

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20170496

## 低碱度渣冶炼 304 不锈钢脱硫热力学和工业试验

韩少伟<sup>1,2</sup>, 郭靖<sup>1,2</sup>, 陈兴润<sup>3</sup>, 郭汉杰<sup>1,2</sup>, 段生朝<sup>1,2</sup>

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 高端金属材料特种熔炼与制备北京市重点实验室, 北京 100083; 3. 酒泉钢铁(集团)有限责任公司宏兴钢铁股份有限公司不锈钢分公司, 甘肃 嘉峪关 735100)

**摘 要:** 为了减少不锈钢超薄板的表面缺陷, 确定合适的工艺同时满足 304 不锈钢脱硫及夹杂物塑性化的要求。基于共存理论建立了冶炼 304 不锈钢九元渣系的组元活度计算模型和硫分配比  $L_s$  计算模型, 并与实际生产数据对比, 发现 AOD 脱硫期及 LF 末期  $L_s$  计算值与实测值吻合较好。理论结果显示, AOD 炉渣碱度在 1.4~2.4 变化时,  $a_{CaO}$  与碱度呈线性关系, 得出了不同条件下精炼渣最低理论碱度, 对实际生产具有一定的指导意义。由于低碱度渣脱硫效果较差, 提出在 AOD 高碱度精炼渣脱硫、LF 低碱度精炼渣使夹杂物塑性化的工艺, 并进行了工业试验, 结果表明, 硫质量分数符合要求, 钢中夹杂物处于塑性区域, 为减少不锈钢超薄板的表面缺陷提供了可行方案。

**关键词:** 脱硫热力学; 低碱度; 超薄板; 304 不锈钢

**文献标志码:** A **文章编号:** 0449-749X(2018)06-0047-06

## Thermodynamics of desulfurization and industrial trials for refining of 304 stainless steel with low basicity slag

HAN Shao-wei<sup>1,2</sup>, GUO Jing<sup>1,2</sup>, CHEN Xing-run<sup>3</sup>, GUO Han-jie<sup>1,2</sup>, DUAN Sheng-chao<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Beijing Key Laboratory of Special Melting and Preparation of High-End Metal Materials, Beijing 100083, China; 3. Stainless Steel Branch, Hongxing Iron and Steel Co., Ltd., Jiuquan Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Jiayuguan 735100, Gansu, China)

**Abstract:** In order to reduce the surface defects of ultra-thin stainless steel plate, and choose the appropriate process for 304 stainless steel which can meet requirements of desulfurization as well as inclusions plasticization, the activity of component in refining slag for 304 stainless steel and the predicted sulfur distribution ratio  $L_s$  were calculated based on the ion and molecule coexistence theory. The measured  $L_s$  and the calculated  $L_s$  were compared, and the calculated  $L_s$  of AOD desulfurization stage and LF final stage were found to be in good agreement with the measured  $L_s$ . The chemistries of slag was investigated with variation of the basicity of refining slag. With the basicity increasing from 1.4 to 2.4, the activity of CaO increased linearly. The lowest theoretical  $R$  of the refining slag in different conditions is given, which has certain guiding significance to the actual production. Due to the poor ability of low basicity slag for desulfurization, the operation process of AOD refining with high basic slag and LF refining with low basicity slag was put forward, and the industrial experiment was verified. The result shows that the mass percent of sulfur meets the requirements and inclusions in steel show low liquidus temperature. This process provides the possibility of reducing the surface defects for ultra-thin stainless steel plate.

**Key words:** thermodynamics of desulfurization; low basicity; ultra-thin plate; 304 stainless steel

用于精密压延的 304 不锈钢超薄板对其表面质量要求十分严格, 研究表明<sup>[1-8]</sup>, 当不锈钢轧制成超薄板时, 高熔点的夹杂物不随基体变形导致表面缺陷的形成, 低熔点的夹杂物会沿着轧制方向变形, 降低产生表面缺陷的可能。所以, 降低夹杂物熔点使其塑性化成为生产 304 不锈钢超薄板的一

个方向。

大量的生产实践证明, 精炼渣的成分对夹杂物的成分会产生重要影响。杨虎林<sup>[1]</sup>等同时考虑将渣处于低熔点区域和控制钢中 [O]、[Al]、[S] 的质量分数来确定最优渣组成, 炉渣碱度控制在 1.0~1.19, 实现了弹簧钢的高洁净度及夹杂物的塑性化。

**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金资助项目(51704021); 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-TP-16-079A1); 宝钢联合基金重点资助项目(U1560203)

