

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1001-0963.20140054

CSP 生产低碳铝镇静钢的钙处理

罗 磊, 田志红, 赵长亮, 袁天祥

(首钢京唐钢铁联合有限责任公司, 河北 唐山 063200)

摘 要:通过对国内某钢厂 CSP 工艺生产的低碳铝镇静钢钙处理前后钢中夹杂物类型的变化研究,从热力学上分析了钢中 Al_2O_3 夹杂物的变性机理及夹杂物中 w_{CaS} 较高的原因。同时,重点描述了钢中夹杂物不同类型的发展过程和夹杂物中 CaS 的存在形式。研究表明,钙处理后钢中镁铝尖晶石和钢中 Ca、S 元素会结合并相互扩散;且在现有工艺条件下,钢中 w_S 过高使钢液钙处理后钢中原有的高熔点镁铝尖晶石夹杂物没有转变为低熔点夹杂物,同时也是钢中生成了大量 CaS 的主要原因;在现有工艺水平下,钢中 $w_{T[Ca]}$ 应控制在 0.001 4%~0.002 8% 较为合适。

关键词:夹杂物;钙处理;镁铝尖晶石;变性

文献标志码:A **文章编号:**1001-0963(2015)04-0029-06

Calcium treatment of low carbon aluminum killed steel produced by CSP process

LUO Lei, TIAN Zhi-hong, ZHAO Chang-liang, YUAN Tian-xiang

(Shougang Jingtang United Iron and Steel Co., Ltd., Tangshan 063200, Hebei, China)

Abstract: The variations of inclusion types in low carbon aluminum killed steel before and after calcium treatment were investigated. The modification mechanisms of Al_2O_3 and high levels of CaS were analyzed by thermodynamics. Meanwhile, the development process of inclusions in steel and existence forms of CaS in inclusions were also described. The results show that; magnesium aluminate spinels combine with Ca, S elements and mutual diffuse after calcium treatment; Al_2O_3 can not be modified into low melting point inclusions because of high sulfur in liquid steel, while majority of CaS are generated. Under the condition of the existing technological level, the calcium in steel should be controlled in 0.001 4%–0.002 8%.

Key words: inclusion; calcium treatment; spinel; modification

钢的洁净度一直是影响 CSP 工艺生产高质量产品的主要因素,在现有的生产工艺中,生产 w_{AlS} 为 0.02%~0.04% 的低碳铝镇静,要提高钢的洁净度并防止中间包水口堵塞的主要方法有 2 种:一是钢液钙处理;二是采用中间包塞杆吹氩或浸入式水口吹氩。其中后者普遍应用于传统板坯机。由于 CSP 薄板坯连铸的结晶器断面厚度小(50~90 mm),拉速快(4~6 m/min),钢水流动强度大,极易造成卷渣。如果用水口吹氩来防止水口堵塞,则结晶器侧水流动更强,卷渣更为严重,对薄板坯质量危害是非常大的。因此,CSP 浇注低碳铝镇静钢为了提高钢的质量并增加连浇炉数,仅能用 LF 钙处理。为了使低碳铝镇静钢钙处理过程中大部分 Al_2O_3 夹杂物

能够转变为低熔点铝酸钙夹杂物,同时又不生成高熔点的 CaS,本文以热力学理论与工厂生产实践相结合的方法,分析了低碳铝镇静钢钙处理钢水中 Ca-Al-O-S 平衡与生成的夹杂物 CaO- Al_2O_3 与 CaS 之间的关系,为提高钙处理效果提供理论指导^[1-3]。

1 试验方法

国内某钢厂 CSP 生产低碳铝镇静钢工艺路线为转炉→氩站→LF 炉→CSP。其中,在 LF 前期加铝脱氧,再加热造白渣脱硫,后期进行软吹、喂入硅钙线后出钢。

以低碳铝镇静钢为研究对象进行了 1 个浇次 18 炉的现场试验,并在其中 6 炉取样分析,取样炉次分

别为第 1、2、3、7、8、18 炉, 分别在各工序不同处理过程取提桶金相样。本文主要是讨论低碳铝镇静钢的钙处理效果, 故只对钢液软吹后样品、钙处理 3 min 后样品、钙处理 5 min 后样品及中间包样品加以分析, 主要包括用扫描电镜 (SEM) 和电子探针 (EDS) 分别对金相样品和钢中夹杂物进行统计分析。

