

RH-喂线钙处理的管线钢 X80 非金属夹杂物变性效果分析

林 路 包燕平 刘建华 杜建新 肖超平

(北京科技大学冶金工程研究院,北京 100083)

摘 要 在钙处理对夹杂物变性作用进行分析的基础上,结合钢厂生产 X80 管线钢($\% : \leq 0.08\text{C}, \leq 1.85\text{Mn}, \leq 0.060\text{Als}$)的工业性试验,利用冶金热力学原理,分析计算了 Al_2O_3 变性为低熔点钙铝酸盐所需钙含量的范围和避免单相 CaS 析出硫含量的范围,同时对 $\leq 0.002\% \text{S}$ 和 $0.025\% \sim 0.035\% \text{Al}$ 的 RH 处理钢水按出站 $[\text{Ca}]_{\text{Tot}} = (40 \sim 50) \times 10^{-6}$ 计算喂 Ca-Si 线进行钙处理,并对中间包钢水和铸坯中的夹杂物进行了检测。结果表明,X80 管线钢试验炉次平均 $[\text{Ca}]_{\text{Tot}}$ 为 41×10^{-6} , $[\text{S}]$ 为 23×10^{-6} ,均在理论计算范围内;同时经钙处理后,钢中绝大部分夹杂物 $\text{CaO-CaS-Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂,钙处理效果良好。

关键词 夹杂物 变性 管线钢 钙处理

An Analysis on Modification Effect of Non-Metallic Inclusions in Pipeline Steel X80 by RH-Feeding Wire Calcium Treatment

Lin Lu, Bao Yanping, Liu Jianhua, Du Jianxin and Xiao Chaoping

(Metallurgy Engineering Institute, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract Based on analyzing the effect of calcium treatment on inclusion modification and combined commercial pilot production of pipeline steel X80 ($\% : \leq 0.08\text{C}, \leq 1.85\text{Mn}, \leq 0.060\text{Als}$) in steelworks, the limits of calcium content required for modifying Al_2O_3 to low-melting-point calcium aluminate and the limits of sulphur content to avoid single phase CaS precipitation are analyzed and calculated by using the metallurgical thermodynamics principle, and after RH treatment of liquid containing $\leq 0.002\% \text{S}$ and $0.025\% \sim 0.035\% \text{Al}$ and calcium treated by feeding Ca-Si wire according finishing $[\text{Ca}]_{\text{Tot}} = (40 \sim 50) \times 10^{-6}$ calculation, the examination of inclusions in liquid of tundish and in casting billet has been carried out. Results show that the average $[\text{Ca}]_{\text{Tot}}$ for test heats of pipeline steel X80 is 41×10^{-6} and $[\text{S}]$ is 23×10^{-6} that are within the limits calculated by theory, and the most inclusions in calcium treated steel are compound inclusion $\text{CaO-CaS-Al}_2\text{O}_3$ to get better result of calcium treatment.

Material Index Inclusion, Modification, Pipeline Steel, Calcium Treatment

钙处理的主要机理是利用喂入的钙对高熔点的 Al_2O_3 进行变质处理,即形成液态低熔点的 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 。目前,钙处理是冶炼铝镇静钢或含铝半镇静钢的必要工艺,生产实践中应根据实际钢水成分喂入适量的钙,才可避免水口结瘤并降低成本^[1]。

对于管线钢生产,由于氢致裂纹(HIC)是目前管线钢失效和发生事故的主要原因,因此必须严格控制管线钢中的非金属夹杂物并在钢水精炼过程中对硫化物和氧化物进行变性处理,钙处理可将 MnS 和 Al_2O_3 类夹杂物变为球形钙铝酸盐或 $\text{CaO-CaS-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂,以提高管线钢的抗 HIC 性能^[2-5]。

