



## 9Ni 钢夹杂物演变及钙处理工艺优化

陈登国<sup>1</sup>, 吕继平<sup>1</sup>, 万 勇<sup>2</sup>, 董富军<sup>1</sup>, 操瑞宏<sup>1</sup>, 孙乐飞<sup>1</sup>

(1 新余钢铁股份有限公司, 新余 338001; 2 安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243032)

**摘要:**通过工业试验和 Aspex 全自动夹杂物分析技术,对 9Ni 钢在 LF→RH→CC 炼钢过程 [T. O]、[N] 含量、显微夹杂物数量、尺寸及类型的演变规律进行了系统研究,并结合 FactSage 软件探究了钙处理条件下钙铝酸盐和 CaS 夹杂的形成机理。结果表明,在 LF 第一次送电结束→LF 第二次送电结束和 RH 软吹氩气 20 min→轧材这两段工艺区间,9Ni 钢中 [T. O]、[N] 含量均同时升高,表明在这两段工艺区间钢液存在二次氧化。9Ni 钢轧材中夹杂物类型以 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 和 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS 复合夹杂为主,尺寸主要位于 2~5 μm。当钙线量从 200 m 降至 100 m,9Ni 钢轧材中 2~5 μm 的夹杂物密度明显减小,基本未发现含 CaS 组分的夹杂物,其 D 类细系、DS 类夹杂物评级分别从 1.0、1.5 级降至 0.5、0.5 级。喂钙线 200、100 m 的 9Ni 钢轧材中复合夹杂物的密度、大小和平均成分的 Aspex 统计结果与其夹杂物评级结果和 FactSage 计算结果均具有较好的一致性。

**关键词:**9Ni 钢; 夹杂物演变; 钙处理; CaS; FactSage 计算

**DOI:**10. 20057/j. 1003-8620. 2024-00188 **中图分类号:**TF769. 2

## Inclusion Evolution and Calcium Treatment Optimization of 9Ni Steel

Chen Dengguo<sup>1</sup>, Lv Jiping<sup>1</sup>, Wan Yong<sup>2</sup>, Dong Fujun<sup>1</sup>, Cao Ruihong<sup>1</sup>, Sun Lefei<sup>1</sup>

(1 Xinyu Iron and Steel Co., Ltd., Xinyu 338001, China;

2 School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

**Abstract:** By means of industrial test and Aspex automatic inclusion analysis technology, the evolution law of [T. O], [N] content, microinclusions quantity, size and type of 9Ni steel in LF→RH→CC steelmaking process were systematically studied. The formation mechanism of calcium-aluminate and CaS inclusions under calcium treatment conditions was investigated by FactSage software. The results show that the content of [T. O] and [N] in 9Ni steel increases simultaneously in the process interval from LF first power supply→LF second power supply and RH soft blowing argon gas for 20 min→rolling, indicating that there is secondary oxidation in the molten steel in these two process intervals. The inclusions in 9Ni steel are mainly CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS complex inclusions, and the size is mainly between 2 μm-5 μm. When the calcium line is reduced from 200 m to 100 m, the density of 2 μm-5 μm inclusions in 9Ni steel rolled material is significantly reduced, and basically no inclusions containing CaS components are found, and the grades of DT and DS inclusions are reduced from 1.0 and 1.5 grades to 0.5 and 0.5 grades, respectively. The Aspex statistical results of the density, size and average composition of composite inclusions in 9Ni steel rolled sheets with 200 m and 100 m calcium line are in good agreement with the inclusion rating results and FactSage calculation results.

**Key Words:** 9Ni Steel; Inclusion Transformation; Calcium Treatment; CaS; FactSage Calculation

9Ni 钢作为一种 Ni 含量 8.5%~9.5% 的低碳马氏体钢,具有较高强度、优良低温韧性和可焊接性等显著特点,目前已成为低温(-196℃)设备和容器的重要结构材料,并被广泛用于制造大型 LNG (Liquefied Natural Gas) 储罐<sup>[1-2]</sup>。其中,低温韧性是影响 9Ni 钢安全服役的重要性能指标,而影响其低温韧性的主要因素包括化学成分、夹杂物水平、晶粒尺寸、逆转奥氏体形态及分布等<sup>[3-6]</sup>。其中,钢中

非金属夹杂物的数量、尺寸及变形能力会直接影响钢的强韧性,进而造成 9Ni 钢的工艺性能不达标、成材率低下。因此,实现钢的洁净化控制是生产高端 9Ni 钢的重要目标之一。

由于低温压力容器用镍合金钢板国家标准(GB/T24510-2017)中规定 9%Ni 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量应不小于 0.015%,因此,9Ni 钢生产通常采用铝脱氧。铝脱氧钢中易产生大量高熔点、大尺寸 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或镁铝尖晶

基金项目:赣鄱俊才支持计划—主要学科学术和技术带头人培养项目

作者简介:陈登国(1981—),男,高级工程师;

E-mail: cdg@xinsteel.com.cn;

收稿日期:2024-07-26

通信作者:万 勇(1987—),男,博士,副教授;

E-mail: wanyong0729@163.com

石类夹杂,引起连铸水口结瘤<sup>[7-9]</sup>。为了提高连铸可浇性,通常在精炼后期进行钙处理,以将高熔点 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂转化为低熔点钙铝酸盐夹杂<sup>[10-11]</sup>。然而,若钙处理工艺不当,则会导致钢中出现大量高熔点DS类夹杂(主要为CaS),进而影响钢的低温韧性。因此,研究9Ni钢炼钢过程的演变规律,控制钙处理后CaS类夹杂析出,是提升9Ni钢质量水平的重要任务。

本研究的目的在于全面分析9Ni钢在LF→RH→CC炼钢过程[T.O]、[N]含量、显微夹杂物数量、尺寸及类型的演变规律,结合FactSage热力学计算探究钙处理条件下钙铝酸盐和CaS夹杂的形成机理,建立钢液洁净度与9Ni钢生产工艺的内在关系,从而为高洁净9Ni钢的工业生产提供理论依据及技术指导。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 生产工艺

