



高硅控铝钢中铝含量与夹杂物成分控制

翟万里, 张洪才, 肖梦璇, 许正周
(江苏沙钢集团淮钢特钢股份有限公司, 淮安 223002)

摘要:通过工业试验研究了高硅控铝钢中Al含量、非金属夹杂物化学成分控制工艺,结果表明,采用碱度在1.5以下的低碱度渣系可将钢中 $w[\text{Al}]$ 控制在0.004%以内,采用碱度2.5~3.5的高碱度渣系钢液 $w[\text{Al}] > 0.006%$ 。渣中 Al_2O_3 含量降低有利于抑制冶炼过程钢液增Al量。低碱度渣系钢中氧化物夹杂物成分为 SiO_2 - MnO - Al_2O_3 - MgO - CaO 系,达到夹杂物塑性化的控制目的。高碱度渣系钢中氧化物夹杂成分为 Al_2O_3 含量较高的 Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - CaO 系,夹杂物塑性变形能力不足。虽然低碱度渣系在LF精炼过程脱氧能力不足,但经过RH真空处理后,仍然能得到 $w[\text{O}] < 0.0012%$ 、夹杂物尺寸细小的高纯净度钢。

关键词:炉渣碱度; Al含量; 夹杂物成分; 塑性夹杂

DOI:10.20057/j.1003-8620.2024-00208 **中图分类号:**TF769.2

Control Technology of Aluminum Content and Inclusion Composition in High-silicon and Aluminum-controlled Steel

Zhai Wanli, Zhang Hongcai, Xiao Mengxuan, Xu Zhengzhou
(Jiangsu Shagang Group Huaigang Special Steel Stock Co., Ltd., Huaian 223002, China)

Abstract: In present paper, the control technology of aluminum content and inclusion composition was analyzed for high-silicon and aluminum-controlled steel by technological test. The results showed that content of Al in steel can be controlled within 0.0040% by using low basicity slag with alkalinity below 1.5, while the Al content is higher than 0.006% by using high basicity slag with basicity 2.5-3.5. The decrease of Al_2O_3 content in slag is beneficial to decrease the amount of Al increase in molten steel. The oxide inclusion component in low basicity slag steel is SiO_2 - MnO - Al_2O_3 - MgO - CaO series, which achieves the control of inclusion plasticization. The oxide inclusion component in high basicity slag steel is Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - CaO series with high Al_2O_3 content, and the plastic deformation ability of the inclusion material is insufficient. High clean steel with oxygen content less than 0.0012% and fine inclusions can be obtained after RH control processing, although deoxygenation effect of the steel with low basicity slag is poor in the refining process.

Key Words: Slag Basicity; Aluminum Content; Composition of Inclusions; Plastic Inclusions

钢件在服役过程中常常承受复杂的交变载荷,钢中非金属夹杂物破坏了钢基体的连续性,导致夹杂物与钢基体接触部位产生应力集中,最先产生微裂纹^[1-2],进而扩展引起疲劳点蚀^[3-4],最终导致钢件断裂或者块状剥落。采用铝脱氧工艺配合高碱度精炼渣进行强脱氧,实现钢液超低氧控制^[5],可显著提高钢件疲劳寿命。众多研究表明^[6-7], Al_2O_3 、 MgO · Al_2O_3 、 CaO · Al_2O_3 等脆性夹杂引起疲劳破坏的几率远高于塑性夹杂。通过硅锰复合脱氧配合低碱度精炼渣系,降低夹杂物中 Al_2O_3 含量,促进非金属夹杂物塑性化^[8]。夹杂物塑性化控制工艺应用仍存在两方面问题:一是钢中残余Al控制难度大,夹杂物塑性化不充分,对于高硅系列钢尤其明显;二是钢液脱氧能力不足^[9-10],钢中 $w[\text{O}]$ 往往高达0.0020%。

本研究通过炼钢工业试验,研究冶炼过程各类因素对高硅控铝钢中Al含量、氧含量、夹杂物成分等指标的影响,提出既能实现钢液低氧控制,又能保证夹杂物成分处于塑性化区域的工艺方法,为该类钢洁净度控制提供实践参考。

