

## LF喂Si-Ca线对X70管线钢夹杂物变性的影响

王敏 包燕平 刘建华 李太全

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京100083)

**摘要** 100 t BOF-LF-RH-CC 流程冶炼 X70 管线钢 [ % : 0.04C, 1.53Mn, 0.106(Nb + V + Ti) ], 并在 LF 精炼时采用喂  $\Phi 13$  mm 60Si-28Ca 线处理。经计算和生产试验得出,喂线速度由 100 m/min 提高至 200 m/min 时,平均钙收得率由 4.05% 提高至 14.93%,以 200 m/min 喂入 Si-Ca 线 420 ~ 500 m 时满足硫化物变性要求,铸坯中 69% 夹杂为 2 ~ 10  $\mu\text{m}$  球形或类球形夹杂,且处在 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 系相图低熔点区,变性效果好。

**关键词** X70 管线钢 LF 钙处理 喂线

## Effect of LF Feeding Si-Ca Wire on Modification of Inclusion in Pipeline Steel X70

Wang Min, Bao Yanping, Liu Jianhua and Li Taiquan

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

**Abstract** Pipeline steel X70 [ % : 0.04C, 1.53Mn, 0.106(Nb + V + Ti) ] is melted by 100 t BOF-LF-RH-CC flow sheet and feeding  $\Phi 13$  mm 60Si-28Ca wire treatment is used during LF refining. It is obtained by calculation and commercial production test that with increasing wire feeding speed to 200 m/min from 100 m/min, the average calcium yield increases to 14.93% from 4.05%, and with feeding 420 ~ 500 m Si-Ca wire by 200 m/min, the requirement of modification on sulfide is satisfied, 69% inclusions in cast billet are 2 ~ 10  $\mu\text{m}$  globular and similar to globoid which locate at low-melting-point zone in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO phase diagram with nice modification effect.

**Material Index** Pipeline Steel X70, LF, Calcium Treatment, Wire Feeding

管线钢特殊的服役条件,使得它对强度、韧性都有很高的要求。一般通过合金化和 TMCP 工艺可以使强度满足钢级要求,但是在增加强度的同时很难保证钢的韧性。因此必须严格控制钢中有害元素含量和钢中夹杂物形态,提高钢液洁净度,以达到增加强度的同时提高韧性。

管线钢进行钙处理是将棱角分明的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂变性成为球形或类球形的低熔点、低密度钙铝酸盐(如 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),一方面减少在轧制过程中多棱角的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂造成的裂纹源,另一方面促进夹杂物上浮,净化钢液,减少水口堵塞。而且钙处理也可以抑制钢液生成 MnS 的总量和聚集程度,改善硫化物形态,起到净化钢水的目的。

本文主要对钢厂 BOF-LF-RH-CC 工艺生产 X70 管线钢的钙处理效果进行分析。综合评价得出最佳喂钙工艺和喂线量,在满足夹杂物变性情况的条件下尽可能减少钙损失。

### 1 研究方法

一般按公式(1)计算最佳喂线速度<sup>[1]</sup>。

$$V_{\text{Ca-Si}} = \gamma(H - 0.15)/t \quad (1)$$

式中:  $V_{\text{Ca-Si}}$  - 喂线速度/( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $t$  - 铁皮熔化时间,  $t = 1.5 \sim 2$  s, 取  $t = 1.75$  s;  $\gamma$  - 修正系数, 1.5 ~ 2.5, 取 2.0;  $H$  - 钢包钢水深度 3.1 m。

将钢厂现场数据代入公式(1)得,  $V_{\text{Ca-Si}} = 3.37$  m/s 即 202 m/min, 取值 200 m/min。

采用 BOF-LF-RH-CC 工艺生产 X70 管线钢,在 LF 后期喂 Si-Ca 线,喂线速度为 100、200 m/min,喂入量 200 ~ 500 m,试验 6 炉,每炉在 LF 前、后,铸坯分别取钢样, Si-Ca 线成分如表 1, X70 典型化学成分如表 2。

表 1  $\Phi 13$  mm Si-Ca 线组成  
Table 1 Ingredient of  $\Phi 13$  mm Si-Ca wire

Ca/%	Si/%	其他/%	粉剂填充率/( $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ )	铁皮厚度/mm
28	60	12	220	0.35

