

ZG-12 超低磷钢 90 t BOF-RH-CC 工艺的生产实践

杨丽梅¹, 印传磊¹, 马庆丰², 翟万里¹, 刘从德², 左 辉¹

(江苏沙钢集团淮钢特钢股份有限公司 1 技术中心; 2 炼钢厂, 淮安 223002)

摘 要 对钢厂采用 90 t 转炉冶炼超低磷钢 ($\% / : < 0.03\text{C}, < 0.010\text{P}, < 0.015\text{S}, < 0.06\text{Mn}, < 0.02\text{Cr}, < 0.02\text{Ni}$), 转炉终点钢液温度偏低、过氧化严重, 需经过 LF 升温精炼等问题, 进行了工艺优化试验研究, 结果表明: 转炉 (0.018% ~ 0.025% P) 出钢过程中使用石灰和精炼渣, 形成二元碱度为 7、 $< 0.5\% \text{P}_2\text{O}_5$ 炉渣, 可使钢包钢水脱磷率达到 75%, 成品磷含量低于 0.010%, 冶炼时间缩短 3 ~ 4 min。同时, 转炉吹炼终点钢液温度升高, 钢包脱磷率呈降低趋势, 转炉最佳终点温度为 1 630 ~ 1 655 °C。通过采用钢包精炼脱磷技术, 超低磷钢冶炼流程缩短为转炉吹炼 → RH 处理 → 连铸, 减少 LF 精炼工序。

关键词 超低磷钢; 钢包; 炉渣; 转炉出钢过程脱磷

Production Practice of 90 t BOF-RH-CC Process for ZG-12 Ultra-low Phosphorus Steel

Yang Limei¹, Yin Chuanlei¹, Ma Qingfeng², Zhai Wanli¹, Liu Congde², Zuo Hui¹

(1 Technology Center; 2 Steelmaking Works, Huaigang Special Steel Co., Ltd., Jiangsu Shagang Group, Huai'an 223002)

Abstract In the light of problems of smelting ultra-low phosphorus steel ($\% / : < 0.03\text{C}, < 0.010\text{P}, < 0.015\text{S}, < 0.06\text{Mn}, < 0.02\text{Cr}, < 0.02\text{Ni}$), the lower liquid temperature at 90 t BOF tapping and serious overoxidation of liquid, led to heating refining by LF, are tested and studied by process optimization. The results show that during BOF (0.018% - 0.025% P) tapping process by adding lime and refining slag to produce slag with binary alkalinity 7 and $\text{P}_2\text{O}_5 < 0.5\%$, the dephosphorization rate of liquid in ladle reaches up to 75%, the phosphorus content of finished products is less than 0.010%, the smelting time is shortened by 3 ~ 4 min. At the same time, the dephosphorization rate of ladle decreases with the increase of liquid steel temperature at the end of converter blowing, the BOF optimum end-point temperature is between 1 630 °C and 1 655 °C. By adopting ladle dephosphorization technology, the smelting process of ultra-low phosphorus steel is shortened to converter blowing → RH treatment → continuous casting, and the LF refining process is omitted.

Key Words: Ultra-Low Phosphorus Steel; Ladle; Slag; Dephosphorization in BOF Tapping Process

随着 3D 打印技术的快速发展,其在电子产品、汽车、航天航空、军工、建筑等领域逐步得到应用^[1-2]。金属 3D 打印用原材料及其粉末制备的研发是 3D 打印技术的关键,金属粉末制备的原材料要求高纯净度和极低的残余元素,其生产制备已成为制约 3D 打印技术发展的瓶颈之一^[2]。金属粉末原料中的 C、P、S、Al 等杂质会改变制备零件的特性,甚至使得无法进行 3D 打印^[2],钢中 C、P、S、Al 等杂质降低到一定水平可显著改善材料的成型、韧性、抗裂纹、各向异性等性能^[3]。随着对钢材提出更高的洁净度要求,对钢中低磷含量的要求日益苛刻^[4]。钢厂生产的 ZG-12 钢作为 3D 打印使用的其中一种金属原材料,该钢种主要特点为极低的残余

元素要求,其中要求钢中 $[\text{P}] < 0.010\%$,刘浏等^[5-7]研究指出,转炉很难稳定生产 $[\text{P}] \leq 0.015\%$ 的低碳低磷钢,实现钢中低磷含量成为诸多钢厂面临的重要课题并对转炉冶炼增加困难。针对此钢种特点,本试验钢利用钢厂现有工艺装备,对超低碳低磷钢进行低成本高效冶炼生产工艺研发。

