

# DS 夹杂物的来源及控制思路分析

屈志东, 杨博, 孟晓玲, 贺佳佳, 林俊

(中天钢铁集团有限公司 技术中心, 江苏, 常州 213100)

## Analysis of source and control of DS inclusions

QU Zhidong, YANG Bo, MENG Xiaoling, HE Jiajia, LIN Jun

Technology Center of Zenith Iron & Steel Group Co.Ltd., Changzhou 213100, China

### 1. 前言

轴承、齿轮类产品对于疲劳寿命有很高的要求,而钢中 DS 夹杂物对钢材疲劳寿命影响很大。国标 GB/T 10561 鉴定 DS 夹杂物标准为“圆形或近似圆形,直径 $\geq 13\mu\text{m}$ 的单颗粒夹杂物”<sup>[1]</sup>。宋朝琦<sup>[2]</sup>研究了影响 QD08 钢疲劳性能的 DS 类夹杂物主要成分为 CaS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO,其尺寸在 15~30 $\mu\text{m}$ ,认为钙处理是影响 DS 夹杂物的主要因素,通过减少钙处理,降低了 DS 类夹杂物等级。新日铁<sup>[3]</sup>分析了高碳锰铁、硅锰及硅铁合金对含 CaO 类夹杂物的影响,发现在无渣状态下,夹杂物中也含有 CaO,且 CaO 的量只与硅铁添加量成正比相关,现场实际冶炼也存在相似现象。Meng SUN<sup>[4]</sup>研究了含钙硅铁合金对钢液夹杂物的影响,发现在精炼过程的后期加入硅铁,可以观察到大量的液态钙铝酸盐夹杂物。山阳特钢<sup>[6]</sup>在冶炼轴承钢 LF 进站时加入碳酸钡,RH 进站时加入碳酸铯以追踪 CaO 类夹杂物的来源,分析发现此类夹杂物主要来源于炉渣的卷入。

对于 DS 夹杂物的来源,目前没有统一的观点,其可能来源于钢液内元素的反应(内生),也可能来源于卷渣(外来)等其他过程。因此本文以某公司生产的 20 钢为研究对象,采用示踪剂添加、控制含钙硅铁合金和钙处理的方法,利用 ASPEX 扫描电镜、极值统计法及 DS 数量密度法对 DS 夹杂物的来源进行了分析研究,以期对 DS 夹杂物的控制提供技术指导。

### 2. 研究方法

#### 2.1. 生产工艺

某公司生产 20 钢的工艺为 130t BOF-LF-CCM,钢种主要成分要求见下表 1。冶炼过程 BOF 出钢后加入铝块脱氧,再加入合金,随后加入渣料。

表 1 钢种主要成分要求(wt%)

Table 1 Requirements for main components of steel(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
20 钢	0.17~0.23	0.17~0.37	0.35~0.65	$\leq 0.035$	$\leq 0.035$	$\leq 0.25$	/

#### 2.2. 研究方案

##### 试验及检测方案

分析某公司 2021 年及 2022 年所检测到的所有 Al 脱氧钢(成品 Al 含量 $\geq 0.010\%$ ,典型钢种如 GCr15、SCr420H、20CrMnTi 等)DS 夹杂物成分,如下图 1 所示,主要为低熔点 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物。

对现场冶炼过程所涉及的主要合金进行 Ca 含量检测,结果如下表 2 所示。可以看出,除钙处理用合金(硅钙线、钙线)外,只有硅铁合金中的 Ca 含量达到 1.55%。因此,控制硅铁合金在 BOF 出钢过程随其它合金一起加入,合金中的 Ca 将被氧化,后续冶炼过程不加入含 Ca 合金(如硅铁、钙线),则钢液不会发

生明显增 Ca 现象。而在 LF 精炼中后期再加入硅铁合金，理论计算 130t 钢液中加入 100kg 硅铁合金，Ca 收得率 30%时，钢液增 Ca 约 3.6ppm。

具体试验控制及取样方案见下表 3。试验方案①为 LF 精炼加入硅铁合金同时进行钙处理；方案②为 LF 加入硅铁合金同时取消钙处理；方案③为 BOF 加入硅铁合金同时取消钙处理，并且在 LF 进站时加入 200kg 碳酸钡。均进行轧材取样，仅方案③进行 LF 结束及中间包取样，以分析此情况下钢液内生夹杂物的分布情况。

