高速重轨钢精炼理论与工艺

齐江华^{1) ≥} 吴 杰¹⁾ 薛正良²⁾ 田 $f^{(1)}$ 吉 玉¹⁾

1) 武汉钢铁(集团) 公司研究院, 武汉 430080

2) 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室,武汉科技大学,武汉 430081 ⊠通信作者,E-mail: qi-jianghua@163.com

摘 要 针对高速重轨钢精炼过程的脱氧、夹杂物控制和脱氢进行了理论分析,并结合工艺实践,对精炼过程中的炉渣碱度和精炼时间等进行了研究.理论分析表明,炉渣碱度高有利于重轨钢在 LF 精炼时脱氧,欲控制重轨钢中生成 2CaO·Al₂O₃·SiO₂,应尽量控制钢中的 Ca 和 Al 含量.工艺实践表明,在 RH 精炼时全氧含量和氢含量在 15 min 左右已趋于稳定,炉渣碱度对脱氧无明显影响,但碱度高会有脆性夹杂物生成.建议高速重轨钢的精炼可以在 LF 精炼时采用较高碱度(2.5~3.0),在 RH 精炼时控制较低的炉渣碱度(2.0 左右),同时控制 RH 精炼时间在 15 min 即可达到脱氢脱氧和控制夹杂物的目的. 关键词 钢轨钢;精炼;脱氧;脱氢;夹杂物

分类号 TF761⁺.4

Refining theory and process of high-speed heavy-rail steel

QI Jiang-hua¹⁾ \bowtie , WU Jie¹⁾, XUE Zheng-liang²⁾, TIAN Qing¹⁾, JI Yu¹⁾

1) Research Institute of Wuhan Iron and Steel (Group) Co., Wuhan 430080, China

2) Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization (Ministry of Education), Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

🖂 Corresponding author, E-mail: qi-jianghua@163.com

ABSTRACT Deoxidization, inclusion control and dehydrogenation were analyzed theoretically and the process experience was carried out to study the basicity of slag and the refining time during refining high-speed heavy rail steel. The theoretical analysis results indicate that high basicity slag is propitious to deoxidization in LF refining, and in order to prevent the precipitation of $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2 O_3 \cdot \text{SiO}_2$, the contents of Ca and Al in the steel should be controlled to be lower. The process experience shows that the contents of total oxygen and hydrogen become already stable after 15 min refining and the slag basicity has not obvious influence on the deoxidization during RH refining, but high basicity induces to increase fragile inclusions in the steel. During high speed heavy rail steel refining, the slag with a higher basicity of 2.5 to 3.0 can be used in LF refining, but the basicity of slag should be suitably reduced (about 2.0) in RH refining, and the goals of deoxidization, inclusion control and dehydrogenation can come true after RH refining for 15 min. **KEY WORDS** rail steel; refining; deoxidization; dehydrogenation; inclusions

现代高速、重载铁路的发展对重轨钢质量提出 了更高的要求,Al₂O₃等脆性夹杂是引起钢轨疲劳裂 纹的主要原因,高速重轨要求钢中 $w_{(0)} \leq 0.002\%$, $w_{(Al)} \leq 0.004\%$.此外,重轨钢对氢有很强的敏感 性,氢含量高导致的白点及裂纹对重轨钢是致命的, 高速重轨要求钢中 $w_{(H)} \leq 0.00015\%^{[1-2]}$.因此,如 何控制钢中全氧含量、夹杂物的形态以及氢含量是 高速重轨钢冶炼技术的关键^[3-5].为使高速重轨钢 的精炼在技术上可行,经济上合理,本文针对采用转 炉冶炼一LF 精炼一RH 精炼一连铸工艺生产的高速 重轨钢精炼过程的脱氧、夹杂物的形态控制和脱氢 进行了理论分析,并结合工艺实践,对精炼过程中的 炉渣碱度和精炼时间等工艺参数控制进行了研究.