1 试验材料及方法

以高硅控铝系列辙叉钢HGZC为试验钢种,其化学成分见表1。工艺试验在某钢厂90t转炉→90tLF精炼→RH真空处理→ $\phi 380$ mm圆坯连铸生产线上开展。控制方案:试验炉次不使用铝质脱氧剂,钢包内衬采用镁碳砖砌筑,采用低铝硅铁、低铝铬铁、高纯锰铁等铝含量较低的合金调整成分。为对比研究炉渣碱度、 Al_2O_3 含量对钢液Al与夹杂物成分的影响,设计4种炉渣成分控制方案,见表2,对每种

炉渣方案开展 5 炉试验, 共计 20 炉。试验炉次炉渣成分稳定控制为: 对执行渣中 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 3.0% 以下工艺方案的炉次进行洗包操作, 所使用的钢包在冶炼上一炉钢液时控制脱氧剂、造渣剂、合金等原辅材料中 Al, 降低残渣带入 Al_2O_3 的量; 对执行渣中 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 6.0% ~ 10.0% 工艺方案的炉次, 配入氧化铝质造渣剂 100 kg/炉。造低碱度渣的炉次在转炉出钢加入石灰与石英砂进行造渣, 冶炼过程使用硅质脱氧剂进行渣面脱氧; 需要造高碱度渣的炉次在转炉出钢加入石灰与萤石进行造渣, 冶炼过程使用电石进行渣面脱氧。所有试验炉次钢液均进行 RH 真空处理, 在真空室压力 100 Pa 以下的高真空度下, 保持钢液循环 25 min, 采用氩气作为提升气体。每个方案随机选取两炉使用提桶取样器对生产过程钢液进行取样, 提桶样经车削加工后, 使用扫描电镜对夹杂物化学成分进行统计分析。对开展试验的 20 炉钢坯所轧钢材进行取样, 利用氮氧分析仪检验钢中氧含量, 利用光学显微镜按照 GB/T 10561—2023 最恶劣视场法对非金属夹杂物进行评级。

表 1 试验钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of test steel							%
C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Al	T.O
0.22 ~ 0.27	1.70 ~ 1.85	1.70 ~ 1.90	≤0.012	1.35 ~ 1.50	0.25 ~ 0.35	≤0.015	≤0.0020

表 2 试验炉渣成分

Table 2 Ingredients of test slag

试验渣系代号	炉渣组分质量分数/%				$w(\text{CaO})/ w(\text{SiO}_2)$
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
LRLA	39 ~ 48	32 ~ 43	1.2 ~ 3.0	7 ~ 13	0.9 ~ 1.5
LRHA	36 ~ 44	29 ~ 39	6.0 ~ 10.0	7 ~ 12	0.9 ~ 1.5
HRLA	55 ~ 63	19 ~ 25	1.1 ~ 3.0	6 ~ 10	2.5 ~ 3.5
HRHA	51 ~ 58	17 ~ 23	6.0 ~ 10.0	5 ~ 11	2.5 ~ 3.5

2 试验结果与讨论

2.1 冶炼过程钢液、炉渣成分控制

四种工艺方案条件下精炼终渣碱度、 Al_2O_3 含量与炉渣氧化性控制如图 1 所示, 炉渣化学成分控制均达到各方案控制要求, 其中 HRHA、HRLA、LRHA、LRLA 分别表示高碱度高 Al_2O_3 、高碱度低 Al_2O_3 、低碱度高 Al_2O_3 、低碱度低 Al_2O_3 四类炉渣成分。高碱度炉渣氧化性较低, 钢液脱氧效果较好, 低碱度炉渣中 $w[\text{TFe}+\text{MnO}]$ 高达 4.0% ~ 6.0%, 钢液脱氧效果欠佳。四种工艺方案条件下钢液冶炼过程 Al 含量控制均值变化如图 2 所示, 图 2 中横坐标表示取样点, LD 为转炉终点, LF1 ~ LF4 表示 LF 精炼第 1 ~ 4 样, RH1 ~ RH3 表示 RH 真空处理第 1 ~ 3 样。采用高碱度渣的炉次钢液增 Al 量高于低碱度渣炉次, 相同碱度条件下渣中氧化铝越高, 钢液中 Al 含量越高, 采用低碱度低氧化铝造渣工艺方案的钢液控铝效果最佳, 钢液 Al 控制在 0.0040% 以内。高碱度渣脱硫效果良好, 而采用低碱度渣脱硫效果较差, 在精炼过程基本不脱硫, 成品 S 含量较高。