**作者简介:** 韩少伟(1994—), 男, 硕士生; **E-mail:** hanshaowei2016@163.com; **收稿日期:** 2017-09-29

**通讯作者:** 郭靖(1986—), 男, 博士, 讲师; **E-mail:** guojing@ustb.edu.cn

Park J S 等<sup>[9]</sup>探究了炉渣成分对硅脱氧钢中夹杂物成分的影响,发现炉渣碱度从 0.7 提高至 2.1 时,夹杂物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数从 10% 增至 40%。REN Y 等<sup>[10]</sup>在 1 600 °C 氩气的保护气氛条件下,将硅脱氧的 304 不锈钢与不同成分的精炼渣在 MgO 坩埚中进行钢渣平衡反应,探究精炼渣的成分对 304 不锈钢夹杂物的影响,结果表明:精炼渣碱度的降低会使夹杂物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 MgO 的质量分数降低,除此之外,夹杂物的熔点也会随着精炼渣碱度的下降而降低,张娜<sup>[11]</sup>在实验室模拟 AOD 工位试验也是同样结果,因此,降低精炼渣碱度成为 304 不锈钢夹杂物塑性化的有效措施之一。

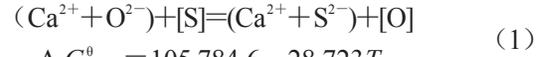
但是,降低精炼渣碱度对脱硫反应不利,硫质量分数对不锈钢焊接性能、抗腐蚀性能有显著的影响,除此之外,还对不锈钢的冲击韧性及抛光性能产生不利影响<sup>[12]</sup>。因此,很多下游的用户对 304 不锈钢中的硫质量分数均有严格要求,很多钢铁企业都将内控标准控制在较低的水平。所以,确定合适的精炼渣碱度既能保证脱硫任务又能促进夹杂物塑性化显得十分关键。铝镇静钢 LF 脱硫研究报道较多<sup>[13-15]</sup>,但针对硅脱氧的不锈钢,特别是低碱度渣的脱硫预测模型很少报道。本文基于共存理论,从热力学角度分析了某钢厂冶炼 304 不锈钢的工业数据,从渣、钢、温度等方面分析了脱硫的有利条件,比较了实测的硫分配比与计算硫分配比的差异,探究了 AOD 脱硫期硫分配比计算值与炉渣碱度的关系,建立了精炼渣理论最低碱度的计算模型,在理论分析基础上改进了工艺,进行低碱度渣冶炼 304 不锈钢的工业试验,取得了良好的效果。

## 1 热力学模型

### 1.1 硫在渣-钢间的分配比 $L_s$

$L_s$  代表硫在渣-钢之间的分配比,一般来说,  $L_s$  越大,代表硫被脱除进入渣中的量越大,脱硫效果越好。预测  $L_s$  的方法有 YOUNG's model<sup>[17]</sup>, KTH model<sup>[18-19]</sup>, 基于共存理论的计算方法<sup>[20]</sup>等, YOUNG's model 基于光学碱度来计算  $L_s$ , 光学碱度是针对氧化物中的氧释放电子的能力定义的,而酒钢冶炼 304 不锈钢的渣系中含  $\text{CaF}_2$ , 因此,  $L_s$  的预测不能再采用 Young's model。KTH model 的准确性已经得到了很多检验,但是,冶炼 304 不锈钢的渣系中含  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等,这些渣组元对应的模型参数是没有经过测量的。YANG X 等<sup>[19]</sup>基于共存理论,研究铝镇静钢 LF 的脱硫过程,计算得出的  $L_s$  与实测值吻

合较好。本论文基于共存理论,研究不锈钢冶炼中的脱硫反应,反应式见式(1),反应的平衡常数见式(2),同时,可以将  $L_s$  表示为式(3)。



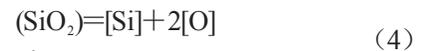
$$\Delta_r G_{m, \text{CaS}}^{\ominus} = 105\,784.6 - 28.723T$$

$$K_{\text{CaS}}^{\ominus} = \frac{a_{\text{CaS}} a_{\text{O}}}{a_{\text{CaS}} a_{\text{S}}} = \frac{N_{\text{CaS}} a_{\text{O}}}{N_{\text{CaO}} a_{\text{S}}} = \frac{[2w(\text{S})]_{\text{CaS}} / M_{\text{S}}}{\sum n_i} a_{\text{O}} = \frac{w(\text{S})_{\text{CaS}} a_{\text{O}}}{16 N_{\text{CaO}} w([\text{S}]) \sum n_i f_s} \quad (2)$$

$$L_s = \frac{w(\text{S})}{w([\text{S}])} = \frac{16 K_{\text{CaS}}^{\ominus} N_{\text{CaO}} \sum n_i f_s}{a_{\text{O}}} \quad (3)$$

