

## Eh36 钢 120 t BOF-LF-RH-CC 流程精炼过程中夹杂物演变研究

贾 进, 黄治成

(湖南华菱湘潭钢铁有限公司, 湘潭 411101)

**摘 要** 对采用“120 t BOF-LF-RH-260 mm 板坯 CC”工艺流程生产的 EH36 钢,在精炼过程中的夹杂物演变规律进行了研究。通过现场各工序取样检测,结合夹杂物形成热力学计算,分析了夹杂物种类和尺寸的变化。研究表明,在“LF→RH→中间包”的精炼过程中,钢中夹杂物数量密度呈逐渐降低趋势,而其中直径  $>5 \mu\text{m}$  的大颗粒夹杂物数量密度则逐渐增加。大颗粒夹杂物种类为 MnO-SiO<sub>2</sub> 系氧化物和 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系钙铝酸盐,如 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在精炼过程中,当钢中 Ca 含量较低时,形成 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,随着钢中 Ca 含量的升高,主要形成 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

**关键词** EH36 钢 120 t BOF-LF-RH-CC 流程 夹杂物 钙铝酸盐 精炼

## Research on Evolution of Inclusions in EH36 Steel during Refining Process of 120 t BOF-LF-RH-CC Flowsheet

JIA Jin, HUANG Zhicheng

(Hunan Hualin Xiangtan Iron and Steel Co Ltd, Xiangtan 411101)

**Abstract** The evolution of inclusions in the refining process of EH36 steel produced by the route of “120 t BOF-LF-RH-260 mm slab CC” has been researched. Through sampling and testing of each working procedure in situ, in combination with inclusions thermodynamic calculation, the variations of inclusion types and size are analyzed. It is found that the number density of inclusions in steel gradually decreases, but the number density of  $>5 \mu\text{m}$  large particle inclusions gradually increases during the refining process of “LF→RH→tundish”. The main types of large particle inclusions are MnO-SiO<sub>2</sub> series oxide and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> series calcium aluminate, such as 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. During the refining process, CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are formed first when the Ca content in steel is low, and the main inclusions of 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are formed with Ca content increasing in steel.

**Material Index** EH36 Steel, 120 t BOF-LF-RH-CC Flowsheet, Inclusion, Calcium Aluminate, Refining

Eh36 钢主要用于船舶制造和海洋平台的建设,要求其具有较高的强度和韧性,并具有良好的抗层状撕裂和耐海水腐蚀性能,同时还要具有较好的焊接性能<sup>[1-2]</sup>。

Eh36 钢冶炼采用铝脱氧,为了降低钢中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物对钢材性能的危害及提高钢液可浇性,在冶炼过程中通常需要对其进行改质处理<sup>[3-4]</sup>。目前, Eh36 钢中主要采用 Ca 处理将钢中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物变为低熔点的铝酸钙,以便其长大上浮去除<sup>[5-6]</sup>。为此,对“BOF-LF-RH-CC”工艺流程生产 Eh36 钢精炼过程中夹杂物的变化情况进行了研究。

### 1 试验方案

#### 1.1 冶炼工艺

钢厂 Eh36 钢的生产工艺流程如下:120 t BOF-120 t LF-120 t RH-260 mm×2 070 mm CC。转炉出钢 1/5 时往钢包中先加入硅铁进行脱氧,然后加入金属锰进行合金化。LF 精炼过程中喂入  $\Phi 13$  mm 的

铝线 2.75 kg/t<sub>钢液</sub>,精炼结束时喂入纯钙线 0.28 kg/t<sub>钢液</sub>,进行 Ca 处理;LF 总精炼时间  $\geq 60$  min。RH 精炼过程中,真空度保持在  $<67$  Pa,保持时间  $\geq 12$  min,RH 出站前软吹时间  $\geq 12$  min,RH 精炼过程中严禁补加任何合金。连铸中间包过热度为 8~18℃,二冷水采用弱冷模式;严禁钢包下渣。

#### 1.2 取样方法与方案

钢液样为球拍样,分别在 LF 进站、LF 喂 Ca 线前、RH 进站、RH 出站和中间包钢液中取样;钢样成分用电火花直读光谱仪分析,夹杂物形貌和成分用 SEM-EDS 进行定性分析,用 ASPEX 定量分析夹杂物的尺寸和类型。