国内某厂的9Ni钢冶炼工艺流程为100 t转炉→LF精炼→RH精炼→板坯连铸(CC)。转炉出钢过程中加入铝粒脱氧,LF进站后加入石灰、预熔精炼渣和萤石以调整炉渣成分,使其快速成碱性泡沫白渣,精炼过程中加入适量铝粒和高铝改质剂进行扩散脱氧。LF精炼过程第一次送电15 min,第二次送电10 min,LF精炼完毕后进入RH精炼炉进行真空脱气处理,脱气结束后再进行钙处理,钙线喂入200 m后软吹氩气25 min以上,随后运往连铸平台开始浇注。钢包到中间包采用长水口全程吹氩保护浇注,中间包到结晶器采用浸入式水口保护浇注,连铸保护渣为9Ni钢专用保护渣。连铸机为1流弧形板坯连铸机,铸坯拉速为0.9 m/min,二冷比水量为0.4 L/kg,浇注断面为230 mm×2 070 mm。

### 1.2 取样与分析方法

分别在LF进站(LF1)、第一次送电结束(LF2)、第二次送电结束(LF3)、LF出站(LF4)、RH出站(RH1),RH破空、软吹10 min、软吹20 min、中间包浇注区各取钢液饼样1个,在30 mm厚热轧板宽度1/4处截取轧材样1个,所有钢样分别加工出 $\phi 5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 氮氧棒和 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 金相样各1个。采用氧氮氢分析仪检测各氮氧棒的氧、氮含量。采用电感耦合等离子发射光谱仪检测各钢样的化学成分,采用钻孔取样+化学分析法检测各钢样的Ca、Als含量。采用Aspex全自动夹杂物分析仪自动扫描、检测各金相样中显微

夹杂物的成分和尺寸,扫描设置记录的夹杂物尺寸 $\geq 1 \mu\text{m}$ ,试样扫描面积为 $50 \text{ mm}^2$ ,后台统计不同尺寸范围( $<2.0 \mu\text{m}$ ,  $\geq 2.0 \sim <5.0 \mu\text{m}$ ,  $\geq 5.0 \sim <10.0 \mu\text{m}$ ,  $\geq 10.0 \sim <15.0 \mu\text{m}$ ,  $\geq 15.0 \mu\text{m}$ )的夹杂物数量。不同尺寸范围的夹杂物密度定义为该尺寸范围夹杂物总数量/扫描视场总面积。采用钢中非金属夹杂物含量的测定标准评级图显微检验法(GB/T10561—2023)对9Ni钢板中的不同类型非金属夹杂进行定量评级。表1为某厂生产的9Ni钢的化学成分。

表1 9Ni钢主要化学成分(质量分数)  
Table 1 Main chemical composition of 9Ni steel %

C	Si	Mn	P	S	Ni
0.04	0.24	0.65	0.005 0	0.001 8	9.20

## 2 试验结果与分析

### 2.1 9Ni钢精炼、连铸过程中[T.O]、[N]含量变化

图1为各取样位置9Ni钢中[T.O]、[N]含量变化情况。从图1可以看出,经历精炼、连铸工艺后,9Ni钢中[T.O]、[N]含量均明显降低,其热轧板中 $w[\text{T.O}]$ 、 $w[\text{N}]$ 含量分别降至 $16 \times 10^{-6}$ 、 $40 \times 10^{-6}$ 。纵观整个精炼、连铸过程,9Ni钢中[T.O]、[N]含量同时出现明显降低的工艺区间分别为LF进站(LF1)→第一次送电结束(LF2)和LF出站(LF4)→RH出站(RH1),其中,第一次送电升温过程[T.O]、[N]含量同时降低的主要原因可能是加入的铝粒、高铝改质剂和强底吹氩操作分别起到了良好的脱氧、脱氮效果,而RH精炼过程[T.O]、[N]含量同时降低的主要原因是真空脱气过程有效促进了钢中CO、 $\text{N}_2$ 的生成和上浮排出。此外,发现在第一次送电结束(LF2)→从第二次送电结束(LF3)和软吹20 min→轧材这两段工艺区间,9Ni钢中[T.O]、[N]含量均同时升高,表明在LF第二次送电升温 and 连铸过程钢液发生二次氧化,其主要原因可能与这两段工艺区间存在钢液吸氮、吸氧现象或发生钢/渣、钢/耐材还原反应有关。通过调取现场数据发现,由于LF进站时钢液温度过低且在第一次升温过程未发生明显脱硫,如图3所示,因此,延长了第二次升温时间并在该升温阶段进行了补加石灰和加大底吹氩流量操作,从而可能造成钢液二次氧化,[T.O]、[N]含量明显升高。由于连铸过程采用了中间包和结晶器保护浇注,推断软吹20 min→轧材工艺区间9Ni钢中

[T.O]、[N]含量同时升高的主要原因与中间包烘烤排气不干净,而该炉钢正好为浇注第一炉,存在吸气现象有关。

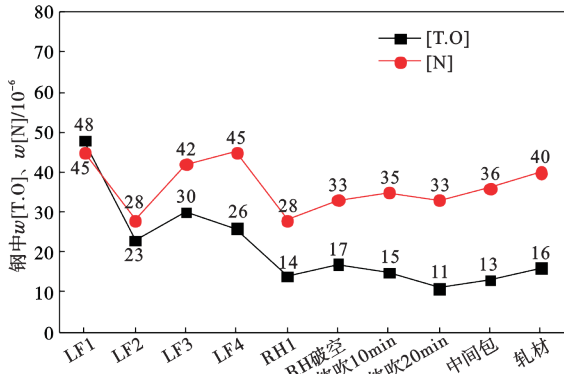


图1 9Ni钢精炼、连铸过程钢中[T.O]、[N]含量变化规律  
Fig. 1 The change rule of [T.O] and [N] content of 9Ni steel during refining and continuous casting

## 2.2 9Ni钢精炼、连铸过程钢中夹杂物类型、数量及尺寸演变规律

### 2.2.1 夹杂物类型

图2为Aspex分析仪扫描、检测的各取样位置9Ni钢中夹杂物成分及其尺寸特征,图3、图4为计算得出的各取样位置钢中夹杂物的平均成分。从图2至图4可以看出,LF进站时,9Ni钢中夹杂