式中:  $\Delta_r G_{m, \text{CaS}}^{\ominus}$  为反应(1)的标准吉布斯自由能变化;  $T$  为反应的温度;  $K_{\text{CaS}}^{\ominus}$  代表反应(1)的平衡常数;  $a_{\text{CaO}}$  为渣中 CaO 的活度;  $a_{\text{CaS}}$  为渣中 CaS 的活度;  $N_{\text{CaO}}$  为渣中 CaO 的质量作用浓度;  $N_{\text{CaS}}$  为渣中 CaS 的质量作用浓度,基于共存理论,认为渣中组分的活度  $a$  等于其质量作用浓度  $N$ ;  $a_{[\text{O}]}$  为钢液中氧的活度;  $a_{\text{S}}$  为钢液中硫的活度;  $w(\text{S})_{\text{CaS}}$  为硫在 CaS 中的质量分数;  $M_{\text{S}}$  为硫元素的相对原子质量;  $\sum n_i$  为所有结构单元总的平衡摩尔数;  $w([\text{S}])$  为钢中硫的质量分数;  $f_s$  为硫的活度系数;  $L_s$  为硫的分配比。

本计算中,渣中组元以纯物质为标准态,钢中组元以 1% 溶液为标准态,从式(3)可以看出,  $L_s$  与  $K_{\text{CaS}}^{\ominus}$ 、 $N_{\text{CaO}}$ 、 $\sum n_i$ 、 $f_s$ 、 $a_{\text{O}}$  有关,其中,  $K_{\text{CaS}}^{\ominus}$  只与温度有关,  $N_{\text{CaO}}$ 、 $\sum n_i$  可以通过共存理论求得,  $f_s$  可由  $\lg f_i = \sum e_j^i w([j])$  求得,由于酒钢冶炼 304 不锈钢采用硅脱氧,因此  $a_{\text{O}}$  的计算见式(4)~式(6)。



$$\Delta G^{\ominus} = 576\,440 - 218.2T$$

$$\lg K = \lg \frac{a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2}{a_{\text{SiO}_2}} = -\frac{30\,110}{T} + 11.4 \quad (5)$$

$$a_{\text{O}} = \sqrt{\frac{10^{(-\frac{30\,110}{T} + 11.4)} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}}}} \quad (6)$$

式中:  $T$  为钢液温度;  $a_{\text{SiO}_2}$  为渣中  $\text{SiO}_2$  的活度;  $a_{\text{Si}}$  为钢液中硅的活度;  $K$  为平衡常数。

### 1.2 精炼渣组元活度的计算方法

$L_s$  的理论计算需要求出  $a_{\text{CaO}}$ 、 $a_{\text{SiO}_2}$ , 304 不锈钢的渣组成一般为:  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。由于此渣系比较复杂,组元的活度通过现有文献中经验式求得显然不够准确,共存理论在组元活度计算中得到了验证广泛应用,且能够得到较为准确的结果<sup>[21-23]</sup>,因此,本论文基于共存理论求出渣中各组元的活度。此渣系中

包括 39 种结构单元:  $(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-})$ 、 $(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-})$  等 5 种离子对,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等 4 种简单分子,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  等 30 种复杂分子。根据平衡时所有结构单元摩尔分数之和为 1 及质量守恒定律即可求得渣中各组元活度。

将求解出的  $a_{\text{SiO}_2}$  代入式(6)求出  $a_{\text{O}}$ , 结合解出的  $a_{\text{CaO}}$ , 可求得理论计算值  $L_s$ 。

## 2 模型验证

工业试验在酒钢不锈钢公司进行, 酒钢冶炼不锈钢的工艺流程为: AOD+LF+CC, AOD 冶炼分为脱碳、还原、脱硫 3 个阶段。脱碳期时, 碳质量分数从 2.5% 下降至 0.035%, 钢液温度可上升至 1 700 °C; 还原期时, 加入硅锰合金, 对钢液进行合金化, 同时,

硅还原渣中的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 提高铬的收得率; 脱硫期时, 渣中石灰充分溶解, 在还原气氛的条件下, 脱硫反应高效进行。其中, 石灰、白云石、萤石等熔剂在冶炼过程中分批加入。LF 精炼过程中, 硫质量分数会进一步下降, 底吹氩气促使钢水成分、温度均匀, 夹杂物上浮, 钢渣反应趋于平衡。

本次研究共进行了 5 炉试验, 试验过程中分别在 AOD 还原期, AOD 脱硫期, LF 末期取渣样和钢样, 测温。对钢样进行钴屑分析成分, 精炼渣磨成均匀粉末, 用荧光分析进行成分检测。

