

钙处理对钢中非金属夹杂物变性效果分析

杨伶俐¹, 包燕平², 刘建华²

(1. 首钢工学院 建筑与环保系, 北京 100144; 2. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 从 VD 钙处理前后非金属夹杂物的组成及尺寸的变化、钢中氧化物与硫化物夹杂变性效果的角度, 对某钢厂管线钢的钙处理效果进行了研究。结果发现: 经过 VD 钙处理后, 钢水中的非金属夹杂物的尺寸进一步降低, 夹杂物的类型也有所变化, 脆性 Al_2O_3 夹杂与沿晶界分布的有害的 MnS 夹杂都得到不同程度的变性, 但钢中的氧化物及硫化物夹杂均没有达到完全变性的要求。

关键词: SiCa 线; 钙处理; 夹杂物变性; 效果

中图分类号: TF769.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1043(2009)04-0035-03

Investigations in non-metallic inclusions modification effects of calcium treatment in steel

YANG Ling-li¹, BAO Yan-ping², LIU Jian-hua²

(1. Department of Architecture and Environmental Protection, ShouGang Institute of Technology, Beijing 100041, China; 2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of calcium treatment in the current process of pipeline steel production in one specific Iron and Steel Group Co. has been studied in detail from the view point of inclusion size and composition change before and after calcium treatment in VD as well as from that of the oxide and sulfide modification effect. The results indicate that after calcium treatment in VD, the size of nonmetallic inclusions was decreased further and the type of inclusions changed either. The brittle Al_2O_3 inclusions and harmful MnS inclusions along boundaries were all modified in some extent. However, the oxide and sulfide inclusions were not modified absolutely.

Key words: SiCa wire; calcium treatment; inclusions modification; effect

采用钙处理方法向铝镇静钢中喂入 SiCa 线, 对钢中 MnS 夹杂物和 Al_2O_3 夹杂物进行改性具有良好的冶金效果^[1]。其原理是通过增加钢中有效钙含量, 一方面使铝脱氧产生的大颗粒高熔点的脆性 Al_2O_3 夹杂物变性成为含钙量较高的低熔点钙铝酸盐夹杂(如 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), 促进夹杂物上浮, 净化钢水, 提高钢材质量; 另一方面, 在钢水凝固过程中提前形成的高熔点 CaS 质点, 可以抑制钢水在此过程中生成 MnS 的总量和聚集程度, 并把 MnS 部分或全部改性成 CaS , 即形成细小、单一的 CaS 相或 CaS 与 MnS 的复合相, 减少硫化物夹杂数量, 改变其组成和性质, 从而净化钢

水。本文对某钢厂管线钢 VD 钙处理前后夹杂物的组成及尺寸、钢中氧化物与硫化物夹杂变性效果及钙的收得率进行了研究, 并对钙处理的效果做出评价, 为实际生产中的钢水钙处理提供指导。

1 研究内容及分析方法

1.1 研究内容

某钢厂生产管线钢的现行工艺为: 铁水预处理 → 转炉 → LF → VD → 连铸。于 VD 中喂入 SiCa 线 300 m, 喂线速度为 100 m/min。其所喂入的 SiCa 包芯线的主要参数如表 1 所示。针对上述生产工艺, 在一个浇次的 6 炉钢喂钙前后分别取

样,分析钙处理前后夹杂物的组成及尺寸的变化。

表 1 硅钙包芯线的主要参数

包芯线直 径/mm	铁皮厚 度/mm	w(Si)/ %	w(Ca)/ %	芯粉质量/ (g·m ⁻¹)
13	0.35	60	28	200

1.2 分析方法

(1) 金相法观察钢中显微夹杂物。将钙处理前后所取金相试样粗磨、细磨和抛光后在 640 倍德国 CARL ZEISS JENA 公司的 JENA VERT 显微镜下连续观察 100 个视场,分别统计夹杂物的数量及尺寸分布,每个视场中的夹杂按尺寸分为 2.5 μm 以下,2.5~5 μm,5~10 μm,10~20 μm,20 μm 以上 5 级。

(2) 扫描电镜及电子探针分析夹杂物的类型及成分。采用日本电子产 JSM-6480LV 扫描电镜,其分辨率为 3 nm,对夹杂物形貌进行观察,并对夹杂物成分用电子探针进行定量分析。