1 ZG-12 钢生产现状

国内外研究工作者对转炉高效脱磷工艺和方法进行了大量研究^[8-11],诸多钢厂通过采用大渣量、双渣法可实现高效脱磷。但钢厂转炉冶炼低磷钢 ZG-12 采用双渣法、大渣量 (石灰 + 白云石用量达 45 kg/t 钢),吹炼后期降低氧枪深脱碳吹炼,吹炼后

期加冷料压温的吹炼工艺,吹炼终点钢液中[C]在 0.03%~0.05%、温度在 1 580~1 615 ℃,钢液自由氧含量控制在 0.075%~0.095%。在此冶炼模式下,转炉冶炼周期在 35 min 左右,且 30% 左右的炉次转炉终点磷含量 >0.010%,需进行补吹操作,以及钢液温度偏低和过氧化严重,冶炼时间延长,严重影响了转炉生产节奏。

同时由于转炉终点钢液温度低,转炉出钢后钢液需经过 LF 精炼进行升温操作,LF 升温过程中由于炉渣氧化性高,炉渣“发泡”严重,影响升温操作。钢液温度达到 1 630 ℃ 以上后,转运到 RH 处理。钢液经过 RH 真空循环脱碳处理,使 RH 破空后钢中[C] <0.01%。钢液脱碳结束后,再回到 LF 进行精炼,精炼过程向钢中加入脱氧合金进行钢液的深脱氧,之后进行软吹,软吹结束后直接吊运至连铸进行浇铸。

ZG-12 钢冶炼的工艺路线为“90 t 转炉吹炼→LF 升温→RH 真空处理→LF 精炼→150 mm × 150 mm 方坯连铸”,主要化学成分见表 1。

表 1 ZG-12 钢主要化学成分/%

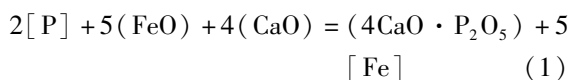
Table 1 Main chemical composition of ZG-12 steel/%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al
<0.03	≤0.45	<0.06	<0.010	<0.015	<0.02	<0.02	≤0.010

2 钢包脱磷工艺研究

2.1 脱磷反应热力学和动力学分析

钢中磷的氧化反应为^[12]:



磷分配比计算公式:

$$L_p = 22 \ 350/T - 16 + 0.08(\text{CaO}) + 2.5 \lg \sum [\text{Fe}] \quad (2)$$

由式(1)、(2)可知炉渣二元碱度越高、FeO 含量越高、钢液温度低,则越有利于钢液脱磷。同时,炉渣中(CaO)、(FeO)含量对(P₂O₅)活度影响较大,炉渣碱度增加能够有效降低脱磷氧位,有利于促进脱磷反应的进行^[4]。

钢中磷元素的反应主要在渣-金界面进行,用液液相反应的双膜理论模型来研究反应的动力学。磷在渣-金界面的化学反应过程很迅速,磷发生氧化反应后从钢液内部向渣相扩散是脱磷的限制性环节。应用双膜理论得到炉渣脱磷反应的速率式^[12]:

$$\nu_p = \frac{\beta_p \times A/V_m \times L_p}{\beta_p M_{\text{P}_2\text{O}_5} \rho_m / (\beta_{\text{P}_2\text{O}_5} M_p \rho_s) + L_p} \times [\text{P}] - (\text{P}_2\text{O}_5)/L_p \quad (3)$$

式中:A/V_m:单位体积钢液-熔渣的界面面积,m²;β_p:磷在钢液内的传质系数,m/s;β_{p₂o₅}:磷的氧化物在渣内的传质系数,m/s;ρ_m:钢液密度,kg/m³;ρ_s:炉渣密度,kg/m³;M_p、M_{P₂O₅}:分别为 P 及 P₂O₅ 的摩尔质量,kg/mol;(P₂O₅)、[P]:渣中、钢中磷的质量分数,%;L_p:钢渣间磷的平衡分配比。

从动力学计算公式可分析出,脱磷反应只发生在钢渣界面,钢液中磷的扩散是限制性环节,加强溶池的搅拌,增大钢渣接触面积可提高脱磷速率。由脱磷热力学和动力学计算公式看,温度适中,渣流动性好、碱度高、氧化性强的炉渣,加强溶池搅拌,促进钢渣反应平衡有利于提高终点磷分配比,可提高脱磷反应能力,从而促进脱磷反应进行。

2.2 钢包脱磷试验

由上述脱磷热力学、动力学分析结果看,钢包内完全具备良好的钢液脱磷条件和能力,且钢包脱磷反应,相比转炉吹炼过程脱磷,不受 Si、Mn、C 氧化影响,脱磷氧位可以达到最低位。因此,将转炉吹炼终点磷含量控制到 0.015%~0.025%,进行钢包脱磷工艺试验。