### 2 结果与讨论

#### 2.1 钙收得率计算<sup>[2]</sup>

$$\eta_{\text{Ca}} = ([\text{Ca}]_{\text{Tot}}/[\text{Ca}]_{\text{add}}) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\eta_{\text{Ca}}$  - Ca 收得率;  $[\text{Ca}]_{\text{Tot}}$  - 钢液中全钙;  $[\text{Ca}]_{\text{add}}$  - 喂入钙线的总钙量。

表2 X70 管线钢化学成分 / %  
Table 2 Chemical composition of pipeline steel X70 / %

C	Si	Mn	P	S	Als	(Nb + V + Ti)	(Ni + Cr + Cu)	(Cr + Mn + Mo)
0.04	0.24	1.53	0.008 9	0.002 7	0.037	0.106	0.29	1.84

表3 LF喂 Si-Ca 线速度和喂线量对 X70 管线钢 Ca 收得率的影响 / %  
Table 3 Effect of LF Si-Ca wire feeding speed and feeding amount on Ca yield of pipeline steel X70 / %

炉号	转炉出钢量/t	喂线速度/(m·min <sup>-1</sup> )	喂线量/m	喂钙前 [Ca] <sub>Tot</sub> /10 <sup>-6</sup>	喂钙后 [Ca] <sub>Tot</sub> /10 <sup>-6</sup>	[Ca] <sub>add</sub> /10 <sup>-6</sup>	η <sub>Ca</sub> /%
1 <sup>#</sup>	102	100	300	34	40	181	3.31
2 <sup>#</sup>	105	100	500	14	28	293	4.78
3 <sup>#</sup>	101	200	200	46	60	122	11.48
4 <sup>#</sup>	103	200	300	5	35	179	16.76
5 <sup>#</sup>	102	200	420	8	39	253	12.25
6 <sup>#</sup>	102	200	500	5	63	302	19.21

表3结果表明,LF-RH工艺喂线速度为100 m/min时的2炉次(1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>),钙收得率仅为3.31%和4.78%,平均钙收得率4.05%;喂线速度200 m/min时的4炉次(3<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>),钙收得率在11.48%~19.21%,平均钙收得率14.93%,远远高于喂线速度100 m/min时的钙收得率。对比1<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>也可以看出,在相同喂线量的情况下,Si-Ca线喂线速度从100 m/min提高到200 m/min后钙收得率提高了10%以上。所以提高喂线速度可以有效地提高钙的收得率,减少钙流失。这是因为Si-Ca线的插入深度直接影响到钙的无效烧损与汽化逸出损失量,增加喂钙速度可以有效提高钙线进入钢包深部。但喂钙速度不能过高,否则Si-Ca线在钢包壁和钢包底的烧损也会加大。

2.2 氧化物夹杂变性指标评价

通常对钙处理后氧化物夹杂变性效果通过以下指标评价:

(1) [Ca]<sub>Tot</sub>/[Al]<sub>s</sub>; Faulring等<sup>[3]</sup>认为控制钢中的[Ca]<sub>Tot</sub>/[Al]<sub>s</sub>>0.14可以减少水口堵塞。

(2) [Ca]<sub>Tot</sub>/T[O]; Gatellier<sup>[4]</sup>认为,1823 K时,当[Ca]<sub>Tot</sub>/T[O]>0.6时,生成的铝酸钙在CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间;当[Ca]<sub>Tot</sub>/T[O]>0.77或更大时,生成12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

从表4可以看出,喂线速度200 m/min时[Ca]<sub>Tot</sub>/[Al]<sub>s</sub>在0.09~0.16,平均值为0.13,基

本接近使Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>完全变性成低熔点球状钙铝酸盐所需的最小[Ca]<sub>Tot</sub>/[Al]<sub>s</sub>为0.14,[Ca]<sub>Tot</sub>/T[O]在0.58~0.78,3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>接近氧化物变性要求,5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>已经满足氧化物变性要求,所以喂线速度200 m/min时,Si-Ca线喂入量420~500 m可以满足氧化物变性要求。LF-RH工艺喂线速度100 m/min时,[Ca]<sub>Tot</sub>/[Al]<sub>s</sub>、[Ca]<sub>Tot</sub>/T[O]均值0.08和0.39相比喂线速度200 m/min变性效果不理想,且1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>中均有高的初始Ca含量,喂钙引

起的增钙对夹杂物变性效果有限,所以相同喂线量情况下,提高喂线速度后更有利于氧化夹杂物变性。

2.3 硫化物夹杂变性指标评价

对于管线钢,大多数学者认为[Ca]<sub>Tot</sub>/[S]应控制在2~5。如果[Ca]/[S]<2,钢中就仍存在MnS夹杂;如果[Ca]/[S]>5,纯CaO和CaS夹杂就出现在钢中。