2 结果分析与讨论

2.1 钙处理前后钢液成分及钢中夹杂物的变化

本次试验在 LF 炉软吹后对钢液进行钙处理, 试验炉次中钢液中钙处理前后主要元素平均成分变化见表 1。

表 1 钢液钙处理前后成分变化

Table 1 Variations of composition in pipeline steel after calcium treatment %

样品	w_S	w_{AlS}	$w_{T[Ca]}$	$w_{T[O]}$
软吹后	0.0042	0.023	0.0010	0.0025
钙处理 3 min 后	0.0034	0.026	0.0036	0.0022
钙处理 5 min 后	0.0033	0.029	0.0044	0.0023
中间包	0.004	0.025	0.0033	0.0051

在电镜下分别统计各阶段钢中夹杂物的成分, 其中统计夹杂物的数量为软吹后 92 个, 喂钙后 3 min 为 181 个, 喂钙后 5 min 为 165 个, 中间包为 141 个, 夹杂物的统计结果见表 2。由表 2 可见, 喂

钙前钢中夹杂物大多数为镁铝尖晶石, 喂钙后夹杂物由镁铝尖晶石向 $MgO-Al_2O_3-CaO-CaS$ 复合夹杂物转变, 其中夹杂物中 CaS 的质量分数大幅上升, 达到 46.84%, 后在中间包中下降到 10.84%。另外, 喂钙 3 min 后, 经统计发现钢中夹杂物有 7.18% 是单独的 CaS 夹杂物, 喂钙 5 min 后有 6.67%, 软吹前和中间包中均没有发现单独的 CaS 夹杂物。

表 2 钙处理前后夹杂物中各成分平均含量

Table 2 Variations of composition in inclusions after calcium treatment

样品	w_{MgO}	$w_{Al_2O_3}$	w_{SiO_2}	w_{MnS}	w_{CaS}	w_{CaO}
软吹后	6.15	89.60	0.06	0.25	1.56	2.36
钙处理 3 min 后	6.72	45.76	0.05	0.48	42.33	4.66
钙处理 5 min 后	9.93	37.53	0.02	0.14	46.84	5.53
中间包	5.04	67.03	0.016	0.07	10.84	17.01

2.2 钙处理后硫化钙的生成

由表 2 可以看出, 钙处理 3 min 后钢中夹杂物 w_{CaS} 平均达到了 42.33%, 喂钙 5 min 后升到 46.84%, 发生上述情况的主要原因可能是现有工艺水平的钙处理过重所致, 同时钢中 w_S 较高, 导致钢中钙与硫大量结合生成 CaS (假设炼钢温度下钢液中硫和钙能反应生成 CaS 并在钢液中存在^[4-5])。从热力学方面来验证, 表 3^[6] 为本文中需要应用的各反应式及其自由能数据, 其中: ΔG^0 为反应方程式标

表 3 各反应式及其自由能数据

Table 3 Free energy data of reactions considered in the present work

反应式	ΔG^0	$\lg K$	序号
$[Ca] + [S] = CaS(s)$	$-542\ 531 + 124.15T$	$-28\ 334.8/T + 6.48$	(1)
$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3(s)$	$-1\ 225\ 417 + 393.8T$	$64\ 000/T - 20.6$	(2)
$[Ca] + [O] = CaO(s)$	$-629\ 998 + 144.75T$	$32\ 903/T - 7.6$	(3)
$12CaO(s) + 7Al_2O_3(s) = 12CaO \cdot 7Al_2O_3(l)$	$617\ 977 - 612T$	$-32\ 275/T + 32.0$	(4)
$CaO(s) + Al_2O_3(s) = CaO \cdot Al_2O_3(s)$	$-19\ 246 - 18T$	$1\ 005/T + 0.94$	(5)
$3CaO(s) + Al_2O_3(s) = 3CaO \cdot Al_2O_3(s)$	$-12\ 600 - 24.69T$	$658/T - 1.29$	(6)