### 2 试验结果

#### 2.1 钢样成分

不同工位所取钢样成分如表 1 所示。由表 1 可见,LF 进站时,钢液中的 S 含量(0.027 8%)较高,Al 含量(0.0007%)和 Ca 含量(0.0004%)较低。

表 1 LF 进站、喂 Ca 线前、RH 进站、RH 出站、中间包钢水的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of liquid steel at LF initial, before feeding Ca wire, RH beginning, RH end and tundish/%

| 工位      | C       | Si      | Mn      | P       | S       | Als     | Alt     | Ca      | Ti      |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| LF 进站   | 0.057 5 | 0.090 1 | 0.814 5 | 0.008 4 | 0.027 8 | 0.000 5 | 0.000 7 | 0.000 4 | 0.000 3 |
| 喂 Ca 线前 | 0.055 3 | 0.077 8 | 1.211 3 | 0.008 3 | 0.019 7 | 0.009 8 | 0.012 0 | 0.000 4 | 0.010 1 |
| RH 进站   | 0.082 3 | 0.188 0 | 1.558 1 | 0.009 0 | 0.002 2 | 0.036 1 | 0.038 3 | 0.001 8 | 0.013 7 |
| RH 出站   | 0.087 4 | 0.186 4 | 1.547 7 | 0.008 9 | 0.002 4 | 0.033 1 | 0.034 8 | 0.001 0 | 0.012 0 |
| 中间包     | 0.087 5 | 0.188 6 | 1.543 9 | 0.008 4 | 0.002 4 | 0.030 6 | 0.031 7 | 0.000 9 | 0.011 3 |

注: Als 表示酸溶铝, Alt 表示全铝

RH 精炼及后续工序中, 钢液 S 含量 0.002%, Al 含量 0.03% ~ 0.04%, Ca 含量在 0.000 9% ~ 0.001 8%。从 RH 进站到中间包, 钢中 Ca 含量不断降低。

2.2 夹杂物数量和尺寸

用 ASPEX 分析每个钢样 50 mm × 50 mm 面积中的夹杂物数量, 每个钢样夹杂物数量密度 A 为:

$$A = \text{夹杂物个数} / \text{扫描面积} \quad (1)$$

由图 1 可见, LF 精炼后夹杂物数量密度明显降低; RH 精炼后, 夹杂物数量密度稍有降低。

由图 2 可见, LF 进站试样中粒径在 1 ~ 3 μm 的

夹杂物数量所占比例最大, 后续工位中, 大颗粒夹杂物(尺寸 > 5 μm)数量增加。

2.3 夹杂物类型

由表 2 可见, LF 进站试样中夹杂物类型主要为 MnS 和 MnO-SiO<sub>2</sub> 系氧化物, 喂 Ca 线前试样中夹杂物类型主要为 MnS 和 CA6 (C 表示 CaO, A 表示 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), RH 进站试样中夹杂物类型主要为 C3A、C12A7 和 CaS, RH 出站试样中夹杂物类型主要为 C3A、C12A7、MnS 和 CaS, 中间包试样中夹杂物类型主要为 C12A7、C3A 和 MnS。