2 实验结果的分析与讨论

2.1 钙处理前后钢中夹杂物的对比

2.1.1 钙处理前钢中夹杂物的类型及尺寸分布

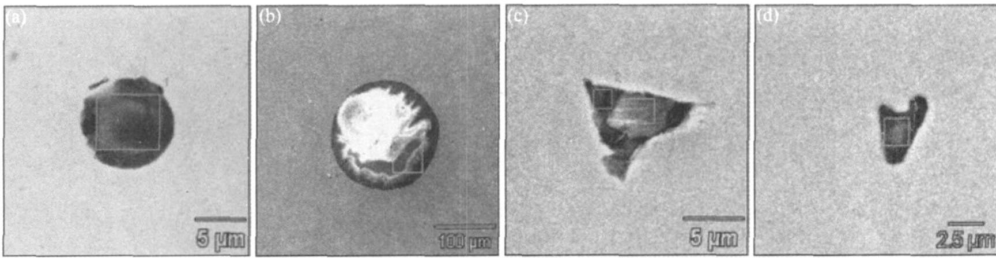
通过金相显微镜、扫描电镜及能谱分析,VD

钙处理前钢中的显微夹杂物以球状及球块状为主,夹杂物的尺寸较小,5 μm 以下的夹杂物所占比例为 77 %。典型夹杂物形貌如图 1 所示。

按成分主要分为以下 4 种:(1) 钙铝酸盐夹杂(图 1a),有的还含有少量 MgO,这类夹杂物所占比例较大,主要为球状及球块状,尺寸大多在 2~10 μm;(2) 钙铝硅酸盐夹杂(图 1b),此类夹杂尺寸较大,一般均在 20 μm 以上,最大可达到 300 μm;(3) Al₂O₃ 夹杂(图 1c),此类夹杂在钙处理之前仍然还占有很大的比例,一般呈块状及长条状分布;(4) Al-Mn-Ti 复合夹杂(图 1d),此类夹杂主要呈块状分布,尺寸一般较小,大都多 10 μm 以下。夹杂物类型及尺寸分布分别如图 2、图 3 所示。

2.1.2 钙处理后钢中夹杂物的类型及尺寸分布

典型夹杂物形貌如图 4 所示,钙处理后钢中的非金属夹杂物主要分为以下 3 类:(1) 钙铝酸盐夹杂(图 4a),有的还含有少量 MgO,其尺寸大多在 2~10 μm 之间,主要呈球状;(2) 钙铝硅酸盐夹杂(图 4b),其尺寸一般较大;(3) 钙铝酸盐与 CaS 或 MnS 的复合夹杂(图 4c),这类夹杂为钙处理的产物,尺寸大多在 10 μm 以下。各类型夹杂物所占比例及尺寸分布分别如图 5、图 6 所示。