准吉布斯自由能; K 为反应平衡常数。

由反应式(1), 有 $a_{[Ca]} \cdot a_{[S]} = 10^{-28334.83/T + 6.48} \cdot a_{(CaS)}$, 其中: a_M 为溶液中 M 的活度, 钢液经钙处理后, 各阶段夹杂物中 w_{CaS} 已相当高, 均超过 10%, 已达到饱和^[7], 可取 $a_{CaS} = 1$ 。以 LF 钙处理后钢液各成分代入活度系数计算公式 $\lg f_B = e_B^B w_{[B]} + e_B^E w_{[E]}$ 得出 $f_{Ca} = 0.307$, $f_S = 0.91$, 其中: f_M 为 M 的活度系数; e_B^E 为相互作用系数。由计算数据可得图 1, 图 1 给出了 1 873 和 1 823 K 下钢液中生成 CaS 时

存在的 $w_{[S]} - w_{T[Ca]}$ 平衡关系图。

由图 1 可得, 钙处理 3 min 后有 2 炉次钢液中 $w_{T[Ca]}$ 低于 1 873 K 下的 $w_{[S]} - w_{T[Ca]}$ 平衡线, 但钙处理 5 min 后到中间包中 $w_{T[Ca]}$ 均超过 1 873 K 条件下的生成 CaS 的平衡值。计算可知, 在炼钢温度下与实际钢液中 $w_{T[Ca]}$ 平衡不生成 CaS 的 w_S 为 0.0019% ~ 0.0026%, 而实际钢液中 w_S 维持在 0.0033% ~ 0.0040% 之间, 高于与实际 $w_{T[Ca]}$ 的平衡值, 则钢中低氧势区会很容易生成 CaS 夹杂物, 这

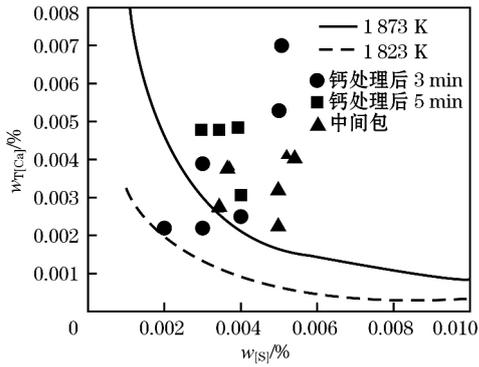


图 1 1873 和 1823 K 下钢液中生成 CaS 时存在的 $w_{[S]}-w_{[Ca]}$ 关系

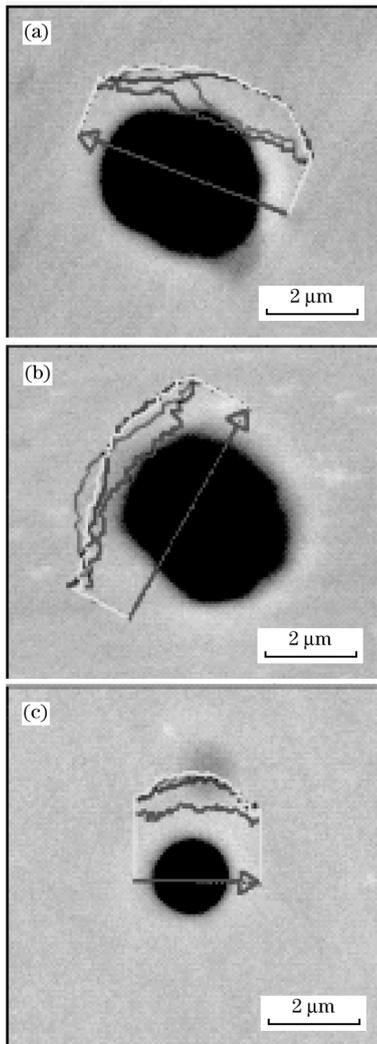
Fig 1 Relations of $w_{[S]}-w_{[Ca]}$ to generate CaS in liquid steel at 1873 and 1823 K