1 生产工艺流程

钢厂采用铁水预处理→250 t 转炉→LF→RH(钙处理)→板坯连铸(铸坯断面 $235 \text{ mm} \times 1600 \text{ mm}$)工艺流程生产 X80 管线钢。经铁水预处理后入炉脱硫铁水 $\text{S} \leq 0.002\%$;顶底复吹转炉吹炼后挡渣出钢,出钢采用金属锰、硅铁、铝块脱氧合金化;

LF 处理要求 $\text{S} \leq 0.002\%$ 、 $\text{Als} = 0.025\% \sim 0.035\%$,钢厂在 LF 出站前时喂入 Ca-Si 线 320 m/炉净吹时间 $\geq 6 \text{ min}$,主要由于 LF 工位离 RH 工位有一定距离,喂入一定量 Ca-Si 线对夹杂物的去除有较好的作用;RH 真空度要求 70 Pa 以下,真空处理时间 $\geq 30 \text{ min}$,保证纯脱气时间 $\geq 6 \text{ min}$,全程采用弱吹氩,处理要求 $\text{S} \leq 0.002\%$ 、 $\text{Als} = 0.025\% \sim 0.035\%$,精炼时间约 55 min,RH 处理结束后,进行钙处理操作,喂丝量按出站 $[\text{Ca}]_{\text{Tot}} = (40 \sim 50) \times 10^{-6}$ 计算,如果断丝,每断一次增加 10% 的喂入量,喂丝后净吹氩时间 $\geq 6 \text{ min}$,净吹时避免钢水液面裸露,Si-Ca 线必须是新进线圈,现场存放 ≥ 5 天的线圈禁止在精炼结束后使用;出站后经中间包进行浇铸,铸机是双流板坯连铸机。

2 热力学计算分析

冶炼 X80 管线钢 RH 钙处理后钢水主要成分如表1所示。钙处理以喂线的形式向钢液中喂入 Si-

表 1 X80 管线钢标准化学成分和 RH 钙处理后分析成分/%
Table 1 Standard chemical composition of pipeline steel X80 and analysis of steel after RH-calcium treatment /%

项目	C	Si	Mn	P	S	Als	Ca
范围	≤0.08	≤0.40	≤1.85	≤0.020	≤0.004	≤0.060	-
目标值	≤0.04	0.15	1.80	≤0.008	≤0.001	0.025	0.001 6
两炉平均值	0.041	0.21	1.80	0.008 1	0.002 3	0.031	

注: N ≤ 45 × 10⁻⁶; H ≤ 1.5 × 10⁻⁶; T[O] - 0.001 1%; [Ca]_{Tot} - 0.004 1%。

Ca 线, 钙与钢液中的 Al₂O₃ 夹杂物反应, 随着夹杂物中 CaO 含量的增加, 夹杂物逐步发生 Al₂O₃ → CaO · 6Al₂O₃ → CaO · 2Al₂O₃ → CaO · Al₂O₃ → 12CaO · 7Al₂O₃ → CaO 转变。

$$3[Ca] + (Al_2O_3)_{inclu} = 3(CaO)_{inclu} + 2[Al]$$

$$\lg K_{CaO-Al_2O_3} = \lg \frac{a_{Al}^2 \cdot a_{CaO}^3}{a_{Ca}^3 \cdot a_{Al_2O_3}} = \frac{15\ 661}{T} - 2.58 \quad (1)$$

$$2[Al] + 3[S] + 3(CaO)_{inclu} = (Al_2O_3)_{inclu} + 3(CaS)_{inclu}$$

$$\lg K = \lg \frac{a_{Al_2O_3} \cdot a_{CaS}^3}{a_{CaO}^3 \cdot a_S^3 \cdot a_{Al}^2} = \frac{44\ 279}{T} - 15.12 \quad (2)$$