### 2.1 试验结果

酒钢 5 个炉次各阶段炉渣成分变化见表 1, 对应的钢液成分变化见表 2, H1~H5 分别为 5 个炉次的标号。

表 1 酒钢 5 个炉次各阶段炉渣成分变化  
Table 1 Composition of refining slag samples at each stage

项目	$w(\text{SiO}_2)/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{MnO})/\%$	$w(\text{Cr}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{TiO}_2)/\%$	$w(\text{FeO})/\%$	$w(\text{CaF}_2)/\%$	$w(\text{S})/\%$	$R$	$t/^\circ\text{C}$
H1-AOD-还原期	31.69	47.32	5.73	1.74	0.59	0.72	0.19	0.25	11.78	0.91	1.49	1 672
H1-AOD-脱硫期	25.65	48.49	6.36	1.21	0.08	0.20	0.15	0.42	17.44	1.43	1.89	1 608
H1-LF-末期	25.27	40.47	6.87	1.59	0.10	0.09	0.15	0.08	25.39	0.99	1.60	1 527
H2-AOD-还原期	29.77	49.66	6.73	1.27	0.41	0.54	0.38	0.18	11.07	0.81	1.67	1 695
H2-AOD-脱硫期	26.61	50.07	7.01	1.24	0.06	0.19	0.17	0.31	14.35	1.01	1.88	1 601
H2-LF-末期	26.06	39.10	7.62	1.97	0.16	0.14	0.22	0.12	24.61	0.70	1.50	1 530
H3-AOD-还原期	28.55	50.30	5.61	1.83	0.28	0.64	0.22	0.29	12.28	0.22	1.76	1 656
H3-AOD-脱硫期	26.84	49.35	6.35	1.79	0.11	0.27	0.11	0.18	14.99	0.27	1.84	1 615
H3-LF-末期	26.83	42.62	8.23	2.10	0.11	0.12	0.21	0.10	19.68	0.51	1.59	1 526
H4-AOD-还原期	29.00	48.90	5.49	1.71	0.26	0.40	0.17	0.25	13.81	0.32	1.69	1 670
H4-AOD-脱硫期	24.97	51.90	5.26	1.52	0.07	0.16	0.10	0.24	15.77	0.39	2.08	1 630
H4-LF-末期	23.28	40.48	5.22	1.62	0.03	0.00	0.28	0.16	28.93	0.32	1.74	1 526
H5-AOD-还原期	28.07	49.76	4.72	1.69	0.34	0.66	0.19	0.32	14.25	0.25	1.77	1 658
H5-AOD-脱硫期	26.97	43.92	5.01	1.73	0.10	0.15	0.18	0.24	21.69	0.33	1.63	1 607
H5-LF-末期	26.84	41.06	6.67	1.44	0.10	0.00	0.17	0.14	23.58	0.27	1.53	1 526

表 2 酒钢 5 个炉次各阶段钢液成分变化(质量分数)

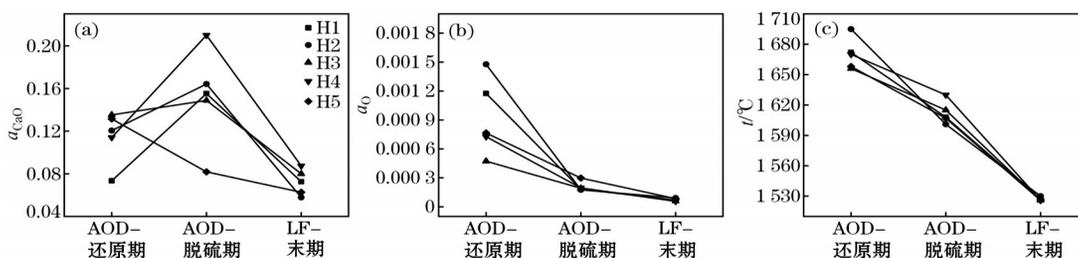
Table 2 Compositions of molten steel at each stage