就是钢中夹杂物含有大量 CaS 的原因。根据计算结果,与现有 w_S 平衡的 $w_{T[Ca]}$ 应小于 0.002 8%。

2.3 含钙夹杂物的主要存在形式

钢液钙处理后,钢中的钙:(1)与硫反应;(2)与镁铝尖晶石反应。根据计算,在炼钢温度下,钢中的 S 和 Ca 能够结合产生 CaS 夹杂物,取样分析实际钢中夹杂物也含有大量 CaS(假设 CaS 存在于钢液中)。钙的第 2 种反应情况,钙进入钢液后与镁铝尖晶石先反应,随着时间的延长,钙元素会向尖晶石内部扩散,且复合夹杂物外部的钙同时吸收钢中的硫,与该种夹杂物结合的硫也会向夹杂物内部扩散^[7]。

本次试验中,通过扫描电镜观察统计发现,喂钙后钢中除了少量单独的 CaS 夹杂物外,其余 CaS 主要是以复合夹杂物的形式出现,通过对钢中夹杂物统计观察,钢中复合夹杂物中的 CaS 主要以以下 3 种方式存在,如图 2 所示。由图 2 中夹杂物中各元素线扫描分布图可直观地看出夹杂物中各元素的分布变化,图 2(a)中镁铝尖晶石和硫化钙夹杂初步结合;



(a) 第 1 种方式; (b) 第 2 种方式; (c) 第 3 种方式。

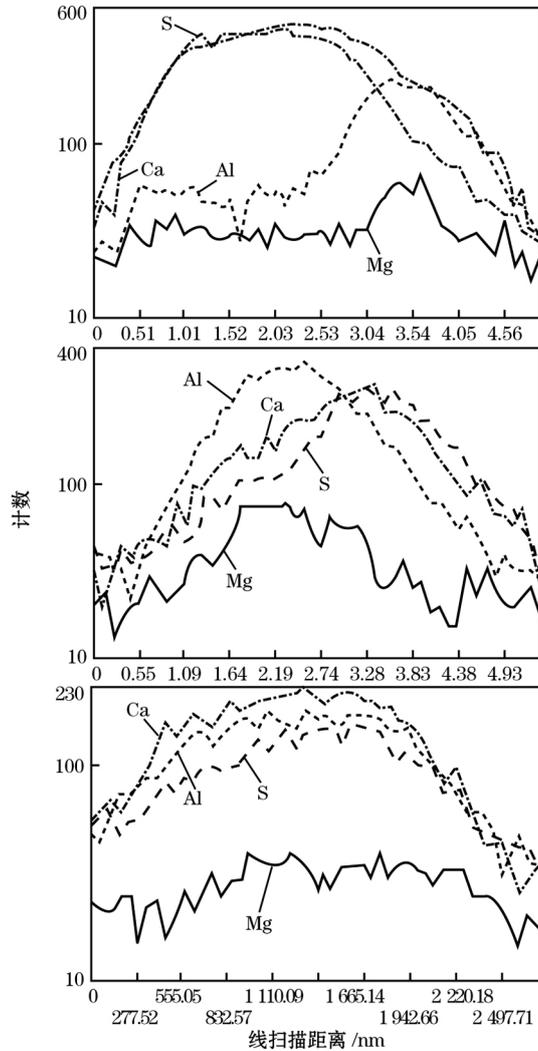


图 2 钙处理后复合夹杂物中 CaS 存在的 3 种方式

Fig 2 Three patterns of the CaS in inclusions after calcium treatment

图 2(b)中 2 种成分峰值较(a)中接近,说明镁铝尖晶石和硫化钙随时间的延长正在相互扩散,已结合到一定程度;图 2(c)显示 2 种不同夹杂物成分已充分混合。不同形式的夹杂物随时间的变化在钢中的分布见表 4。

由图 2 和表 4,其中 CaS 以第 3 种方式存在的百分比随时间的延长有明显的增加趋势,钙处理 3 min 和钙处理 5 min 后第 1 种方式百分比下降,第 2 种方式上升。由此可以得出结论,钢中最初生成的 CaS 与镁铝尖晶石相结合,或 Ca 与 S 先后与镁铝尖晶石反应,然后夹杂物中各元素相互扩散,随着时间的延续,最终夹杂物的成分会充分混合。通过光镜观察,现有的夹杂物的尺寸绝大多数均分布在小