CaO, Al₂O₃ 的活度因夹杂物成分的不同而变化, 许多学者对 CaO-Al₂O₃ 系统中氧化物活度值进行了测定, 活度值见表 2 所示^[6,7]。

表 2 CaO-Al₂O₃ 系平衡相对应的氧化物活度值
Table 2 Oxide activity value corresponding with equilibrium phase in CaO-Al₂O₃ series

相	a _{CaO}	a _{Al₂O₃}
CaO/L	1.000	0.017
12CaO · 7Al ₂ O ₃	0.340	0.064
L/CaO · Al ₂ O ₃	0.150	0.275
CaO · Al ₂ O ₃ /CaO · 2Al ₂ O ₃	0.100	0.414
CaO · 2Al ₂ O ₃ /CaO · 6Al ₂ O ₃	0.043	0.631
CaO · 6Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0.003	1.000

注: L- 液态。

$$\lg f_i = \sum_0^j e_i^j w(j) \quad (3)$$

把 X80 管线钢 RH 钙处理后平均化学成分(表 1)和相应 wagner 相互作用系数^[8]代入(3)式中计算得到, f_{Al} = 1.015, f_{Ca} = 0.560, f_S = 0.940; 对(1)式作图得到图 1(a)。

1 550 ~ 1 600 °C 硫化钙的活度为 0.72 ~ 0.8^[9], 本论文中取 a_{CaS} 为 0.75。将 CaS 活度值代入(2)式作图得图 1(b)。钢厂在生产 X80 管线钢过程中温度的变化如表 3 所示。

表 3 X80 管线钢 RH 钙处理后生产过程温度变化
Table 3 Temperature change of liquid of pipeline steel X80 during process after RH-calcium treatment

工位	温度/°C	
	第 1 炉	第 2 炉
RH 出站	1 615	1 555
连铸钢包	1 582	1 560
中间包前期	1 550	1 536
中间包中期	1 551	1 536
中间包后期	1 561	1 536

由表 1 和表 3 可知, X80 管线钢 RH 钙处理后 Als 控制在 0.03% 左右, 从 RH 钙处理后到中间包结束期间温度基本控制在 1 550 ~ 1 600 °C, 由图 1 可知: (1) 当 [Al] = 0.03%, T = 1 600 °C 时, 若要生产 L/CaO · Al₂O₃, 需要喂入钙线量使 [Ca] = 4.75 × 10⁻⁶, 此时钢中的硫大于 0.051 2% 时才从 L/CaO · Al₂O₃ 液态夹杂中析出, 形成单相 CaS 夹杂物; 若要生成 12CaO · 7Al₂O₃, 则需要喂入钙线量使 [Ca] = 17.51 × 10⁻⁶, 此时钢中的硫大于 0.013 9% 时才从 12CaO · 7Al₂O₃ 液态夹杂中析出, 形成单相 CaS 夹杂物; (2) 当 [Al] = 0.03%, T = 1 550 °C 时, 若要生