Si、Al 是钢液中常见的脱氧元素, 脱氧反应式如式 1、式 2^[11]。



$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{[\text{Si}]} \cdot a_{[\text{O}]}} \quad (1)$$



$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{[\text{Al}]}^2 \cdot a_{[\text{O}]}^3} \quad (2)$$

式中, a_{SiO_2} 、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 分别是 SiO_2 、 Al_2O_3 两种脱氧生成物的活度, $a_{[\text{Si}]}$ 、 $a_{[\text{Al}]}$ 、 $a_{[\text{O}]}$ 分别是钢液中溶解态的 Si、Al、O 的活度。

炉渣中 TFe 与 MnO 的存在, 是钢渣之间溶解氧分配的结果。试验钢种 HGZC1 为高 Si 控 Al 钢, 钢

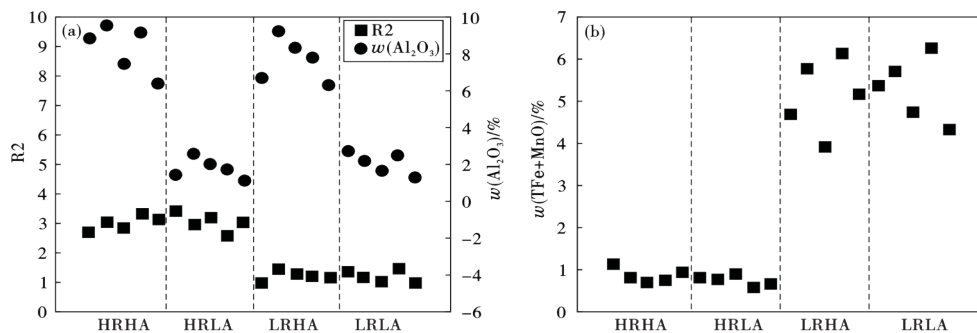


图 1 试验炉次炉渣成分与氧化性: (a) 炉渣成分, (b) 炉渣氧化性

Fig. 1 Slag ingredients and oxidizing of test heats : (a) slag ingredients, (b) slag oxidation

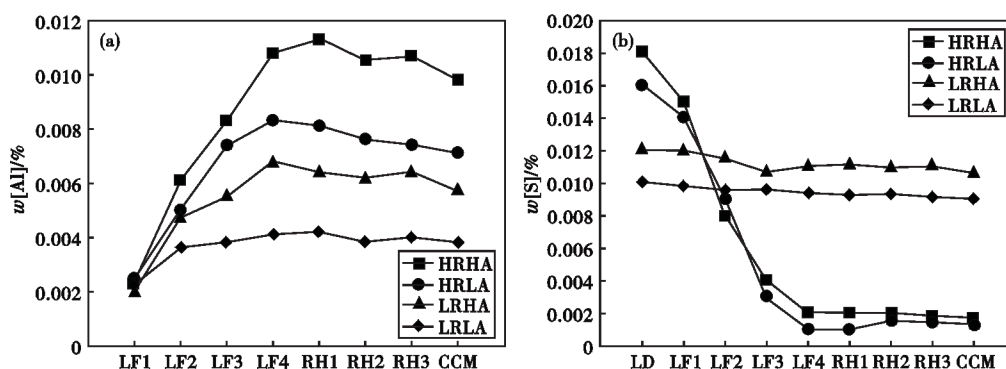
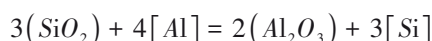


图2 试验炉次钢液 Al、S 变化: (a) 钢液中 Al, (b) 钢液中 S

Fig. 2 Changes of aluminum and sulfur in molten steel of test heats : (a) Al in molten steel, (b) S in molten steel