于 3 μm 尺寸范围内,所以,可以认为如果反应时间足够长,可以确定对于尺寸小于 3 μm 的夹杂物, CaS 可以和镁铝尖晶石充分混合。

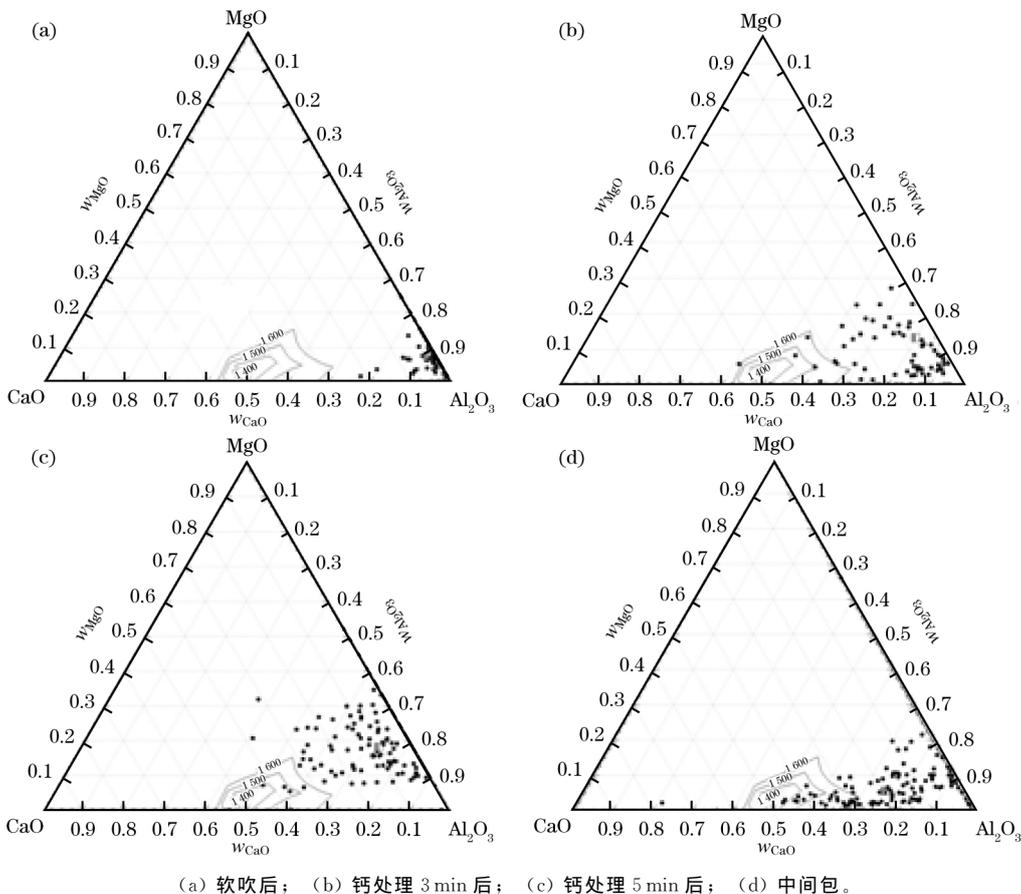
2.4 镁铝尖晶石的变性效果

钙处理后镁铝尖晶石夹杂会与喂入的钙进行一系列的反应,最终会生成复合的铝酸盐夹杂物,随着夹杂物中 w_{CaO} 的增多,镁铝尖晶石会被变性为低熔点夹杂物,继而上浮进入精炼渣。镁铝尖晶石中能转变为的低熔点夹杂物成分主要是铝酸钙盐,基本的变性路径为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C6A}) \rightarrow \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C2A}) \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}) \rightarrow 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 (12\text{C7A}) \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (3\text{CA}) \rightarrow \text{CaO}^{[8-9]}$ 。