项目	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	S
H1-AOD 还原期	0.028 3	0.439	1.12	0.033 9	7.8	17.8	0.067 1
H1-AOD 脱硫期	0.030 7	0.382	1.18	0.034 2	7.9	17.7	0.002 5
H1-LF 末期	0.046 6	0.423	1.19	0.031 4	8.0	18.2	0.002 4
H2-AOD 还原期	0.027 1	0.242	1.18	0.035 1	8.0	18.5	0.024 2
H2-AOD 脱硫期	0.032 2	0.320	1.17	0.035 6	8.0	18.1	0.002 3
H2-LF 末期	0.044 8	0.387	1.20	0.035 3	8.0	18.1	0.002 2
H3-AOD 还原期	0.044 9	0.488	1.00	0.025 9	7.7	18.0	0.005 7
H3-AOD 脱硫期	0.044 8	0.513	1.08	0.024 4	7.8	17.9	0.002 0
H3-LF 末期	0.052 5	0.480	1.18	0.026 3	8.0	18.1	0.002 0
H4-AOD 还原期	0.030 6	0.441	1.14	0.027 0	7.7	18.1	0.008 7
H4-AOD 脱硫期	0.032 7	0.415	1.18	0.027 2	8.0	18.2	0.001 8
H4-LF 末期	0.045 3	0.391	1.18	0.027 6	8.0	18.1	0.001 2
H5-AOD 还原期	0.022 5	0.219	1.06	0.028 2	7.8	18.0	0.008 1
H5-AOD 脱硫期	0.024 1	0.433	1.13	0.028 3	7.9	18.0	0.002 3
H5-LF 末期	0.044 6	0.384	1.21	0.029 6	8.0	18.1	0.002 6

### 2.2 热力学条件对脱硫反应的影响

H1~H5 5 个炉次中, H4-AOD 脱硫期及 H4-LF 末期钢液中硫质量分数均为同一时期最低, 达到了较好的脱硫效果。  $a_{CaO}$ ,  $a_O$ , 温度  $t$  在各个阶段的变化如图 1 所示, 与 H4 所对应的热力学有利条件是一致的。首先, H4-AOD 脱硫期及 H4-LF 末期的  $a_{CaO}$  均大于其他炉次, 满足了脱硫反应的第一个有利条

件, 即较高的  $a_{CaO}$ ; H4-AOD 脱硫期的  $a_O$  与其他炉次相差很小, H4-LF 末期的  $a_O$  均小于其他炉次, 满足了脱硫反应的第 2 个有利条件, 即较低的  $a_O$ ; H4-AOD 脱硫期的温度大于其他炉次, H4-LF 末期与其他炉次相近, 满足了第 3 个有利条件, 即较高温度。综上所述, H4 的有利的热力学条件使其脱硫效果达到 5 个炉次中最好。



(a)  $a_{CaO}$  的变化; (b)  $a_O$  的变化; (c) 钢液温度的变化。

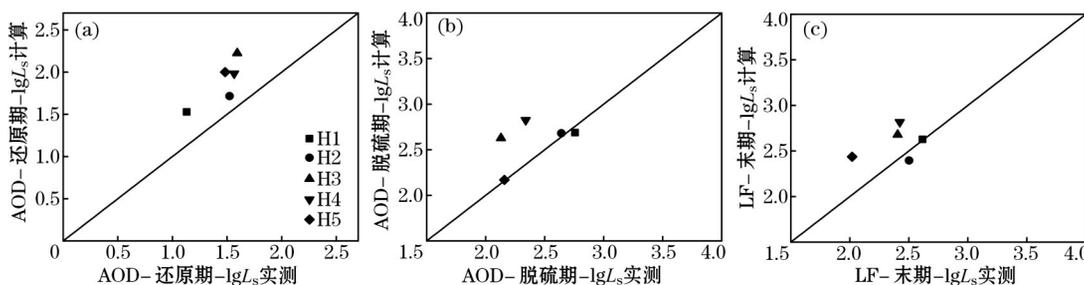
图 1 各阶段热力学参数的变化

Fig. 1 Variation of thermodynamic parameter at each stage

### 2.3 $L_s$ 实测值与 $L_s$ 计算值的比较

将  $\lg L_s$  的计算值与实测值进行比较, 图 2(a) 反映了 3 个阶段两者之间的关系, 可以看出, AOD 还原期的  $L_s$  计算值均大于实测值, 这可能是由于冶炼

初期脱硫反应未达平衡所致。AOD 脱硫期及 LF 末期的  $L_s$  计算值与实测值均相差不大, 特别是有的炉次的  $L_s$  计算值与试验值近乎一致, 这验证了本模型的准确性和适用性。



(a) AOD 还原期  $\lg L_s$  计算值与实测值的比较; (b) AOD 脱硫期  $\lg L_s$  计算值与实测值的比较; (c) LF 末期  $\lg L_s$  计算值与实测值的比较。

图 2 各阶段  $\lg L_s$  的计算值与实测值的比较

Fig. 2 Comparison between measured  $L_s$  and calculated  $L_s$  at each stage

## 3 分析与讨论

取酒钢 5 个炉次 AOD 脱硫期的钢、渣平均成分, 温度设为 1 615 °C, 将炉渣成分的变量设为碱度, 碱度的变化范围为 1.4~2.4, 利用上述计算  $L_s$  的方法, 探究  $L_s$  随碱度的变化规律。