从表4可知,喂线速度200 m/min时,[Ca]<sub>Tot</sub>/[S]在1.30~2.52,平均值1.69,钢中硫化物变性效果基本满足要求。其中6<sup>#</sup>已经完全满足硫化物变性要求,5<sup>#</sup>基本接近硫化物变性要求。硫化物的完全变性还取决于钢中硫含量,X70管线钢硫含量一般低于30×10<sup>-6</sup>,所以LF-RH工艺生产X70管线钢以200 m/min速度喂入Si-Ca线420~500 m基本可以满足硫化物变性要求。对于1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>炉次[Ca]<sub>Tot</sub>/[S]高是由于初始钙含量高引起的,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>由喂钙引起的增钙分别仅为6×10<sup>-6</sup>和14×10<sup>-6</sup>,远远低于4<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>的(30~50)×10<sup>-6</sup>的增钙。初始的全钙高很可能是钢包渣中含钙化合物所致,并不一定能对夹

表4 LF-RH喂 Si-Ca 线速度和喂线量对 X70 管线钢中 [Ca]<sub>Tot</sub>/[Al]<sub>s</sub>, [Ca]<sub>Tot</sub>/T[O]和 [Ca]<sub>Tot</sub>/[S]的影响

Table 4 Effect of LF-RH Si-Ca wire feeding speed and feeding amount on [Ca]<sub>Tot</sub>/[Al]<sub>s</sub>, [Ca]<sub>Tot</sub>/T[O] and [Ca]<sub>Tot</sub>/[S], pipeline steel X70

炉号	喂线量/m	喂线速度/(m·min <sup>-1</sup> )	[Ca] <sub>Tot</sub> /10 <sup>-6</sup>	[Al] <sub>s</sub> /10 <sup>-6</sup>	T[O]/10 <sup>-6</sup>	[Ca] <sub>Tot</sub> /[Al] <sub>s</sub>	[Ca] <sub>Tot</sub> /T[O]	[S]/10 <sup>-6</sup>	[Ca] <sub>Tot</sub> /[S]
1 <sup>#</sup>	300	100	40	400	92	0.10	0.43	22	1.82
2 <sup>#</sup>	500	100	28	420	80	0.07	0.35	18	1.56
3 <sup>#</sup>	<200	200	60	360	94	0.16	0.64	28	1.64
4 <sup>#</sup>	300	200	35	400	60	0.09	0.58	27	1.30
5 <sup>#</sup>	420	200	39	340	55	0.11	0.71	30	1.30
6 <sup>#</sup>	500	200	63	440	81	0.14	0.78	25	2.52

杂物起到有效变性的效果,这还有待进一步研究。

#### 2.4 铸坯中夹杂物分析

利用扫描电镜(SEM)分别对1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 4炉铸坯中夹杂物进行分析和统计。将各个炉次几种典

型的夹杂物成分和形貌示于图1。在每块铸坯中随机选择12个夹杂物,分析夹杂物形貌和成分,并将其成分表示在MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系三元相图,如图2。

图2(a)(200 m/min)可以看出,5<sup>#</sup>基本可满足

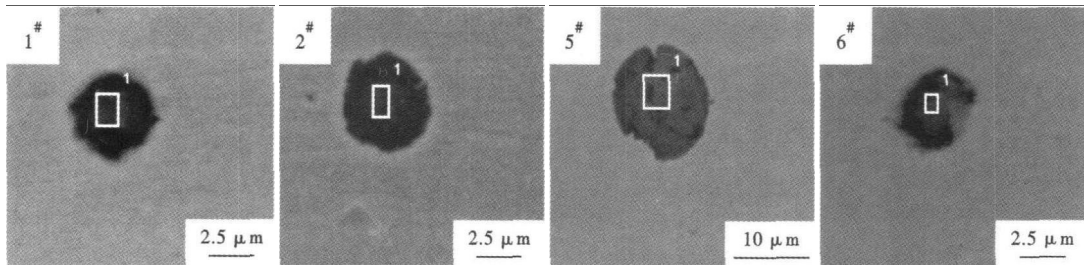


图1 不同炉次X70管线钢铸坯中典型夹杂物形貌和成分(%)炉次:1<sup>#</sup>-69.18Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,9.49CaO,19.02MgO,1.91MnS;2<sup>#</sup>-61.28Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,32.97CaO,3.88CaS;5<sup>#</sup>-65.62Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,34.38CaO;6<sup>#</sup>-48.99Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,32.46CaO,16.16CaS,2.39MgO

