

洁净钢冶炼技术在首钢的应用

李本海 章军 李永东 邹宗树

(首钢技术研究院)

(东北大学)

摘要 以转炉终点控制, LF-VD 精炼及连铸过程防止卷渣和二次氧化为主线, 简述了首钢近年来在洁净钢冶炼技术方面所取得的一些进展。

对钢帘线的 [O], [N] 及 Als 含量及夹杂物数量和形态控制进行了分析。

关键词 洁净钢 钢帘线 冶炼工艺

PRODUCTION TECHNOLOGY OF CLEAN STEEL APPLIED IN SHOUGANG

ABSTRACT The updated development of production technology of clean steel in Shougang is introduced, including the end-point control of converter, LF-VD refining process and continuous casting process to prevent slag carryover and air reoxidation. The content of oxygen, nitrogen, acid soluble aluminum and the number and morphology of inclusions of tire cord steel are analyzed.

KEYWORDS clean steel, tire cord, steelmaking process

1. 前言

洁净钢是指钢中氧、氮、磷、硫、氢含量和夹杂物含量很低的钢, 洁净钢冶炼工艺贯穿整个炼钢过程, 包括转炉终点控制、脱氧合金添加的时间和顺序、二次精炼程度、中间包冶金和换包操作、保护浇铸和耐材及各种覆盖剂的使用。国内外先进钢厂五大元素的总含量可控制到 100PPM 以下。

首钢洁净钢冶炼技术起步较晚, 自上世纪九十年代后期开始。1999 年, LF 炉顺利投产; 2000 年, VD 炉热试成功; 同年对三炼钢 4# 品种连铸机进行了改造, 标志着首钢朝洁净钢冶炼技术方向迈进了重要一步。目前采用的工艺路线为:

80t 顶吹转炉→挡渣出钢+炉渣改性→LF 炉精炼(±VD 炉)→130mm×130mm 品种铸机

生产的主要钢种有钢帘线、钢绞线、冷镦钢等。本文主要针对钢帘线的开发, 阐述近年来首钢在洁净钢冶炼技术方面取得的一些进展。

2. 洁净钢冶炼相关技术

首钢洁净钢冶炼技术以转炉终点控制、LF 造渣、VD 深真空及连铸过程防止卷渣和二次氧化为主线开展。

2.1 转炉冶炼

2.1.1 转炉低拉增碳与双渣冶炼工艺

采用双渣法去 P, 在冶炼 4 分钟后倒初渣, 倒渣量为总渣量的 1/2-3/5。冶炼前期可将铁水 P 含量降至 0.030% 以下。

为防止钢水的过氧化, 并同时获得良好的去磷效果, 转炉终点钢水 C 含量控制在 1500-3500PPM (对中高碳钢而言)。转炉终点钢水成分见表 1。

2.1.2 出钢操作

出钢时间 $\geq 4\text{min}$; 采用挡渣锥挡渣出钢操作, 控制钢包渣厚 $\leq 70\text{mm}$, 挡渣成功率在 95%

以上, 钢水从转炉出钢至成品回 P 量 $\leq 60\text{PPM}$ 。采用先弱后强的脱氧顺序, 对高碳钢尽量避免用 Al 脱氧。出钢过程对炉渣进行改质, 降低炉渣氧化性, 渣中 FeO 含量可由 13% 降至 5%。

表 1 转炉终点钢水成分 (PPM)

Table1 The turndown composition of liquid steel in the converter

C	P	S	ao	[N]
1500-3500	80-150	120-250	400-700	15-30

2.2 LF-VD 精炼

2.2.1 钢水氧化性控制

LF 精炼主要靠炉内的白渣，在低氧的气氛中，底吹氩气搅拌并由石墨电极对钢水加热精炼。由于钢渣之间存在氧的传质现象，所以提高钢水洁净度应同时从降低钢水氧活度和炉渣的氧化性两方面进行，其相互关系见图 1。

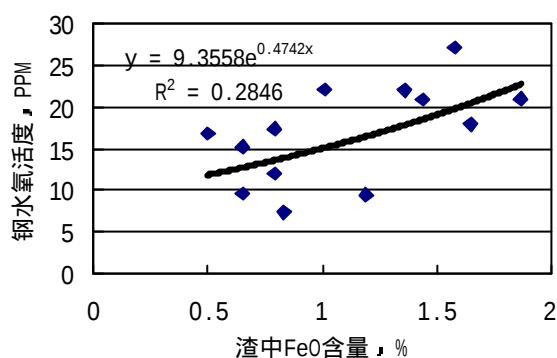


图 1 渣中 FeO 与钢水氧活度之间的关系

Fig.1 The relationship between the ferric oxide content in the slag and oxygen activity in the steel

