

## 简析钙处理对管坯钢中夹杂物的影响

刘志军, 易良刚, 吕学辉, 张 珉  
(攀钢集团成都钢铁有限公司, 四川 成都 610303)

**摘要:** 介绍了攀钢集团成都钢铁有限公司对管坯钢中夹杂物的控制情况, 对比分析了两种钙处理工艺对 30CrMo 铝镇静管坯钢中  $Al_2O_3$ 、MnS 夹杂物的变性效果。分析结果表明, 这两种钙处理工艺未使钢中的氧化物和硫化物完全变性, 若要达到完全变性效果, 须提高钢中有效钙含量。

**关键词:** 炼钢; 管坯钢; 30CrMo; 炉外精炼; 钙处理;  $Al_2O_3$  夹杂物; MnS 夹杂物; 变性效果

**中图分类号:** TF703 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-2311(2012)03-0044-04

## Discussion on Effect by Calcium Treatment Process on Inclusions in Steel

Liu Zhijun, Yi Lianggang, Lv Xuehui, Zhang Min  
(Pangang Group Chengdu Steel and Vanadium Co., Ltd., Chengdu 610303, China)

**Abstract:** Elaborated in the paper is how the inclusions in the steel for tube-rolling are controlled by Pangang Group Chengdu Steel and Vanadium Co., Ltd. Comparatively analyzed are the results of two calcium treatment processes for denaturization of  $Al_2O_3$  and MnS inclusions in the aluminium-killed 30CrMo steel for tube-rolling. Based on the analysis result, it is concluded that neither of the said two processes is capable of fully denaturizing both oxide and sulfide in the steel, and thus, only by means of increasing the effective content of calcium in the steel, can the purpose of full denaturization be met.

**Key words:** Steel-making; Steel for tube-rolling; 30CrMo; Off-furnace refining; Calcium treatment;  $Al_2O_3$  inclusion; MnS inclusion; Denaturization result

钙处理工艺是炼钢生产普遍采用的炉外精炼手段, 对改善  $Al_2O_3$ 、MnS 夹杂物的性质具有重要意义<sup>[1]</sup>。经真空精炼的钢液, 可采用两种钙处理工艺, 一种是在真空精炼前对钢液进行钙处理, 另一种是在真空精炼结束后对钢液进行钙处理。这两种钙处理工艺对钢中的夹杂物往往起到不同的变性效果。本文主要针对 30CrMo 铝镇静钢, 对比分析两种钙处理工艺对夹杂物的变性效果。

### 1 试验方案及分析方法

#### 1.1 试验方案

以 30CrMo 管坯钢为研究对象, 在工业化生产

刘志军 (1971-), 男, 高级工程师, 从事炼钢工艺技术研究与品种开发工作。

条件下, 保持冶炼及连铸工艺参数基本稳定, 分别在 VD 真空处理前或 VD 真空处理后向钢液喂入 Ca-Si 包芯线 (主要参数见表 1)。Ca-Si 包芯线的喂入量为 0.7 kg/t, 喂入速度约 150 m/min。采用的两种试验方案的工艺流程如下。

试验方案 1: 电弧炉 (转炉) 初炼 → LF 精炼 → 喂 Ca-Si 包芯线 → VD 真空处理 → 静吹 → 连铸。

试验方案 2: 电弧炉 (转炉) 初炼 → LF 精炼 → VD 真空处理 → 喂 Ca-Si 包芯线 → 静吹 → 连铸。

#### 1.2 分析方法

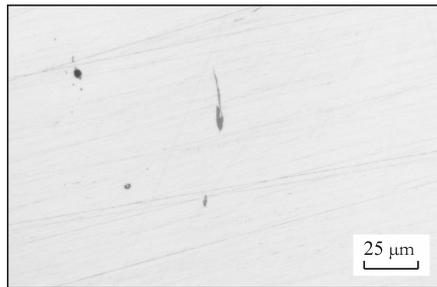
(1) 金相法观察钢中的显微夹杂物。随机抽取上述两种工艺生产的 30CrMo、 $\Phi 325$  mm $\times$ 7.5 mm 钢管试样各 10 个, 每个试样在 Vertical 台式显微镜下观察约 200 个视场, 球形夹杂物尺寸按  $\leq 13 \mu\text{m}$ 、 $>13 \sim \leq 27 \mu\text{m}$ 、 $>27 \sim \leq 38 \mu\text{m}$ 、 $>38 \mu\text{m}$  共 4 级,