1 高速重轨钢精炼的热力学分析

1.1 基础热力学数据

以 U75V 高速重轨钢为例,主要化学成分(质量分数)为: C 0.75%, Si 0.60%, Mn 0.9%, P

表1 主要元素活度系数和活度

 Table 1	Activity	coentcient	and activity	or main e	elements
元素	С	Si	Mn	Р	S
f_i	1. 387	1.596	0. 886	1.450	1.054
 a_i	1.040	0.958	0. 797	0.0145	0.0105

1.2 脱氧

氧在不同阶段受不同的脱氧元素控制.

(1)转炉出钢后采用无铝脱氧工艺,进入 LF 炉 精炼时,主要是硅的脱氧反应^[3]:

$$\frac{1}{2} [Si] + [O] = \frac{1}{2} SiO_{2(S)} ,$$

$$lga_{[O]} = \left(\frac{1}{2} lga_{SiO_2} - \frac{1}{2} lg a_{[Si]}\right) + 6.28 - \frac{15171.55}{T}$$
(1)

将表1中元素活度代入上式,在1550℃,若渣 中SiO₂的活度为0.5,则与钢中Si平衡的氧活度为 0.01%;若渣中SiO₂的活度为0.01,则与钢中Si平 衡的氧活度仅为0.0004%.可见在LF精炼过程中 调整炉渣成分,降低SiO₂的活度可以大幅度提高硅 的脱氧能力.对于Al₂O₃含量较低的精炼渣,提高炉 渣碱度有利于降低SiO₂的活度,有利于LF深脱氧.

(2) 对于高碳钢来说, RH 精炼过程中钢中的溶 解氧含量受碳控制, 主要真空下的碳-氧反应.由于 钢中碳含量远高于氧含量, 真空条件下碳脱氧的速 度主要受氧的扩散控制, 随着钢中氧含量的降低, 后 期碳脱氧效果已不明显.

(3) RH 出站后,常压下碳几乎没有脱氧能力, 此时与[Si]、[C]平衡的溶解氧很高,钢液一旦与空 气接触,溶解氧很容易提高,所以重轨钢浇铸过程中 防止钢水二次氧化尤为重要.

1.3 夹杂物控制

转炉出钢加入 Si、Mn 合金后, 夹杂物和钢液的 环境是 MnO-SiO₂-Al₂O₃体系, 当钢水进入 LF 后造 精炼渣, 钢液、夹杂物和渣的平衡体系发生变化, 由 于炉渣中 Ca 含量的增加使大量 MnO 被还原, 从而 使炉渣转变为 CaO-SiO₂-Al₂O₃体系.

在 CaO-SiO₂-Al₂O₃三元系中,当钢中钙和铝含 量很低时,可能析出的脱氧产物为刚玉(Al₂O₃)、鳞 英石(SiO₂)、莫来石(3Al₂O₃•2SiO₂)、钙斜长石 (CaO•Al₂O₃•2SiO₂)、钙铝黄长石(2CaO•Al₂O₃•

SiO₂) 和假硅灰石(CaO·SiO₂) 等. 脱氧反应如下^[8]:
CaO_(S) + SiO_{2(S)} = CaO·SiO_{2(S)},
$$\Delta G^{\circ} = -81416 - 10.498T$$
 (2)

$$CaO_{(S)} + Al_2O_{3(S)} + 2SiO_{2(S)} = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_{2(S)}$$
,

$$\Delta G^{\circ} = -76\,912 - 33.\,02T \tag{3}$$

$$2\text{CaO}_{(\text{S})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{S})} + \text{SiO}_{2(\text{S})} = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_{2(\text{S})} ,$$
$$\Delta G^{\circ} = -116\,204 - 38,\,87T \tag{4}$$

根据方程 ΔG° = - *RT*ln*K*, 假定反应产物的活 度均为 1, 将表 1 中 U75V 重轨钢的活度代入式 (2)、式(3)和式(4)可得1550℃氧活度与钙和铝活 度的关系, 如图 1 和图 2.