转炉出钢过程中,向钢包内加入石灰 3.5 kg/t 左右,预熔精炼渣 3 kg/t 左右,出钢全程钢包底吹采用 800 NL/min 大流量搅拌,钢液和炉渣充分混搅。钢包内不配加任何合金和脱氧剂。钢包内配加石灰和预熔精炼渣经过与钢液混搅后,终渣成分见表 2,炉渣二元碱度 R 在 7 左右,炉渣具有高碱度、高氧化性。渣中(P₂O₅)含量 <0.5%,(P₂O₅)含量对脱磷氧位关系明显,有利于促进脱磷反应的进行^[4],本工艺采用钢渣混搅的初始炉渣(P₂O₅)含量 <0.03%,炉渣经过与钢液混搅反应后,终渣中(P₂O₅)含量 0.48% 左右,炉渣的脱磷趋势还未趋于缓和,钢渣混搅脱磷能力较强,可使得转炉出钢过程钢的脱磷反应充分进行,转炉吹炼终点至 LF 进站钢液磷含量变化如图 1,LF 进站钢液(P) = 0.003 0%~0.006 5%,钢包脱磷率在 75% 左右。

可见,在钢包内配加制造出高碱度、低 P₂O₅ 含

表 2 钢包炉渣成分/%

Table 2 Composition of ladle slag/%

组元	CaO	MgO	SiO ₂	TFe	MnO	P ₂ O ₅
均值	49.3	5.0	6.6	22.3	2.6	0.48

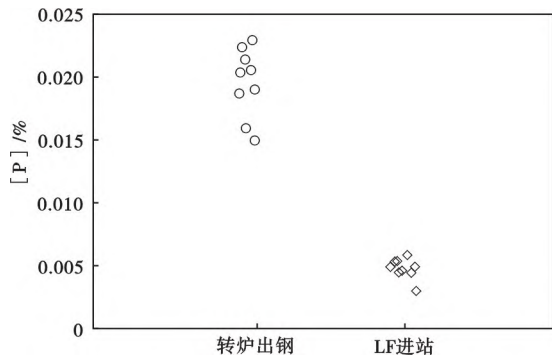


图 1 转炉出钢至 LF 进站钢液磷含量变化

Fig. 1 Change of phosphorus content in liquid steel between at BOF tapping and beginning of LF refining

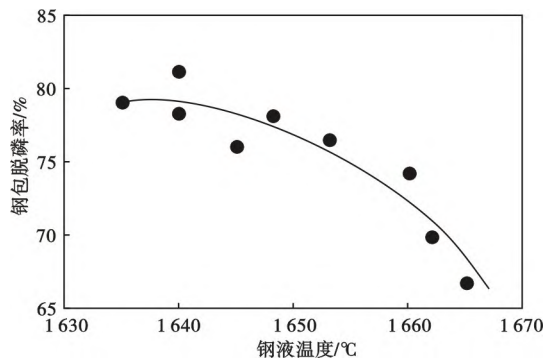


图 2 BOF 钢液温度对脱磷率的影响

Fig. 2 Effect of BOF liquid steel temperature on dephosphorization rate

量、熔融流动性好的炉渣,具有良好的脱磷能力,可高效脱除钢液中磷元素。以此方式生产,转炉出钢磷含量在 0.015% ~ 0.025%,成品磷含量稳定控制在 0.01% 以内,可满足低磷钢种的生产需求。

2.2.1 钢液温度对脱磷的影响

在采用钢包脱磷新工艺后,转炉吹炼终点平均温度提高 45 °C,达到 1 630 °C 以上,从热力学公式(2)看出,温度高,不利于脱磷,但主要是对转炉吹

炼前期的脱磷影响大,温度一般控制在 1 350 °C 左右。为比对钢液温度对钢包脱磷的影响,开展转炉吹炼终点钢液不同温度下钢包脱磷效果试验,结果如图 2 所示。随着转炉吹炼终点钢液温度升高脱磷率呈降低趋势,温度在 1 630 ~ 1 655 °C,钢包内钢液的脱磷率变化较小,在 75% ~ 80%。温度超过 1 655 °C 后,钢包脱磷率迅速降低,温度过高不利于钢包脱磷反应的进行。