物主要为CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合夹杂且含少量的SiO<sub>2</sub>或MgO,该复合夹杂中CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>平均成分分别为36%、59%;经第一次送电精炼后,其钢中夹杂物成分点逐渐向高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量集中(平均Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为91%),表明钢液进一步发生了铝脱氧。由于第二次、第三次送电升温期间存在钢液氧化和补加铝、石灰脱硫,因此,LF3、LF4取样点的钢中夹杂物显著增多,且其类型转变为CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO和CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS复合夹杂。其中,CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO夹杂主要是钢中含量高含量酸溶铝和耐材/炉渣中的CaO、MgO发生置换反应,再与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂结合形成的产物<sup>[12]</sup>。复合夹杂物中CaS含量较高主要是高温、高碱度下CaO脱硫形成大量的CaS夹杂所致。李双江、王海涛等<sup>[13-14]</sup>指出,精炼过程加入CaO且提高钢液温度可显著提高渣中CaO的活度,促进钢渣界面[Ca]、[S]原子的充分结合形成CaS。结合图5中第二次、第三次送电期间S含量明显下降,Ca含量明显上升的成分变化也可断定,这两次送电期间钢液中发生了明显的Al还原CaO和脱硫反应。在RH1→RH破空的RH精炼过程,其钢中夹杂物类型主要经历CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO-CaS→Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO+CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转变;在钙处理后的软吹10 min、软吹20 min和中间包浇注时,其钢中主要夹杂物类型基本相同且已转变为

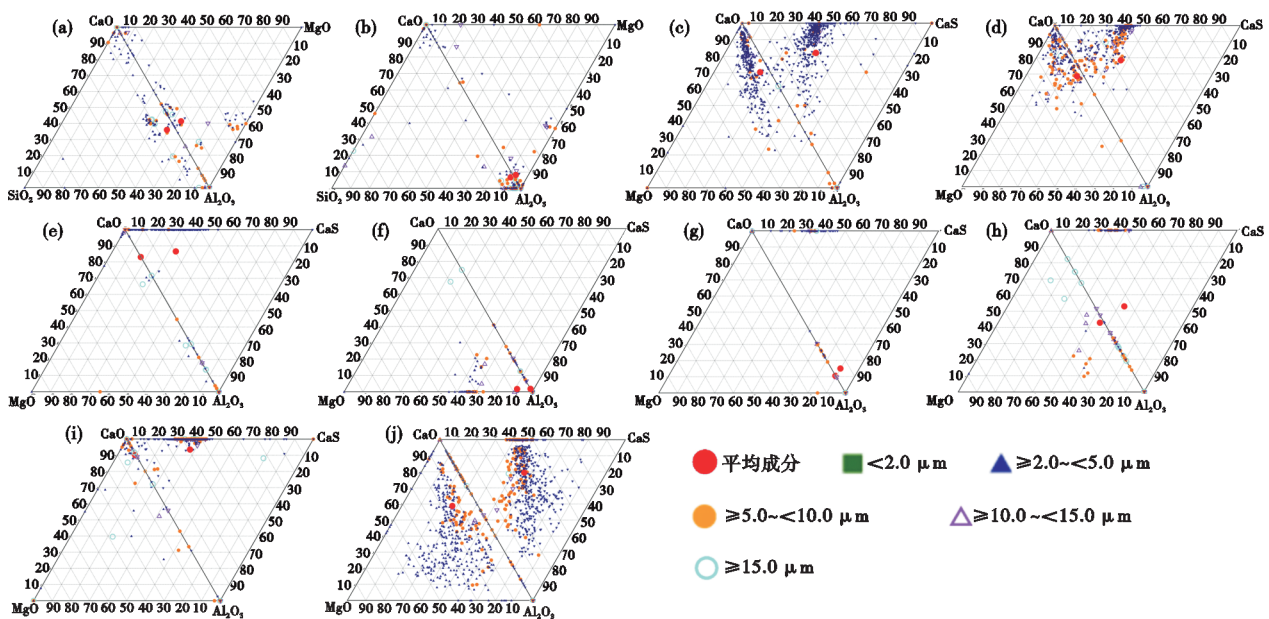


图2 不同取样位置9Ni钢中夹杂物类型演变规律:(a) LF1, (b) LF2, (c) LF3, (d) LF4, (e) RH1, (f) RH破空, (g)软吹10 min, (h)软吹20 min, (i)中间包, (j)轧材  
Fig. 2 The change of inclusion type in 9Ni steel at different sampling locations: (a) LF1, (b) LF2, (c) LF3, (d) LF4, (e) RH1, (f) RH air breaking, (g) soft blowing 10 min, (h) soft blowing 20 min, (i) in tundish, (j) rolled sheet

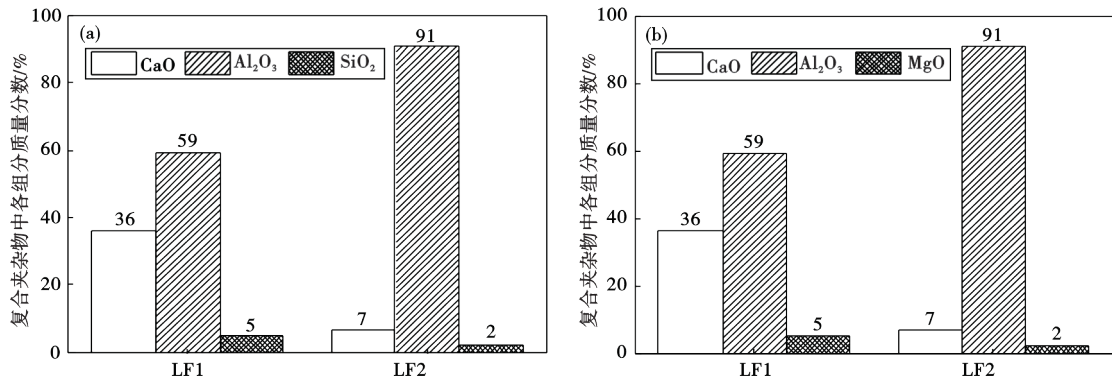


图 3 LF1、LF2 取样点 9Ni 钢中复合夹杂中各组分的质量分数: (a) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, (b) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

Fig. 3 Mass fraction of each component in complex inclusions in 9Ni steel at LF1 and LF2 sampling locations: (a) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, (b) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