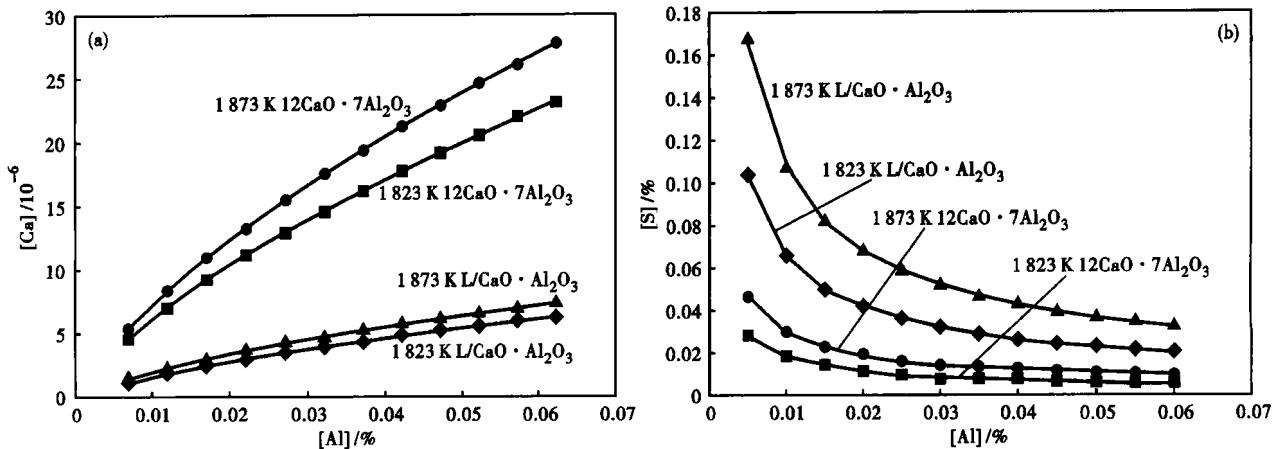


图 1 热力学平衡曲线: (a) [Ca]-[Al]; (b) [S]-[Al]
Fig. 1 Thermodynamics equilibrium curves: (a) [Ca]-[Al]; (b) [S]-[Al]

成 $L/\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 需要喂入钙线量使 $[\text{Ca}] = 3.98 \times 10^{-6}$, 此时钢中的硫大于 0.031 1% 时才从 $L/\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 液态夹杂中析出, 形成单相 CaS 夹杂物; 若要生成 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 则需要喂入钙线量使 $[\text{Ca}] = 14.67 \times 10^{-6}$, 此时钢中的硫大于 0.008 5% 时才从 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 液态夹杂中析出, 形成单相 CaS 夹杂物; (3) 在酸溶铝一定的情况下, 温度越低, 生成液态钙铝酸盐所需要的临界钙含量越低, 同时硫从液态钙铝酸盐中析出, 形成单相 CaS 夹杂物的临界硫含量也降低。同此可见, 在 $[\text{Al}] = 0.03\%$, 温度 $1550 \sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 为使钢中大部分 Al_2O_3 转变为液态 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 控制钙 $[\text{Ca}]$ 在 $(3.98 \sim 17.51) \times 10^{-6}$, 而此