液 Al 含量较低, Si 承担主要沉淀脱氧任务。炉渣碱度较高时, 渣中 CaO 可与 SiO_2 形成稳定化合物, 可将 SiO_2 活度控制在极低值, 钢液 Si 脱氧能力因炉渣反应显著提高。炉渣碱度超过 2.5 时, 渣中 SiO_2 的活度低于 $0.0005^{[12]}$, $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 下钢液与炉渣界面处 Si-O 浓度积可降低至 1.1×10^{-8} , 钢液 $w[\text{Si}] 1.70\%$ 时, 自由氧可控制在 1.0×10^{-6} 以内, 因此, 在高碱度条件下, 采用 Si 脱氧也能保证良好的脱氧效果。而炉渣碱度较低时, 渣中 SiO_2 活度明显升高, 钢液中 Si 脱氧能力受到抑制, 钢液自由氧升高, 渣中氧含量随之升高, 炉渣氧化性较高。

钢液中 Si、Al 两种元素脱氧反应达到一定程度后, 两种元素与渣中氧化物之间可发生如下反应:



$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 \cdot a_{[\text{Si}]}^3}{a_{\text{SiO}_2}^3 \cdot a_{[\text{Al}]}^4} \quad (3)$$

式中, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 a_{SiO_2} 分别是炉渣中 Al_2O_3 、 SiO_2 两种组分的活度, $a_{[\text{Si}]}$ 、 $a_{[\text{Al}]}$ 分别是钢液中溶解态的 Si、Al 的活度。从热力学角度, 式 3 是一项可逆反应, 其正向进行或者逆向进行的决定性因素是反应的吉布斯自由能 ΔG 的高低。 ΔG 小于 0 时反应正向进行, 钢液 Al 可与渣中 SiO_2 反应, ΔG 大于 0 时反应逆向进行, 钢液 Si 可与渣中 Al_2O_3 反应, 导致钢液增 Al。钢液中 Si、Al 含量、钢液温度相对稳定的条件下, 式 3 反应方向的决定性因素在于 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 a_{SiO_2} 大小, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 增加或 a_{SiO_2} 降低均有利于促进反应逆向进行。

对于该高硅控铝钢, 钢中 Si 含量远高于 Al。采用高碱度造渣工艺方案的炉次, 炉渣碱度达 3.0 左右, 此时炉渣中 SiO_2 的活度^[12] 低于 0.0005, Al_2O_3 的活度约为 0.01, 冶炼初期钢液中 $w[\text{Al}]$ 低于 0.004%, $w[\text{Si}]$ 高达 1.70%, 理论计算式 3 反应的吉

布斯自由能 ΔG 大于 0, 达 10^5 , 具有强烈的逆向进行的倾向, 钢液中 Si 与炉渣中 Al_2O_3 反应, 导致钢液增 Al。采用低碱度造渣工艺方案的炉次, 一方面炉渣中 SiO_2 活度大幅提升, 在碱度 1.5 左右时可达 0.1, 吉布斯自由能 ΔG 小于 0, 抑制了式 3 反应的逆向进行; 另一方面钢液、炉渣氧化性较高, 钢中自由氧的存在阻止了钢液中 Si 与渣中氧化物的反应。因此, 采用低碱度造渣工艺可有效防止因炉渣反应引起的钢液增 Al。 Al_2O_3 作为弱酸性氧化物, 与 CaO 形成稳定化合物的倾向远低于 SiO_2 , 炉渣碱度相近的条件下, Al_2O_3 活度随着渣中含量增加而升高^[13], 式 (3) 反应逆向进行趋势增加, 钢液增 Al 量提高。