$a_{CaO}$ ,  $a_{SiO_2}$ ,  $a_O$ , AOD 脱硫期-  $L_s$  计算值随  $R$  的变化如图 3 所示。从图 3 中可知, 渣中  $w(MgO)=6\%$ ,  $w(Al_2O_3)=1.5\%$ ,  $w(MnO)=0.09$ ,  $w(Cr_2O_3)=0.19$ ,  $w(TiO_2)=0.14\%$ ,  $w(FeO)=0.28\%$ ,  $w(CaF_2)=16.85\%$  时, 变量为碱度时,  $N_{CaO}$ ,  $a_O$ ,  $L_s$  与碱度  $R$  的关系见式(7)~式(9)。

$$a_{CaO} = -0.26904 + 0.22634 \times R \quad (r^2 = 0.99875) \quad (7)$$

$$a_O = 0.05139 - 0.05109 \times \left(1 - e^{\frac{-0.3229}{R}}\right) - 4.341843 \times 10^{-4} \times \left(1 - e^{\frac{-R}{5.12726}}\right) \quad (8)$$

$$L_s = -217.33128 + 173.96517 \times e^{\frac{R-1.26237}{0.51157}} \quad (r^2 = 0.99834) \quad (9)$$

式中:  $r$  为相关系数;  $r^2$  越接近于 1, 代表拟合效果越好。

渣中  $a_{CaO}$  随碱度的增加而线性增加,  $a_O$  随碱度的增加而减小, 这主要是由于随着碱度的增加,  $a_{SiO_2}$  降低。  $L_s$  随着碱度的增加而增加。

渣钢比为 0.1 时, 若冶炼碱度固定, 则可由式

(9)计算出  $L_s$ , 如果最终都将硫脱至 0.003 0%, 假设渣中的  $w(S)$  全部为钢中脱除, 则可以计算出进站允许最大  $w([S])_{max}$ , 结果见表 3。

渣钢比同样设为 0.1, 若进站  $w([S])$  固定, 最终也将硫脱至 0.003 0%, 则可计算出  $L_s$ , 进而根据式 (9) 计算出冶炼最低碱度  $R_{min}$ , 结果见表 4。

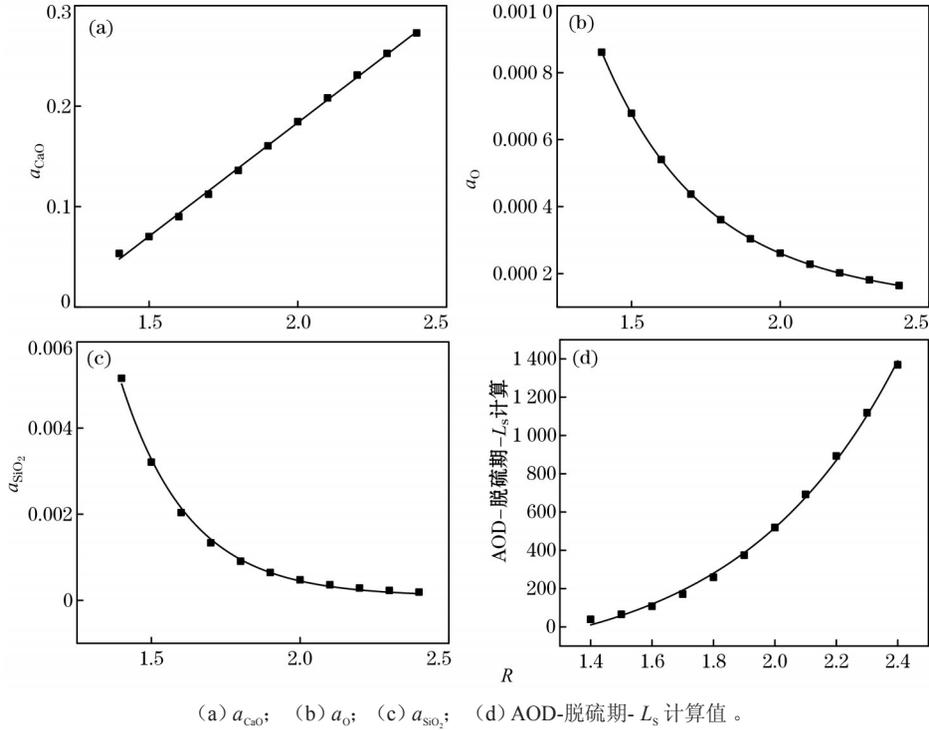


图 3  $a_{CaO}, a_{SiO_2}, a_O, AOD$  脱硫期- $L_s$  计算值随  $R$  的变化

Fig. 3 Variation of  $a_{CaO}, a_{SiO_2}, a_O$  and  $L_s$  of AOD desulfurization stage with increasing of basicity