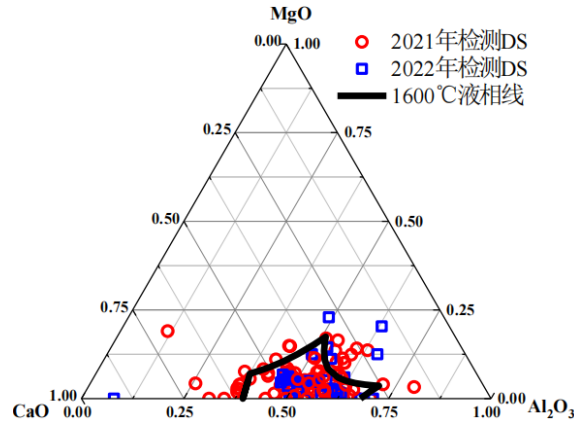


图 1 DS 夹杂物成分分布

Fig.1 Composition distribution of DS inclusions

表 2 主要合金中的 Ca 含量(wt%)

Table 2 Ca content in major alloys (wt%)

合金种类	硅铁	低铝低钛硅铁	低碳铬铁	低钛高碳铬铁	低碳锰铁	硅锰	铝线
Ca 含量	1.55	0.036	0.013	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
合金种类	铝块	碳化硅	低氮增碳剂	硫磺线	氮锰线	硅钙线	钙线
Ca 含量	<0.01	0.39	0.036	0.057	<0.01	30.14	99.31

表 3 试验方案过程参数控制及取样方案

Table 3 Experimental plan process parameter control

		20 钢		
序号		①	②	③
试验方案	BOF 出钢加入硅铁			√
	LF 进站加入碳酸钡			√
	LF 精炼加入硅铁	√	√	
	Ca 处理量	130m 钙线	0	0
取样方案	LF 结束钢样			√
	中包样			√
	轧材钢样	√	√	√

炼钢过程取样器为贺利氏取样器，取样后进行磨抛处理，利用 ASPEX 扫描电镜进行夹杂物分析，扫描面积为 65mm<sup>2</sup>，夹杂物分析尺寸≥1μm。轧材取样示意图如下图 2 所示，在轧材规格 1/2 半径处取样，试样大小约 15\*15mm<sup>2</sup>，观察横截面夹杂物分布情况。钢中夹杂物尺寸分布服从对数正态分布，而每块试样中最大夹杂物尺寸分布服从 Gumbel 分布，极值统计法是通过预先采集一定数量的数据点，拟合出 Gumbel

函数，其概率密度函数及累计分布函数见下式(1)、(2)，以此根据所需外推出的扩大检测面积，求出逆转周期 T、累计概率 P 值及约减函数 y，最终计算推测对应的最大值点<sup>[7]</sup>。本研究利用极值统计法预测钢中夹杂物极值尺寸，每炉次检测 24 个面，每个试样面检测 A<sub>0</sub> 为 200mm<sup>2</sup>，推测面积 A<sub>ref</sub> 为 30000mm<sup>2</sup>，逆转周期 T=150，累计概率 P=99.3% 及约减函数 y=5，计算夹杂物极值尺寸。统计 24 个试样所检测到的所有 DS 夹杂物数量，计算 DS 夹杂物数量密度(DS 夹杂物数量密度=DS 夹杂物数量/24)。

$$\text{概率密度函数: } g(x) = \frac{1}{\delta} \cdot \exp\left\{-\left[\left(\frac{x-\lambda}{\delta}\right) + \exp\left(-\frac{x-\lambda}{\delta}\right)\right]\right\} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{累计分布函数: } G(x) = P = \exp\left[-\exp\left(-\frac{x-\lambda}{\delta}\right)\right] \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{约减函数: } y = \frac{x-\lambda}{\delta} = -\ln(-\ln P) \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{逆转周期: } T = \frac{1}{1-P} = \frac{A_{ref}}{A_0} \dots\dots\dots(4)$$