图1 析出 2CaO•Al₂O₃•SiO₂与 CaO•Al₂O₃•2SiO₂的 Ca、Al 含量 范围

Fig.1 Composition range of Ca and Al for precipitating 2CaO•Al₂O₃•SiO₂ and CaO•Al₂O₃•2SiO₂



图 2 析出 2CaO·Al₂O₃·SiO₂与 CaO·SiO₂的 Ca、Al 含量范围 Fig. 2 Composition range of Ca and Al for precipitating 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ and CaO·SiO₂

图 1 和图 2 表明,对于重轨钢成分和炉渣碱度, 要生成 CaO·Al₂O₃•2SiO₂,要求钢中 Ca、Al 含量极低,可控范围很小,重轨钢夹杂物的控制目标为 2CaO·Al₂O₃•SiO₂.如图 2 所示,若钢中 Al 含量一定 时,当钢中钙含量较高时,可能生成 CaO•SiO₂,当钢中 钙含量较低时,能控制生成塑性的2CaO•Al₂O₃•SiO₂.因此,在重轨钢冶炼过程中,应尽量控制钢中的Ca、Al含量.

1.4 脱氢

氢在钢中的溶解反应式为^[9-10]:

$$\frac{1}{2} H_2 \rightarrow [H],$$

$$lg K_{\rm H} = -\frac{1\,670}{T} - 1.\,68 \tag{5}$$

在小于10⁵ Pa 压力范围内,氢在钢液中的溶解 符合平方根定理,可得:

$$[H] = K_{\rm H} P_{\rm H_2}^{1/2}$$
 (6)

式中,*K*_H是氢在钢液中溶解的平衡常数,*P*_{H2}是气相 中氢的分压.

根据式(5)和(6)可计算出1600℃时气相中氢的分压对钢中氢含量的影响,如图3.







图 3 表明,从热力学角度,气相中氢的分压越低,钢中氢含量就越低.精炼重轨钢时,理论上气相中氢的分压小于 300 Pa 时,就能将钢中氢含量降低到 1.5×10⁻⁶以下.实际 RH 精炼真空度为 67 Pa 时,理论上能将钢中氢含量降至 0.7×10⁻⁶左右,但在实际的生产过程中脱氢效果还受到动力学条件的限制.

2 高速重轨钢精炼工艺的讨论与分析

重轨钢的深脱氧、脱氢和夹杂物控制很大程度 上取决于 RH 精炼.精炼渣碱度和精炼时间是重轨 钢 RH 精炼的重要工艺参数.为考察精炼渣碱度和 精炼时间对重轨钢的深脱氧、脱氢和夹杂物控制的 影响,对连续四炉钢进行了不同炉渣碱度(炉渣碱 度用 *R* 表示)和精炼时间对脱氧和脱氢的影响试 验,主要结果如图 4 和图 5. 图 4 表明,钢中全氧含 量在前 16 min 是逐渐下降的,但 16 min 后下降趋势 已不明显,个别炉次氧含量反而升高.图 5 表明在 极限真空度下,处理前期脱氢速率最高,随真空处理 时间的延长,脱氢速率呈降低趋势,钢液中的氢逐渐 下降,真空处理时间对脱氢影响最大,在极限真空度 下保持 10 min,即可满足氢小于 1.5×10⁻⁶的要求. 当处理时间在 15 min 以上时,钢液中的氢含量已处 于极低水平,脱氢速率降低,钢液中的氢趋于稳定. 即真空处理一定时间后,再单纯靠增加处理时间对 于脱氢意义不大.



图4 钢中全氧含量随 RH 精炼时间的变化

Fig. 4 Change in total oxygen content of the steel with RH refining time



图 5 钢中氢含量随 RH 精炼时间的变化 Fig. 5 Change in hydrogen content of the steel with RH refining time

在碱度高的试样中利用电子探针对夹杂物进行观察,如图6所示,在生成的CaO-SiO₂-Al₂O₃系夹杂物中存在有单独析出的MgO·Al₂O₃镁铝尖晶石和Al₂O₃的组成.可见高碱度对夹杂物塑性化不利.

综合上述分析:从脱氧的角度考虑,在 LF 精炼 时要求炉渣有较高碱度,RH 精炼时有较高真空度, 精炼时间在15 min 以上;从脱氢的角度考虑,RH 精 炼要保证15 min 以上的精炼时间;而从夹杂物控制





图 6 夹杂物的形貌和元素分布状态 Fig. 6 Inclusion pattern and distribution of elements in inclusions

的角度考虑,要求炉渣有较低碱度.为了保持 LF 精 炼时 Si 的脱氧效果的同时控制夹杂物的塑性化,同 时又要保证脱氢效果,建议高速重轨钢的精炼可以 在 LF 精炼时采用较高碱度(2.5~3.0)炉渣利于脱 氧,在 RH 精炼时控制较低的炉渣碱度(2.0 左右), 同时控制 RH 精炼时间在 15 min,有利于控制夹杂 物的形态.此外,连铸过程保护浇注和中间包去夹 杂是最终控制全氧含量和夹杂物形态的关键.