2.2.2 脱硫

由脱硫反应式可知，降低炉渣氧化性和提高碱度，有利于脱 S 反应的进行，见图 2。当渣中 $(\text{FeO}+\text{MnO}) < 0.8\%$ ，碱度 3.5 时，钢中硫含量可降至 0.005% 以下。

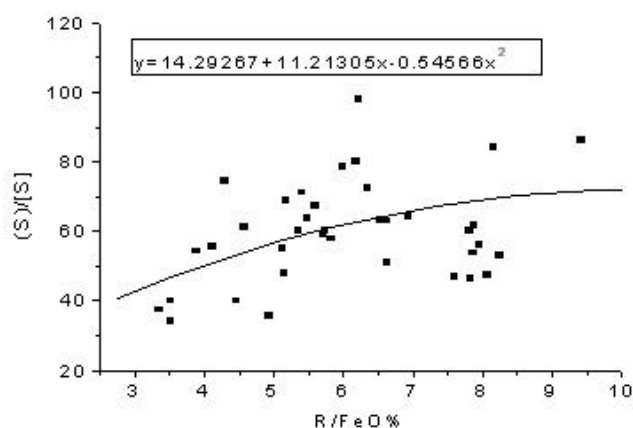


图 2 硫的分配系数和渣中碱度与氧化铁比值的关系

Fig.2 The relationship between sulfur distribution coefficient and the ratio of basicity and ferric oxide in the slag

2.2.3 软吹氩

控制好精炼过程 Ar 气流量对钢水洁净度至关重要，尤其是精炼结束软吹氩，软吹氩时间与钢中全氧含量见图 3。从周期匹配和精炼效果综合考虑，软吹氩时间控制在 10min 以上。合适吹氩流量有利于促进夹杂物的上浮去除，流量过大反而会污染钢液，导致二次氧化。

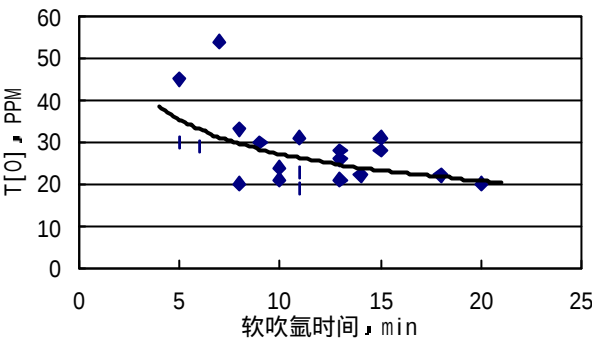


图 3 软吹时间与钢中 $T_{[O]}$ 关系

Fig.3 The relationship between the time of blowing argon and $T_{[O]}$ in the steel

2.3 连铸技术

为实现连铸与精炼、转炉的良好匹配，保证周期，采用六流浇钢（共八流）。钢水洁净度主要通过以下几方面得到保证：

- （1）大包采用引流砂自开浇技术，高碳钢自开率达到 90%。
- （2）大包带 Ar 封保护套管浇注，中间包采用浸入式水口，防止钢水二次氧化。
- （3）中间包使用碱性过滤挡墙，可使大颗粒夹杂减少 20%。
- （4）连铸换包时间控制在 3min 以内，中间包钢水液面确保 600mm 以上。
- （5）采用恒拉速浇钢技术，尽量避免钢水液面的频繁波动而导致卷渣。

3. 洁净钢冶炼技术的应用——钢帘线

钢帘线被誉为钢铁产品中“皇冠上的明珠”、“线材中的极品”，是洁净钢的代表产品和钢铁企业线材水平的标志性产品。对炼钢而言，关键是控制钢中 $[O]$ 、 $[N]$ 、 Al 含量及夹杂物形态和数量，避免脆性夹杂物的生成。

3.1 钢中 $[O]$

降低钢中 $[O]$ 主要从两个方面得以实现：一是通过添加脱氧剂降低钢水氧活度，保证在 8PPM 以内；二是在 LF-VD 精炼过程中通过吹氩搅拌，促进钢渣界面反应去除钢中夹杂物，提高钢水洁净度。由图 4 可见，LF-VD 具有良好的去除夹杂物效果，钢水总氧含量降低 65PPM。