2.2 冶炼过程夹杂物控制

LF 精炼进站时钢中夹杂物成分如图 3 所示, 四种工艺方案条件下钢中非金属夹杂物类别相近, 主要为硅锰复合脱氧产物, 含有少量 Al_2O_3 。精炼结束时, 随着钢中 Al 含量变化与炉渣反应的进行, 钢中非金属夹杂物成分产生明显差异, 如图 4 所示。高碱度造渣工艺炉次精炼结束时夹杂物主要为 Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - CaO 系, 基本不可见 MnO 的成分, 其中, Al_2O_3 的质量分数较 LF 精炼进站时大幅提高, 已超过 50%, SiO_2 的质量分数下降至 30% 以内, 这类夹杂物变形能力较差^[7], 不能达到该类高硅控铝钢夹杂物塑性化控制的目的。采用低碱度造渣工艺的炉次精炼结束时夹杂物主要是 SiO_2 - MnO - Al_2O_3 - MgO - CaO 多元复合氧化物, 其中 Al_2O_3 质量分数有所升高, 但基本在 50% 以内, SiO_2 、 MnO 质量分数虽有所降低, 但两者总量仍基本在 40% 以上, 这类夹杂物具有良好的变形能力^[14], 可满足非金属夹杂物塑性化的控制要求。

根据某钢厂转炉副枪定氧结果, 转炉冶炼终点

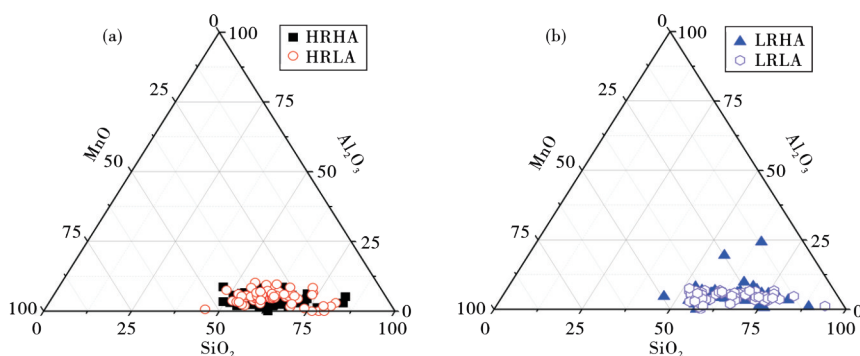


图3 精炼进站钢中夹杂物成分:(a)高碱度渣,(b)低碱度渣
Fig. 3 Composition of inclusions at the beginning of the refining : (a) high alkalinity slag, (b) low alkalinity slag

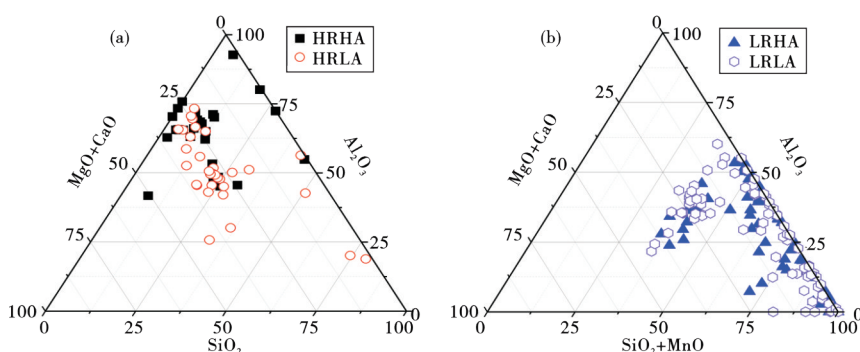
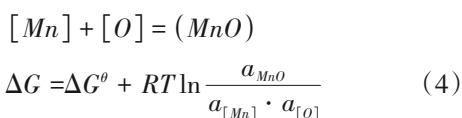


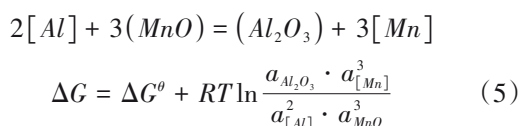
图4 精炼结束时夹杂物成分:(a)高碱度渣,(b)低碱度渣
Fig. 4 Composition of inclusions at the end of refining : (a) high alkalinity slag, (b) low alkalinity slag

钢液中自由 $w[O]$ 达 0.020 0% ~ 0.080 0%, 随着出钢过程中合金的加入, Si、Mn、Al 发生沉淀脱氧, 反应式见式 1、式 2 与式 4。