(a) 钙铝酸盐夹杂;(b) 钙铝硅酸盐夹杂;(c) Al₂O₃夹杂;(d) Al-Mn-Ti 复合夹杂

图 1 钙处理前典型夹杂物形貌

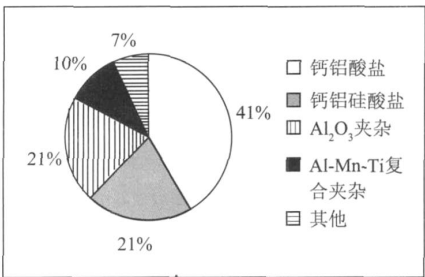


图 2 钙处理前夹杂物类型

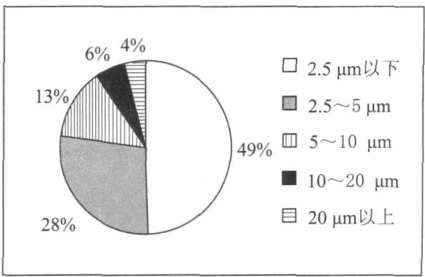


图 3 钙处理前夹杂物尺寸分布

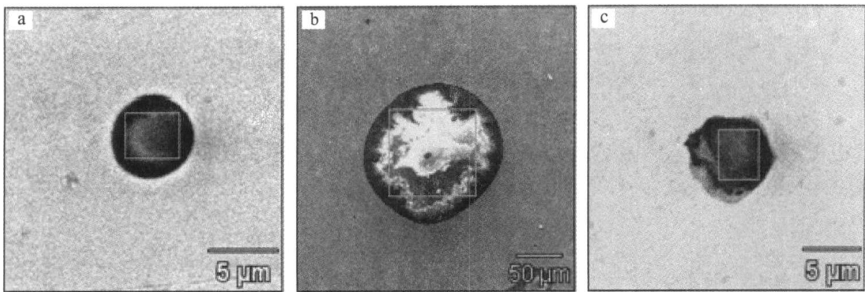


图 4 钙处理后典型夹杂物形貌

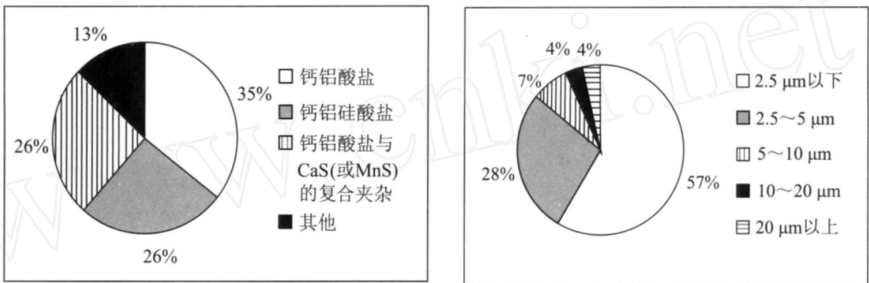


图 5 钙处理后夹杂物类型

图 6 钙处理后夹杂物尺寸分布

经过 VD 钙处理后,钢水中的非金属夹杂物大多数为球状;与 VD 钙处理前相比,由于喂入了 CaSi 线,非金属夹杂物的尺寸进一步降低,5 μm 以下的夹杂物所占比例达到 85 %;同时夹杂物的类型也有所变化,没有观察到纯的 Al₂O₃ 夹杂,说明脆性 Al₂O₃ 夹杂已得到不同程度的变性,转变成各种钙铝酸盐及钙铝酸盐与 CaS 或 MnS 的复合夹杂。

2.2 钙处理效果分析

2.2.1 氧化物夹杂变性效果分析

对铝镇静钢进行钙处理,向钢水中喂入硅钙线的主要目的是将棱角分明的 Al₂O₃ 夹杂物变性处理成为钙铝酸盐,其变性效果的关键是控制钙铝酸盐的生成类型。当钢中的 Al₂O₃ 夹杂完全变性为 12CaO·7Al₂O₃ 时,夹杂物中的 w(CaO)/w(Al₂O₃) 为 1.71。

此外,Faulring 等^[21]在分析水口堵塞原因时指出,为减少水口堵塞,改善钢水的流动性,应控制钢中的 w(Ca)/w(Al) > 0.14,此时钢中钙活度位于 12CaO·7Al₂O₃ 与 3CaO·Al₂O₃ 之间。鉴于此类研究,管线钢中为了降低棱角凸出的 Al₂O₃ 夹杂对冲击韧性的影响,也应控制钢中的 w(Ca)/w(Al) > 0.14,使棱角分明的 Al₂O₃ 夹杂全部变性成低熔点的球状钙铝酸盐夹杂。由于钢中的溶解钙不容易测定,一般认为,可以用钢中的总氧和总钙来监控夹杂物变性的程度^[3]。1 823 K 时,当 w(T. Ca)/

w(T. O) > 0.6 时,生成的铝酸钙为 CaO·Al₂O₃ 和液态的 12CaO·7Al₂O₃;当 w(T. Ca)/w(T. O) > 0.77 时,生成 C₁₂A₇。某钢厂管线钢 VD 钙处理后,氧化物夹杂变性效果如表 2 所示。

表 2 氧化物夹杂变性效果					
w(CaO)/w(Al ₂ O ₃)		w(T. Ca)/w(Al _s)		w(T. Ca)/w(T. O)	
标准	现状	标准	现状	标准	现状
1.71	0.11~1.93 0.85	>0.14	0.024~0.042 0.033	>0.77	0.24~0.35 0.30

注:表中均以生成 7Al₂O₃·12CaO 为标准,现状栏数据横线上为范围,横线下为平均值。

从表 2 可知:夹杂物中 w(CaO)/w(Al₂O₃) 在 0.11~1.93 之间,平均值为 0.85,低于 Al₂O₃ 完全变性为低熔点钙铝酸盐 7Al₂O₃·12CaO 时的 w(CaO)/w(Al₂O₃) 为 1.71,对应的夹杂物相为 2Al₂O₃·CaO (w(CaO)/w(Al₂O₃) = 0.5) 与 Al₂O₃·CaO (w(CaO)/w(Al₂O₃) = 1) 共存的钙铝酸盐夹杂物,其熔点较高,为钙处理应避免的产物。钢中 w(T. Ca)/w(Al_s) 在 0.024~0.042,平均值为 0.033,远低于钢中 Al₂O₃ 夹杂完全变性成低熔点球状钙铝酸盐时所要求的 w(T. Ca)/w(Al_s) 比值要大于 0.14。钢中 w(T. Ca)/w(T. O) 在 0.24~0.35,平均值仅为 0.30,仍低于夹杂物基本变性时 w(T. Ca)/w(T. O) 应大于 0.6 的要求。

(下转第 72 页)

- (2) 采用保护浇铸,防止钢液氧化;
- (3) 设计合理的布流系统,优化熔池内钢液流场;
- (4) 采用成熟的、经济的侧封技术;
- (5) 根据不同种类不锈钢的性能组织特点,控制相应的工艺参数,建立相关的控制模型,保证稳定浇铸。

[参 考 文 献]

[1] Killmore C, Phillips CR, Kaul A, et al. Development of ultrathin cast strip products by the CASTRIP Process[C]// AISTech 2007 Proceedings, 2007.