3 ZG-12 钢工艺优化及生产实践

通过脱磷反应理论分析和生产工艺实践,在转炉出钢过程中造高碱度低 P_2O_5 含量、熔融流动性好的炉渣,合适的钢液温度,钢包底吹大搅拌达到钢液和炉渣的混冲,可实现钢包内高效脱磷。因此,针对 ZG-12 钢种特性,对 ZG-12 钢生产工艺路线和方法进行调整优化,工艺路线调整为“90 t 转炉吹炼→RH 真空处理→150 mm × 150 mm 方坯连铸”,减少 LF 精炼工序。

3.1 转炉冶炼

ZG-12 钢种生产时采用钢包脱磷新工艺进行生产,转炉吹炼时不过分追求终点超低磷含量控制。因此,转炉采取单渣法吹炼,吹炼过程少渣量冶炼,石灰 + 白云石用量控制在 30 kg/t 钢左右,转炉吹炼终点提升氧枪过程中下副枪进行 TSO 测定,转炉吹炼“一倒”出钢。终点 $[P] = 0.018\% \sim 0.025\%$ 、 $[C] = 0.04\% \sim 0.06\%$ 、 $T = 1\ 630 \sim 1\ 655\ ^\circ\text{C}$,钢液自由氧含量在 0.055% ~ 0.080%。

表 3 为原工艺和新工艺生产方式下,转炉吹炼渣料、时间及终点控制情况比对。新工艺比原工艺转炉吹炼时间缩短 3 ~ 4 min,渣料用量降低 33% 左右,吹炼终点钢液的碳含量、磷含量均提高,温度平均提高 45 °C,实现生产节奏提高,成本降低。

表 3 原工艺和新工艺转炉吹炼参数

Table 3 Converter blowing parameters of original and new process

工艺	渣料量/kg · t ⁻¹	冶炼周期/min	终点温度/°C	终点碳/%	终点磷/%	终点自由氧/%
原工艺	43 ~ 47	34 ~ 36	1 580 ~ 1 615	0.03 ~ 0.05	0.006 ~ 0.009	0.075 ~ 0.095
新工艺	28 ~ 32	30 ~ 33	1 630 ~ 1 655	0.04 ~ 0.06	0.018 ~ 0.025	0.055 ~ 0.080

3.2 钢包脱磷

转炉吹炼结束出钢,在出钢量 30% 左右时,仅向钢包内配加石灰 300 ~ 400 kg,预熔精炼渣 250 ~ 300 kg 进行造渣,不加任何合金和脱氧剂。出钢全程钢包底吹采用 800 NL/min 流量搅拌,钢液和炉渣充分混搅。钢液磷含量变化如图 3,在转炉终点磷

含量在 0.020% 左右的条件下,RH 进站 $[P] \leq 0.007\%$,均值为 0.005 6%。

钢液经过 RH 真空脱碳处理后,钢液间发生碳氧反应,如式(4),钢液中的氧含量降低,钢渣间发生氧的传质,使得渣中的氧化磷被还原,钢液中磷含量出现回增,回磷量在 0.001% ~ 0.002 5%,最终钢

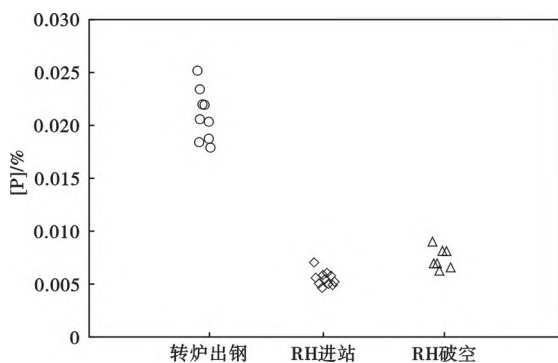


图 3 ZG-12 钢生产过程磷含量变化

Fig. 3 Change of phosphorus content in ZG-12 steel during production process

中 $[P] = 0.006\% \sim 0.009\%$ 。



3.3 真空处理

相比原工艺的 RH 真空脱碳处理结束后钢液再到 LF 精炼进行升温、脱氧, LF 精炼过程中电极埋弧升温, 会导致钢液增碳 0.02% 左右, 因此, RH 真空脱碳后的碳含量必须 $< 0.005\%$ 。采用钢包脱磷工艺后, 转炉终点温度提高, 钢液无需经过 LF 升温, 出钢结束后转运至 RH 进行真空脱碳处理, 钢液脱碳结束后, 向钢中加入脱氧合金进行钢液的深脱氧, 之后进行软吹, 软吹结束后直接吊运至连铸进行浇铸。因此, 钢液 RH 真空脱碳后 $[C] < 0.020\%$ 即可满足成品钢中 $[C] < 0.03\%$ 。RH 钢液脱碳量由 0.04% 降低到 0.03% 左右, 真空脱碳时间缩短, 新工艺的 RH 真空脱碳的时间较原工艺缩短 5 min 左