式中, a_{MnO} 是反应产物 MnO 的活度, $a_{[Mn]}$ 、 $a_{[O]}$ 分别是钢液中溶解态的 Mn、O 的活度。

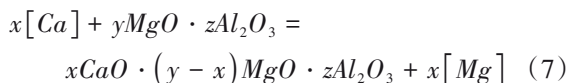
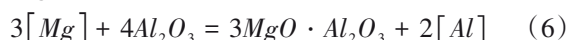
由于出钢使用的合金均为低铝合金, 转炉出钢至 LF 精炼初期钢液脱氧主要是硅、锰的脱氧反应, 反应产物以 SiO_2 、MnO 或其复合物为主。随着精炼过程钢液脱氧程度的加深, 发生钢渣、钢液与耐材之间反应钢液持续增 Al, 进入钢液中的 Al 参与钢液沉淀脱氧, 并与精炼初期脱氧产物 SiO_2 、MnO 发生式 (3)、式 (5) 所示反应。



式中, $a_{Al_2O_3}$ 、 a_{MnO} 分别是夹杂物中 Al_2O_3 、MnO 两种组分的活度, $a_{[Mn]}$ 、 $a_{[Al]}$ 分别是钢液中溶解态的 Mn、Al 的活度。

精炼初期脱氧产物以 SiO_2 -MnO、 SiO_2 - Al_2O_3 等复合物的形式存在, 通常呈液态, 其中 SiO_2 、MnO 有较高的活度, 式 3、式 5 所示反应得以正向进行, 随着钢液精炼的深入开展, 钢中夹杂物 Al_2O_3 质量百分数持续升高。采用高碱度造渣工艺的炉次由于钢液中 Al 增加量大, 钢液中沉淀脱氧与式 (3)、式 (5) 反应进行的比较彻底, 夹杂物中 MnO 已基本消失, SiO_2 质量分数大幅下降。采用低碱度造渣工艺的炉次钢液 Al 增量较小, 至精炼结束时钢液脱氧能力仍然不足, 虽然夹杂物中 Al_2O_3 质量分数有所增加, 但仍保留相当比例的 SiO_2 -MnO 存在, 保证了夹杂物的塑性变形能力。

伴随冶炼进程, 由合金、耐材或者钢渣中带入钢液的 Mg、Ca 两种元素与夹杂物发生式 (6)、式 (7) 所示反应^[15], 至精炼结束时, 夹杂物中已有相当一部分 MgO、CaO 的组分存在。



2.3 轧材洁净度控制

试验炉次钢中氧含量控制情况如图 5 所示, 低

碱度渣试验炉次钢中氧含量虽然较高碱度渣有所升高,但仍可控制在0.001 2%以内,所有试验炉次轧材金相检验均未发现1.0级以上氧化物夹杂,钢的洁净度控制良好。低碱度渣炉次硫化物夹杂级别达到2.0级,较高碱度渣炉次高0.5~1.0级,但钢中硫化物因其良好的变形能力^[16],即使级别有所升高,对钢材疲劳寿命影响较小。

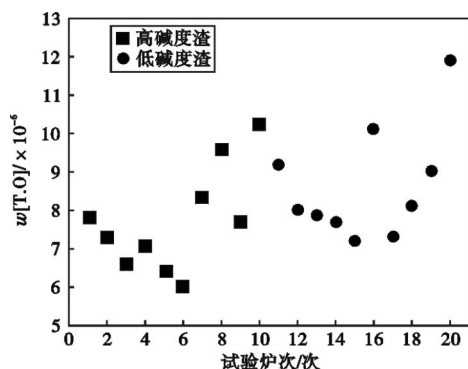


图5 试验炉次钢中氧含量

Fig. 5 Oxygen content in steel of test heats

钢液中碳氧反应程度与钢液接触的环境大气压力直接相关,反应如下式^[11]。



$$\Delta G = \Delta G^{\theta} + RT \ln \frac{p_{CO}/p^{\theta}}{a_{[C]} \cdot a_{[O]}} \quad (8)$$