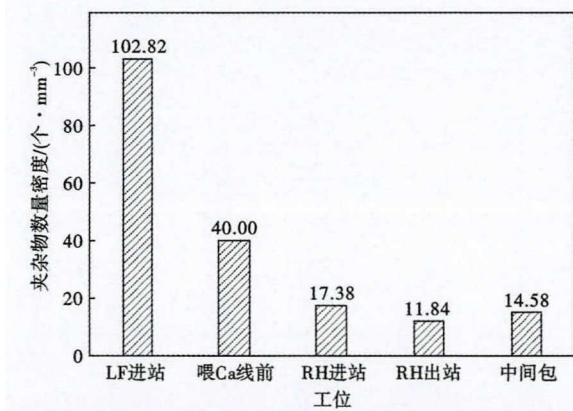


图 1 各工位钢样中夹杂物密度

Fig. 1 Number density of inclusions in steel samples at each melting stage

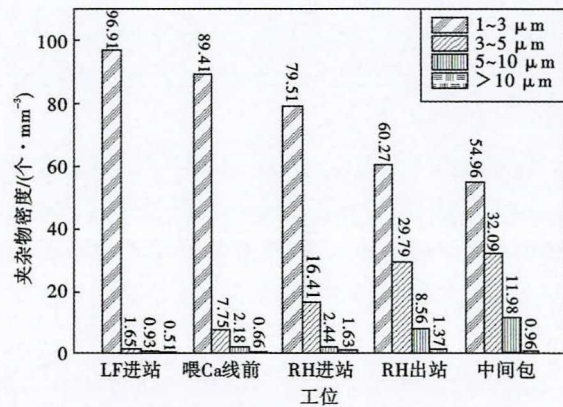


图 2 各工位钢样中夹杂物粒径分布

Fig. 2 Size distribution of inclusions in steel samples at each melting stage

表 2 不同工位试样中夹杂物类型及其数量百分比

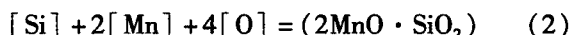
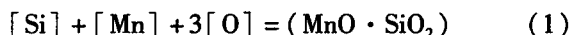
Table 2 Types and quantity percentages of inclusions in samples at different melting stage

| 夹杂物类型   | 钢中夹杂物数量百分比/% |         |       |       |       |
|---|--------------|---------|-------|-------|-------|
|   | LF 进站        | 喂 Ca 线前 | RH 进站 | RH 出站 | 中间包   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 0            | 2.33    | 1.28  | 1.54  | 3.03  |
| C12A7   | 0            | 0.1     | 13.15 | 29.62 | 38.84 |
| CA: CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 0            | 0.25    | 1.28  | 1.88  | 2.2   |
| C3A: (CaO) <sub>3</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0            | 0       | 46.22 | 38.01 | 20.52 |
| CA2: CaO · (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0            | 2.43    | 0.81  | 0.68  | 0.14  |
| CA6: CaO · (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> | 0            | 10.79   | 2.79  | 1.37  | 0.28  |
| CaS   | 0            | 0.35    | 13.04 | 4.45  | 0.69  |
| xMnO · ySiO <sub>2</sub>                                  | 14.4         | 0       | 0     | 0     | 0     |
| MnS   | 84.92        | 79.43   | 1.86  | 4.79  | 13.36 |
| MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | 0            | 0.1     | 1.98  | 0.34  | 0.28  |
| CaO · TiOx · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 0            | 0.1     | 0.58  | 1.54  | 0.28  |
| 其他  | 0.68         | 4.1     | 17    | 15.75 | 20.39 |

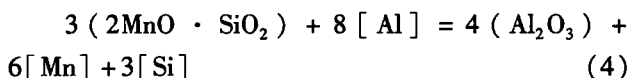
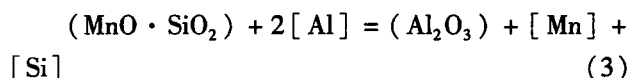
3 试验结果分析与讨论

3.1 夹杂物类型分析

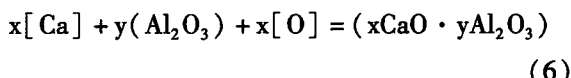
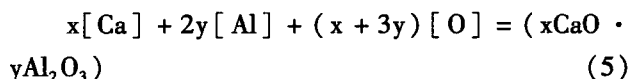
LF 进站试样中夹杂物主要是 MnO-SiO<sub>2</sub> 系氧化物和 MnS (见表 2), MnS 是在钢液凝固过程中析出<sup>[7]</sup>。由于此时钢中 S 含量(0.0278%) 较高,因此 MnS 的数量较多,所占百分比接近 85% (见表 2)。由于 LF 进站时,未添加 Al 进行脱氧,钢中 Al 含量很低(Alt=0.007%),故钢液中 O 主要与 Si、Mn 发生如下反应,形成 MnO-SiO<sub>2</sub> 系氧化物夹杂。



