



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13·5” GUIHUA JIAOCAI

洁净钢与清洁辅助原料

王德永 主编



冶金工业出版社

www.cnmp.com.cn



普通高等教育“十三五”规划教材

洁净钢与清洁辅助原料

主 编 王德永

副主编 屈天鹏 王慧华

北 京

冶金工业出版社

2017

内 容 提 要

本书紧紧围绕洁净钢生产中最为关切的问题,对钢水洁净度的改善方法、杂质元素的去除、夹杂物形态控制、清洁辅助原料等进行了详细阐述。全书共8章,主要内容包括洁净钢发展概述、铁水预处理与熔剂、炼钢工艺与原料、钢液脱氧技术、炉外精炼与原料、洁净钢与夹杂物控制、结晶器内钢液流动与保护渣、洁净钢与清洁耐火材料等。

本书为高等院校冶金工程专业及相关专业高年级本科生、研究生教材,也可供从事洁净钢生产与品种开发的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

洁净钢与清洁辅助原料/王德永主编. —北京:冶金工业出版社, 2017.7

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5024-7514-7

I. ①洁… II. ①王… III. ①超纯钢—炼钢—高等学校—教材 ②超纯钢—辅助材料—高等学校—教材 IV. ①TF762

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第114142号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨 敏 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7514-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2017年7月第1版,2017年7月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 25.75印张; 621千字; 398页

55.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前言

经过三十多年的持续发展,我国已经成为全球钢产量第一的钢铁大国,但仍存在低端产能过剩,高端产能不足等问题。其原因在于,我国冶金行业缺少具有国际化视野和优秀创新品质的专业技术人才,缺少引领行业的原创产品。2010年6月,教育部在天津大学召开“卓越工程师教育培养计划”启动会,联合有关部门和行业协会,共同实施“卓越工程师教育培养计划”,其目标是培养和造就一大批创新能力强、适应经济社会发展需要的高质量工程技术人才,为建设创新型国家、实现工业化和现代化奠定坚实的人力资源基础,增强我国的核心竞争力和综合国力。为了适应卓越工程师培养的要求,国内冶金高校要把握企业人才需求的动态变化,深化人才培养模式的改革,注重创新能力的培养,在教学过程中理论联系实际,不但要适应宽口径办学的方向,而且更要兼顾人才培养的专业性和前瞻性。

随着科学技术的发展,人类对钢铁材料的性能与质量要求越来越高,钢铁材料的发展正朝着高纯净化、高均质化、高性能化的目标迈进。为此,国内外研究学者提出了“洁净钢”的概念。提高钢的洁净度,能大幅度地提高钢材的强度、韧性和使用寿命,使产品具备更好的深冲性、拉拔性、冷变形性、低温韧性以及更好的抗疲劳、抗氢致裂纹和应力腐蚀裂纹等耐久性能。可以说,洁净钢生产技术已成为衡量一个钢铁企业竞争力的重要标志,是工艺装备、冶炼水平和管理能力的综合体现。

“洁净钢冶炼”作为冶金工程专业的重要选修课,是对传统冶金工程专业培养方案的一项重要改革。目前,虽然大部分高校冶金工程专业都开设了“洁净钢冶炼”课程,但缺少深入浅出的专业性教材。为此,苏州大学组织有关教师编写了本教材。本教材以洁净钢生产理论与工艺为主线,涵盖了铁水预处理、转炉炼钢、炉外精炼、钢液脱氧、非金属夹杂物控制、清洁耐火材料等内容,是一本既注重基础理论同时又兼顾生产实践的教材,可作为培养冶金专业创新型人才的重要工具,也可作为钢铁企业技术人员的参考书。

本书由苏州大学钢铁学院有关教师编写。具体编写分工为:第1章、第4

章、第6章、第7章由王德永编写，第2章、第3章由屈天鹏编写，第5章、第8章由王慧华编写，参加编写工作的还有田俊、苏丽娟、徐英君、徐周、陈开来等。全书由王德永教授统稿、定稿。在教材编写过程中，得到了东北大学朱英雄教授、施月循教授以及武汉科技大学李光强教授的大力支持和帮助，在此表示最诚挚的感谢。

本书得到了苏州大学出版经费的支持，在此表示感谢。由于教材涉及的内容较多，编者理解和认知水平有限，书中不足之处，诚望读者批评指正。

编者

2017年2月

于苏州大学

目 录

1 洁净钢发展概述	1
1.1 洁净钢基本概念	1
1.2 洁净钢生产的用户工程学	1
1.3 高品质钢对洁净度的要求	2
1.3.1 总氧控制	3
1.3.2 硫/磷含量控制	4
1.3.3 氮/氢含量控制	5
1.3.4 残余元素控制	6
1.3.5 夹杂物控制	7
1.4 洁净钢生产流程	9
1.4.1 传统洁净钢生产流程	9
1.4.2 经济洁净钢生产流程	11
1.5 洁净钢冶炼新技术	12
1.5.1 夹杂物聚合长大机理	12
1.5.2 夹杂物在线分析技术	12
1.5.3 镁处理夹杂物变性技术	14
1.5.4 氮微合金化技术	14
1.5.5 无污染脱氧技术	15
1.5.6 氧化物冶金技术	16
1.6 洁净钢发展展望	17
2 铁水预处理与熔剂	19
2.1 铁水预处理发展概述	19
2.1.1 铁水预处理的冶金学意义	19
2.1.2 铁水预处理的优越性	19
2.1.3 铁水预处理发展历程	20
2.1.4 铁水预处理发展趋势	21
2.2 铁水预脱硅与脱硅剂	21
2.2.1 预脱硅基本原理	22
2.2.2 预脱硅主要方法	23
2.2.3 脱硅剂种类及用量	24
2.2.4 脱硅渣起泡控制	25

