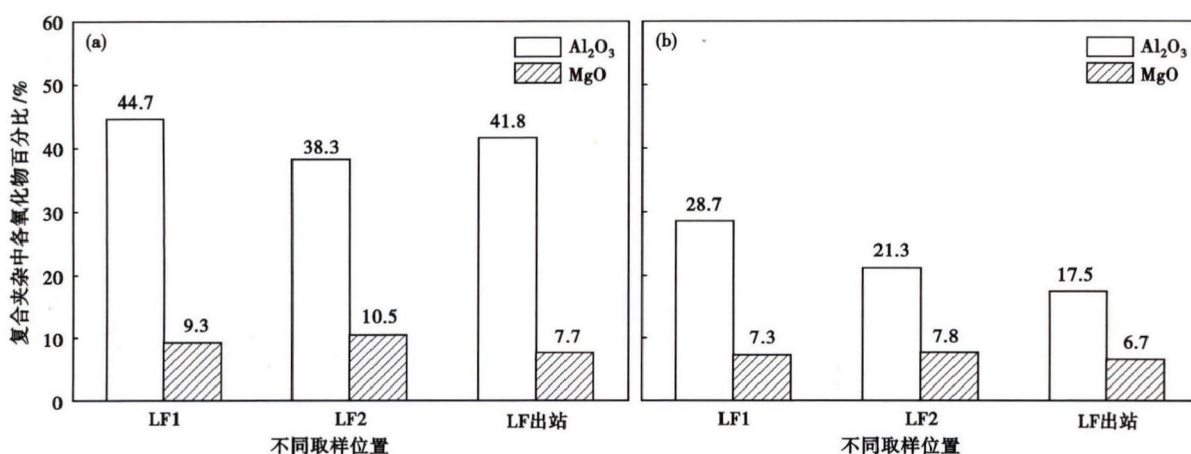


图3 LF 精炼过程 8-11820 炉,碱度 3.08, Al₂O₃ 17.45% (a) 和 9-9845 炉,碱度 2.05, Al₂O₃ 6.73% (b) 试验钢中复合夹杂物的 MgO 和 Al₂O₃ 含量

Fig. 3 MgO and Al₂O₃ content in compound inclusions in tested steel heat 8-11820, basicity 3.08, Al₂O₃ 17.45% (a) and heat 9-9845, basicity 2.05, Al₂O₃ 6.73% (b) during LF refining process

优化渣系后 65Mn 钢中夹杂物的形貌及能谱分析结果如图 4 所示,可以看出:

(1)在 LF 精炼过程,65Mn 钢中的夹杂物由深灰色的硅酸盐和单独的 Al₂O₃、SiO₂ 组成,其尺寸从几微米到几百微米不等。

(2)对于采用硅铁 + 锰铁脱氧和较低碱度渣系 (R=2.05) 冶炼的 65Mn 钢,其钢中 MnO-SiO₂-Al₂O₃ 夹杂物的组成[图 4(e)]基本分布在锰铝榴石 (3MnO · Al₂O₃ · 3SiO₂) 区域;其钢中 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 和 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 夹杂物的组成[图 4(a)(b)]也基本位于钙长石 (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂) 和假硅灰石 (CaO · SiO₂) 的共晶线上。据文献^[10-12]报道,位于钙长石和假硅灰石的共晶线上的 CAS 系夹杂和对应于 MAS 系的锰榴矿区的夹杂具有良好的变形能力,此种夹杂在轧制时容易被拉伸变形,几乎无害。由此可见,采用优化渣系可明显降低在后续轧制和拉拔过程,钢中夹杂物对 65Mn 产品质量的危害。

(3)钢中未发现单独存在的 MnS,发现少量 MnS-Al₂O₃ 复合夹杂物。MnS 的晶核是依附在 Al₂O₃ 夹杂表面上形成的,当形成的晶核大于临界晶核半径后,Mn、S 原子就开始不断地向晶核上迁移、聚集,MnS 晶体随之不断地长大^[13]。

2.5 不同精炼渣系 65Mn 钢盘条的合格率统计

从表 4 可以看出,相比原精炼渣系,采用优化渣系冶炼的 65Mn 钢盘条合格率更高。采用原精炼渣系生产的盘条不合格的主要原因是 B 类夹杂物 (Al₂O₃) 超标;采用优化精炼渣系生产的盘条不合