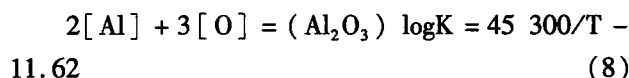
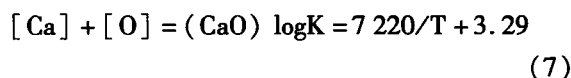
喂 Ca 线前,由于钢中 S 含量(0.0197%) 仍然较高,因此试样中 MnS 含量较高,所占百分比接近 80% (见表 2)。由于此前已经喂入了 Al 线,钢中 Al 含量(见表 2)增加,发生如下反应:



故钢中形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂, MnO-SiO<sub>2</sub> 系氧化物消失。由于钢中存在一定的 Ca 含量,发生如下反应,从而形成 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系钙铝酸盐类夹杂物(如 C3A, C12A7, CA, CA2 和 CA6)。



钢中 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成可用下式表示<sup>[8,9]</sup>:



元素的活度可由式(9)和(10)求得,元素的相互作用系数如表 3 所示<sup>[10]</sup>,不同平衡相中的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活度见表 4<sup>[11]</sup>。

$$a_i = f_i \times [\% i] \quad (9)$$

$$[\lg f]_i = \sum_j e_j^i [\% j] + \sum_j \sum_k r_i^{(j,k)} [\% i] [\% j] \quad (j \leq k) \quad (10)$$

表 3 1 600 °C 铁水中元素的相互作用系数

Table 3 Interaction parameters of elements in liquid iron at 1 600 °C

| <i>i</i> | <i>j</i> | <i>e<sub>j</sub><sup>i</sup></i> | <i>r<sub>j</sub><sup>i</sup></i> | <i>r<sub>i</sub><sup>(i,j)</sup></i> |
|----------|----------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
|          | Al       | 0.043                            | -                                | -                                    |
| Al       | Ca       | -0.047                           | -                                | -                                    |
|          | O        | -1.98                            | 40                               | -0.028 4                             |
| Ca       | Al       | -0.072                           | -                                | -                                    |
|          | Ca       | -0.002                           | -                                | -                                    |
|          | O        | -780                             | 650 000                          | -90 000                              |
| O        | Al       | -1.17                            | -0.01                            | 47.4                                 |
|          | Ca       | -313                             | -18 000                          | 520 000                              |
|          | O        | -0.174                           | -                                | -                                    |

表 4 1 600 °C 各平衡相中 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活度

Table 4 Activities of CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in each equilibrium phase at 1 600 °C

| 平衡相       | <i>a<sub>CaO</sub></i> | <i>a<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub></i> |
|-----------|------------------------|--|
| C/C3A     | 1.00                   | 0.017  |
| C3A/C12A7 | 0.340                  | 0.064  |
| C12A7/CA  | 0.150                  | 0.275  |
| CA/CA2    | 0.100                  | 0.414  |
| CA2/CA6   | 0.043                  | 0.631  |
| CA6/A     | 0.003                  | 1.000  |

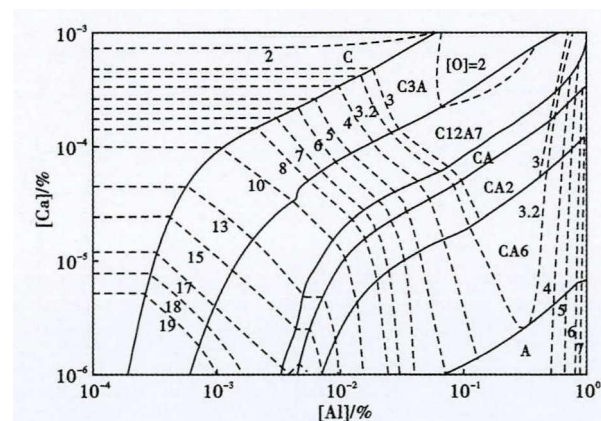
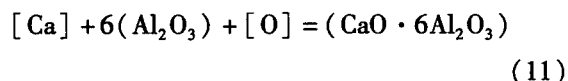


图 3 1 600 °C 不同 O 含量的 xCaO · yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优势区域图

Fig. 3 Stability diagram of xCaO · yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different oxygen content at 1 600 °C