2.3 铁水预脱硫及脱硫剂	25
2.3.1 预脱硫基本原理	26
2.3.2 铁水脱硫剂种类	27
2.3.3 铁水预脱硫方法	30
2.3.4 预脱硫后防止回硫	34
2.4 铁水预脱磷及脱磷剂	35
2.4.1 铁水脱磷方式分类	35
2.4.2 氧化脱磷	35
2.4.3 熔渣中磷酸盐的还原	39
2.4.4 还原脱磷	39
2.4.5 铁水脱磷剂种类	41
2.4.6 传统预脱磷方法	42
2.4.7 专用炉脱磷方法	43
2.4.8 碳、磷的选择性氧化	46
2.5 铁水同时脱磷脱硫	47
2.5.1 铁水同时脱磷脱硫原理	47
2.5.2 分期脱磷脱硫	48
2.6 特殊铁水预处理及相关材料	49
2.6.1 铁水预处理提钒	49
2.6.2 铁水提钒基本原理	50
2.6.3 铁水提钒的方法	51
2.6.4 铁水预处理提铌	51
2.6.5 铁水提铌方法	52
思考题	52
3 炼钢工艺与原料	54
3.1 现代化炼钢技术的发展	54
3.1.1 炼钢的发展历程	54
3.1.2 炼钢新技术及发展方向	55
3.1.3 炼钢的任务及清洁原料	57
3.2 清洁废钢与残余元素控制	57
3.2.1 废钢的基本特征	57
3.2.2 炼钢对废钢的要求	58
3.2.3 废钢预热技术	58
3.2.4 钢中残余元素	61
3.2.5 废钢脱铜技术	66
3.3 直接还原铁在炼钢中的应用	69
3.3.1 还原铁的特点	69
3.3.2 直接还原铁生产方法	70

3.3.3	直接还原铁使用效果	72
3.3.4	直接还原铁技术发展方向	73
3.4	活性石灰及其冶金效果	74
3.4.1	冶金石灰概述	74
3.4.2	石灰的化学成分	75
3.4.3	石灰的物理性质	77
3.4.4	石灰的矿物组成	78
3.4.5	石灰活性度和粒度检测	79
3.4.6	冶金石灰的技术指标	81
3.4.7	石灰在炼钢中的应用	81
3.5	炼钢辅助造渣材料	88
3.5.1	轻烧白云石	88
3.5.2	萤石与复合化渣剂	90
3.5.3	铁矾土造渣剂	91
3.5.4	造渣材料的加入特征	93
3.6	炼钢用冷却剂	96
3.6.1	转炉热量来源和消耗	96
3.6.2	转炉冶炼过程温度控制	97
3.6.3	冷却剂种类及效应	98
3.7	炼钢用增碳剂	100
3.7.1	转炉终点碳的控制方法	100
3.7.2	炼钢增碳剂的性能指标	101
3.7.3	炼钢增碳剂分类	101
3.7.4	增碳剂脱氮	102
3.8	出钢挡渣与炉渣改质	103
3.8.1	挡渣出钢的必要性	103
3.8.2	挡渣出钢方法	104
3.8.3	钢液增氮控制	107
3.8.4	出钢炉渣改质	108
	思考题	113
4	钢液脱氧技术	114
4.1	钢中氧的危害	114
4.2	钢液脱氧原理	115
4.2.1	钢液脱氧方式	115
4.2.2	脱氧反应热力学	116
4.2.3	脱氧反应动力学	118
4.3	单一脱氧剂脱氧	120
4.3.1	铝脱氧	120

VI	
4.3.2	硅脱氧 122
4.3.3	锰脱氧 123
4.3.4	真空碳脱氧 124
4.4	复合脱氧剂 127
4.4.1	硅-锰复合脱氧 128
4.4.2	硅-锰-铝复合脱氧 129
4.4.3	铝-镁复合脱氧 130
4.4.4	铝-钙复合脱氧 133
	思考题 135
5	炉外精炼与原料 136
5.1	钢水炉外精炼概述 136
5.1.1	钢水炉外精炼发展历程 136
5.1.2	钢水炉外精炼发展方向 137
5.2	钢水二次精炼原理与分类 138
5.2.1	搅拌法 138
5.2.2	合成渣渣洗 142
5.2.3	真空精炼 144
5.2.4	加热精炼 149
5.2.5	喷射冶金 152
5.3	典型钢水二次精炼方法 158
5.3.1	钢包炉 158
5.3.2	RH 真空精炼 173
5.3.3	不锈钢炉外精炼 189
	思考题 199
6	洁净钢与夹杂物控制 201
6.1	钢中夹杂物的危害 201
6.1.1	夹杂物的物理性质 201
6.1.2	夹杂物与钢的缺陷 204
6.2	钢中夹杂物的分类 212
6.3	夹杂物来源与产生途径 212
6.3.1	脱氧产物与其特征 212
6.3.2	二次氧化与夹杂物 214
6.3.3	卷渣引起的夹杂物 218
6.3.4	耐材脱落与熔损 221
6.4	夹杂物的去除方法 223
6.4.1	上浮去除法 223
6.4.2	吹气去除法 225