Fig.1 Morphology and ingredient of typical inclusions in casting bloom of different heat of pipeline steel X70 (%), heat No:1<sup>#</sup>-69.18Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,9.49CaO,19.02MgO,1.91MnS;2<sup>#</sup>-61.28Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,32.97CaO,3.88CaS;5<sup>#</sup>-65.62Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,34.38CaO;6<sup>#</sup>-48.99Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,32.46CaO,16.16CaS,2.39MgO

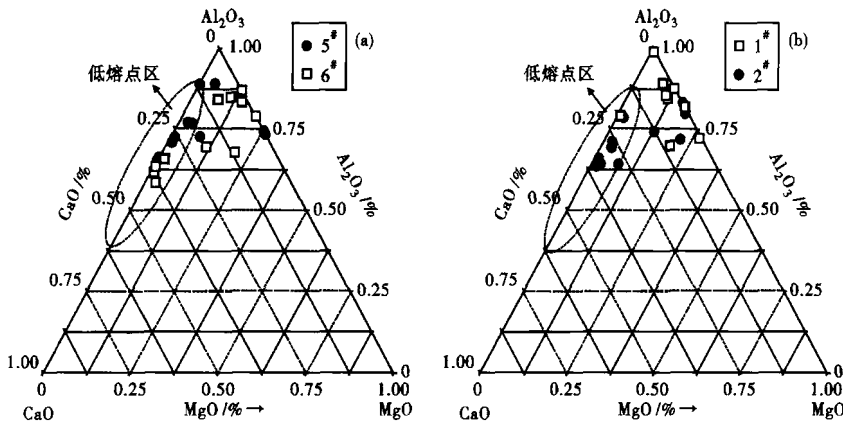


图2 不同炉次X70管线钢夹杂物成分在CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系相图中的分布

Fig.2 Distribution of ingredient of inclusion in different heat of pipeline steel X70 in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO phase diagram

夹杂物变性要求,处于低熔点区的夹杂物占69%,6<sup>#</sup>显然已经喂钙过量,处于低熔点区的夹杂物仅33%,多余的钙与钢中S形成CaS,反而恶化了变性效果,这点从图1中也可以看出,随着喂钙量增加,2<sup>#</sup>钢中典型夹杂物CaS含量达到16.16%。

由图2(b)可见,在喂线速度保持100 m/min的情况下,喂入钙线500 m时,在低熔点区的夹杂物占64%,远优于喂线300 m时的17%。对比图2(a,b),可以看出同样喂线量情况下,提高喂线速度后钙的利用率更高,对夹杂物的变性效果更好。LF-RH工艺生产X70管线钢,以200 m/min的喂线速度喂线420 m可以基本满足夹杂物变性效果,而要达到相同效果以100 m/min喂线速度至少要喂线500 m。

由图1和图2可以看出,处在低熔点区的夹杂物大部分尺寸在2~10 μm,呈球形或类球形。

### 3 结论

(1) 提高喂线速度以后可以有效地提高钙的收得率,在相同喂线速度的情况下,钙收得率与钙加入量成正比与初始含钙量成反比。

(2) 采用LF-RH工艺,以200 m/min喂线速度喂入420~500 m Si-Ca线生产X70管线钢,可以同时满足氧化物和硫化物夹杂变性要求。

(3) 采用LF-RH工艺,以200 m/min喂线速度喂入420 m Si-Ca线,铸坯中夹杂物基本呈球形或类球形,尺寸在2~10 μm,在CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系相图中69%处的低熔点区,变性较好。

#### 参考文献

- 1 干勇. 炼钢-连铸新技术800问. 北京:冶金工业出版社,2003
- 2 蒋国昌. 纯净钢及二次精炼. 上海:上海科学技术出版社,1996
- 3 Faulring G M, Ramalingam S. Inclusion Precipitation Diagram for the Fe-O-Ca-Al System. Metall Trans B, 1980, 11B(3): 125
- 4 Gatellier D C. Experimental Determination of CaO and CaS Solubilities in Liquid Steel Consequences for Inclusions Shape Control by Calcium. Tetsu-to-Hagane, 1984, 70(12): S872

王敏(1982-),男,博士研究生,钢的洁净度和夹杂物控制。

收稿日期:2009-04-08