式中 λ 为一极值分布函数的定位参数(相当于起步的夹杂物尺寸)；δ 为极值分布函数的尺度参数(1/δ 相当于分布曲线的斜率，代表增值速度，δ 越大，增值越快)；A<sub>ref</sub> 为推测的检测面积；A<sub>0</sub> 为标准视场面积。

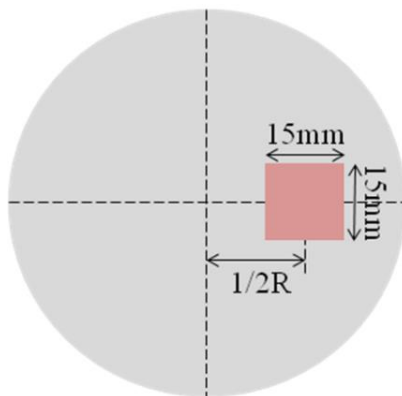


图 2 轧材取样示意图

Fig.2 Schematic diagram of strip sampling

### 3. 研究内容

#### 3.1. 钢液 Ca 含量及夹杂物变化情况

图 3 所示为 20 钢试验炉次冶炼过程钢水 Ca 含量变化情况。可以看出，方案①控制硅铁在 LF 精炼加入，LF 结束时钢液 Ca 含量增加了 5.9ppm，Ca 处理后(130m 钙线)钢液 Ca 含量增加了 12.5ppm。方案②控制硅铁合金在 LF 精炼过程加入，钢液 Ca 含量 LF 到站时 1.8ppm，LF 结束增加至 6.3ppm，中包样 Ca 含量为 6.5ppm，说明硅铁合金的 Ca 会进入钢液，增加钢液 Ca 含量。方案③通过控制硅铁的加入及取消 Ca 处理，中包钢液 Ca 含量控制为 1.8ppm。

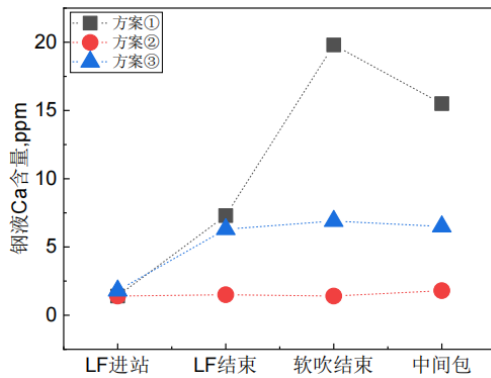


图 3 试验炉次冶炼过程 Ca 含量变化

Fig.3 The tendency of Ca content in steel making process

图 4 所示为方案③冶炼 LF 结束和中间包样夹杂物成分分布。由图 4(a)可以看出，控制硅铁合金全部在 BOF 出钢过程加入，同时取消钙处理，LF 结束时夹杂物主要为  $MgO \cdot Al_2O_3$ ，占比达到 86%； $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  加  $CaO \cdot Al_2O_3$  占比仅 3%。由图 4(b)可以看出中间包试样中夹杂物仍主要为  $MgO \cdot Al_2O_3$ ，占比达到 71%； $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  加  $CaO \cdot Al_2O_3$  占比仅 1%；相较于 LF 结束  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  加  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  占比由 6%增加至 25%，这同钢液由钢包流向中间包或在中间包内发生内二次氧化有关<sup>[8]</sup>。因此，通过控制硅铁合金全部在 BOF 出钢过程加入，同时取消钙处理可以有效的控制钢液内生夹杂物以  $MgO \cdot Al_2O_3$  为主，而低熔点钙铝酸盐夹杂物能控制在 <5% 的比例。