6.4.3 过滤去除法	228
6.4.4 电磁分离去除法	233
6.5 夹杂物形态控制	234
6.5.1 钢液钙处理技术	234
6.5.2 夹杂物塑性化控制	242
6.5.3 稀土对钢中夹杂物的变质效果	252
思考题	257
7 结晶器内钢液流动与保护渣	258
7.1 结晶器内钢液流动及表征	259
7.1.1 钢液流动形态分类	259
7.1.2 钢液最大穿透深度	260
7.1.3 液面波动指数	261
7.2 结晶器内钢流输送及控制	262
7.2.1 塞棒控流	262
7.2.2 滑板控流	263
7.3 影响结晶器内钢液流动的因素	264
7.3.1 结晶器内钢液流场的指标	264
7.3.2 控流装置的影响	265
7.3.3 浸入式水口参数	266
7.3.4 拉坯速度	267
7.3.5 水口吹氩	267
7.3.6 电磁制动和电磁搅拌	268
7.4 钢液流动与铸坯质量	270
7.4.1 气泡与夹杂物卷入	270
7.4.2 保护渣卷渣	271
7.4.3 液面波动	272
7.5 浸入式水口结瘤与防止措施	274
7.5.1 沉积物特征分析	275
7.5.2 水口堵塞机理	279
7.5.3 水口结瘤的防止措施	282
7.6 结晶器保护渣	291
7.6.1 保护渣在结晶器中的行为	291
7.6.2 结晶器保护渣的基本功能	292
7.6.3 结晶器保护渣理化性质	293
7.6.4 渣膜形成与传热控制	304
7.6.5 保护渣的润滑功能	307
7.6.6 结晶器保护渣对铸坯质量的影响	311
思考题	320

8 洁净钢与清洁耐火材料	321
8.1 耐火材料对钢液洁净度的影响	321
8.1.1 耐火材料与钢中氧的关系	321
8.1.2 耐火材料与钢中硫的关系	328
8.1.3 耐火材料与钢中氢的关系	329
8.1.4 耐火材料与钢中磷的关系	331
8.1.5 耐火材料与钢液增碳	332
8.2 洁净钢生产中耐火材料的损毁机理	334
8.2.1 熔渣对耐火材料的侵蚀特征	334
8.2.2 耐火材料化学侵蚀速率	334
8.2.3 影响耐火材料化学侵蚀的因素	335
8.2.4 炉渣、钢液向耐火材料渗透行为	341
8.3 洁净钢用耐火材料分类与特征	344
8.3.1 耐火材料的分类方法	344
8.3.2 铁水预处理用耐火材料	346
8.3.3 炉外精炼用耐火材料	352
8.3.4 连铸用耐火材料	375
8.4 洁净钢耐火材料发展方向	393
8.4.1 耐火材料长寿化	393
8.4.2 耐火材料清洁化	394
8.4.3 耐火材料功能化	394
思考题	395
参考文献	396

1.1 洁净钢基本概念

1962年, Kiessling 在给英国钢铁学会起草的报告中, 首次提出了洁净钢 (Clean Steel) 一词, 泛指 O、S、P、N、H 以及 Sn、Pb、As、Cu、Zn 等杂质元素含量低的钢。一般认为, 洁净钢是指钢中五大杂质元素 S、P、H、N、O 含量较低, 并且对钢中非金属夹杂物 (主要为氧化物、硫化物) 进行严格控制的钢种。具体包括: 钢中总氧含量低, 非金属夹杂物数量少、尺寸小、分布均匀以及合适的夹杂物形状。当材料的纯净度达到一定程度时, 其性能会发生某些突变, 如超纯铁的耐酸侵蚀能力与金或铂的抗腐蚀能力相当, 18Cr2NiMo 不锈钢中磷含量从 0.026% 降低到 0.002% 以下时, 其耐硝酸腐蚀能力能提高 100 倍以上。金属材料的加工性能、疲劳性能和韧性等主要取决于材料中非金属夹杂物的性质、尺寸和数量, 当非金属夹杂物的尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 且其数量少到彼此间距大于 $10\mu\text{m}$ 时, 它们不会对材料的宏观性能产生影响。

