



含氟精炼渣冶金性能研究及其无氟化设计

李昊哲¹, 金进文², 高放¹, 顾超¹, 包燕平¹, 韦泽²

(1 北京科技大学绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083; 2 宁波钢铁有限公司, 宁波 315807)

摘要:针对某钢厂在 LF 精炼过程中大量使用氟化钙的问题, 本研究提出了一种无氟精炼渣系的优化方案。通过 FactSage 软件计算, 确定了无氟精炼渣的最佳成分比例: CaO 的质量分数为 52%~58%, SiO₂ 为 8%~12%, Al₂O₃ 为 25%~35%, MgO 为 5%~7%, 碱度控制在 4~6 之间, (CaO)/(Al₂O₃) 比值为 1.5~2.0。与原渣系相比, 新的无氟渣系在 1500 °C 下即可完全熔化, 熔化温度降低了 60 °C, 曼内斯曼指数约为 0.15, 满足 LF 精炼渣的性能要求。在实际生产中应用优化后的渣系, 与优化前相比, 轧材的全氧含量下降了 24%, 氮含量下降了 21.3%, 精炼过程中夹杂物数量减少了 22.9%, 中间包过程中夹杂物数量减少了 22.4%。结果表明, 无氟渣系能显著提高钢水的洁净度, 对提升钢材质量具有重要作用, 同时, 也符合当前环保和节能的发展趋势。这些改进不仅提升了钢材的质量, 还符合当前环保和节能的发展趋势, 减少了对冶金设备的腐蚀和环境的污染, 具有重要的环保和经济效益。通过本研究, 钢铁企业可以在不使用氟化钙的情况下, 依然实现高效的精炼过程, 显著提升钢材的洁净度和质量。

关键词: 45 钢; 夹杂物; 精炼渣优化; 氟化钙

DOI: 10.20057/j.1003-8620.2024-00229 **中图分类号:** TF718

Research on the Metallurgical Properties of Fluorine-Containing Refining Slag and Its Fluoride-Free Design

Li Haozhe¹, Jin Jinwen², Gao Fang¹, Gu Chao¹, Bao Yanpin¹, Wei Ze²

(1 National Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Ningbo Steel Co., Ltd, Ningbo 315807, China)

Abstract: In view of the large use of calcium fluoride in LF refining process, an optimization scheme of fluoride-free refining slag system is proposed. Calculated by FactSage software, the optimal composition of the fluoride-free refining slag was determined to be: the mass fraction of CaO: 52%~58%, SiO₂: 8%~12%, Al₂O₃: 25%~35%, MgO: 5%~7%, with a basicity of 4~6 and a (CaO)/(Al₂O₃) ratio of 1.5~2.0. Compared to the original slag system, the new fluoride-free slag system can be completely melted at 1500 °C, reducing the melting temperature by 60 °C, and has a Mannesmann index of approximately 0.15, which meets the performance requirements of LF refining slag. Using the optimized slag system in the actual production, the application of the optimized slag system resulted in a 24% reduction in total oxygen content, a 21.3% reduction in nitrogen content, a 22.9% reduction in the number of inclusions during refining process, and a 22.4% reduction in the number of inclusions during the tundish process compared to the pre-optimization slag system. The results demonstrate that the fluoride-free slag system not only significantly improves the cleanliness of molten steel and enhances the quality of steel but also aligns with current development trend of environmental protection and energy saving, reducing the corrosion of metallurgical equipment and environmental pollution, thus offering significant environmental protection and economic benefits. This study provides a viable solution for steel enterprises to achieve efficient refining processes and significantly improve the cleanliness and quality of steel without using calcium fluoride.