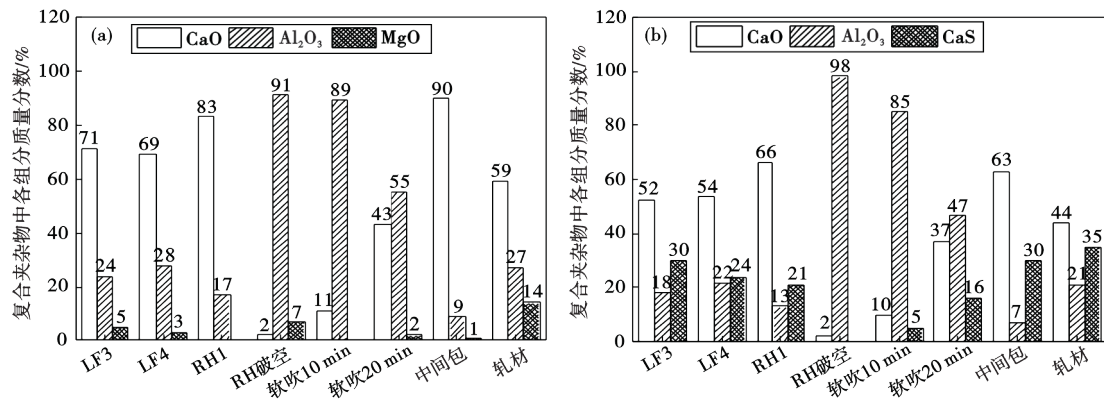


图 4 LF3→轧材各取样点 9Ni 钢中复合夹杂中各组分质量分数: (a) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (b) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS

Fig. 4 Mass fraction of each component in complex inclusions in 9Ni steel at LF3→rolled sheet sampling locations: (a) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (b) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 和 CaO-CaS 复合夹杂。由于 RH 破空时钢液中并未发现 CaS 夹杂,如图 2(g)所示,加上软吹 10 min 时钢中  $w[\text{T.Ca}]$  含量快速增加至  $45 \times 10^{-6}$ ,可以判定钙处理后出现的 CaS 夹杂主要为钢中溶解  $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{S}]$  的直接反应产物。王郢等<sup>[15]</sup>还指出,提高  $[\text{T.Ca}]/[\text{T.O}]$ ,更有利于复合夹杂物中 CaS 含量升高, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量降低,图 4 中软吹 10 min 和软吹 20 min 时的钢中 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS 平均成分也证实了这一观点。相比中间包钢液,9Ni 钢轧板中的夹杂物类型发生了明显变化,主要为 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 和 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS 复合夹杂且夹杂物数量明显增多,从复合夹杂物的成分可以断定,导致轧板中夹杂物密度明显升高的主要原因为钙处理过量造成连铸过程钢中溶解 Ca 与中间包、水口耐材 MgO 反应以及凝固过程钢中溶解 Ca、S 自由结合所致。因此,对 9Ni 钢进行钙处理时需要适当降低钙线喂入量,以提高其钢中洁净度。

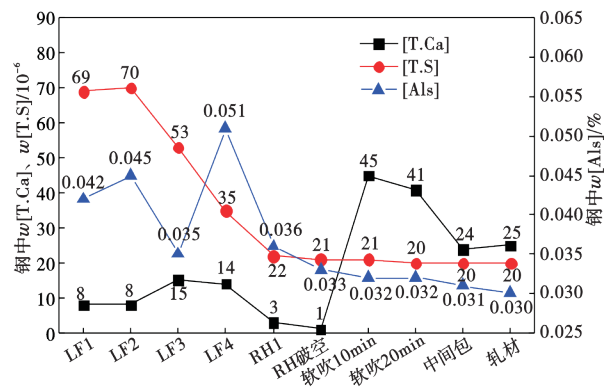


图 5 不同取样位置 9Ni 钢中  $[\text{T.Ca}]$ 、 $[\text{T.S}]$  和  $[\text{Als}]$  含量变化规律

Fig. 5 The change of  $[\text{T.Ca}]$ ,  $[\text{T.S}]$  and  $[\text{Als}]$  contents in 9Ni steel at different sampling locations

### 2.2.2 夹杂物尺寸和密度

不同取样位置 9Ni 钢中夹杂物密度和尺寸演变规律如图 6 所示。从图 6 可以看出,从 LF 精炼→RH 精炼→钙处理→软吹搅拌→中间包浇注→轧

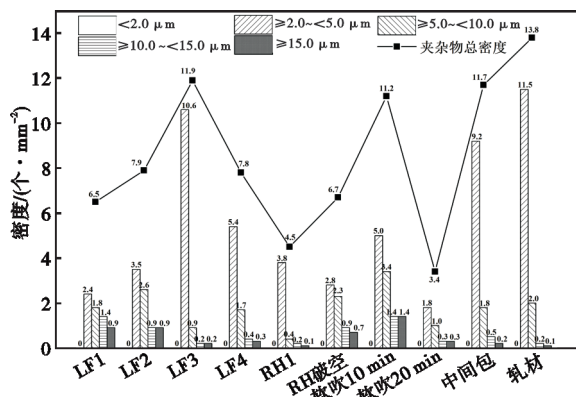


图 6 不同取样位置 9Ni 钢中不同尺寸范围的夹杂物密度演变规律

Fig. 6 The change raw of inclusion density in different size ranges in 9Ni steel at different sampling locations

材, 9Ni 钢中夹杂物尺寸主要集中在 2 ~ 10 μm 且在 ≥2.0 ~ <5.0 μm 的夹杂物密度明显大于 ≥5.0 ~ <10.0 μm 的夹杂物密度, 其轧材中 <2.0 μm, ≥2.0 ~ <5.0 μm, ≥5.0 ~ <10.0 μm, ≥10.0 ~ <15.0 μm, ≥15.0 μm 的夹杂物密度分别为 0, 11.5, 2.0, 0.2, 0.1 个/mm<sup>2</sup>。在整个精炼、连铸过程, 出现了三段夹杂物总密度显著增加的工艺区间, 分别是 LF 进站 (LF1) → 第二次送电结束 (LF3)、RH 出站 (RH1) → 软吹 10 min 和软吹 20 min → 轧材, 结合图 1、图 2 发现, 这三段工艺区间的钢中夹杂物密度变化规律与 [T.O] 含量变化具有较好的一致性, 且这类新生成的夹杂物