3 结论与建议

(1)理论分析表明,炉渣碱度高有利于重轨钢 在 LF 精炼时脱氧,欲控制重轨钢中生成 2CaO•Al₂O₃•SiO₂,应尽量控制钢中的 Ca 和 Al 含量.

(2) 工艺实践表明,高速重轨钢在 RH 精炼时全 氧含量和氢含量在 15 min 左右已趋于稳定,炉渣碱 度对脱氧无明显影响,但碱度高会有脆性夹杂物 生成.

(3)结合理论计算与工艺实践,建议高速重轨钢的精炼可以在 LF 精炼时采用较高碱度(2.5~3.0)炉渣利于脱氧,在 RH 精炼时控制较低的炉渣

碱度(2.0 左右),利于控制夹杂物的形态,同时控制 RH 精炼时间在15 min即可达到脱氢脱氧和去除大 颗粒夹杂物的目的.

参考文献

[1] Zhou Y P, Yan X M, Zhan D P, et al. Development of smelting technology for heavy-rail steel in China. J Mater Metall, 2004, 3 (2): 83

(周壹平,严学模,战东平,等.我国重轨钢冶炼技术的发展. 材料与冶金学报,2004,3(2):83)

 [2] Liu P, Zhi J G, Chen A M. Technology of cleanliness control on heavy rail steel. Sci Technol Baotou Steel Group Corp., 2007, 33 (6):18

(刘平,智建国,陈爱梅. 重轨钢的洁净度控制技术. 包钢科 技, 2007, 33(6):18)

- [3] Wu W, Liu L, Li J. Deoxidization process with low aluminum addition for heavy rail steel. *Iron Steel*, 2007, 42(3): 33
 (吴伟,刘浏,李俊.重轨钢无铝脱氧工艺的研究. 钢铁,2007, 42(3): 33)
- [4] Li G J. Development of non-aluminium deoxidizing technology for rail steel. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2003, 24(1): 21 (李桂军. 重轨钢非铝脱氧工艺研究. 钢铁钒钛, 2003, 24 (1): 21)
- [5] Zeng J H. Control technique of inclusions for rail steel with high cleanliness. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2007, 28(2): 48
 (曾建华.高洁净度钢轨钢的夹杂物控制技术.钢铁钒钛, 2007, 28(2): 48)
- [6] Sigworth G K, Elliott J F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Met Sci*, 1974, 8(9): 298
- [7] Xue Z L, Li Z B, Zhang J W. Thermodynamic fundamentals for alumina content control of oxide inclusion in silicon deoxidation of molten steel. *J Chin Rare Earth Soc*, 2002(9): 57
 (薛正良,李正邦,张家雯. 硅脱氧钢中氧化物夹杂 Al₂O₃含 量控制热力学基础. 中国稀土学报, 2002(9): 57)
- [8] Xue Z L, Li Z B, Zhang J W, et al. Thermodynamic conditions for oxide inclusion modification in spring steels. *J Iron Steel Res*, 2000, 12(6): 20
 (薛正良,李正邦,张家雯,等.改善弹簧钢中氧化物夹杂形态的热力学条件.钢铁研究学报,2000,12(6): 20)
- [9] Guan Y, Xue J, Lei H B, et al. Dehydrogenation process in refining heavy rail steel. J Univ Sci Technol Beijing, 2007, 27(Suppl 2) : 108.

(关勇,薛军,雷洪波,等.重轨钢除氢工艺研究.北京科技 大学学报,2005,27(增刊2):108)

[10] Wang J H. Analysis on dehydrogenability by RH process. Angang Technol, 2011(3): 26
(王金辉. RH 脱氢能力分析. 鞍钢技术, 2011(3): 26)