用 matlab 计算不同 O 含量下不同类型钙铝酸盐的优势区域图,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,在本试验条件的 Al 含量下,钢液中 Ca 含量较低时,形成 CA6 和 CA2,随着 Ca 含量的升高,依次形成 CA, C12A7, C3A 和 CaO。

对比不同工位试样中含 Ca 类夹杂物和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的所占百分比,如图 4 所示(所占百分比 < 5% 的数值未在图中标出)。由图 4 可见,喂 Ca 线前,钙铝酸盐主要是 CA6 和少量 CA2,结合图 3 可知,这主要是由于此时钢中 Ca 含量较少,主要反应如下:



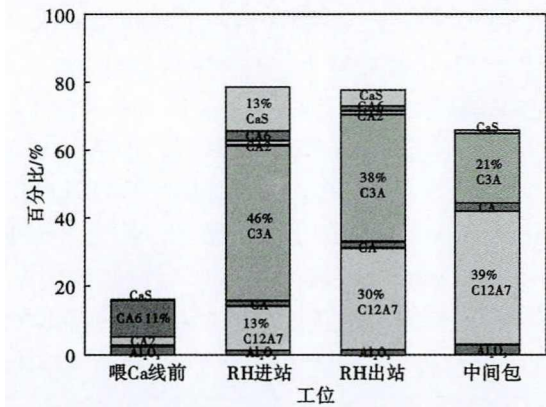


图4 各工序钢中钙铝酸盐类夹杂物所占百分比  
Fig.4 Quantity percentages of calcium aluminate inclusions in steel at each melting stage

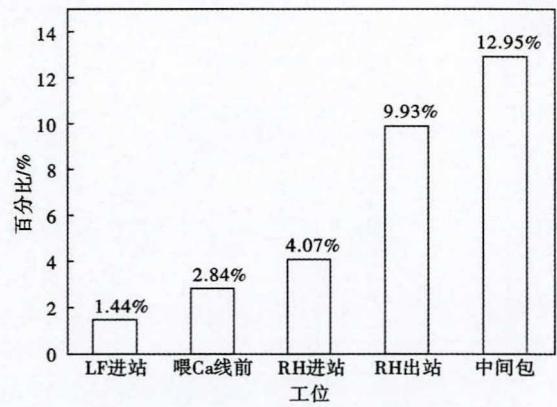
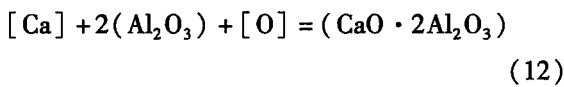
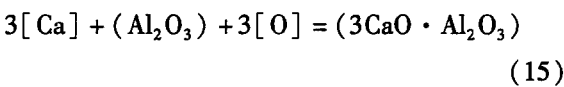
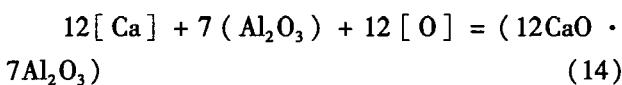
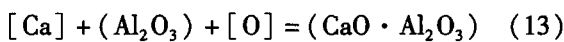


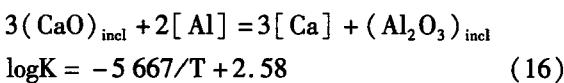
图5 各工序钢中 >5 μm 的夹杂物密度  
Fig.5 Number density of >5 μm inclusions in steel at each melting stage



随着钢中Ca含量增加,钢中发生如下式(13)~式(15)的反应,形成低熔点钙铝酸盐CA(熔点1535℃)、C12A7(熔点1455℃)和C3A(熔点1605℃)。



由图4可以看出,Ca处理至钢液中Ca含量0.0018%下,RH进站试样中钙铝酸盐主要是C3A和C12A7,与matlab计算得到的结果一致。RH出站和中间包中C3A的含量逐渐降低,C12A7和CA含量升高,这是由于不同工位钢液中Ca和Al含量不同,钙铝酸盐发生如下反应<sup>[12]</sup>,从而导致C3A减少,C12A7,CA增加。