表 3 进站允许  $w([S])_{max}$

Table 3  $w([S])_{max}$  at initial stage

									%
$R=1.4$	$R=1.5$	$R=1.6$	$R=1.7$	$R=1.8$	$R=1.9$	$R=2.0$	$R=2.1$	$R=2.2$	
0.006 1	0.020 8	0.038 8	0.060 6	0.087 1	0.119 3	0.158 5	0.206 1	0.264 1	

表 4 冶炼最低碱度

Table 4  $R_{min}$  of refining slag

进站 $w([S])/\%$	0.080 0	0.070 0	0.060 0	0.050 0	0.040 0	0.030 0	0.020 0	0.010 0	0.008 0	0.006 0
$R_{min}$	1.78	1.74	1.70	1.65	1.61	1.55	1.49	1.43	1.41	1.40

表 3 和表 4 为实际生产过程中 AOD 精炼渣的碱度的确定提供了参考, AOD 进站时钢中的  $w([S])$  约为 0.060 0%, 因此, AOD 精炼渣的理论最低碱度为 1.7 左右, 不宜在 AOD 时采用低碱度精炼渣塑性化夹杂物。针对这种情况, 本研究提出在 AOD 时采用高碱度精炼渣脱硫, 在 LF 采用低碱度精炼渣塑性化夹杂物的操作工艺。

#### 4 低碱度渣冶炼工业试验

根据理论分析结果, 采用在 AOD 造高碱度(碱度控制在 1.8~2.2)精炼渣脱硫, 在 LF 低碱度(碱度

控制在 1.3~1.7)精炼渣塑性化夹杂物的操作工艺, 进行了一个炉次的工业试验, 试验炉次冶炼过程中硫质量分数变化见表 5, 为了保证低碱度渣塑性化夹杂物的效果, 试验炉次在 LF 出站发生了轻微的回硫现象, 但是, 最终铸坯的硫质量分数仍能满足要求。铸坯中夹杂物的观察和检测采用德国蔡司 EVO18 全自动夹杂物分析系统, 该系统能够全自动地进行钢中夹杂物分析, 准确地测量样品中夹杂物的尺寸、形状及其化学组成。铸坯中夹杂物的组成为  $SiO_2-MnO-Al_2O_3$  三元系, 将夹杂物的成分画在标有等温线的  $SiO_2-MnO-Al_2O_3$  三元相图中, 如图 4 所

示,铸坯中大部分夹杂物的熔点小于 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ ,达到了夹杂物塑性化的目的,试验结果表明了该工艺的可行性。

表 5 低碱度渣冶炼工业试验炉次钢中硫质量分数的变化

冶炼阶段	AOD 进站	AOD 还原	AOD 脱硫	LF 出站	铸坯
$w(\text{S})$	0.073 1	0.003 1	0.001 0	0.001 6	0.001 2

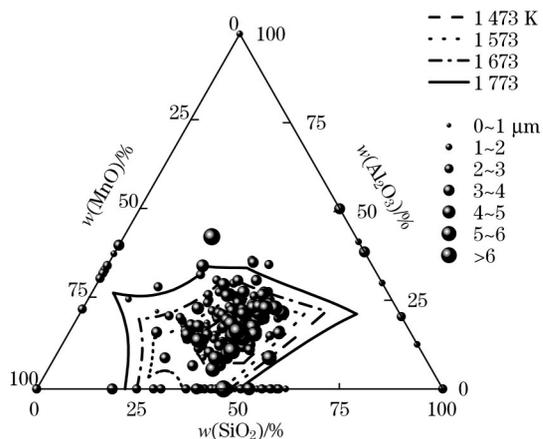


图 4 铸坯中夹杂物在标有等温线的  $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$  三元相图中的分布

Fig. 4 Distribution of inclusions in slabs in ternary phase diagram of  $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$  marked with isotherms

## 5 结论

(1) 基于共存理论,建立了硅脱氧的 304 不锈钢九元渣系的组元活度计算模型和硫分配比  $L_s$  计算模型,模型计算结果与实际生产结果相符较好。

(2) 探究了 AOD 脱硫期  $R$  的变化所产生的影响,发现  $R$  从 1.4~2.4 升高时,  $a_{\text{CaO}}$  随  $R$  升高而线性增加,  $a_{\text{O}}$  随  $R$  的升高而降低,  $L_s$  随  $R$  的升高而增加,拟合了 AOD 脱硫期  $L_s$  计算值与  $R$  的关系式,给出了不同条件下 AOD 精炼渣理论最低碱度。