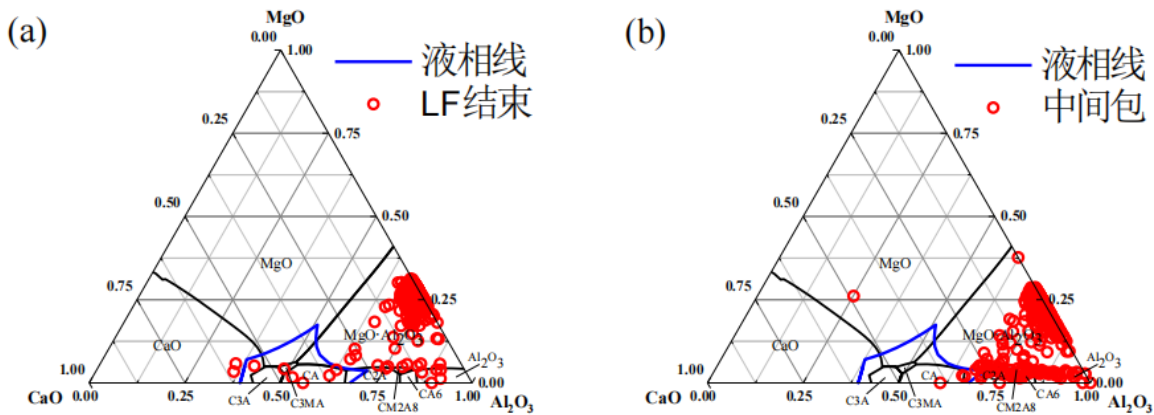


图 4 试验炉次冶炼过程夹杂物变化:(a)方案③LF 结束, (b)方案③中间包

Fig.4 Changes of inclusions in the steel making process of the test furnace :(a) test ③ LF end, (b) test ③ tundish sample

### 3.2. 轧材 DS 夹杂物检测情况

图 5 所示为各方案轧材对应的 DS 夹杂物数量密度及极值尺寸的关系。禁止硅铁合金在 LF 过程加入，同时取消钙处理(方案③)，DS 夹杂物数量密度为 2.25，DS 极值尺寸为  $40.38\mu m$ ；LF 添加含钙硅铁合金，同时取消钙处理(方案②)后 DS 夹杂物数量密度升至 3.25，增加 31%，DS 极值尺寸增至  $44.02\mu m$ ，增加 8%；LF 添加硅铁合金，同时钙处理(方案①)后 DS 夹杂物数量密度进一步升至 5.40，增加 58%，DS 极值尺寸增至  $67.29\mu m$ ，增加 40%。可以看出随着含钙合金的加入，钢中 DS 夹杂物尺寸及数量密度均呈现上升的趋势，尤其是 DS 夹杂物数量密度受 Ca 的影响较大。由于方案③过程试样中几乎不含有低熔点钙铝酸盐夹杂物，因此通过方案①和方案③的轧材 DS 检测结果，可以推断 DS 夹杂物中有 58% 来源于内生夹杂物，因此严格控制钢液中的钙含量，是控制此类夹杂物的关键手段。