主要为铝氧化产物和 CaO、Ca 脱硫产物。然而, 在第二次送电结束 (LF3) → RH 出站 (RH1) 和软吹 10 min → 软吹 20 min 这两段工艺区间, 9Ni 钢中夹杂物总密度显著降低, 表明采用 LF 第三次送电精炼、RH 精炼和软吹 20 min 以上均能有效促进钢中夹杂物的上浮去除。此外, 在软吹 10 min 时, 9Ni 钢中 >10 μm 的大颗粒夹杂明显增多, 结合图 2(g) 得出, 这类大颗粒夹杂主要为钙处理产物 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(MgO), 由此表明, 钙处理有效变质了钢中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂且钙处理产物在软吹过程发生了明显聚集、长大和上浮去除。

### 2.3 9Ni 钢中典型大颗粒夹杂物 (≥5 μm) 形貌及尺寸

图 7 为 9Ni 钢在 LF 进站时的钢中典型大颗粒夹杂物的形貌及成分。图 8、图 9 为 9Ni 钢轧材中典型大颗粒夹杂物的形貌、成分及线扫描结果。从图 7 可以看出, LF 进站时, 9Ni 钢中主要为大颗粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 夹杂, 其尺寸基本在 15 μm 以上。从图 8 可以看出, 9Ni 钢轧板中夹杂物主要为高熔点的难变形 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 和 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS 复合夹杂, 其经热轧后与基体之间产生了空洞, 这种空洞容易产生应力集中, 从而恶化 9Ni 钢的低温冲击韧性。从图 9 可以看出, 9Ni 钢轧板中还存在一些外裹 CaS 的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaS 复合夹杂。文献 [16-20] 研究表明, 在钢液凝固和冷却

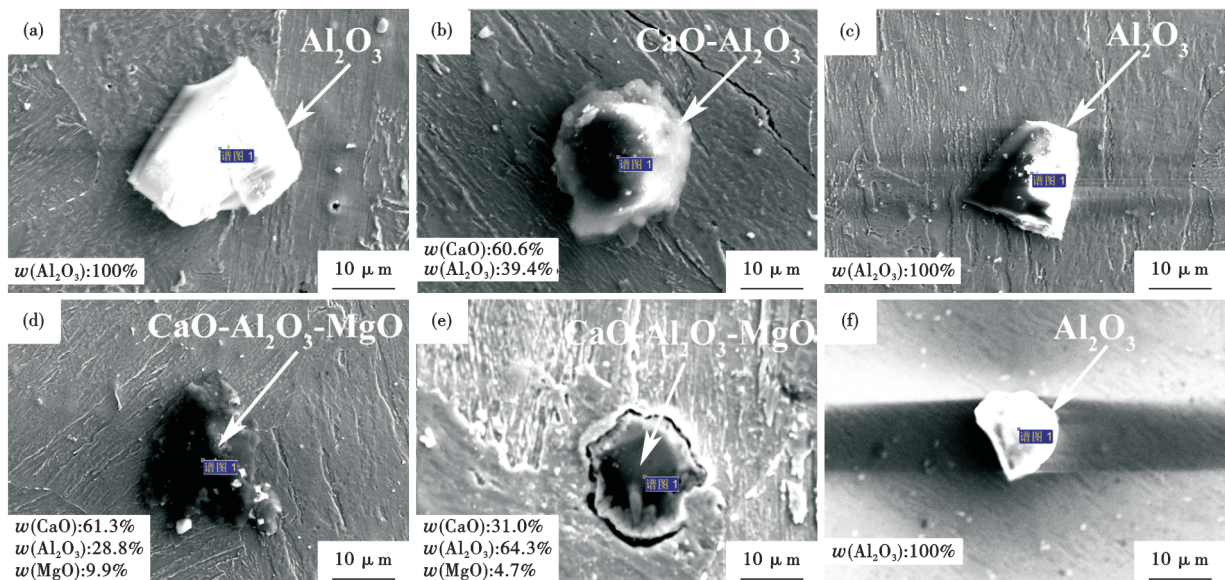


图 7 LF 进站时, 9Ni 钢中夹杂物的典型形貌及成分: (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (e) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 7 Typical morphology and composition of inclusions in 9Ni steel at start of LF refining: (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (e) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

过程,钢中 Ca、S 溶解量会显著降低,如钢中初始钙含量较高,Ca、S 原子会不断迁移、聚集,直至形成 CaS 晶核,而先析出的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂容易成为 CaS 的形核核心,因此,Ca、S 原子会不断向 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂表面聚集,呈现 CaS 包裹形态。

#### 2.4 9Ni 钢钙处理工艺优化前后夹杂物对比

图 10(a) 为喂钙线从 200 m 降至 100 m 的 9Ni 钢轧材中夹杂物成分统计结果。图 10(b)、图 11 分别为钙处理工艺优化前后 9Ni 钢轧材中夹杂物

密度和复合夹杂物中各组分质量分数对比结果。表 2 为钙处理工艺优化前后 9Ni 钢中非金属夹杂物评级结果。从图 10、图 11 和表 2 可以看出,当喂钙量从 200 m 减少至 100 m,9Ni 钢中 ≥2.0~<5.0 μm 的夹杂物密度明显减小,夹杂物类型转变为 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 和 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合夹杂,基本未发现含 CaS 组分的夹杂物,其钢中 D 类细系、DS 类夹杂物分别从 1.0 级、1.5 级降到 0.5 级、0.5 级,其夹杂物扫描电镜统计结果和夹杂物评级结果具有较好的一致性。此外,CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 和 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复