Key Words: 45 Steel; Inclusions; Refining Slag Optimization; CaF₂

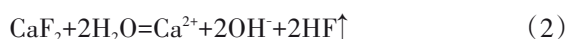
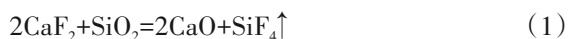
45 钢性能优良, 广泛应用于机械零件和汽车制造等方面, 提高以 45 钢为代表的钢种质量和纯净度成为人们关注的焦点。然而钢中非金属夹杂物数量较高时会对钢材性能产生重要影响, 容易引起裂纹, 并且夹杂物是钢疲劳破坏的起源, 对钢材的疲劳性能影响大^[1]。这些现象会严重制约钢材的使用性能^[2-3]。因此, 有必要采取具体措施优化生产工艺, 提升钢水洁净度, 从而改善钢材性能^[4]。为了冶炼

高品质碳素钢, 国内外众多学者通过热力学计算、工业试验等方法对其精炼渣系做了大量研究。有研究者发现, GCr15 钢冶炼的精炼渣中 MgO 质量分数为 5%~7% 时, 精炼渣系的低熔点区域较大, 此时对精炼渣的流动性以及渣的脱氧效率有改善作用^[5]。其他研究者还发现精炼渣中的 (CaO)/(Al₂O₃) 质量比, 精炼渣的碱度和粘度等都会对钢液洁净度产生影响^[6-8]。因此, 合适的精炼渣成分对提高钢材洁净度

至关重要。在钢铁冶炼过程中,萤石仍被作为助熔剂应用^[9]。但是,一方面萤石中的CaF₂对炉衬有较大的侵蚀作用,另一方面使用萤石会产生有害气体。国内的其他钢厂采取措施来减少CaF₂的使用,例如,攀钢集团西昌钢钒有限公司根据理论分析精炼过程要求的“高碱度、高CaO活度、高熔化速度、低熔化温度”提出了一种新的无氟精炼化渣剂,减轻了炉衬侵蚀^[10]。首钢京唐通过使用新技术与新设备,优化操作和过程控制,达成了少氟炼钢的目标^[11]。

针对某厂45钢的生产工艺,对冶炼过程钢液中夹杂物的分布规律进行了研究,并对该厂精炼渣现状进行分析,某厂精炼过程精炼渣成分见表1。由表1可知,精炼造白渣时 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 为21.58%,吊包前 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 为23.13%,此时,Al₂O₃含量比造白渣时增加了1.55%,说明钢液中部分氧化铝夹杂被炉渣吸附。

在该厂实际冶炼过程中,熔化效果差,精炼渣中添加了2.5 kg/t 钢的萤石。萤石中的CaF₂可以降低合成渣的熔化温度,提高炉渣流动性^[12]。但是CaF₂有着很大的缺点,一方面含有CaF₂组元的渣系对炉衬的侵蚀较快,降低了钢包的寿命;另一方面CaF₂在冶炼过程中和渣中SiO₂和随炉渣带入的H₂O会发生反应,如式(1)、式(2)。



反应生成SiF₄和HF气体进入空气中,又会对大气造成污染,同时操作工人吸入后会危害他们的身体健康,在环保压力下取消CaF₂的任务越来越紧迫。CaF₂在热力学上本身并没有脱硫效果,加入CaF₂后精炼效果改善主要原因是CaF₂降低了渣的熔点和粘度,从而使渣和钢更好的接触,动力学条件变好,冶炼效果提升。为了得到CaF₂对精炼渣冶金性能的影响,采用FactSage7.2软件计算了CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂渣系在不同CaF₂含量的粘度变化曲线,如图1所示,渣中CaF₂含量越高,渣的粘度越低,当现用渣系中CaF₂含量从1%增长到4%,粘度降低0.011 09 Pa·S,降低了11.6%。

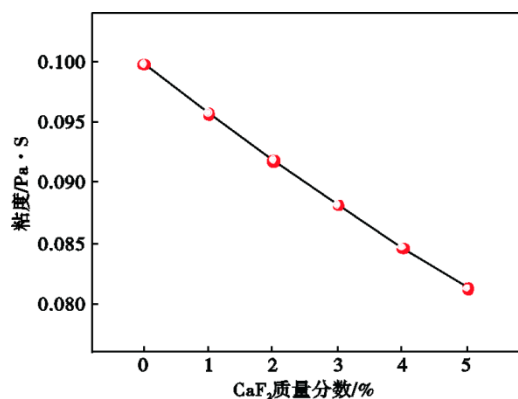


图1 渣中不同CaF₂含量的粘度变化

Fig. 1 Viscosity variations with different CaF₂ content in slag

该钢厂实际冶炼过程中精炼渣在不加CaF₂的条件下,熔点为1 712 °C,因此,该厂必须添加大量CaF₂来降低熔点,保证渣的流动性。本研究计划对CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO渣系进行改进,尽可能降低其熔点和黏度以保证在不加入CaF₂的前提下仍然具有良好的冶金性能。本文利用FactSage软件计算MgO含量、碱度、钙铝比等对渣熔点和吸附Al₂O₃能力的影响^[13],并计算得到无氟精炼渣系,为进一步改进生产工艺、提高铸坯洁净度水平创造有利条件。