式中, p_{CO} 为环境中 CO 的分压, p^{θ} 为标准大气压, $a_{[C]}$ 、

$a_{[O]}$ 分别是钢液中 C 、 O 的活度。

在 RH 真空处理过程中,钢液在真空室内接触的环境大气压力仅有标准大气压的千分之一,极大的降低平衡时钢液中碳氧积,提高钢液中碳的脱氧能力,促进在 LF 精炼后钢液碳氧反应进一步进行,甚至可能发生钢液中 C 与夹杂中 MnO 、 SiO_2 的反应,降低夹杂物数量。RH 处理过程钢液在真空室内反复循环,能有效促进非金属夹杂物的碰撞、聚合、上浮,保证其优秀的夹杂物去除能力。所以对于低碱度渣试验炉次,即使在 LF 精炼过程脱氧效果不理想,钢液经 RH 处理之后仍能将钢中氧和夹杂物尺寸控制在较高的水平。

3 结论

(1) 采用碱度在 1.5 以内的低碱度渣系可将钢中 $w[Al]$ 控制在 0.004% 以内,而采用碱度 2.5~3.5 的高碱度渣系钢液 $w[Al] > 0.006%$,渣中 Al_2O_3 含量降低有利于减少冶炼过程钢液增 Al 量。

(2) 采用低碱度渣系钢中氧化物夹杂物为 SiO_2 - MnO - Al_2O_3 - MgO - CaO 类复合物,达到夹杂物塑性化的控制目的。高碱度渣系钢中氧化物夹杂成分为 Al_2O_3 含量较高的 Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - CaO 复合物,夹杂物塑性变形能力不足。

(3) 虽然低碱度渣系在 LF 精炼过程脱氧能力不足,但经过 RH 真空处理后,仍然能得到 $w[O] < 0.001 2%$ 、夹杂物尺寸细小的高纯净钢。

参考文献

- [1] Lankford J. Inclusion-matrix debonding and fatigue crack initiation in low alloy steel[J]. International Journal of Fracture, 1976, 12(1): 155-157.
- [2] Lankford J. (E) Effect of oxide inclusions on fatigue failure[J]. International Metals Reviews, 1977, 22(1): 221-228.
- [3] 原永良,舒康颖,曹荫之. 非金属夹杂物对重轨性能的影响[J]. 钢铁, 1989(10): 27-32.
- [4] Liu Y B, Zhang W, Tong Q, et al. Effects of temperature and oxygen concentration on the characteristics of decarburization of 55SiCr spring steel[J]. ISIJ International, 2014, 54(8): 1920-1926.
- [5] 陈天明,杨素波,王新华,等. 齿轮钢氧含量及夹杂物控制技术[J]. 北京科技大学学报, 2011(33): 165-172
- [6] 刘珍童. 重轨钢(U71Mn)夹杂物行为研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [7] Bernard G, Riboud P, Urbain G. Investigation of the Plasticity of Oxide Inclusions[J]. Revue de Metallurgie, Cahiersd Informations Techniques, 1981, 78(5): 421-433.
- [8] 胡 阳,陈伟庆,韩怀宾,等. 国内外气门簧用弹簧钢线材质量对比[J]. 炼钢, 2015, 31(6): 47-52.
- [9] 周 群,王福明,张 博,等. 国内外气门弹簧钢 54SiCr6 中氧化物夹杂控制分析[J]. 炼钢, 2012, 28(2): 71-74.
- [10] 曾溢彬,包燕平,赵家七,等. 硅锰脱氧 55SiCr 弹簧钢中镁铝尖晶石的形成及演变[J]. 钢铁, 2022, 57(8): 69-77.
- [11] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [12] 唐国章,李俊国,曾亚南,等. CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 精炼渣组分活度热力学研究[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(4): 127-132.
- [13] 李正邦,薛正良,张家雯,等. 合成渣处理对弹簧钢脱氧及夹杂物控制的影响[J]. 特殊钢, 2000, 21(3): 10-13.
- [14] Kawahara J, Tanabe K, Banno T, et al. Advance of Valve Spring Steel[J]. Wire Journal Intemational (USA), 1992, 25(11): 55-61.
- [15] 杨 俊,王新华. 超低氧冶炼过程镁铝尖晶石形成的热力学分析与控制[J]. 钢铁, 2018, 53(4): 1-7
- [16] Kiessling R. Non-metallic inclusion in steel[M]. London: The Institute of Metals, 1989: 46-93.