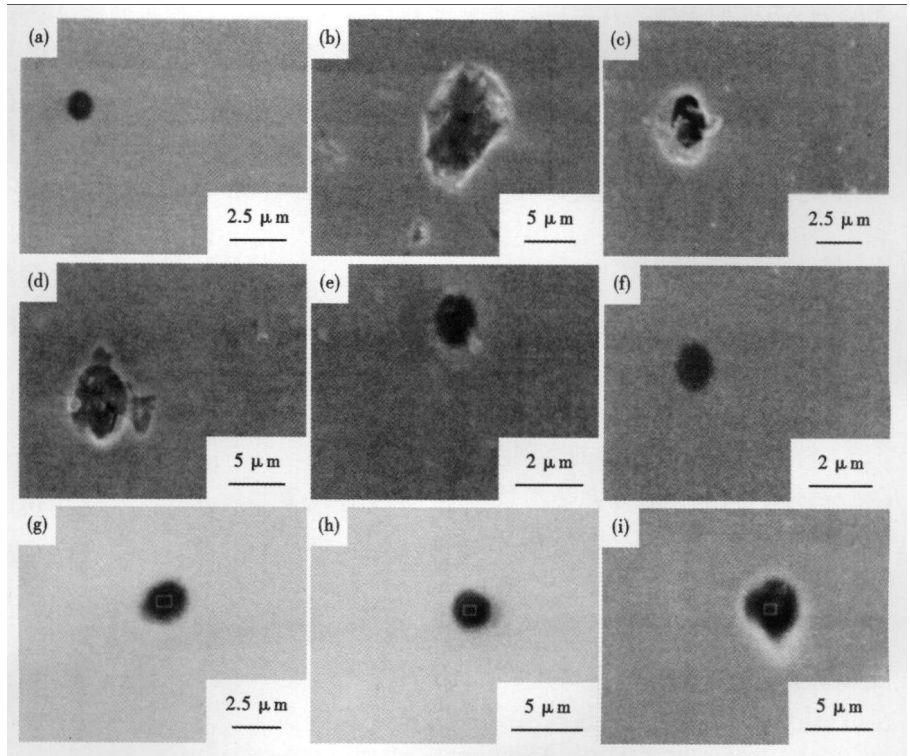


图2 钢中显微夹杂物的形貌:RH-钙处理后(a,b,c);中间包钢水(d,e,f)和铸坯(g,h,i)
Fig.2 Morphology of inclusions in steel: after RH-calcium treatment (a, b, c), in tundish (d, e, f) and in casting billet (g, h, i)

时钢中的硫含量至少要大于 0.008 5% 才能使 CaS 夹杂物单相析出, 如表 1 所示, 试验两炉钢平均 $[\text{Ca}]_{\text{Tot}}$ 为 41×10^{-6} , 一般认为溶解钙时是全钙的十分之一, 平均硫含量分别为 0.002 3%, 两者均在理论计算范围之内, 说明钢厂 X80 管线钢钙处理良好, 变性后 Al_2O_3 夹杂物转变为容易聚集上浮的钙铝酸盐液态夹杂, 没有单相 CaS 夹杂物生成, 同时也具有良好的可浇性。

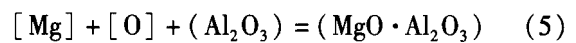
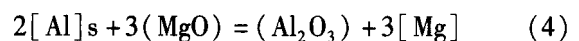
3 RH 钙处理后夹杂物变性分析

经 RH 处理 + 钙处理后保证 Al_2O_3 夹杂球化良好, 防止絮状和块状 Al_2O_3 形成, 以防堵水口, 同时可控制铸坯中 MnS 夹杂的单独析出, 提高管线钢抗氢致裂纹的能力。钙处理后夹杂物为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 时, 夹杂物中 $n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为 1.71, 当夹杂物中 $n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 大于 1.71 时, 可以认为获得了理想的钙处理效果。

3.1 RH 钙处理后显微夹杂物的类型及来源

钙处理后钢中夹杂物主要为球状钙铝酸盐, 同时含有 CaS, 其中 CaO 含量较高, 粒径一般在 $3 \mu\text{m}$ 左右, 有少量的尺寸在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$, 主要是喂线后, 绝大部分的 Al_2O_3 都得到不同程度的变性生成了钙铝酸盐, 同时夹杂物中 CaO 含量较高, 夹杂物的硫容

量较高, 因此夹杂物中含有一定量的硫化钙; 还有少量夹杂物是镁铝尖晶石和钙铝酸盐的复合夹杂物, 球块状, 含量较少, 尺寸 $1 \sim 5 \mu\text{m}$, 钢中 Als 与镁钙质包衬反应还原出 Mg, Mg 与钢中的 Al_2O_3 作用生成镁铝尖晶石, 与钙铝酸盐结合形成复合夹杂物, 反应过程见(4)、(5)式:



从图 2(a, b, c) 和表 4(a, b, c) 钙处理后钢中夹杂物观察和分析结果看, 夹杂物中没有发现单纯的

表4 RH 钙处理后钢中(图 2a, b, c)、中间包钢水中(图 2d, e, f)和铸坯中(图 2g, h, i)显微夹杂物的成分/%

Table 4 Ingredient of micro-inclusions in steel after RH-Calcium treatment (Fig. 2a, b, c), in tundish (Fig. 2d, e, f) and in casting billet (Fig. 2g, h, i)