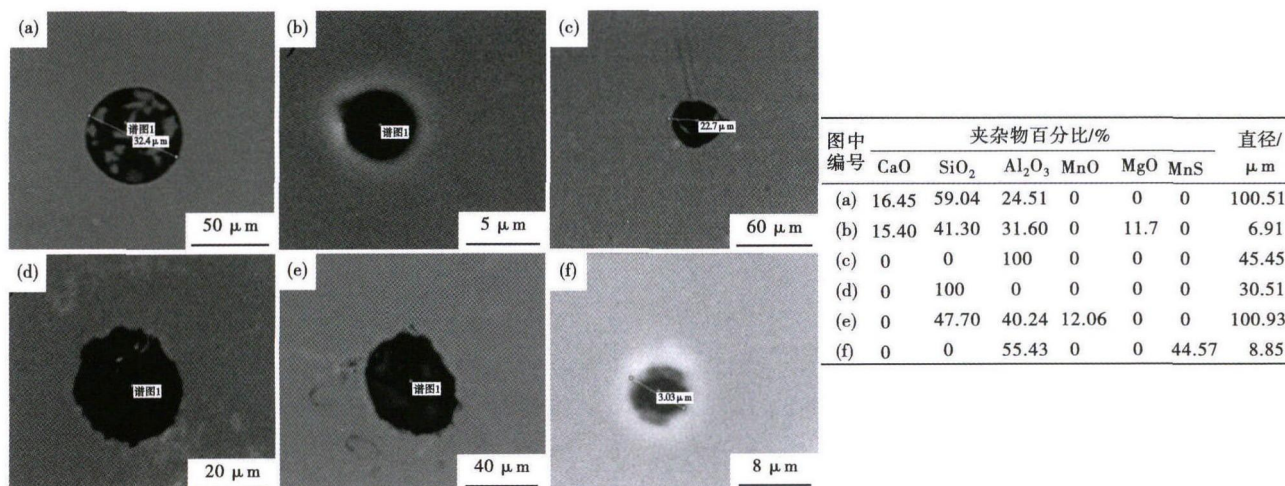


图 4 优化渣系后 65Mn 钢中夹杂物的典型形貌和组成: (a) CaO-SiO₂-Al₂O₃; (b) CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO; (c) Al₂O₃; (d) SiO₂; (e) MnO-SiO₂-Al₂O₃; (f) Al₂O₃-MnS

Fig. 4 Typical morphology and ingredient of inclusions in steel 65Mn refining by optimized slag series: (a) CaO-SiO₂-Al₂O₃; (b) CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO; (c) Al₂O₃; (d) SiO₂; (e) MnO-SiO₂-Al₂O₃; (f) Al₂O₃-MnS

表 4 精炼渣系对 65Mn 钢高碳盘条的合格率的影响

Table 4 Effect of refining slag series on qualified rate of coil of high carbon steel 65Mn

工艺	月份	卷数			不同类别夹杂物超标的 不合格盘条卷数			
		总数	合格	不合格	A	B	C	D
原精炼渣系	1~4	1 225	1 110	115	0	69	44	2
优化渣系	6~10	672	616	56	0	19	26	1

注:合格标准 Φ ≤ 7.0 mm, ≤ 1.0 级; Φ ≤ 9.0 mm, ≤ 1.5 级; Φ ≤ 12.5 mm, ≤ 2.0 级。

格的主要原因是 C 类夹杂物(硅酸盐)超标。

3 结论

(1)在原精炼渣系基础上去除精炼渣和埋弧渣(优化渣系)后,65Mn 钢炉渣碱度和渣中 Al₂O₃ 含量显著降低,碱度由 3.08 降低到 2.05,Al₂O₃ 含量

由 17.45% 降低到 6.73%。

(2)炉渣碱度和 Al₂O₃ 含量降低后,65Mn 钢在 LF 出站时的钢中夹杂物数量明显减少且尺寸更小,夹杂物当量个数由 18.4 个/mm² 减少到 11.3 个/mm²,其平均直径由 8.4 μm 减小到 4.5 μm。

(3)在 LF 精炼过程,65Mn 钢中夹杂物的主要类型为 Al₂O₃、CaO-SiO₂-Al₂O₃、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 和 MnO-SiO₂-Al₂O₃。相比原精炼渣系,采用优化渣系冶炼的 65Mn 钢在 LF 出站时的钢中 Al₂O₃ 数量更少,由 5.9 个/mm² 降低到 1.7 个/mm²;其 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 和 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 复合夹杂物中 Al₂O₃ 含量也明显降低,由 38.3% ~ 44.7% 降低到 17.5% ~ 28.7%。

参考文献

[1] 韩俊.高碳帘线钢氧化物夹杂控制[D].武汉:武汉科技大学,2001.

[2] 魏军,刘中柱,蔡开科,等.炼钢-精炼-连铸工艺生产高碳钢的质量控制[J].炼钢,2000,16(3):46-51.

[3] 王海涛.帘线钢中氧化物夹杂塑性的理论及工艺研究[D].北京:北京科技大学,2008.

[4] 于平,陈伟庆,冯军,等.高碱度渣精炼的轴承钢中夹杂物研究[J].钢铁,2004,39(7):20-23.

[5] 程德朝,孙玉强,石成刚.优质高碳钢线材中夹杂物研究[J].金属制品,2005,31(5):33-36.

[6] 李双江,姜周华,黄宗泽,等.精炼渣碱度对 304 不锈钢夹杂物的影响[J].钢铁,2010,45(12):26-29.

[7] Chen S H, Jiang M, He X F, et al. Top Slag Refining for Inclusion Composition Transform Control in Tire Cord Steel[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2012, 19(6):490-498.

[8] Faulring G M. Inclusion Modification in Semi-Killed Steels[J]. Iron and Steelmaker, 1999, 26(7):29-36.

[9] Nakao R, Fukumoto S, Murata W, et al. Removal of Inclusions in Stainless by Electron Beam Melting[J]. ISIJ International, 1992, 32(5):693-699.

[10] 王立峰,王新华,张炯明,等.控制高碳钢中 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 类夹杂物成分的实验研究[J].钢铁,2004,39(1):23-28.

[11] 王立峰,张炯明,王新华,等.低碱度顶渣控制帘线钢中 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 类夹杂物成分的实验研究[J].北京科技大学学报,2004,26(1):21-25.

[12] 王立峰,卓晓军,张炯明,等.冶金过程中帘线钢夹杂物成分控制[J].北京科技大学学报,2003,25(4):308-311.

[13] 攀立峰,许学勇.高牌号无取向硅钢铸坯夹杂物浅析[J].宽厚板,2007,13(4):21-23.

刘辉杰(1962-),男,高级工程师,1983 年江西冶金学院(本科)毕业,炼钢生产技术管理。

E-mail:lhj041262@xsteel.com.cn

收稿日期:2017-02-09