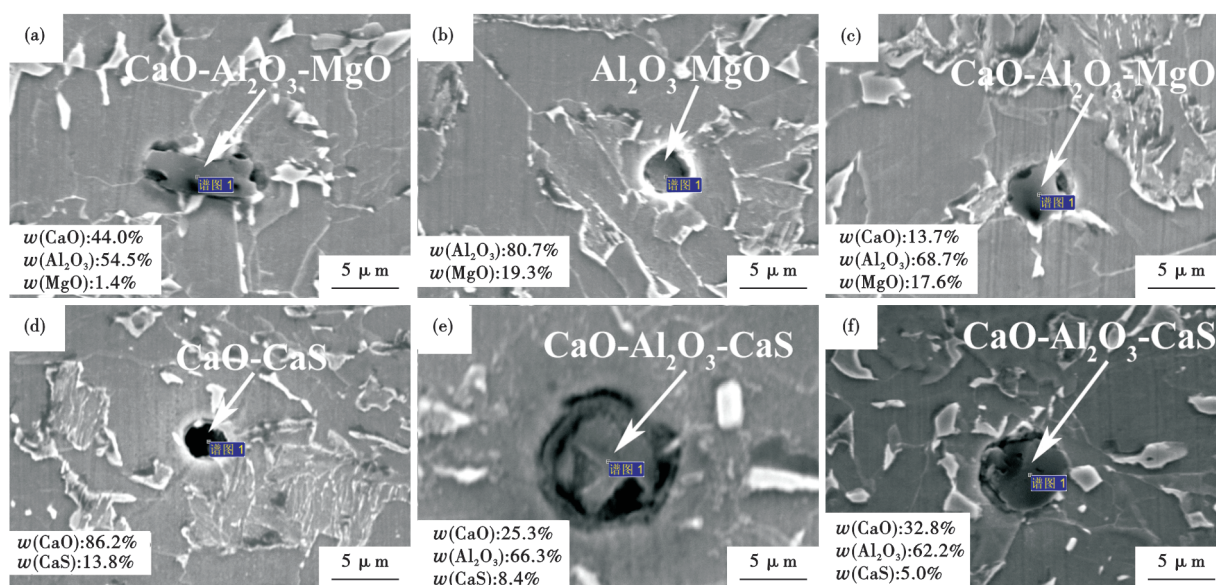


图 8 9Ni 钢轧板中夹杂物的典型形貌及成分:(a) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (c) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (d) CaO-CaS (e) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS (f) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS

Fig. 8 Typical morphology and composition of inclusions in 9Ni steel rolled sheet: (a) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (c) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (d) CaO-CaS, (e) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS, (f) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS

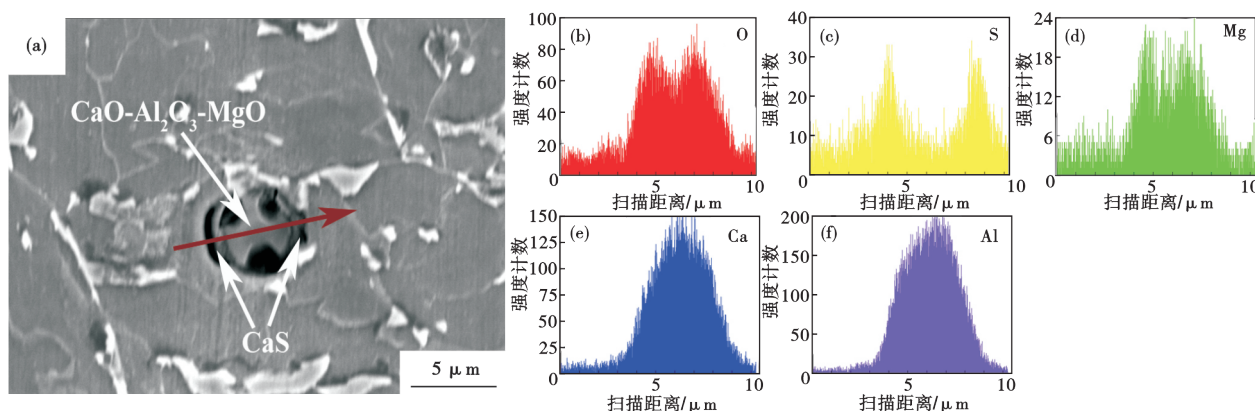


图 9 9Ni 钢轧板中典型 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 外裹 CaS 复合夹杂形貌及线扫描结果:(a) 夹杂物形貌,(b) O 能谱,(c) S 能谱,(d) Mg 能谱,(e) Ca 能谱,(f) Al 能谱

Fig. 9 Typical morphology of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO coated with CaS composite inclusion and its line scan results in 9Ni steel rolled sheet: (a) inclusion morphology, (b) O energy spectrum, (c) S energy spectrum, (d) Mg energy spectrum, (e) Ca energy spectrum, (f) Al energy spectrum

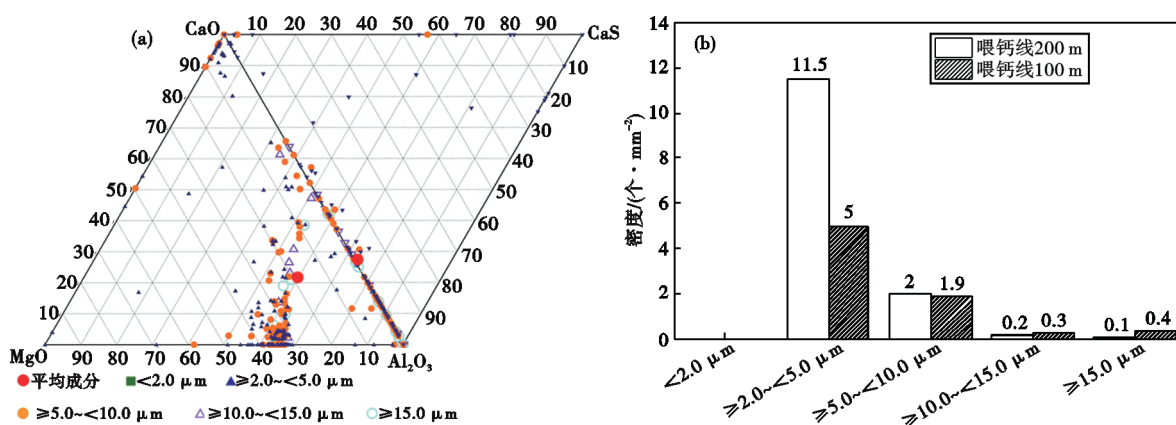


图 10 钙处理工艺优化后 9Ni 钢轧材中夹杂物成分(a)和密度(b)统计结果

Fig. 10 Statistical results of inclusion composition (a) and density (b) in 9Ni steel sheet after calcium treatment optimization