在本次试验钢液钙处理前后所观察的夹杂物中,若不考虑夹杂物中的 CaS,大部分都是成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 的复合型夹杂物。夹杂物中 w_{SiO_2} 很少(小于 1%),对夹杂物的熔点影响很小,可以忽略。图 3 为钢液钙处理前后钢中夹杂物的成分分布,从图中可以看出各工序不同处理过程中夹杂物的变化趋势(其中小黑点为每个夹杂物的成分分布)。其中,软吹后钢中夹杂物多为高熔点

表 4 不同形式的夹杂物在不同工序中的分布
Table 4 Various inclusions in the different processes

样品	第 1 种方式/ %	第 2 种方式/ %	第 3 种方式/ %
钙处理 3 min	53.3	26.7	20.0
钙处理 5 min	8.3	41.7	50.0
中间包	28.6	14.3	57.1



(a) 软吹后; (b) 钙处理 3 min 后; (c) 钙处理 5 min 后; (d) 中间包。

图 3 LF 炉钢液中夹杂物的成分分布

Fig 3 Distribution of composition of inclusion in ladle

Al_2O_3 夹杂物和镁铝尖晶石, 夹杂物不容易上浮去除。钙处理 3 min 后夹杂物向 Al_2O_3 - MgO - CaO 三元相图的液相区移动, 但大部分夹杂物依然为高熔点镁铝尖晶石。钙处理 5 min 后夹杂物变得较为分散, 夹杂物平均含量没有改变。中包中夹杂物向液相区移动, 少量夹杂物进入液相区。

从夹杂物的整个变化趋势来看, LF 钙处理效果并不明显, 大部分夹杂物没有得到有效变性, 夹杂物仍然停留在高熔点区域。

由图 3 可以直观地看出, 在 LF 工序后期喂钙后, 钢液中的夹杂物成分逐渐向液相区移动。从图 3 中镁铝尖晶石夹杂物的变化趋势来看, 钙处理对原有的镁铝尖晶石夹杂物变性不成功, 从另一方面可以说不仅没有减少钢中夹杂物含量, 反而使钢中夹杂物含量增加。为什么钢液钙处理致夹杂物变性不成功, 从热力学角度来验证。

钢液进行 Ca 处理后, 钢液中生成的 CaO 与残余的 Al_2O_3 在条件适宜时可反应形成液态复合夹杂物, 这种液态夹杂物熔点低, 易上浮去除^[10]。在 1 873 K 下 12C7A 和 3CA 形式的铝酸盐呈液态。根据式(2)和式(3)并参照文献计算 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 和 a_{CaO} 的方法可以得到^[11-12]:

将 Al_2O_3 变性为 3CA 夹杂物时, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.0035, a_{\text{CaO}} = 0.910$;

将 Al_2O_3 变性为形成 12C7A 夹杂物时, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.037, a_{\text{CaO}} = 0.372$;

将 Al_2O_3 变性为形成 CA 夹杂物时, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.162, a_{\text{CaO}} = 0.085$ 。

依据钢液中元素 B 的求活度系数公式 $\lg f_B = e_B^B w_B + e_B^E w_E$, 代入钙处理时钢液成分计算, 求得铝的活度系数 $f_{\text{Al}} = 1.016$ 。实际生产过程中常用的是全钙含量 ($w_{\text{T[Ca]}}$), 考虑现场生产实际情况, 假定: $w_{\text{Ca}} = 0.1 w_{\text{T[Ca]}}$ 。利用 $[\text{Al}]-[\text{O}]$ 平衡和 $[\text{Ca}]-[\text{O}]$ 平衡, 可以得到对应于不同组成的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物 $[\text{Al}]-[\text{Ca}]$ 平衡: $\lg K_{\text{Al-Ca}} = \lg \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{K_{\text{CaO}}^3}$, 依据计算数据得出图 4, 图 4 为 1 873 K 下生产不同钙铝酸盐的 $w_{\text{[Al]}}-w_{\text{T[Ca]}}$ 的平衡关系。

很明显, 现有的钙处理程度完全可以将钢中镁铝尖晶石转变为低熔点铝酸钙夹杂物(镁铝尖晶石钙处理变性较 Al_2O_3 容易^[13]), 钢液中酸溶铝从软吹后到中间包维持在 0.025%~0.030% 之间, 由图可以看出, 要生成 12C7A 形式铝酸钙, 与此平衡的钢中 $w_{\text{T[Ca]}}$ 在 0.0011%~0.0014% 之间, 而要得