编号	Al_2O_3	CaO	MgO	Ti_2O_3	MnS	SiO_2	CaS	$n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
a	66.7	12.7	20.6					
b	40.9	45.5					13.6	2.03
c	21.4	50.0			2.4		26.2	4.26
d	37.1	53.8	1.7			7.4		2.64
e	58.3	41.7						1.30
f	35.4	45.1					19.4	2.39
g	48.9	34.4	2.8		4.3		9.6	1.28
h	36.0	36.7	9.1	2.3			15.9	1.87
i	38.9	30.3	5.1	1.9	3.4	1.9	18.5	1.42

MnS 夹杂,同时 RH 钙处理后夹杂物中的 $n_{CaO}/n_{Al_2O_3}$ 高于 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 中的 $n_{CaO}/n_{Al_2O_3}$ 值,满足文献 [10] 中提出的管线钢中夹杂物变性处理的控制要点;绝大部分的 Al_2O_3 变性为球形 $CaO-CaS-Al_2O_3$ 复合夹杂,钙处理效果良好。

3.2 中间包中显微夹杂物的类型及来源

中间包中主要夹杂物为球形 $CaO-CaS-Al_2O_3$ 复合夹杂,不过随着钢水进入结晶器后,夹杂物中 CaO 含量下降, $n_{CaO}/n_{Al_2O_3}$ 也有所降低,夹杂物中 CaS 含量也显著降低(图 2d, e, f 和表 4d, e, f)。

3.3 铸坯中显微夹杂物的类型及来源

铸坯中的绝大部分夹杂物是 $CaO-CaS-Al_2O_3$ 复合夹杂,有的是含有少量 Mg 等元素的钙铝酸盐,尺寸较小,集中在 $5 \mu m$ 以下。图 2(g, h, i) 和表 4(g, h, i) 分析结果可见,钢水在凝固成铸坯的过程中,由于硫的偏析,钢中硫将析出,同时钢中存在细小的 $CaO-Al_2O_3$ 夹杂,硫将以这些夹杂物为形核核心析出^[10],形成 $CaO-CaS-Al_2O_3$ 夹杂。钢水凝固过程中 CaS 和 Al_2O_3 在夹杂物表面生成, CaO 降低,故 $n_{CaO}/n_{Al_2O_3}$ 比钙处理后和中间包中的值有所降低,但夹杂物的 $n_{CaO}/n_{Al_2O_3}$ 与 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 中 $n_{CaO}/n_{Al_2O_3}$ 值相近,满足夹杂物的变性要求。

3.4 RH 钙处理后夹杂物变化趋势分析

把夹杂物组成投影到 $Al_2O_3-CaO-MgO$ ^[11] 三元相图上,图 3 是从 RH 钙处理后到铸坯中非金属夹杂物的成分在相图上的分布。

从 RH 钙处理后到铸坯中,夹杂物的成分整体

趋势是向着 Al_2O_3 增多的方向变化,这可能是由于钢水在凝固过程中,钢中 [Al] 和 [O] 进一步反应,使 Al_2O_3 增多;同时在钢包开浇过程中进行“烧氧”,造成二次氧化,可能导致钢液中酸溶铝被氧化形成 Al_2O_3 。在操作中,要提高自动开浇率并严格控制保护浇铸,防止二次氧化的发生。不过从图 3 中可以看到,RH 钙处理后到铸坯大部分夹杂物在炼钢温度下为液态夹杂物,有利于夹杂物在钢液中去除。

4 结论

(1) 当 $T=1550 \sim 1600 \text{ } ^\circ C$, 酸溶铝质量分数为 0.031% 时,通过钙处理,为了获得液态钙铝酸盐夹杂, [Ca] 在 $(3.98 \sim 17.51) \times 10^{-6}$, 同时为避免 CaS 单独析出,钢中硫含量 $\leq 0.0085\%$, 而 X80 管线钢试验 RH 钙处理后 [Ca]_{Tot} 为 41×10^{-6} , 硫含量为 0.0023%。