1 研究方法

某厂生产45钢的工艺路径为:铁水预处理→180 t转炉冶炼→氩站预处理→180 t LF精炼处理→连铸浇注。转炉出钢过程加入铝铁进行脱氧,然后加入硅铁和硅锰合金进行合金化;在LF精炼初期加入石灰、萤石等造渣材料,中期加入铝铁、低碳锰铁等调整钢液成分;成分和温度达到要求后,钢水经钢包运至连铸平台,使用立弯式连铸机连续浇铸成铸坯。铸坯尺寸为10 000 mm×1 050 mm×230 mm,轧材厚度为3.5 mm,宽度为1 000 mm。

本研究对氩站(A)、LF造白渣前(L-1),LF吊包前(L-2)和中间包(T)取渣样和钢样,并取轧材样(R),取样工序节点如图2所示。使用EMGA-830型氧氮分析仪测定钢中的氧氮含量,将取到的钢样加工成10 mm×10 mm×10 mm的金相样,将制备出的金相样抛光处理后,使用自动扫描电镜在样品的选定

表1 取样炉次精炼渣成分和碱度

Table 1 Composition and basicity of refined slag from sampled heats

工序	编号	精炼渣成分(质量分数)/%								碱度	钙铝比 (CaO)/(Al ₂ O ₃)
		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO	S	F		
造白渣	L-1	58.29	2.73	21.58	13.29	0.19	1.36	0.60	1.96	4.39	2.7
吊包前	L-2	57.88	2.99	23.13	12.43	0.12	0.84	0.72	1.89	4.66	2.5

区域内进行自动扫描,通过蔡司 EVO-18 型夹杂物自动扫描分析系统得到的数据,统计全流程夹杂物类型分布和夹杂物数量,使用 JCM-7000 型扫描电子显微镜分析研究夹杂物的形貌和成分。

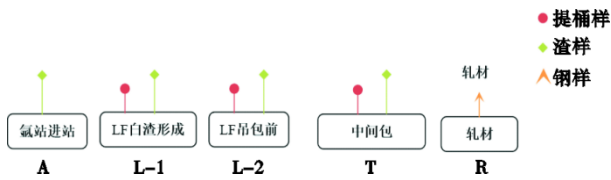


图 2 取样节点示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the sampling locations

2 精炼渣优化及工业试验

2.1 精炼渣系优化计算

2.1.1 MgO 对熔渣性质的影响

渣中的 MgO 起到降低 SiO₂ 活度,提高 CaO 活度和提升硫分配比的作用。在 CaO-Al₂O₃ 渣系中通过加入 MgO 生成低熔点化合物降低熔渣熔点,但当 MgO 含量超过一定值时又会提高渣熔点,动力学条件变差,不利于 LF 精炼渣扩散脱氧、脱硫和吸附夹杂的作用。为得到渣系中合理的 MgO 加入量,采用 FactSage 软件计算了 CaO-SiO₂-Al₂O₃-xMgO (x=4%, 5%, 6%, 7%, 8%) 四元渣系相图,结果如图 3 所示。据图 3 可知,选取 1 500 °C 以下为低熔点区,当 w[MgO] 为 6% 时对应的渣系液相区面积最大,为

40.73%。文献^[5]也表明,当 w[MgO] 为 5%~7% 时,精炼渣系的低熔点区域较大,有利于改善精炼渣冶金性能,故推荐的渣中 w[MgO] 为 6%。