随着钢铁企业产能的提升, 特别是能源、资源危机的出现, 钢材的品质成为提升企业竞争力的重要手段, 高附加值产品成为企业生存的关键。洁净钢不同于纯净钢, 洁净钢更具有工业价值, 它是针对特定的钢材和特定的服役环境来讨论的, 不同钢种、不同用途的钢材洁净度要求存在差异, 所以, 洁净钢具有经济洁净度的概念。最新的观点是, 洁净钢技术是一个钢铁企业竞争力的重要表征, 是综合冶炼能力的表现, 可以满足或超越用户的不同需求, 因此, 洁净钢更是“用户工程学”的概念。另外, 在洁净钢研究过程中由于去除成本的限制, “夹杂物、残余元素无害化”概念被提出来, 具有一定性能的夹杂物对钢材无害不必去除, 某些微细夹杂物可以被用来强化钢的性能, 残余元素可以被固化形成纳米析出物, 从而达到析出强化的目的。

1.2 洁净钢生产的用户工程学

钢的洁净度研究是一项综合技术, 不是单一的品种开发, 而是一个企业综合冶炼技术与管理能力的集中体现。工艺参数的精确控制, 包括耐火材料、炉渣、保护渣、脱氧剂、中间包流场、精炼与连铸操作参数的优化, 以及洁净度控制流程的修正, 是一个企业高附加值产品开发的基础。钢水洁净度没有国家标准, 它是满足甚至超出用户使用预期的结果, 是“用户工程学”的概念, 同时, 企业控制钢水洁净度也要兼顾成本, 所以洁净钢必须有经济洁净度的概念。研究洁净钢首先要关注用户的使用条件, 研究钢材如何满足用户的特殊要求, 从而有针对性地对钢水进行洁净度控制。对于钢材的耐点蚀疲劳寿命、耐海水酸碱腐蚀性能、大线能量焊接性能、耐磨性能、低温冲击韧性、冲压成型性能、高速

加工性能、涂镀性能、抗氢致裂纹性能等,不同的用户应用都有不同的具体要求。如用于高层建筑、重载桥梁、海洋设施等钢板目前硫控制在 $80 \times 10^{-4}\%$ 以下,有的企业达到了 $50 \times 10^{-4}\%$ 以下;用于轮胎的钢帘线要求钢中总氧含量小于 $10 \times 10^{-4}\%$,夹杂物尺寸小于 $5 \mu\text{m}$;轴承钢中总氧量每降低 $1 \times 10^{-4}\%$,其寿命可提高 10 倍,目前轴承钢中总氧量最好水平平均为 $(4 \sim 6) \times 10^{-4}\%$,国内为 $(5 \sim 9) \times 10^{-4}\%$;用于易拉罐的镀锡板要求总氧含量小于 $10 \times 10^{-4}\%$,钢中 Al_2O_3 夹杂物小于 $10 \mu\text{m}$;生产汽车外板,要求钢中总氧含量小于 $20 \times 10^{-4}\%$,且 Al_2O_3 杂质尺寸小于 $10 \mu\text{m}$ 。合理制定不同钢种的洁净度控制规范,既能满足甚至超越用户预期性能,又防止性能浪费,故实现经济洁净度是洁净钢用户工程学的重要目标。

1.3 高品质钢对洁净度的要求

洁净钢是大幅度提高钢材强度、韧性和使用寿命的基础,使产品具备更好的深冲性、拉拔性、冷变形性、低温韧性以及更好的抗疲劳、抗氢致裂纹和应力腐蚀裂纹等耐久性能。近些年来随着冶炼技术的进步,钢的洁净度水平不断提高,以钢中 C、P、S、N、H、O 含量为例,1980 年德国蒂森公司生产的钢,上述杂质总量可去除到 $600 \times 10^{-4}\%$,到 20 世纪 90 年代则可去除到 $100 \times 10^{-4}\%$ 。韩国浦项可将 P、S、O、N、H 总量去除到 $80 \times 10^{-4}\%$ 的水平。德国人预测,在今后几年中上述杂质含量可以达到以下水平: $w[\text{C}] \leq 20 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{P}] \leq 15 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{S}] \leq 5 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{N}] \leq 15 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{T.O}] \leq 10 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{H}] \leq 0.7 \times 10^{-4}\%$,总量为 $65.7 \times 10^{-4}\%$ 。而日本人预测在 21 世纪,日本纯净钢的冶炼水平可达到: $w[\text{C}] \leq 6 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{P}] \leq 2 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{S}] \leq 1 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{N}] \leq 14 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{T.O}] \leq 5 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{H}] \leq 0.2 \times 10^{-4}\%$,总量为 $28.2 \times 10^{-4}\%$ 。近年来,国内也开展了洁净钢冶炼技术的开发研究。如宝钢冶炼出了五大元素 P、S、O、N、H 总量小于 $80 \times 10^{-4}\%$ 的超纯净钢。本钢开发出了同一炉次中 $w[\text{C}] + w[\text{N}] + w[\text{P}] + w[\text{S}] + w[\text{T.O}] < 118 \times 10^{-4}\%$ 的超纯净 IF 钢,其单一元素最低含量控制为: $w[\text{C}] = 12 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{N}] = 19 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{P}] = 26 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{S}] = 36 \times 10^{-4}\%$ 、 $w[\text{T.O}] = 18 \times 10^{-4}\%$ 。鞍钢、武钢、马钢等企业也掌握了较好的洁净钢冶炼技术。