表1 Ca-Si 包芯线的主要参数

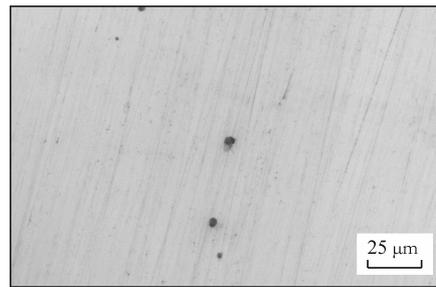
包芯线直径/mm	w (Si) %	w (Ca) %	芯粉质量/(g·m <sup>-1</sup> )
13	55~56	≥28	200

条形夹杂物尺寸按≤20 μm、>20 μm 共 2 级，分别统计单位面积内夹杂物的数量及粒径分布等。

(2) 采用 JSM-6390LV 扫描电镜对非金属夹



(a) 方案 1



(b) 方案 2

图1 采用两种钙处理工艺的夹杂物形貌

杂物的成分进行定量分析。

## 2 试验结果及分析讨论

### 2.1 两种钙处理工艺的夹杂物对比分析结果

采用两种钙处理工艺的夹杂物形貌如图 1 所示，显微镜下单位面积内夹杂物的数量、粒径分布等见表 2，典型夹杂物的扫描电镜结果见表 3。

表2 显微镜下钢管试样单位面积夹杂物的数量及粒径分布

方案	球形夹杂/(个·mm <sup>-2</sup> )						条形硫化物类夹杂/(条·mm <sup>-2</sup> )		
	≤13 μm		>13~≤27 μm		>27~≤38 μm	>38 μm	≤20 μm		>20 μm
	平均值	范围	平均值	范围			平均值	范围	
1	2.1	0.6~3.3	0.44	0~0.9	0	0	6.7	5~8	0
2	8.1	3.2~15.7	0.95	0~1.8	0	0	0		0

表3 典型非金属夹杂物的扫描电镜结果 (质量分数)

方案	电镜谱图	O	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe	总量
1	谱图 1	45.82	4.86	35.74	1.73	2.39		9.47	100
	谱图 2				2.37		3.52	94.10	100
	谱图 3	10.17		12.36	3.64	1.92	3.25	68.66	100
2	谱图 I	17.19	1.57	18.46	10.25	11.51	4.19	36.83	100
	谱图 II	41.03	1.27	32.30	4.45	9.01	2.77	9.18	100
	谱图 III	31.38	3.51	21.91	5.46	5.34	2.71	29.70	100

从表 2 可以看出，采用两种方案的单位面积内夹杂物平均尺寸、数量基本相当；采用方案 1 既有球形夹杂物，也有条形夹杂物，而采用方案 2 的夹杂物基本都变性为球形夹杂物。

### 2.2 两种钙处理工艺对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物的影响

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物变性效果的关键是控制钙铝酸盐的类型。为获得低熔点的钙铝酸盐夹杂物，一些学者提出应控制钢中的 w (Ca)/w (Al)=0.09~0.14，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂才会变性为 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或成分接近

12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的低熔点钙铝酸盐<sup>[1]</sup>。而另一些学者则用钢中的总氧量和总钙量来描述夹杂物变性的程度<sup>[3]</sup>，当 w (T.Ca)/w (T.O)>0.6 时，生成 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；当 w (T.Ca)/w (T.O)>0.77 时，全部生成 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。表 4 为两种试验方案对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物的变性效果。