2.1.2 碱度对渣系性能影响

研究表明,在 Al₂O₃ 含量一定时,液相区内渣的碱度增加会导致其熔点降低,Al₂O₃ 活度逐渐降低^[14]。采用 FactSage 软件计算了不同碱度下 CaO-SiO₂-Al₂O₃-6%MgO 渣系熔点和对应的 Al₂O₃ 活度,如图 4 所示。由图 4 可知,当碱度从 2 增加到 6 时,渣系熔点降低,Al₂O₃ 活度逐渐降低。当碱度在 4~6 时 Al₂O₃ 活度最小,最有利于吸附 Al₂O₃ 夹杂,提高钢液洁净度水平。故推荐的渣碱度为 4~6。

2.1.3 钙铝比对熔渣性能影响

采用 FactSage 计算了不同钙铝比对应的低熔点区变化和 Al₂O₃ 活度线,如图 5 所示。由图 5 可知,当前现用渣系的钙铝比 w(CaO)/w(Al₂O₃) 为 3,对应的 Al₂O₃ 活度较低,不利于渣系吸附 Al₂O₃ 夹杂。当 w(CaO)/w(Al₂O₃) 为 1~2 时,钙铝比变化区域所包含的低熔点区域最大。当 w(CaO)/w(Al₂O₃) 增大到 2~3, 3~4, 4~5 等其他范围时,钙铝比变化区域包含的低熔点区域逐渐减小。但当钙铝比一直减小时,Al₂O₃ 活度会增加,这会影响熔渣对 Al₂O₃ 夹杂的吸附,所以钙铝比存在最优范围。并且研究表明,钙铝比为 1.5~2 时,精炼渣渣系中 CaO 活度最大,Al₂O₃ 活度最小,此时最有利于渣系吸附 Al₂O₃ 夹杂。因此,钙铝比为 1.5~2 为合适。

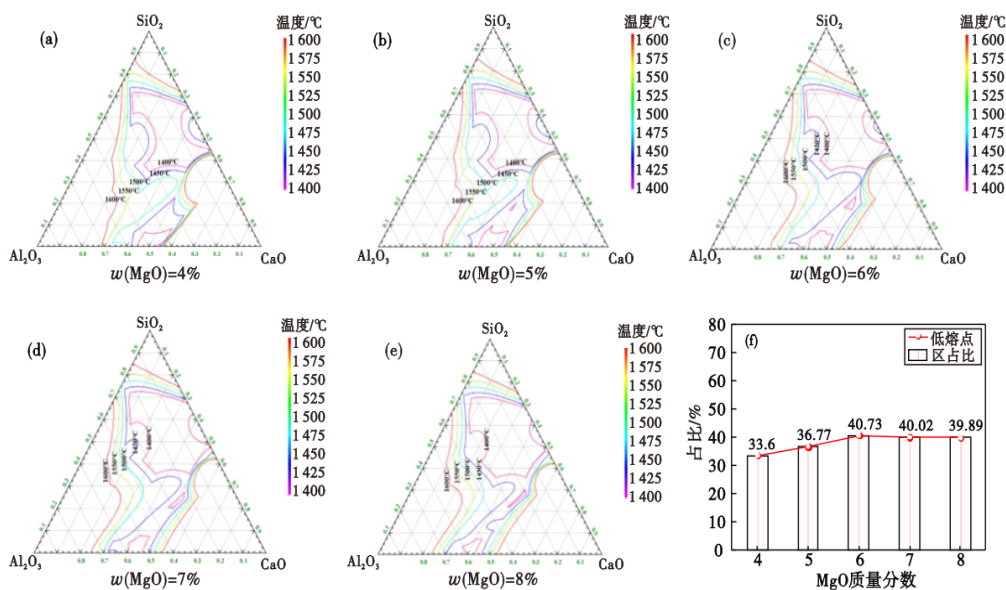


图 3 不同 MgO 质量分数等温相图:(a~e)4%~8%MgO 质量分数等温相图;(f)不同 MgO 质量分数低熔点区占比

Fig. 3 Isothermal phase diagrams with different MgO mass fractions: (a~e) isothermal phase diagrams with 4%~8% MgO mass fractions; (f) proportion of low melting point areas with different MgO mass fractions.