(2) 铸坯中显微夹杂物主要为尺寸小于 $5 \mu m$ 的球形 $CaO-CaS-Al_2O_3$ 复合夹杂,没有发现单纯的 MnS, 夹杂物的 $n_{CaO}/n_{Al_2O_3}$ 与 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 中 $n_{CaO}/n_{Al_2O_3}$ 值相近,满足夹杂物的变性要求。

(3) X80 管线钢 RH 钙处理后大部分变性为液态夹杂物,钙处理后夹杂物变性良好。

参考文献

- 1 刘 钢,张旺胜,李 斌. 钙处理工艺对夹杂物变性理论分析与实践. 江西冶金,2009,29(3):3
- 2 战东平,张慧书,耿 鑫,等. 超低硫 X65 管线钢中非金属夹杂物研究. 铸造技术,2006,27(9):906
- 3 张彩军,蔡开科,袁伟霞. 管线钢硫化物夹杂及钙处理效果研究. 钢铁,2006,41(8):31
- 4 战东平,姜周华,王文忠,等. 高洁净度管线钢中元素的作用与控制. 钢铁,2001,36(6):67
- 5 Lachmund H, Schwinn V, Jungblut H A. Heavy Plate: Production Demand on Hydrogen Control. Ironmaking and Steelmaking, 2000, 27(5):381
- 6 Vasilij P, Blazenko K, John W H. Thermodynamic Conditions for Inclusions Modification in Calcium Treated Steel. Steel Research, 1991, 62(7):289
- 7 Blazenko Korusic. Fundamental Thermodynamic Aspect of the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Steel Research, 1991(4):285
- 8 黄希祐. 钢铁冶金原理. 北京:冶金工业出版社,2002
- 9 Lu D Z. Calculation of CaS and MnS Activities and Their Application to Calcium Treatment of Steel Ironmaking and Steelmaking, 1991(5):342
- 10 刘建华,包燕平,王 敏,等. X70 管线钢夹杂物变性工业试验研究. 第十五届全国炼钢学术会议文集. 厦门,2008
- 11 德国钢铁工程师协会. 渣图集. 王 俭,彭育强,毛裕文译. 北京:冶金工业出版社,1989

林 路(1985-),男,博士研究生,纯净钢冶炼及夹杂物控制。

收稿日期:2010-05-20

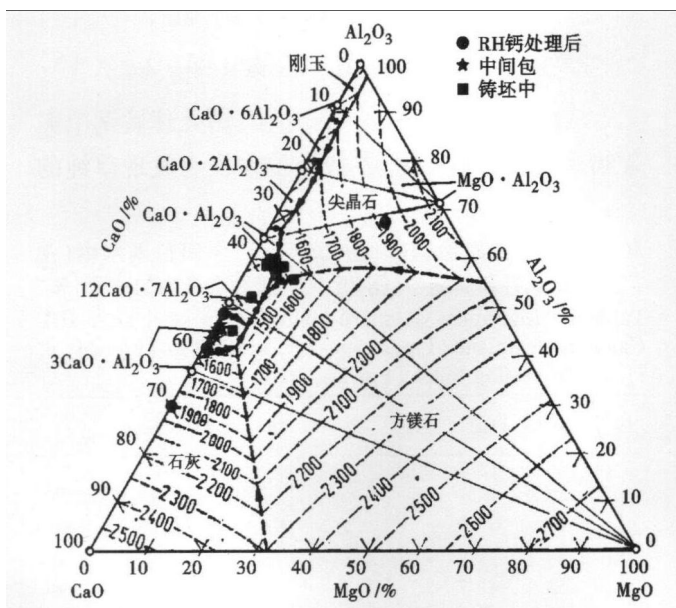


图 3 RH-钙处理后夹杂物在 $Al_2O_3-CaO-MgO$ 系相图中的分布
Fig. 3 Distribution of inclusions in $Al_2O_3-CaO-MgO$ series phase diagram after RH-calcium treatment