除了降低钢中 S、P、N、H、C、O 等杂质元素外,对夹杂物含量、尺寸、形状也有要求。如用于轮胎的钢帘线要求钢中总氧含量小于 $10 \times 10^{-4}\%$,夹杂物尺寸小于 $5 \mu\text{m}$;优质宽厚板和管线钢连铸坯总氧量小于 $20 \times 10^{-4}\%$,MnS 全部转化为球形 CaS;用于易拉罐的镀锡板总氧含量小于 $10 \times 10^{-4}\%$,钢中夹杂物尺寸小于 $10 \mu\text{m}$;生产汽车外板要求钢中总氧含量小于 $20 \times 10^{-4}\%$,氧化铝尺寸小于 $10 \mu\text{m}$ 。典型钢种对洁净度的要求见表 1-1。

表 1-1 典型钢种洁净度要求

产品	钢液杂质含量	夹杂物直径极限值/ μm	要求及常见缺陷
汽车板	$w[\text{C}] < 30 \times 10^{-4}\%$, $w[\text{N}] < 30 \times 10^{-4}\%$	100	超深冲、非时效性 表面线状缺陷
IF 钢	$w[\text{C}] < 10 \times 10^{-4}\%$, $w[\text{N}] < 40 \times 10^{-4}\%$, $w[\text{T.O}] < 20 \times 10^{-4}\%$		

续表 1-1

产品	钢液杂质含量	夹杂物直径极限值/ μm	要求及常见缺陷
DI 罐	$w[\text{C}] < 30 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{N}] < 30 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{P}] < 70 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{T. O}] < 20 \times 10^{-4} \%$	20	飞边缺陷
合金钢棒材	$w[\text{H}] < 2 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{N}] < 10 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{T. O}] < 10 \times 10^{-4} \%$		
高压容器合金钢	$w[\text{P}] < 70 \times 10^{-4} \%$		
抗 HIC 钢	$w[\text{P}] < 50 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{S}] < 10 \times 10^{-4} \%$		
IC 用引线板		5	冲压成型裂纹
显像管阴罩用钢		5	防止图像侵蚀缺陷
轮胎子午线	$w[\text{H}] < 2 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{N}] < 40 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{T. O}] < 15 \times 10^{-4} \%$	20 (非塑性夹杂)	冷拔断裂
滚珠轴承钢	$w[\text{T. O}] < 10 \times 10^{-4} \%$	15	疲劳寿命
连续退火板	$w[\text{N}] < 20 \times 10^{-4} \%$		
宽厚板	$w[\text{H}] < 2 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{N}] < 30 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{T. O}] < 20 \times 10^{-4} \%$	13 (单个), 200 (链状)	
无取向硅钢	$w[\text{N}] < 30 \times 10^{-4} \%$		
焊接板	$w[\text{N}] < 1.5 \times 10^{-4} \%$		
管线钢	$w[\text{S}] < 30 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{N}] < 35 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{T. O}] < 30 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{N}] < 50 \times 10^{-4} \%$	100	酸性介质输送, 抗氢致裂纹
线材	$w[\text{N}] < 60 \times 10^{-4} \%$, $w[\text{T. O}] < 30 \times 10^{-4} \%$	20	断裂

1.3.1 总氧控制

钢中总氧量 (T. O) 是钢的洁净度的重要标志, 这与现代钢铁工业生产流程有关, 图 1-1 给出了钢铁生产流程中氧位的变化。A→B 为高炉炼铁过程, 铁矿石经直接还原、间接还原、渗碳后变成铁水, 其中氧含量由 30% 降低至 $2 \times 10^{-4} \%$ 左右。B→C 为氧气炼钢过程, 铁水经吹氧脱碳成为低碳钢, 但氧却由 $2 \times 10^{-4} \%$ 增加至 0.1%~0.52%。C→D 是钢水的精炼过程, 通过沉淀脱氧、扩散脱氧等方式, 氧含量降低至 0.001% 左右或更低。

对低碳钢或超低碳钢来说, 金属铝是最有效的脱氧剂, 故有铝镇静钢 (Low carbon aluminum killed steel) 的称谓。采用铝脱氧来降低钢中总氧量存在最佳区间。不同研究者的平衡试验表明, 当钢中 $w[\text{Al}] = 0.01\% \sim 0.02\%$ 时, 对应的 T. O 含量最低, 达到 $(2 \sim 5) \times 10^{-4} \%$, 此后再增加铝量, T. O 不降反增, 如图 1-2 所示。有关铝含量对钢中总氧含量的影响机理, 目前还存在一定的争议。