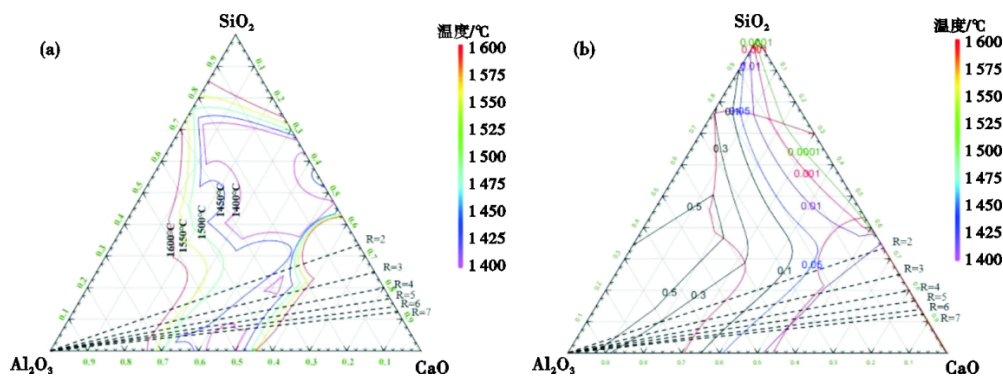


图 4 碱度对渣熔点(a)及 Al₂O₃ 活度(b)影响
Fig. 4 The effect of basicity on slag melting point (a) and Al₂O₃ activity (b)

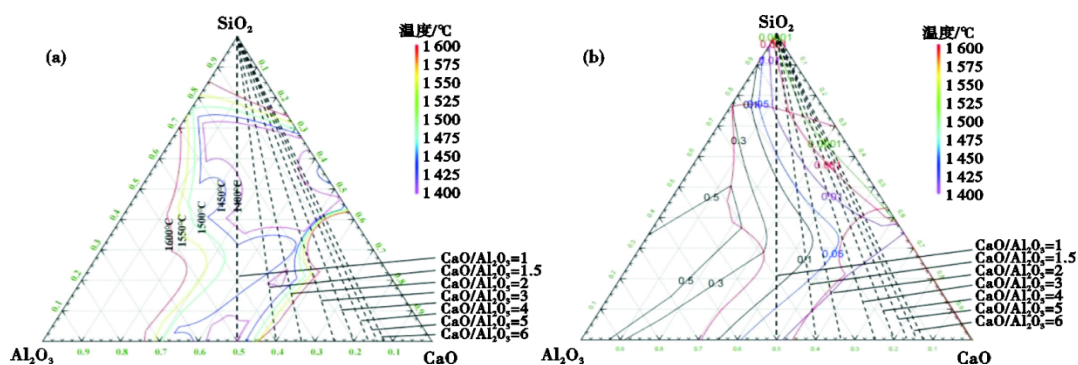


图 5 (CaO)/(Al₂O₃)对渣熔点(a)及 Al₂O₃ 活度(b)影响
Fig. 5 The Effect of (CaO)/(Al₂O₃) on slag melting point (a) and Al₂O₃ activity (b)

2.2 优化后精炼渣系

基于精炼渣系碱度范围是4~6, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 范围是1.5~2, 据此可以确定目标渣系的范围, 结果如图6所示。

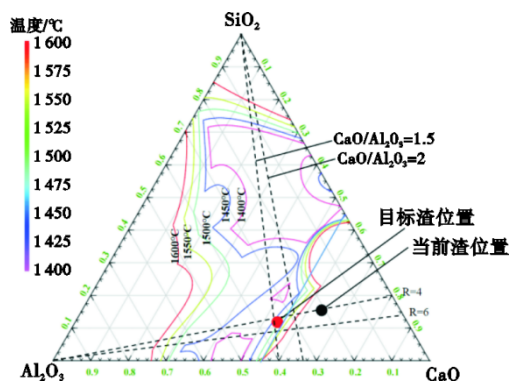


图 6 目标渣系示意图
Fig. 6 Schematic diagram of target slag system

因此, 推荐 45 钢冶炼过程精炼渣成分为: CaO 含量: 52%~58%; SiO₂ 含量: 8%~12%; Al₂O₃ 含量: 25%~35%; MgO 含量: 5%~7%; 碱度: 4~6; (CaO)/(Al₂O₃): 1.5~2。