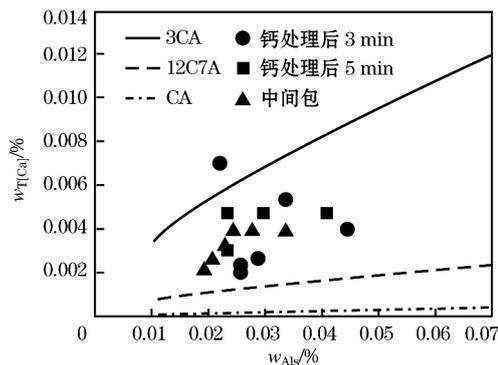


图 4 1 873 K 下生成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 时的 $w_{\text{[Al]}}-w_{\text{T[Ca]}}$ 平衡关系

Fig. 4 Relations of $w_{\text{[Al]}}-w_{\text{T[Ca]}}$ when generating $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in the liquid steel at 1873 K

到 3CA 形式的铝酸钙, 则钢中 $w_{\text{T[Ca]}}$ 要达到 0.0061%~0.0068%。实际钢液中 $w_{\text{T[Ca]}}$ 维持在 0.0033%~0.0044%, 满足将 Al_2O_3 转化为低熔点铝酸钙的要求, 但实际钢液中的 Al_2O_3 夹杂物并没有被转化为低熔点的铝酸钙, 夹杂物平均含量始终在 Al_2O_3 - MgO - CaO 三元相图的液相区外。

由图 3 和图 4 可得, 喂钙后钢中的钙会与镁铝尖晶石反应, 且钢中的 $w_{\text{T[Ca]}}$ 完全可以将钢中的镁铝尖晶石转变为低熔点的夹杂物, 不过受到钢中 w_S 和反应时间的限制, 镁铝尖晶石完全变性时间很长, 大部分夹杂物在中间包中尚不能进入液相区。

钢中夹杂物 CaO 含量低而生成不了低熔点铝酸钙夹杂的主要原因是因为钢中 w_S 过高, 从而导致硫与钙的大量结合。依据钢中 $\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}-\text{S}$ 的平衡关系, 如图 5 所示, 以钢中实际的 $w_{\text{T[Ca]}}$ 和 w_{Al} 来看, 钢液中会生成 CaS 的 w_S 在 0.0017%~0.0037% 之间。所以, 要得到铝酸钙夹杂物 12C7A 则与钢中现有的铝和钙平衡的 w_S 应低于 0.0017%。

3 结论

(1) 试验炉次中将钢中 Al_2O_3 或镁铝尖晶石转化为液态夹杂的 $w_{\text{T[Ca]}}$ 在 0.0014% 左右, 而实际钢中 $w_{\text{T[Ca]}}$ 达到了 0.0033%~0.0044%, 完全满足将钢中 Al_2O_3 或镁铝尖晶石转化为液态夹杂要求。

(2) 试验钢中实际 $w_{\text{T[Ca]}}$ 超过了生成 CaS 的钙硫平衡量, 是钢中夹杂物含有大量 CaS 的主要原因, 这也导致钢中 Al_2O_3 或镁铝尖晶石并没有转变为低熔点铝酸钙夹杂。