在冶炼超低碳钢 ($w[\text{C}] < 0.0020\%$) 时, 为避免钢液过氧化而消耗过量金属铝形成大量簇群状、脆性的氧化铝夹杂, 可采用高拉碳出钢, 将钢中碳控制在 0.05%~0.06%, 然后在真空精炼 (RH、DH 或 VOD) 中进行再处理。其原理是: 在真空环境下降低 CO 分压, 依靠钢中剩余的氧继续把碳降低至 0.01% 或更低, 此时脱碳与脱氧同时进行, 氧可以降低至 0.05% 以下。这种真空脱氧方法是生产超低碳钢的重要技术, 已被国内外许多企业广泛采用。目前, 降低钢中总氧含量的技术已日臻完善。经过钢包精炼, 顶渣氧化性控制, 长水口、浸入式水口吹氩密封, 连铸坯中的 T. O 可以稳定控制在 $(10 \sim 20) \times 10^{-4} \%$ 。

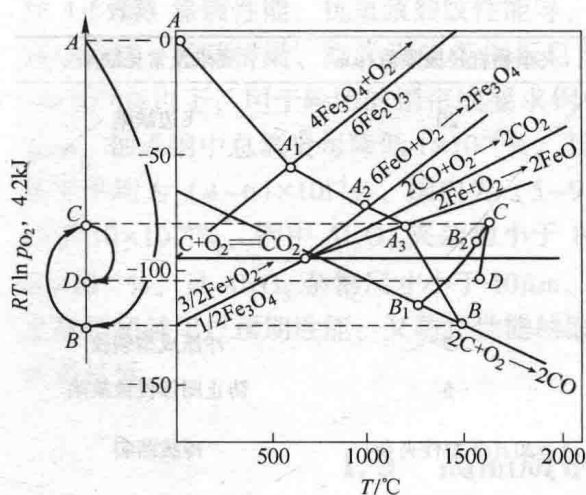


图 1-1 钢铁生产流程中氧位的变化

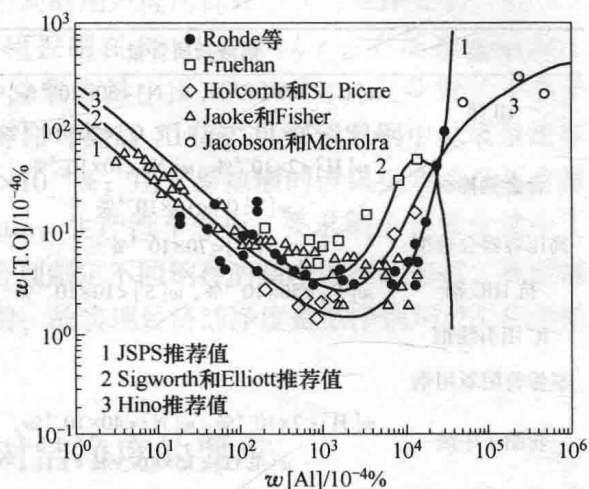


图 1-2 钢中 T. O 与铝量的关系

1.3.2 硫/磷含量控制

洁净钢中残留的硫量虽然极少，但对钢力学性能和疲劳性能的影响不容忽视。过去通过加入锰铁形成高熔点 MnS (1600°C) 来消除 FeS 类低熔点共晶体。然而， MnS 一般沿轧制方向被延展成长条状，造成钢材的各向异性。

冶金生产流程中，脱磷和脱硫都是钢、渣之间的反应。长期以来，人们习惯用渣、钢间的分配比 $L_S = w(\text{S})/w[\text{S}]$ 及 $L_P = w(\text{P})/w[\text{P}]$ 来表征炉渣的脱硫和脱磷能力。

在脱碳转炉中，钢水和炉渣氧位较高，渣、钢间硫的分配比 L_S 较小，因此，防止回硫是洁净钢生产流程中的主要问题。最大限度地扒除 KR 脱硫渣、严格控制石灰和废钢等辅助材料中的 S 含量十分必要。对于超低硫钢还需进行深度脱硫，如 LF 造还原渣或 RH 喷粉脱硫。铁水预处理工序中，采用 KR 法脱硫可以将硫含量稳定脱至 0.0020% 以下，而在脱碳转炉中，由于石灰、脱磷剂特别是废钢等原辅料带入的硫含量会导致钢液增硫，为此，超低硫钢必须在精炼过程进行二次脱硫。图 1-3 为 LF 处理过程中炉渣组成与硫分配比的关系，可见炉渣组成对脱硫具有显著的影响。在精炼温度下，将炉渣中 CaO 含量控制在接近饱和状态，钢中 $w[\text{Al}] > 0.02\%$ 以上，此时渣钢间硫分配比 $L_S = 100 \sim 200$ 之间，可将钢中 $[\text{S}]$ 脱至 $10 \times 10^{-4}\%$ 以下。此外，硫在钢中是强偏析元素，尽管钢中 Mn 含量较高，当硫含量降低至 $(5 \sim 8) \times 10^{-4}\%$ ，管线钢板坯中心还会形成若干 MnS 夹杂物。通过钙处理将钢中 $(w(\text{T. Ca})/w[\text{S}]) \geq 2.0$ ，板坯中心的 MnS 夹杂物可以完全消除。