### 3.2 夹杂物尺寸分析

根据图2可以得出,不同工位试样中大颗粒夹杂物(尺寸>5 μm)的密度,如图5所示。钢液从LF进站到中间包过程中,大颗粒夹杂物的所占百分比呈增加的趋势。

用下式计算分析不同试样中,尺寸>5 μm的不同类型夹杂物的所占百分比,结果如图6所示(百分比<5%的数值未在图中标出)。

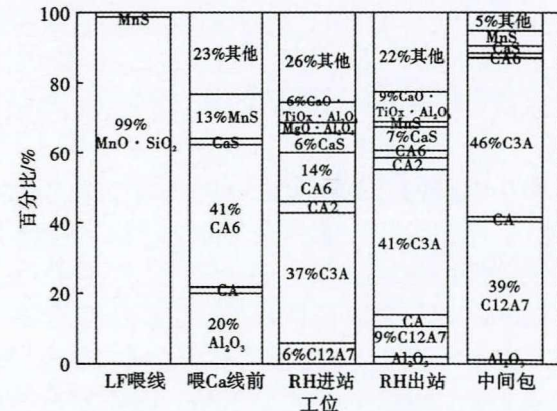


图6 各工序钢中 >5 μm 的不同类型夹杂物的所占百分比  
Fig.6 Quantity percentages of different types of >5 μm inclusion in steel in each melting stage

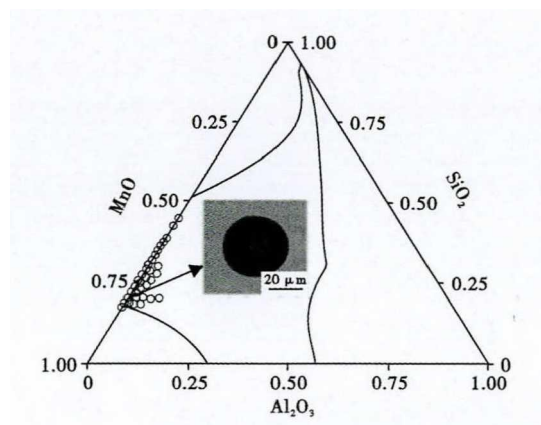
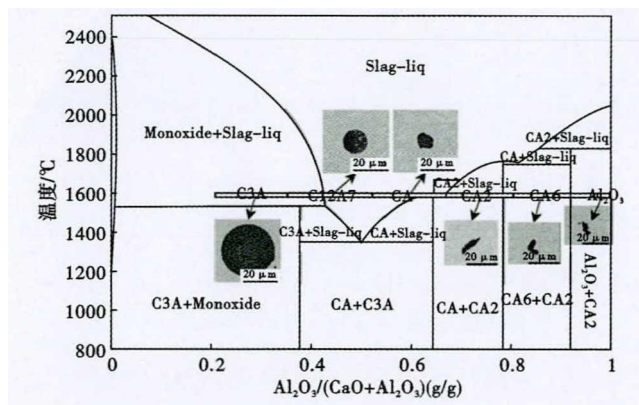


图7 LF进站钢样中夹杂物成分分布  
Fig.7 Composition distribution of inclusions detected at steel sample at LF initial

$$X_i = n_i / N \quad (17)$$

式中: X- 夹杂物的所占百分比/%; i- 夹杂物类型; n- 夹杂物数量/个; N- 尺寸>5 μm 的夹杂物的总数/个。

图 8 1600 °C CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系夹杂物成分分布Fig. 8 Composition distribution of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system inclusions at 1600 °C

由图 6 可以看出,LF 进站试样中大颗粒夹杂物主要为 MnO-SiO<sub>2</sub> 系氧化物;喂 Ca 线前试样中大颗粒夹杂物主要是 CA6 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;RH 试样和中间包试样中大颗粒夹杂物主要是 C3A 和 C12A7。

图 7 中黑色实线区域为 1600 °C 下该相图的纯液相区。由图 7 可见,夹杂物形貌为球状,硅锰系夹杂物成分均在液相区域。

用 FactSage 计算 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图,并将各试样中钙铝酸盐类夹杂物成分和典型夹杂物形貌标示于图 8 中。由图 8 可见,在 1600 °C 时,成分在相图中有液相区域范围的夹杂物尺寸较大,呈球形,如