2.3 精炼渣系优化后效果评估

利用 FactSage 热力学软件中 Equilib 模块比较优化前后渣系的熔化温度, 设置温度范围 800~2 000 °C, 每 25 °C 计算一次液渣比例, 由于精炼渣没有严格意义上的熔点, 而是在一定温度范围内熔化, 所以, 通过熔化过程中的液渣占比反应熔渣的熔点, 通过计算得到的优化前后渣系熔化时的液渣比例对比如图 7 所示, 优化前渣系的开始熔化温度为 1 300 °C, 优化后为 1 317 °C, 略高于优化前; 而渣系的完全熔化温度优化前为 1 560 °C, 优化后降低 60 °C 变为了 1 500 °C, 说明优化后渣系在 1 500 °C 以上就可以保持良好的流动性。

比较渣系优化前后的曼内斯曼指数(MI), 熔渣曼内斯曼指数定义如式(3)。

$$MI = \frac{w(\text{CaO})}{w(\text{SiO}_2) \cdot w(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (3)$$

用来体现熔渣的发泡性能和精炼性能的综合能力, 并且可以在一定程度上反映熔渣流动性。优化前渣系的 MI=0.098, 优化后渣系的 MI 在 0.15 左右, 研究表明当 MI 在 0.1 到 0.2 之间时最有利于渣系吸附 Al₂O₃ 夹杂^[14]; 并且对于碳素结构钢的生产要提

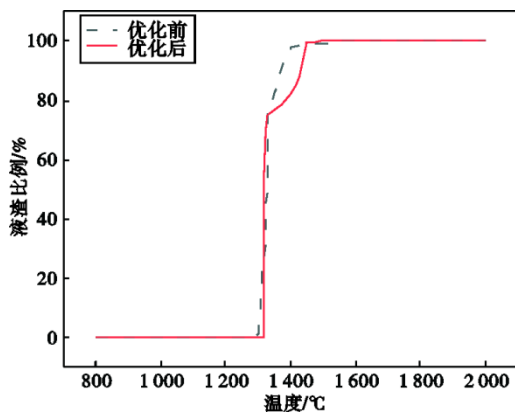


图 7 优化前后液渣比例

Fig. 7 Liquid-to-slag ratio before and after optimization

高热利用效率,充分发挥渣泡沫化的优点,精炼渣的 MI 应该在 0.15 左右。优化后的精炼渣更符合冶炼过程中的性能要求。

2.4 工业优化试验

根据计算结果对该厂精炼渣成分进行优化,该厂实施的造渣工艺为:在加入石灰造渣时加入 450 kg 铝粉压球渣脱氧剂,后续精炼过程中再分两次加入 110 kg 铝粉压球;在第一次通电结束加入 150 kg 碳化硅发泡剂,软吹前再加入 50 kg 碳化硅。优化后该厂实际渣成分见表 2,基本达到了理论计算渣系的控制范围。

对优化后其中两炉进行全流程取样与调整前进行对比,渣优化前后各工序平均氧氮含量如图 8

所示。据图 8 可知,对钢中氧含量来说,在原渣系下,钢包被吊至 LF 炉进行精炼,造白渣时钢中全氧含量为 0.003 3%,精炼过程钢中氧化物夹杂物得到上浮且被精炼渣吸附,钢中全氧含量降低,在 LF 吊包前钢中全氧含量降至 0.001 9%;中间包工序时,钢中全氧含量增至 0.002 3%。对钢中氮含量来说,整个 LF 过程氮含量增加了 0.000 5%,在吊包前达到 0.004 5%,这是由于在电极加热过程中,空气中氮气被电离会被钢液吸入,中间包钢水 N 质量分数较 LF 处理后也有所增加。使用调整后的无氟渣系后,由于渣系流动性得到改善,精炼渣更好的覆盖钢液缓解了增氮现象^[15],在精炼和中间包工序氧氮含量皆有不同程度的下降,最终轧材中全氧含量下降 24%,氮含量下降 21.3%。