(3) 钢液中生成的 CaS 夹杂物会与镁铝尖晶石相

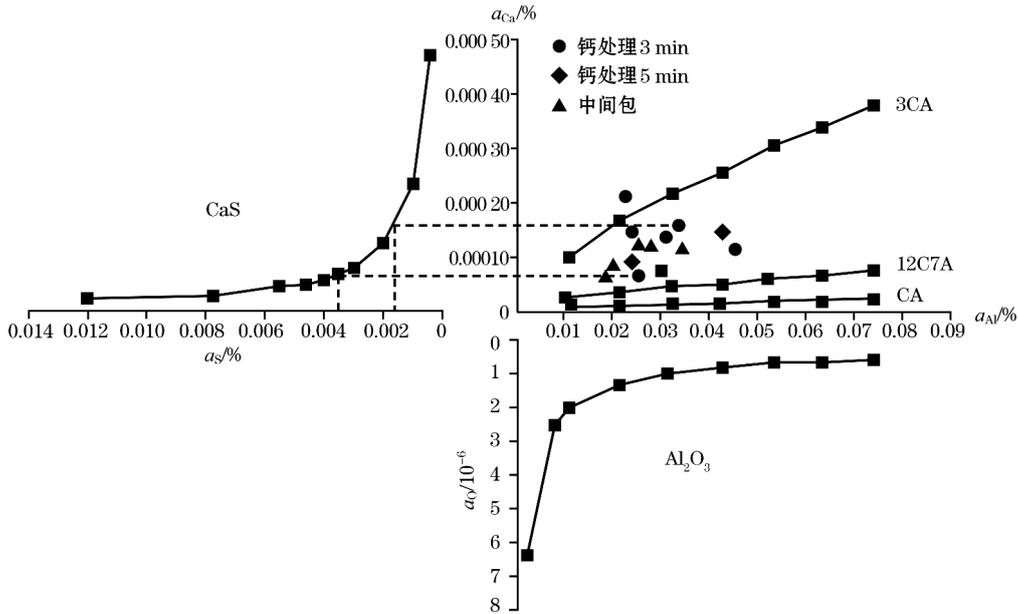


图 5 1873 K 下钢液中存在的 Ca-Al-O-S 平衡关系
Fig 5 Relations of Ca-Al-O-S in liquid steel at 1873 K

互结合并相互扩散,随着时间的延长,最终会转变为成分均匀的夹杂物。

(4)要使钢中 Al_2O_3 和镁铝尖晶石变性为低熔点夹杂物并不生成 CaS 夹杂物的合适喂钙量为 0.0014%~0.0028%。

参考文献:

[1] 魏军, 严国安, 田志红, 等. CSP 低碳铝镇静钢水可浇性控制 [J]. 北京科技大学学报: 自然科学版, 2005, 27(6): 666.
 [2] 初仁生, 杨光维, 黄福祥, 等. 钙处理工艺对 X70 管线钢夹杂物的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(5): 24.
 [3] Suito Hideaki, Inoue Ryo. Thermodynamics on control of inclusions composition in ultra-clean steels [J]. ISIJ International, 1996, 36(5): 528.
 [4] Dash A, Kaushik P, Mantel E. A laboratory study of factors affecting sulfide shape control in plate grade steels [J]. Iron and Steel Technology, 2010(2): 186.
 [5] Park Joo Hyun, Todoroki Hidekazu. Control of $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel inclusions in stainless steels [J]. ISIJ International,

2010, 50(10): 1333.
 [6] 陈斌, 姜敏, 包萨日娜, 等. $C_{12}A_7$ 炉渣与合金钢液平衡时的 Al 行为 [J]. 炼钢, 2008, 24(3): 33.
 [7] Ban-Ya Shiro, Hobo Makoto, Kaji Tetsuro, et al. Sulphide capacity and sulphur solubility in $CaO-Al_2O_3$ and $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ slags [J]. ISIJ International, 2004, 44(11): 1810.
 [8] Choudhary S K, Ghosh A. Thermodynamic evaluation of formation of oxide-sulfide duplex inclusions in steel [J]. ISIJ International, 2008, 48(11): 1552.
 [9] 杨作宏, 邹明, 马明胜. BOF-LF-CSP 工艺生产 SPHC 钢的夹杂物演变 [J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(3): 23.
 [10] 赵东伟, 包燕平, 王敏, 等. 20CrMnTi 冶炼过程形成 $CaO(CaS)-Al_2O_3-MgO$ 夹杂的分析 [J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(1): 9.
 [11] 魏军. BOF-LF-CSP 流程低碳铝镇静钢非金属夹杂物行为研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2004.
 [12] 唐海燕, 李京社, 杨树峰, 等. 石油套管钢钙处理机理及效果 [J]. 北京科技大学学报: 自然科学版, 2009, 31(12): 125.
 [13] 杨树峰. 铝脱氧合金钢中 $MgO \cdot Al_2O_3$ 夹杂物控制研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2010.