磷在钢中全部溶于铁素体中，可使铁素体的强度、硬度有所提高，但 P 也是强偏析元素，低温下能使钢的塑性、冲击韧性急剧降低，使钢变脆，这种现象称为“冷脆”。

高炉冶炼过程中，磷几乎全部进入铁水，铁水中磷含量一般在 $0.07\% \sim 0.15\%$ 之间。热力学分析可知，有利于脱磷的热力学条件是低温、高氧势、高碱度渣。钢中磷的脱除有三种方式：一是铁水预处理脱硫，脱磷后 $[\text{P}]$ 可达 $0.01\% \sim 0.015\%$ ；二是转炉或电炉中脱磷，在炼钢氧化脱碳过程的同时进行脱磷，终点磷含量可达 0.01% 左右，有些厂家也使用双转炉或双渣工艺脱磷，终点磷含量可降低至 0.005% 以下；三是炉外精炼脱磷，采用金属钙等还原剂或在 RH 内喷粉 ($\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 粉剂)，将钢中磷脱除至 0.003% 以下。新

日铁名古屋制铁所采用 RH-PB 喷吹工艺可将钢中磷脱除至 0.001% 以下，我国宝钢、武钢等企业，采用双渣或双联法脱磷，也能使钢中磷达到 0.002%。

首钢京唐公司开发的新一代洁净钢生产流程中 P 的控制如表 1-2 所示。在脱磷炉内将温度控制在 1300~1350℃ 范围（低于 C 与 P 选择性氧化的转折温度，1400℃），通过添加废钢和造渣剂等将炉渣碱度和氧化性控制在适宜范围（图 1-4 所示中控制 $L_P > 50$ ），可以在脱磷炉内实现保碳脱磷，半钢磷含量可降低至 0.03% 以下。脱碳炉内温度虽高（1650~1680℃），但因其具有很高的氧位，即使在少渣冶炼条件下仍可继续脱磷，只要将脱磷炉半钢磷含量控制在 $\leq 0.03\%$ ，即可保证脱碳炉终点 P 含量小于 0.006%。

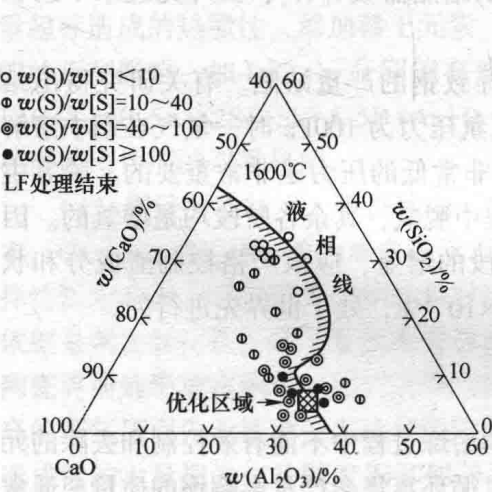


图 1-3 硫分配比与炉渣组成的关系

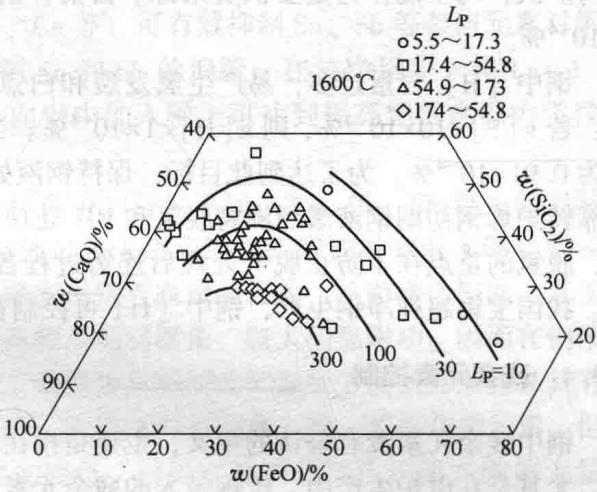


图 1-4 磷分配比与炉渣组成的关系

表 1-2 新一代洁净钢生产流程中 P 的控制

过程	磷含量/%			脱磷率/%	
	铁水	半钢	液态钢	脱磷炉	脱碳炉
SRP 工艺	0.10~0.11	≤ 0.025	0.005	≥ 75	≥ 80
全三脱工艺	0.08~0.09	≤ 0.030	0.006	≥ 67	≥ 80
超低磷钢	0.08	0.008	0.002	90	≥ 80

1.3.3 氮/氢含量控制

当气氛压力为 100Pa(1mbar) 时，氮气在钢中的溶解度为 $14 \times 10^{-4}\%$ ，钢中氮较难脱除，一是因为氮在钢液中扩散系数小，反应速度慢；二是在炼钢出钢到连铸过程中吸氮常常发生。因此精炼之前钢中氮尽量低，此外应尽量减少吸氮来源。

钢中氮主要通过炼钢初期 CO 沸腾排出，在转炉吹炼后期，CO 气体减少，表面气体压力大大降低，钢液将从大气中吸氮。为此，炼钢过程中通过添加白云石产生大量的 CO₂ 气体，形成正压层可以阻止钢液从大气中吸氮。住友金属公司开发的 VOD-PB 法在真空下向钢水深处吹入粉状材料（铁矿粉和锰矿粉），在精炼期间生成 CO 气泡，可得 $w[N] < 20 \times 10^{-4}\%$ 的钢水。德国蒂森公司提出，出钢时加入石灰石可以控制吸入空气，加高碳锰