从表 4 中钙铝比和钙氧比可以看出，方案 2 的钙处理效果明显优于方案 1，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂基本达到了变性要求。

表4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物的变性效果

方案	w(Ca)/w(Al)		w(TiCa)/w(TiO)		钙铝酸盐夹杂物组成	夹杂物形貌
	平均值	范围	平均值	范围		
1	0.045	0.030~0.100	0.49	0.26~0.70	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO	球形或纺锤形
					CaO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MnS+CaS	球形或纺锤形
2	0.088	0.072~0.118	1.79	1.00~3.10	CaO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	球形或纺锤形
					CaO+MgO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	球形或纺锤形
					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO+CaO+MnS+CaS	球形或纺锤形

### 2.3 两种钙处理工艺对 MnS 夹杂物的影响

对于硫化物变性, Dsamu Haida 等人提出用原子浓度比  $ACR$  作为衡量硫化物变性程度的指标<sup>[1]</sup>:

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

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。两种试验方案对 MnS 夹杂物的变性效果见表 5。

表5 MnS 夹杂物的变性效果

方案	ACR		硫化物夹杂的组成	夹杂物形貌
	平均值	范围		
1	0.064	0.014~0.115	CaO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MnS+CaS	球形或纺锤形
			MnS	条形
			MnS+CaS	球形或纺锤形
2	0.253	0.138~0.374	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO+CaO+MnS+CaS	球形或纺锤形

从表 5 可看出, 方案 1 的  $ACR$  值远小于硫化物夹杂变性的要求, 钢中存在较多的条形 MnS 夹杂; 而方案 2 的  $ACR$  值处于硫化物不完全变性范围, 故形成了 CaS 与 MnS 的复合夹杂物。要达到硫化物完全变性的效果, 还须进一步提高钢中有效钙含量。

### 2.4 两种方案的变性效果差异分析

由上述分析可知, 要达到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 MnS 较好的变性效果, 则要控制好钢中的残钙质量分数。图 2 是经过钙处理后的钢中残余钙的质量分数。

相关研究<sup>[5-6]</sup>表明, 当  $T=1873\text{ K}$ 、 $[Al]=0.02\%\sim 0.05\%$  时, 为获得液态夹杂物, 残钙质量分数应大于  $1.8\times 10^{-5}$ , 最好控制在  $3.1\times 10^{-5}$  之上。从图 2 中钙的质量分数可知, 采用方案 2 更容易获得液态夹杂物。而方案 1 残钙质量分数偏低的原因可能有两方面: 一是 LF 精炼结束后, 钢液中 T[O]较 VD

真空处理后高(图 3), 对钙的消耗量相对较大; 二是钙在 VD 真空处理强烈搅拌过程中与渣中的 (SiO<sub>2</sub>)、(MnO) 等不稳定氧化物反应, 从而导致残留在钢中的有效钙较少。

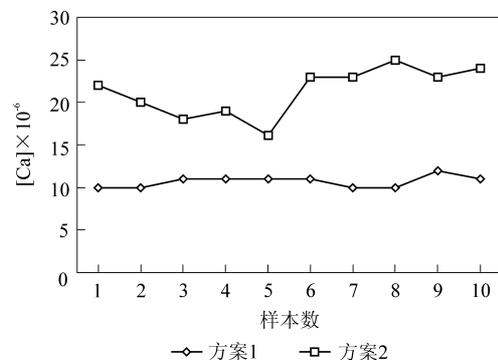


图2 钙处理后钢中残余的钙含量

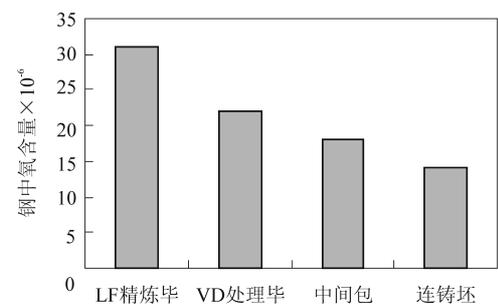


图3 采用方案1时钢中氧含量的变化

## 3 结 论

(1) 采用方案 2 进行钙处理, 钢中的残钙质量分数较高, 夹杂物的形貌几乎全为球形或纺锤形。而采用方案 1 进行钙处理, 钢中的残钙质量分数较低, 夹杂物的形貌既有球状又有条状 (以条状夹杂为主)。