渣优化前后各工序夹杂物数量变化情况如图 9 所示,统计的单位面积为 32.9 mm²。在原渣系下,氩站进站共有夹杂物 179 个,以 Al₂O₃、铝硅类和含 Ca、Mg 夹杂物为主,含钙夹杂物主要包括钙铝酸盐,钙硅酸盐,镁铝尖晶石和钙的复合夹杂物;LF 造白渣后,共有夹杂物 122 个,夹杂物以 Al₂O₃ 及铝硅类为主,还有部分的镁铝尖晶石与含钙夹杂物;LF 吊包前,共有夹杂物 123 个,夹杂物以 Al₂O₃ 及铝硅类为主,含钙类夹杂物增多;在中间包共有夹杂物 156 个,夹杂物以 Al₂O₃ 及铝硅类为主。使用无氟渣系后,在 LF 造白渣后,共有夹杂物 97 个,LF 吊包前,共

表 2 优化后渣成分和碱度

Table 2 The slag composition and basicity after optimization

工序	编号	精炼渣成分(质量分数)/%						碱度	钙铝比 (CaO)/(Al ₂ O ₃)	
		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO			S
造白渣	L-1	54.06	5.47	26.77	11.89	0.21	0.86	0.74	4.55	2.02
吊包前	L-2	53.21	5.78	29.56	9.92	0.13	0.62	0.78	5.36	1.80

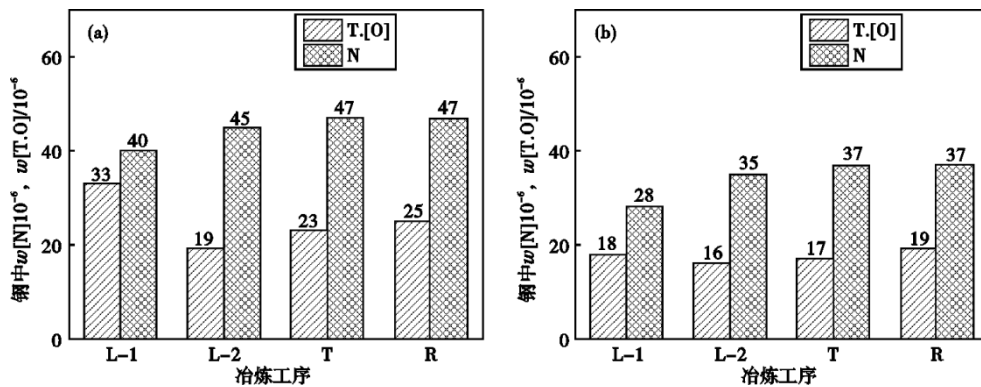


图 8 渣优化前(a)与优化后(b)氧氮含量变化

Fig. 8 The variation in the content of oxygen and nitrogen before slag optimization (a) and after slag optimization (b)

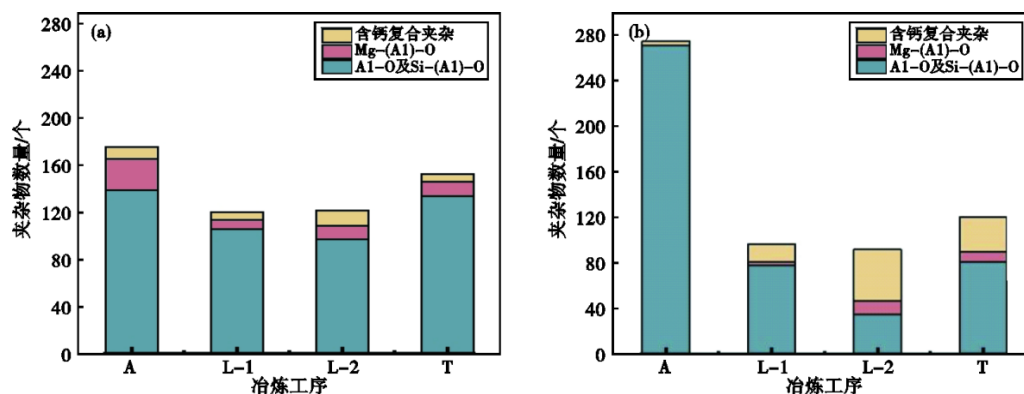


图9 渣优化前(a)与优化后(b)夹杂物数量变化情况

Fig. 9 The variation in the number of inclusions before slag optimization (a) and after slag optimization (b)