铁, 利用 CO_2 的生成去除氮。另有文献指出, 脱氮与去除钢中氧和硫是相矛盾的, 这是因为氧、硫是表面活性剂, 会阻止氮通过钢液与大气之间的边界层, 阻碍氮的脱除。一般来说, RH 为无渣操作, 是不能脱硫的, 必须在 RH 处理前钢水已脱硫的情况下才能达到 RH 脱氮的目的。也有研究表明: RH 处理时, 初始 $w[\text{N}] > 30 \times 10^{-4}\%$ 时, 经 RH 处理后可以去掉一部分 $[\text{N}]$; 若初始 $w[\text{N}] < 30 \times 10^{-4}\%$ 时, 则 RH 处理后无效。

此外, 连铸过程中吸氮也是普遍存在的。近年来, 国内外从耐火材料材质, 长水口、浸入式水口等紧密安装技术, 各种覆盖剂的效果出发, 力争减少各环节的吸氮量。Weirton 钢厂还把钢包到中间包吸氮作为洁净钢的判断标准, 凡是吸氮大于 $10 \times 10^{-4}\%$ 的任何炉次, 均不能作为重要供货来源。目前, 钢包到结晶器吸 $[\text{N}]$, 国外先进水平约在 $1 \times 10^{-4}\%$ 。

钢中 $[\text{H}]$ 含量过多, 易产生氢发裂和白点, 导致钢的严重缺陷。有关研究得出结论: 若 $w[\text{S}] < 10 \times 10^{-4}\%$, 则 $w[\text{H}] < 1 \times 10^{-4}\%$ 。当气氛压力为 100Pa 时, 氢气在钢中溶解度为 $0.91 \times 10^{-4}\%$ 。为了达到此目标, 保持钢液处于非常低的压力是非常重要的。脱氢主要靠转炉炼钢初期钢液激烈沸腾脱氢和 RH 处理过程中脱氢, 其余各阶段均是增氢的。因此, 脱氢的重点在于防止脱气处理后连铸过程各阶段的增氢, 应该严格控制渣成分和状态。我国宝钢超纯净钢生产, 钢中 $[\text{H}]$ 可控制在 $1 \times 10^{-4}\%$, 处于世界先进行列。

1.3.4 残余元素控制

钢中残余元素没有公认的定义, 主要是指在钢的冶炼过程中不能有效控制和去除的元素。尤其是在电炉生产中, 废钢带入的残余元素经过循环富集会严重影响钢的质量。通常有害残余元素包括: 铜 Cu、砷 As、镍 Ni、锑 Sb、铬 Cr、铋 Bi、锡 Sn、铅 Pb、钼 Mo、钴 Co 等。残余元素对钢质量和性能所造成的危害可以总结为: (1) 恶化钢坯及材的表面质量, 增加热脆倾向; (2) 使低合金钢发生回火脆性; (3) 降低连铸坯的热塑性, 在含氢气氛中引起应力腐蚀; (4) 严重降低耐热钢持久寿命及热塑性; (5) 恶化 IF 钢深冲性能等。

国外有关钢厂通过严格控制钢中残余铜、锡、锑和砷等元素的含量来降低或消除钢材表面网状裂纹 (即热脆)。一般按照铜和锡含量近似关系 ($\text{Cu} + 6\text{Sn} = 9$), 并假设钢中的锑同锡为等效来进行控制, 即 $\text{Cu} + 6 \times (\text{Sn} + \text{Sb}) < 9/E$, 其中:

(1) E 为钢坯表面铜、锡、锑等的富集系数, $E = (\text{Cu}、\text{Sn}、\text{Sb} \text{ 等富集后的含量}) / (\text{钢中 Cu}、\text{Sn}、\text{Sb} \text{ 等的原始含量})$;

(2) 钢中有残镍存在时, 可用 $E = (\text{富集后的镍含量}) / (\text{钢中原始镍含量})$ 来表示;

(3) E 值是与生产厂钢坯加热时被氧化程度有关的数值, 波动在 20~50 之间, 氧化程度越大, E 值越高。英国某钢厂对大量生产数据分析研究发现, 钢中的残余铜、锡等按下式: $\text{Cu} + 6 \times (\text{Sn} + \text{Sb}) \leq 0.4\%$ 进行控制 (E 值为 20~25) 时, 可以有效预防网状裂纹的发生。德国曼内斯曼无缝钢管厂对钢中残余元素铜、锡等元素, 按下式 $\text{Cu} + 6 \times (\text{Sn} + \text{Sb}) \leq 0.3\%$ 进行控制 (E 值为 30 左右)。

在冶炼含铜抗硫化氢或大气腐蚀钢材时, 除要进一步提高钢材的纯净度、降低钢坯的再加热温度或缩短加热时间、降低加热炉的氧化气氛, 减少在轧钢过程中钢坯被氧化的程度外, 还要根据钢种和用途对残余有害元素含量进行限制。国内外对残余有害元素含量的