C3A、C12A7 和 CA。成分在相图中纯固相区域范围的夹杂物尺寸相对较小,呈不规则形状,如 CA2、CA6 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

在炼钢过程中,通常认为 C3A、C12A7 和 CA 为液态夹杂物<sup>[13]</sup>,由图 7 可知,在 1600 °C 时,LF 进站试样中的 Si-Mn 系夹杂物也为液态。因此,不同工位试样中大颗粒夹杂物中液态夹杂物的比例最大(除了喂 Ca 线前试样),LF 进站试样中该比例为 99%,RH 进站试样中该比例为 43%、RH 出站试样中该比例为 53%、中间包试样中该比例为 86%。喂 Ca 线前试样中该比例较低,仅为 2%,这主要是由于该试样中液态夹杂物数量很少(见表 2)。

#### 4 结论

(1) 钢液“LF→RH→中间包”精炼过程中,钢中夹杂物数量逐渐降低,大颗粒夹杂物数量逐渐增加。

(2) 大颗粒夹杂物(当量直径 > 5 μm)主要来源于低熔点夹杂物,如:低熔点 Si-Mn 系氧化物, C3A, C12A7 和 CA。

(3) 钢中 Ca 含量较低时,形成 CA6 和 CA2,随着钢中 Ca 含量的升高,主要形成 C12A7 和 C3A 夹杂物。

(4) 钢液中 Ca 和 Al 含量变化时,钙铝酸盐类型会发生变化,导致钢中夹杂物类型发生改变。

#### 参考文献

- [1] 张平根, 丁鹏龙, 刘海涛, 等. E36 船体结构钢板水火弯板工艺适应性研究[J]. 材料开发与应用, 2017, 32(5): 37-40.
- [2] Rong Y M, Lei T, Xu J J, et al. Residual Stress Modelling in Laser Welding Marine Steel EH36 Considering a Thermodynamics-based Solid Phase Transformation[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2018, 146-147: 180-190.
- [3] Wang Y, Zhang X, Cheng L, et al. Correlation Between Active/inactive (Ca, Mg, Al)-Ox-Sy Inclusions and Localised Marine Corrosion of EH36 Steels[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 2419-2432.
- [4] Zhao S, Zhang F-L, Ma L, et al. Control of Complex Inclusions in High-Strength Ship Plate Steel by Reducing Calcium Treatment[J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2019, 119(1): 41-48.
- [5] 陈晓康, 杨树峰, 李京社. 含钇 E36 船板钢夹杂物改性[J]. 中国冶金, 2019, 29(12): 25-30.
- [6] 刘丹妹, 包燕平, 岳峰, 等. 高级别船板钢质量控制的研究[J]. 炼钢, 2007, 23(5): 27-31.
- [7] 吴松杰, 杨文, 张立峰, 等. 钙处理时机对 LF-RH 精炼过程 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基夹杂物的影响[J]. 中国冶金, 2021: 1-11.
- [8] Kang Y-B, Lee H-G. Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations[J]. ISIJ International, 2004, 44(6): 1006-1015.
- [9] Itoh H, Hino M, Ban-YA S. Assessment of Al Deoxidation Equilibrium in Liquid Iron[J]. Tetsu-to-Hagane, 1997, 83(12): 773-778.
- [10] Taguchi K, Ono-Nakazato H, Usui T, et al. Complex Deoxidation Equilibria of Molten Iron by Aluminum and Calcium[J]. ISIJ International, 2005, 45(11): 1572-1576.
- [11] Prešern V, Koroušič B, Hastie J W. Thermodynamic Conditions for Inclusions Modification in Calcium Treated Steel[J]. Steel Research, 1991, 62(7): 289-295.
- [12] Tian J, Qu T, Wang D, et al. Effect of Mg and Ca on the Characteristics of Inclusions in Sulphur Steel[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2018, 63: 1599-1607.
- [13] Miao K, Nabeel M, Dogan N, et al. Experimental Study of Inclusion Modification by Ca in AHSS[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(5): 3151-3166.

贾进(1982-),男,工程师,2004年西安建筑科技大学(本科)毕业,转炉、精炼、连铸生产技术研究。  
E-mail:103103@mail.hnxcg.com.cn

收稿日期:2022-01-09