表 4 原工艺和新工艺 RH 真空处理参数

Table 4 Parameters of vacuum treatment of RH of original and new process

工艺	初始碳含量/%	真空度/kpa	真空保持时间/min	RH 处理结束碳含量/%
原工艺	0.03 ~ 0.05	4	10 ~ 12	≤ 0.005
新工艺	0.04 ~ 0.06	4	4 ~ 6	< 0.020

参考文献

- [1] 郑增, 王联凤, 严彪. 3D 打印金属材料研究进展[J]. 上海有色金属, 2016, 37(1): 57-60.
- [2] 高超峰, 余伟泳, 朱权利, 等. 3D 打印用金属粉末的性能特征及研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2017, 27(5): 53-58.
- [3] 徐匡迪, 肖丽俊, 干勇. 新一代洁净钢生产流程的理论解析[J]. 金属学报, 2012, (01): 1-10.
- [4] 杨利彬. 大型转炉脱磷规律与工艺优化研究[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2014.
- [5] 刘浏. 超低磷钢的冶炼工艺[J]. 特殊钢, 2000, 21(6): 20-24.
- [6] 武贺, 李晶, 周朝刚, 等. 120 t 顶底复吹转炉双渣脱磷一次倒渣的工艺实践[J]. 特殊钢, 2013, 34(6): 30-32.
- [7] 刘飞, 管挺, 杨肖, 等. 沙钢转炉双渣冶炼低磷钢的工艺研究[C]//2012 年全国炼钢-连铸生产技术会议论文集(上). 重

庆; 中国金属学会, 2012: 347-352.

3.4 连铸

ZG-12 钢连铸浇注过程中避免中间包和结晶器内发生钢液增碳, 采用碳含量 $< 5\%$ 的中间包覆盖剂和碳含量 $< 10\%$ 的结晶器保护渣。连铸采取强冷冷却慢拉速, 结晶器电磁搅拌的工艺, 保证铸坯低倍和表面质量。ZG-12 钢成品成分见表 5, 铸坯横向低倍按照 YB/T 153 进行评定, 中心疏松 ≤ 1.5 级、中心缩孔 ≤ 1.0 级、角部裂纹 ≤ 0.5 级, 符合技术要求。

表 5 ZG-12 钢成品成分/%

Table 5 Product composition of ZG-12 steel/%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al
0.019	0.06	0.02	0.007	0.011	0.013	0.007	0.003

4 结论

(1) 在钢包内配加制造出二元碱度 R 在 7 左右、高氧化性、低 P_2O_5 含量、熔融流动性好的炉渣, 通过钢渣的充分混合搅拌, 可高效脱除钢液中磷元素, 钢包脱磷率达到 75% 左右。转炉吹炼终点钢液磷含量在 0.018% ~ 0.025%, 成品磷含量可稳定控制在 0.010% 以内。

(2) 随着钢液温度的提高, 钢包脱磷率降低, 温度达到 1 655 °C 后, 钢包脱磷率迅速降低, 钢液温度控制在 1 630 ~ 1 655 °C, 可保证高效脱磷。

(3) ZG-12 钢采用钢包脱磷工艺, 可使转炉冶炼时间缩短 3 ~ 4 min, 渣料用量降低 33% 左右, 终点温度平均提高 45 °C, 工艺路线中减少了 LF 升温 and 精炼操作, 降低生产成本和提高生产运行节奏。

(4) 采用钢包内脱磷新工艺后, ZG-12 钢生产取消 LF 精炼工序, 钢液 RH 真空脱碳后 $[C] < 0.020\%$ 即可, 新工艺 RH 真空脱碳时间较原工艺缩短 5 min 左右。

- [8] Kitamura S Y, Saito S, Utagawa K, et al. Mass Transfer of P_2O_5 Between Liquid Slag and Solid Solution of $2CaO \cdot SiO_2$ and $3CaO \cdot P_2O_5$ [J]. ISIJ International, 2009, 49(12): 1838-1844.
- [9] Yang X, Sun F, Yang J, et al. Optimization of Low Phosphorus Steel Production with Double Slag Process in BOF [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 20(8): 41-47.
- [10] 刘锐, 刘浏, 何平, 等. 转炉生产低磷钢的脱磷反应热力学 [J]. 钢铁, 2012, 47(1): 34-39.
- [11] 王鹏, 印传磊, 吴伟, 等. 100 t 顶底复吹转炉氧枪喷头优化的试验研究 [J]. 炼钢, 2017, 33(6): 9-14.
- [12] 黄希祐. 钢铁冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008, 347-379.