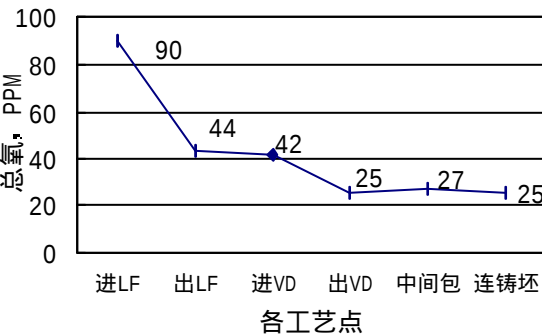


图 4 不同阶段钢中总氧的变化

Fig.4 The change of the oxygen content in the steel with different process

3.2 钢中 Al

钢中的脆性夹杂物，如 Al_2O_3 ，这种既硬又不变形的夹杂物是导致钢丝拉拔和合股断裂

的主要原因，因此应将钢中 Al 含量控制在最低限度内，采用的方法有：

- (1)合金料中 Al 含量的控制，喂线可导致钢水 Al 含量增加 20PPM；
- (2)耐火材料中 Al 含量的控制，尤其是在 VD 抽真空过程中，容易导致耐火材料的剥落及渣中 Al_2O_3 的还原；
- (3)图 5 为碱度 1 的情况下，渣中氧化铝含量与钢中酸溶铝关系实验室研究结果，由图可知，随着渣中 Al_2O_3 含量的增加，钢中 Als 整体呈增大趋势。因此，工业生产中将渣中 Al_2O_3 含量控制在一定范围是十分必要的。

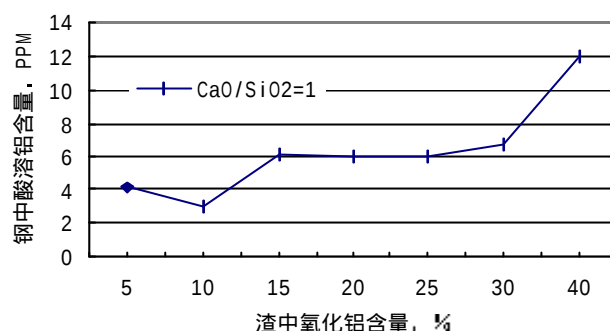


图 5 渣中氧化铝含量与钢中酸溶铝关系

Fig.5 The relationship between the content of Al_2O_3 in the slag and Als in the steel

3.3 氧化物夹杂形态控制

调整顶渣成分来控制夹杂物性能的技术是控制夹杂物形态的一项行之有效的重要技术。为了使可变形夹杂物析出，在钢包精炼期间通过渣-金反应对氧化物夹杂相进行控制是必要的。对于钢帘线的精炼，最有效控制夹杂物形态的渣是矿石硅灰石或其它成分与硅灰石的混合物。硅灰石的优点是低氧势、低熔点、易吸收脱氧夹杂物，尤其是 Al_2O_3 。当硅灰石与少量萤石或氧化铝混合时，熔点将降至 1200°C ^[1]。本着改变夹杂物形态的目的，采用以硅灰石作为顶渣材料，精炼结束炉渣 Al_2O_3 含量控制在 10% 以内。