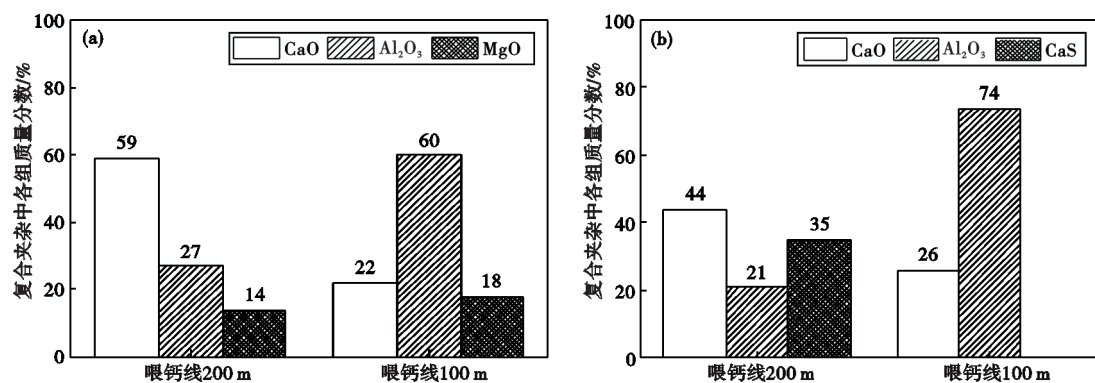


图 11 钙处理工艺优化前后 9Ni 钢中复合夹杂中各组分质量分数: (a)CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (b)CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS

Fig. 11 Mass fraction of each component in complex inclusions in 9%Ni steel before and after optimization of calcium treatment : (a) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (b) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS

表 2 钙处理工艺优化前后 9Ni 钢中非金属夹杂物评级结果  
Table 2 Rating results of nonmetallic inclusions in 9Ni steel before and after calcium treatment process optimization

钙处理工艺	A		B		C		D		DS 类
	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	
喂钙线 200 m	0.5	0	1.0	0	0	0	1.0	0	1.5
喂钙线 100 m	0.5	0	0.5	0	0	0	0.5	0	0.5

合夹杂中 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量比介于 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分之间。

基于表 1 化学成分和钙处理工艺优化前后炉次中间包钢液 Ca、Al、O、S 含量(喂钙线 200 m : w [ T.Ca ] =0.002 4%、w [ T.Al ] =0.031%、w [ T.O ] =0.001 3%、w [ T.S ] =0.002 0% ; 喂钙线 100 m : w [ T.Ca ] =0.001 3%、w [ T.Al ] =0.028%、w [ T.O ] =0.001 5%、w [ T.S ] =0.001 8%) , 利用 FactSage 7.0 热力学软件计算钙处理工艺优化前后 9Ni 钢凝固冷

却过程钢中夹杂物相和夹杂物平均成分随温度的变化规律如图 12、图 13 (C: CaO, A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 所示。由图 12 可以看出, 钙线喂入 200 m 后, 在液相线 (1 500 °C) 温度以上, 其钢液中已有 CaS 夹杂析出, 当温度从 1 500 °C 降至 1 450 °C, 其钢中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaS 含量明显增加。当温度降至 1 450 °C 后夹杂物成分波动很小, 基本保持 60%CaS+40%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的复合相。从图 13 可以看出, 喂钙线降至 100 m 后, 在液相线 (1 500 °C) 温度以上, 其钢液中不存在 CaS, 当温度从 1 500 °C 降至 1 450 °C, 其钢中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaS 含量均明显增加, 当温度降至 1 450 °C 后夹杂物成分波动很小, 基本保持 55%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+45%CaS 的复合相。经过 FactSage 计算发现, 喂 200 m 钙线的 9Ni 钢凝固后复合夹杂物中 CaS 质量分数明显高于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而喂 100 m 钙线的 9Ni 钢凝固后复合夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数明显高于 CaS, 该结果与图 11 (b) 中 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS 复合夹杂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaS 平均质量分数统计结果具有

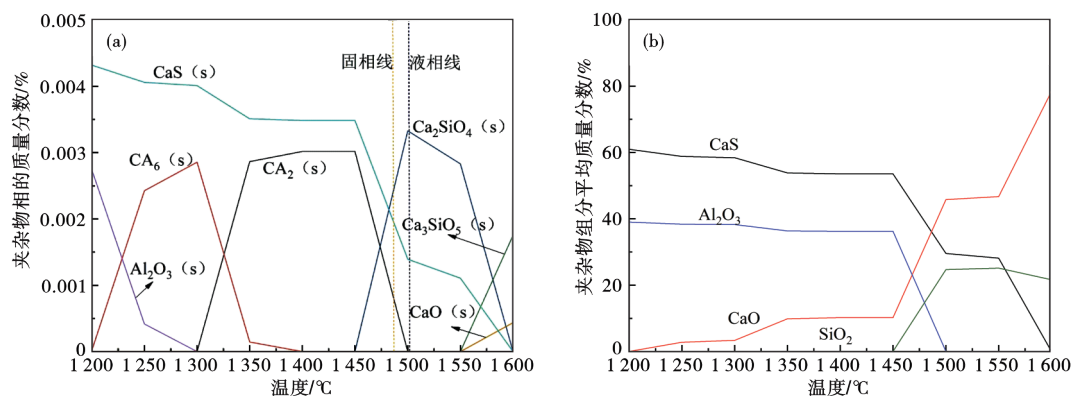


图12 FactSage 计算得到的喂钙量 200 m 的 9Ni 钢液凝固冷却过程中夹杂物的转变:(a) 夹杂物相变化,(b) 夹杂物平均成分变化

Fig. 12 Evolution of inclusions during the solidification and cooling process of 9Ni steel with 200 m calcium lines calculated by FactSage software: (a) inclusion phase change; (b) average composition change of inclusions