(3) AOD 采用高碱度渣冶炼,LF 采用低碱度精炼的工业试验结果显示,最终铸坯中硫质量分数为 0.001 2%,夹杂物的平均熔点低于  $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ ,这样的操作工艺可以同时满足脱硫及夹杂物塑性化的目的,为减少不锈钢超薄板表面缺陷提供了可能。

### 参考文献:

[ 1 ] YANG H, YE J, WU X, et al. Optimum composition of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  slag for spring steel deoxidized by Si and Mn in production[J]. Metallurgical and Materials: Transactions B, 2016, 47(2): 1435.

[ 2 ] Park J H, Todoroki H. Control of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel inclusions in stainless steels[J]. ISIJ International, 2010, 50(10): 1333.

[ 3 ] 任磊,张立峰,王强强,等. 304 不锈钢连铸过程中结晶器渣圈形成机制[J]. 钢铁, 2016, 51(8): 35. (REN Lei, ZHANG Li-feng, WANG Qiang-qiang, et al. Formation mechanism of slag rim in 304 stainless steel continuous casting mold[J]. Iron and Steel, 2016, 51(8): 35.)

[ 4 ] 钱国余,李六一,成国光,等. GOR 冶炼不锈钢深脱硫工艺[J]. 钢铁, 2016, 51(3): 39. (QIAN Guo-yu, LI Liu-yi, CHENG Guo-guang, et al. Deep desulfurization process of stainless steel in the GOR converter[J]. Iron and Steel, 2016, 51(3): 39.)

[ 5 ] 李璟宇,成国光,钱国余,等. 304 不锈钢热(冷)轧板表面线缺陷[J]. 中国冶金, 2017, 27(1): 29. (LI Jing-yu, CHENG Guo-guang, QIAN Guo-yu, et al. Line defect on surface of hot(cold)-rolled 304 stainless steel sheet[J]. China Metallurgy, 2017, 27(1): 29.)

[ 6 ] Zhang L, Thomas B G. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting[J]. Metallurgical and Materials: Transactions B, 2006, 37(5): 733.

[ 7 ] Choudhary S K, Chandra S, Ghosh A. Prediction of deoxidation and inclusion precipitation in semikilled steel[J]. Metallurgical and Materials: Transactions B, 2005, 36(1): 59.

[ 8 ] Jung I, Kang Y, Decterov S A, et al. Thermodynamic evaluation and optimization of the  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems and applications to inclusion engineering[J]. Metallurgical and Materials: Transactions B, 2004, 35(2): 259.

[ 9 ] Park J S, Park J H. Effect of slag composition on the concentration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the inclusions in Si-Mn-killed steel[J]. Metallurgical and Materials: Transactions B, 2014, 45(3): 953.

[ 10 ] REN Y, ZHANG L, FANG W, et al. Effect of slag composition on inclusions in Si-deoxidized 18Cr-8Ni stainless steels[J]. Metallurgical and Materials: Transactions B, 2016, 47(2): 1024.

[ 11 ] 张娜. 精炼渣对不锈钢夹杂物的影响研究[D]. 辽宁: 东北大学, 2008. (ZHANG Na. Influence of Refining Slag on Nonmetallic Inclusions in Stainless Steel[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.)

[ 12 ] 耿鸿明,吴晓春,闵永安,等. 铜、硫对不锈钢 4Cr13 加工性能的影响[J]. 钢铁, 2008, 43(3): 68. (GENG Hong-ming, WU Xiao-chun, MIN Yong-an, et al. Effects of copper and sulphur on mechanical properties of stainless steel 4Cr13[J]. Iron and Steel, 2008, 43(3): 68.)

[ 13 ] 郝鑫,王新华,黄福祥,等. LF-VD 高效脱硫工艺[J]. 钢铁, 2014, 49(7): 72. (HAO Xin, WANG Xin-hua, HUANG Fu-xiang, et al. High efficient desulfurization refining process of LF-VD[J]. Iron and Steel, 2014, 49(7): 72.)

[ 14 ] 吴铿,梁志刚. 包钢 LF 精炼过程脱硫工业实验研究[J]. 钢铁, 2001, 36(8): 16. (WU Keng, LIANG Zhi-gang. Industrial experiment of desulfurization in LF Refining Process at Baotou Iron and Steel(Group) Co. Ltd[J]. Iron and Steel, 2001, 36(8): 16.)