[2] Buchner A R, Thiemann M. Twin roll strip casting of steel studies of heat transfer into rolls[C]// 1st chinese-german

seminar on fundamentals of iron and steelmaking. Beijing: The Chinese Society for Metals, 2004: 276-286.

[3] Hwang SM, Kang Y H. Analysis of flow and heat transfer in wwin roll strip casting by finite element method[J]. Journal of Engineering for Industry, 1995, 117 (3): 305-315.

[4] 王 波,张捷宇,张 胤,等. 双辊薄带连铸布流系统的模拟优化研究[J]. 铸造技术. 2006, 27 (7): 707-710.

[5] 张捷宇,赵顺利,樊俊飞,等. 双辊薄带连铸侧封板热应力模拟及试验研究[J]. 包头钢铁学院学报, 2006, 25 (2): 116-118.

[6] Buchner, Achim Rudiger. Thin strip casting of steel with a twin-roll caster-correlations between process parameters [J]. Steel Research, 1997, 68 (6): 247-257.

(修回日期: 2008-07-13)

(上接第 37 页)

2.2.2 硫化物夹杂变性效果分析

对于硫化物变性, Dsamu Haida^[4] 等人提出利用原子浓度比 ACR 作为衡量硫化物变性程度的指标。对于连铸:

$$ACR = \frac{[\%Ca] - (0.18 + 130 \cdot [\%Ca]) \cdot [\%O]}{1.25 \cdot [\%S]} \tag{1}$$

P. V. Ribound^[5] 指出, 当 $ACR = 0.2 \sim 0.4$ 时, 硫化物不完全变性, 当 $ACR > 0.4$ 时, 硫化物基本变性, 而要使铝镇静钢中的硫化物完全变性, ACR 需大于 1.8。

此外, 管线钢生产中^[6], 为获得良好的抗 HIC 性能, 一是把钢中的 $w(S)$ 降低到 20×10^{-6} 以下, 二是把钢中的 $w(Ca)/w(S)$ 控制在 $2 \sim 5$ 。如果 $w(Ca)/w(S) < 2$, 钢中就仍存在 MnS 夹杂; 如果 $w(Ca)/w(S) > 5$, 纯 CaO 和 CaS 夹杂就出现在钢中, 而无论是 MnS 还是 CaS 夹杂对钢质量都是不利的。

某钢厂管线钢生产中硫化物的变性效果如表 3 所示。

表 3 钢中硫化物夹杂变性效果

$w(S)/10^{-6}$	$w(T. Ca)/w(S)$		ACR	
	标准	现状	标准	现状
20~30 25	2~5	0.27~0.7 0.46	> 0.4	0.09~0.25 0.15

注: 表中数据横线上为范围值, 横线下为平均值。

从表 3 可知, VD 钙处理后钢中原子浓度比 ACR 在 0.09 ~ 0.25, 平均值为 0.15, 低于硫化物

基本变性的要求; 同时 $w(Ca)/w(S)$ 在 0.27 ~ 0.70, 平均值为 0.46, 也低于 $w(Ca)/w(S) > 2$ 的要求。因此钢中的硫化物变性效果较差, 对钢的性能不利。

3 结 论

(1) VD 钙处理后, 没有观察到纯的 Al_2O_3 夹杂, 说明脆性 Al_2O_3 夹杂已得到不同程度的变性, 转变成各种钙铝酸盐及钙铝酸盐与 CaS 或 MnS 的复合夹杂;

(2) 分析氧化物及硫化物夹杂变性效果时发现: 钢中的氧化物及硫化物夹杂均没有达到完全变性的要求。

[参 考 文 献]

[1] 佚名. 钙洁净钢[M]. 刘新华, 韩郁文, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1994.

[2] Faulring G M, Farrell J W, Hilty D C. Steel flow through nozzles: influence of calcium[J]. Iron making and steelmaking, 1980 (1): 7-14.

[3] 梁 玫. 石钢转炉洁净钢生产技术研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2006.

[4] Dsamu Haida, Toshihiko EMI, Goto KASAI, et al. Mechanism of sulfide shape control in continuously cast HSLA steel slabs treated with Ca and/or RE[J]. Tetsu-to-hagane, 1980 (3): 354-360.

[5] Ribound PV, Gatellier C. New products: what should be done in secondary steelmaking[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1985, 12 (2): 79-86.

[6] 张彩军, 蔡开科, 袁伟霞. 管线钢硫化物夹杂物及钙处理效果研究[J]. 钢铁, 2006, 41 (8): 33.

(修回日期: 2008-06-05)