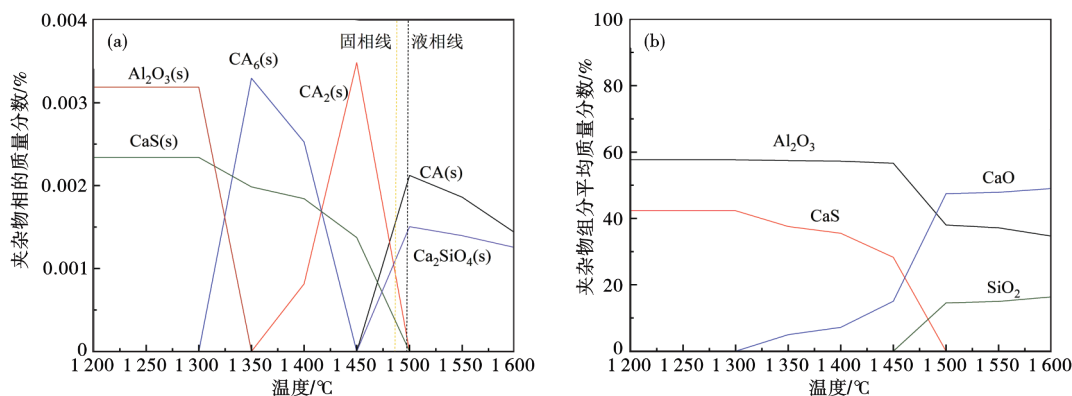


图13 FactSage 计算得到的喂钙量 100 m 的 9Ni 钢液凝固冷却过程中夹杂物的转变:(a) 夹杂物相变化,(b) 夹杂物平均成分变化

Fig. 13 Evolution of inclusions during the solidification and cooling process of 9Ni steel with feeding 100 m calcium lines calculated by FactSage software: (a) inclusion phase change, (b) average composition change of inclusions

较好的一致性。

### 3 结论

(1) 在 LF 第一次送电结束→LF 第二次送电结束和 RH 软吹氩气 20 min→轧材这两段工艺区间, 9Ni 钢中 [T.O]、[N] 含量均同时升高, 表明在这两段工艺区间钢液存在二次氧化。

(2) 在 LF-RH-CC 过程, 9Ni 钢中夹杂物尺寸主要集中在 2~10 μm, 且在 ≥2.0~<5.0 μm 的夹杂物密度明显高于 ≥5.0~<10.0 μm 的夹杂物密度, 其夹

杂物演变规律为 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(少量 SiO<sub>2</sub>/MgO)→CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO+CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS→MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO-CaS→CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO+CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS 的类型转变。

(3) 当喂钙线量从 200 m 减少至 100 m, 9Ni 钢中 ≥2.0~<5.0 μm 的夹杂物密度明显减小, 夹杂物类型转变为 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 和 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合夹杂, 基本未发现含 CaS 组分的夹杂物, 其钢中 D 类细系、DS 类夹杂物分别从 1.0、1.5 级降到 0.5、0.5 级。

### 参考文献

- [1] 谢章龙, 刘振宇, 王国栋. 低碳 9Ni 钢的动态再结晶数学模型 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(1): 51-55.
- [2] Kinney C C, Pytlewski K R, Khachatryan A G, et al. The microstructure of lath martensite in quenched 9Ni steel [J]. Acta Materialia, 2014, 69: 372-385.
- [3] 战国锋, 刘继雄, 刘文斌. 低温压力容器用 9Ni 钢的研究现状

与展望 [J]. 热加工工艺, 2015, 44(14): 12-15.

- [4] 杨才定, 唐文军, 张汉谦, 等. 两相区热处理对 9Ni 低温钢组织和性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2008, 37(2): 73-74.
- [5] Nakanishi D, Kawabata T, Aihara S. Effect of dispersed retained  $\gamma$ -Fe on brittle crack arrest toughness in 9% Ni steel in cryogenic temperatures [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018,

- 723: 238-246.
- [6] 谢章龙, 刘振宇, 陈俊, 等. 9Ni 钢薄板的奥氏体化温度及强化因素分析[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(9): 37-41.
- [7] 葛允宗, 颜慧成, 王建军, 等. 20CrMnTiH1 齿轮钢中 CaS 夹杂的形成与控制[J]. 炼钢, 2013, 29(3): 23-27.
- [8] Liu C Y, Huang F X, Suo J L, et al. Effect of magnesia-carbon refractory on the kinetics of  $MgO \cdot Al_2O_3$  spinel inclusion generation in extra-low oxygen steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(2): 989-998.
- [9] Todoroki H, Mizuno K. Effect of silica in slag on inclusion compositions in 304 stainless steel deoxidized with aluminum[J]. ISIJ International, 2004, 44(8): 1350-1357.
- [10] 孙彦辉, 方忠强. 钙处理中间产物的形成及其对氧化铝夹杂的改性[J]. 北京科技大学学报, 2014, 21(12): 1615-1625.
- [11] Wu X D, Zhang D X, Chen R L. Application of calcium treatment to sulfur gear steel 20CrMo [J]. Advanced Materials Research, 2014, 936: 1323-1328.
- [12] 张立峰. 钢中非金属夹杂物几个需要深入研究的课题[J]. 炼钢, 2016, 32(4): 1-16.
- [13] 李双江, 姜周华, 黄宗泽, 等. 精炼渣碱度对 304 不锈钢夹杂物的影响[J]. 钢铁, 2010, 45(12): 26-29.
- [14] 王海涛. 帘线钢中氧化物夹杂塑性的理论及工艺研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2008.
- [15] 王鄂, 徐建飞, 何西, 等. 38CrMoAl 钢浇铸过程水口结瘤原因分析及工艺改进[J]. 特殊钢, 2021, 42(2): 38-41.
- [16] Yang W, Guo C B, Li C, et al. Transformation of inclusions in pipeline steels during solidification and cooling [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(5): 2267-2273.
- [17] 季莎, 张立峰, 罗艳, 等. 钙处理对 20CrMnTiH 齿轮钢中非金属夹杂物的影响[J]. 工程科学学报, 2021, 43(6): 825-834.
- [18] 李超, 李建新, 姜静宇, 等. 钢液成分对钙处理夹杂物改性效果的影响[J]. 中国冶金, 2020, 30(10): 65-70.
- [19] 邓志银, 朱苗勇. 洁净钢精炼钙处理技术探析[J]. 钢铁, 2023, 58(9): 104-115+147.
- [20] 刘珍童, 杨文, 任英, 等. 铝脱氧钢钙处理效果影响因素分析[J]. 钢铁, 2020, 55(3): 29-34.