(2) 两种方案的单位面积内夹杂物平均尺寸、数量基本相当, 但方案 2 的夹杂物分布更加均匀、

弥散。

(3) 两种方案的夹杂物分析结果表明, 钢中的氧化物和硫化物还未达到完全变性的效果。要达到夹杂物完全变性的效果, 还须进一步提高钢中有效钙含量。

(4) 要提高钢中钙的质量分数, 需对 Ca-Si 包芯线的喂入速度、喂入角及喂入量等参数作进一步研究。

#### 4 参考文献

- [1] 音谷登平, 形浦安治. 钙洁净钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 77-91.  
[2] 汪开忠, 孙维. 低碳高铝钢钙处理工艺及对钢中夹杂物

的影响 [J]. 钢铁研究, 2005, 33 (3): 38-40.

- [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: 10-15.  
[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] 吴宝国, 郝团伟. 南钢钢液钙处理的研究 [J]. 安徽工业大学学报 (自然科学版), 2011, 28 (2): 121-123.  
[6] 于学斌, 吴建鹏, 时启龙, 等. 残钙量对夹杂物变性效果的影响 [J]. 炼钢, 2006, 22 (1): 49-51.

(修订日期: 2011-11-04)

#### ● 信 息

### 中国电器工业协会电炉及工业炉分会高频行业第十九次工作会议暨第四次全国高频论坛在安徽省芜湖市召开

中国电器工业协会电炉及工业炉分会第十九次高频工作会议暨第四次全国高频论坛——信息、技术、经验交流会议于2012年4月27—29日在安徽省芜湖市召开。来自35个单位共109名代表出席了会议, 中国电器工业协会电炉及工业炉分会秘书长李琨出席会议并就高频行业的发展发表重要讲话。

会议邀请有关专家分别作了“高频感应加热在汽车工业中的应用现状和发展趋势”、“我国钢管行业发展趋势”、“现代高频技术的发展模式”、“PWM大功率斩波开关电源在2000kW固态高频焊机上的应用”和“高频技术的三种发展模式”的报告, 邀请中国金相协会秘书长朱会文作了“感应热处理装备如何适应感应热处理工艺”的报告。

与会代表一致认为: 当前高频行业经过了长期分合徘徊的磨合, 已处于相对稳定的发展阶段, 无论是产品质量, 还是产品档次, 都已经达到了一个新的高度。企业必须从自身发展需要的大局出发, 放眼全球市场, 加强行业自律, 共同维护高频市场, 维护共同利益, 创造一个团结、和谐、包容、共同发展、共创多赢的新局面。

(本刊)

### 2012年一季度俄罗斯钢管冶金公司钢管发运量同比下降2.2%

俄罗斯第一大钢管生产集团——俄罗斯钢管冶金公司2012年一季度的钢管发运量为105.3万t, 与2010年同期相比下降了2.2%。其中, 无缝钢管发运量为63.2万t, 与2010年同期相比增长了6.6%; 电焊管发运量为42.1万t, 与2010年同期相比下降了13%。2012年一季度该公司的油井用管发运量达44.5万t, 与2010年同期相比增长了17.1%。

### 2012年一季度俄罗斯钢管产量同比下降15.5%

2012年一季度俄罗斯的钢管总产量为226.7万t, 与2011年同期产量相比下降了15.5%。其中, 无缝钢管的产量为77万t, 同比增长了3.5%; 大直径电焊管的产量为52.9万t, 同比下降了35.4%; 中、小直径电焊管的产量为81.7万t, 同比下降了8.2%; 其他类焊管的产量为6.53万t, 同比下降了31.5%。

(攀钢集团成都钢钒有限公司 杜厚益)