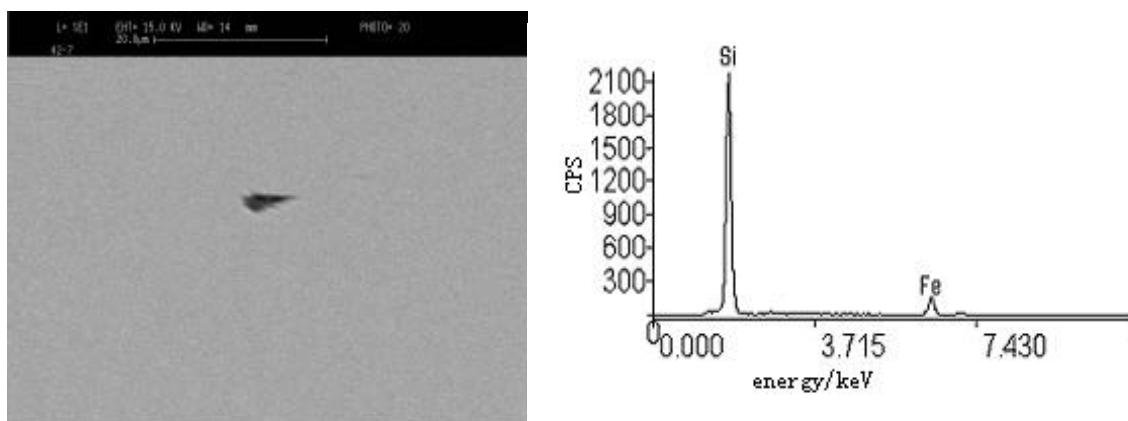


图 6 硅灰石作为顶渣后钢中夹杂物形态

Fig.6 The inclusion morphology after using wollastonite as refining slag

采用新的炉渣精炼工艺后，夹杂物形态由以球状 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主变成以不规则形状 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，夹杂物中含 Al_2O_3 大大减少，见图 6。改变炉渣成分后，钢中 $[\text{Al}]_s$ 已降至 10PPM 以下，钢中全氧含量降低，钢水洁净度大幅度提高，由于 $[\text{Al}]_s$ 的减少，钢中含 Al 的脆性夹

杂大大减少，取而代之的是含 Si 夹杂物。定量金相分析表明，95%以上的夹杂物尺寸在 $5\mu\text{m}$ 以内。钢水纯净度的提高和夹杂物形态的变化大大改善钢帘线拉拔性能，在国内某钢帘线厂试验拉拔 0.22mm 细丝，断丝率大于 100, 000m/次，达到了钢帘线厂的技术要求。

3.4[N]含量控制

为了使其产品获得良好的韧性、塑性和拉拔性能，在生产钢绞线用钢和帘线钢时，常要求氮含量低于 50ppm。首钢高碳硬线自从采用低拉增碳工艺后，钢中氮含量明显偏高，最高时达到 120PPM。

通常钢中[N]含量偏高的来源有：

- (1) 合金料和添加的各种辅料，尤其是当加入量较大时；
- (2) 转炉冶炼后吹次数多，钢水过氧化严重；
- (3) LF 加热过程大气中的氮被电弧电离后进入钢水中；
- (4) 钢包自开率低，浇钢过程保护浇注不严密等。

通过对冶炼工艺全过程跟踪调查，并对各种合金料和添加的辅料成分进行分析，发现增[N]主要是由于增碳剂引起的。为此对增碳剂成分进行了改进，采用不同增碳剂钢中各工序点的平均[N]含量变化如图 7 所示。由图可见，发生增[N]的区域主要在转炉终点出钢至进 LF 炉，采用原增碳剂时，此阶段钢水增[N]量为 50PPM，而对增碳剂进行改进后，增[N]量仅有 13PPM。最终盘条中 N 含量降低 30PPM 以上。

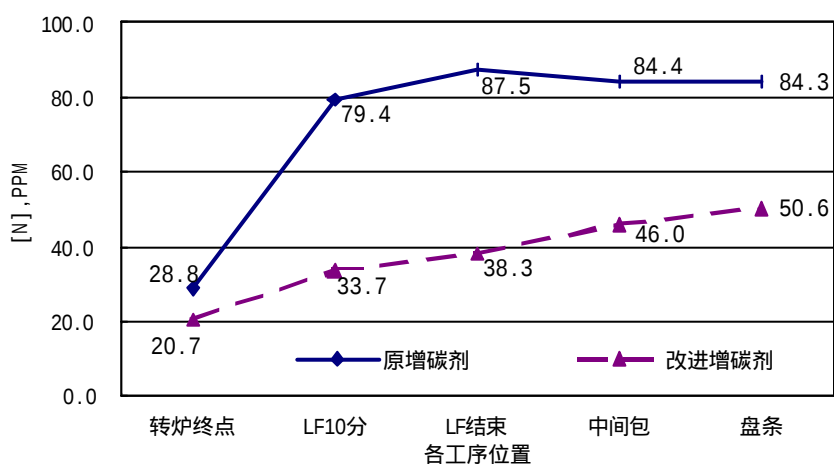


图 7 不同增碳剂钢中氮含量

Fig.7 The nitrogen content in the steel with different carbon additive used

4. 结论

近几年，首钢在洁净钢冶炼技术方面取得了一些进展，P、S 含量最低分别可控制到 60PPM 和 20PPM 以下。尤其是在开发钢帘线的过程中，对钢中[O]、[N]及 Al 含量控制和夹杂物形态控制方面有较大的进步，其最低含量分别达到了[O] 12PPM，[N] 38PPM，Als 8PPM，夹杂物得到改性，95%以上的夹杂物尺寸在 $5\mu\text{m}$ 以内，达到了较高的水平。

参考文献

- [1] Amy Elmore. 半镇静钢中夹杂物的改性. 炼钢与连铸，2001，2：61-69

李本海，教授级高工，现任首钢技术研究院副总工程师，钢研所所长