有夹杂物92个,在中间包共有夹杂物121个。对比渣优化前后,精炼过程夹杂物数量减少了22.9%,在中间包减少了22.4%。

结合热力学计算和工业试验结果可以发现,通过适当提高当前精炼渣的MgO含量和碱度并适当降低精炼渣钙铝比,可以起到降低渣熔点、提升冶金性能的目的,渣熔点从1560℃降低到1500℃,夹杂物数量在LF吊包前从123个减少到92个,渣系对夹杂物的脱除效果明显,优化了钢液洁净度。

3 结论

(1)采用热力学计算精炼渣MgO含量、碱度、钙铝比对渣的物理性质的影响,得到该厂45钢的精炼

渣无氟化后推荐渣系成分为:CaO含量:52%~58%;SiO₂含量:8%~12%;Al₂O₃含量:25%~35%;MgO含量:5%~7%

(2)对比优化前后精炼渣性能,优化后渣系开始熔化温度升高了17℃,完全熔化温度降低了60℃,在1500℃以上就可以保持良好的流动性。优化后渣系曼内斯曼指数在0.15左右,有利于吸附夹杂并保持良好的发泡性能。

(3)采用优化后的无氟精炼渣现场试验后发现,最终轧材中全氧含量下降24%,氮含量下降21.3%,并且精炼过程夹杂物数量减少了22.9%,在中间包减少了22.4%。提高了钢液洁净度水平。

参考文献

- [1] Vantadori S, Ronchei C, Scorza D, et al. Influence of non-metallic inclusions on the high cycle fatigue strength of steels[J]. International Journal of Fatigue, 2022, 154: 106553.
- [2] Zhao Y X, Ren G Q, Chen L M, et al. Influence of non-metallic inclusions on very high-cycle fatigue performance of high-strength steels and interpretation via crystal plasticity finite element method [J]. Metals, 2024, 14(8): 948.
- [3] 郭帅,朱航宇,韩赟,等.夹杂物对钢塑性和韧性的影响研究进展[J].钢铁研究学报,2022,34(8):713-726.
- [4] 袁传泉.非金属夹杂物在炼钢过程中的控制方法研究[J].冶金与材料,2024,44(8):1-3.
- [5] 黄永生,孙光涛,顾超,等.铝脱氧轴承钢GCr15精炼渣最优成分的分析与实践[J].中国冶金,2017,27(12):44-48.
- [6] 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.
- [7] Bielefeldt W V, Vilela A C F. Study of inclusions in high sulfur, Al-killed Ca-treated steel via experiments and thermodynamic calculations[J]. Steel Research International, 2015, 86(4): 375-385.
- [8] 朱富强,汪金林,范鼎东,等.20钢管LF精炼渣系优化的工业试验[J].特殊钢,2020,41(5):45-47.
- [9] 湛景震,高志勇,范才兵,等.我国萤石资源利用现状和战略规划分析[J].矿业研究与开发,2024,44(5):251-259.
- [10] 喻林,梁新腾,张彦恒,等.环保型无氟化渣剂在攀钢炼钢中的应用[J].特殊钢,2021,42(2):46-48.
- [11] 付景慧,李勇,郭佳宁,等.首钢京唐300t转炉少氟炼钢技术研究[J].山西冶金,2023,46(7):53-56.
- [12] Guan X, Yan Z, Zheng J, et al. LF Refining Process Optimization Strategy [J]. Journal of Materials, Processing and Design, 2024, 8(1): 129-135.
- [13] 张保忠,孙国敏,李志伟,等.65Mn钢LF精炼渣系优化及工业试验[J].特殊钢,2023,44(4):65-69.
- [14] 赵东伟,包燕平,王敏,等.高洁净度铝镇静钢LF精炼渣成分优化[J].炼钢,2013,29(2):9-13.
- [15] 李小明,席浩栋,缪德军,等.炼钢流程钢中氮的溶解及控制技术[J].钢铁,2021,56(10):36-44+53.