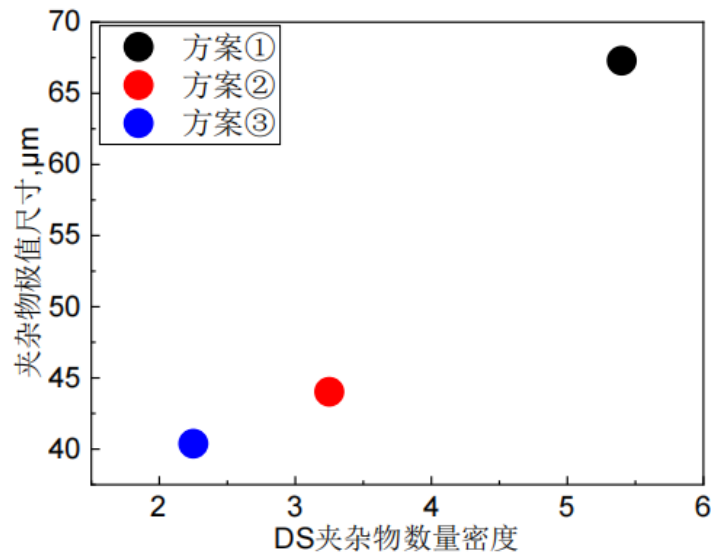


图5 轧材 DS 夹杂物检测情况

Fig.5 Detection of DS inclusion in rolled product

图6所示为禁止硅铁合金在LF过程加入,同时取消钙处理(方案③)对应轧材DS夹杂物的SEM-EDS分析结果。其中含BaO和ZrO<sub>2</sub>类DS夹杂物的典型形貌及成分分布如下图7所示。通过扫描电镜共检测到51颗DS夹杂物,其中含BaO类DS夹杂物(评判标准为夹杂物中出现明显含BaO析出条带,且EDS检测Ba质量分数 $\geq 10\%$ )共检测到33颗,占比64.7%。含ZrO<sub>2</sub>类DS夹杂物共检测到5颗,占比9.8%,对于含ZrO<sub>2</sub>类DS夹杂物,经过笔者研究认为是钢液中低熔点钙铝酸盐夹杂物沿浸入式水口渗透,与水口材质内含有的ZrO<sub>2</sub>相互反应形成含ZrO<sub>2</sub>类低熔点钙铝酸盐夹杂物,此类夹杂物从水口内再次进入钢水,成为含ZrO<sub>2</sub>类DS夹杂物<sup>[9]</sup>。其余为无明显特征的常规DS夹杂物。鉴于含ZrO<sub>2</sub>类DS夹杂物的根本来源依旧为钢液内生低熔点钙铝酸盐夹杂物在浸入式水口的渗透作用,因此此处不考虑含ZrO<sub>2</sub>类DS夹杂物进行统计,因此含BaO类DS夹杂物占比约71.7%。内生DS类夹杂物的占比为58%,剩余42%类DS夹杂物中,71.7%含BaO,因此含BaO类DS夹杂物(精炼渣卷入)占有所有DS夹杂物比例约30%。

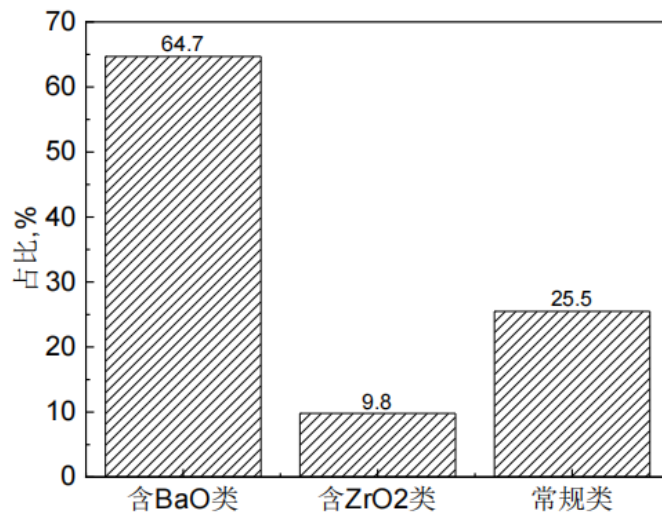


图6 方案③轧材DS夹杂物SEM-EDS检测分类情况

Fig.6 Test③ SEM-EDS detection and classification of DS inclusion in rolled product

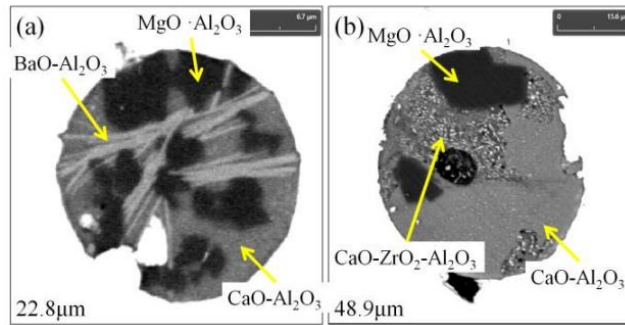


图7 DS夹杂物典型形貌及成分分布:(a)含 BaO 类;(b)含 ZrO<sub>2</sub> 类

Fig.7 Typical morphology and composition distribution of DS inclusions : (a) containing BaO; (b) containing ZrO<sub>2</sub>

## 4. 结论

1) 控制硅铁在 LF 精炼加入, 钢液 Ca 含量约增加 5ppm; Ca 处理后(130m 钙线)钢液 Ca 含量约增加 12.5ppm。通过控制硅铁在 BOF 出钢加入并取消 Ca 处理, 中包钢液 Ca 含量可控制为 1.8ppm。

2) 控制硅铁在 BOF 出钢加入并取消 Ca 处理, LF 结束及中间包内夹杂物均主要为 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C12A7+CA 的比例 < 5%。

3) 随钢液 Ca 含量增加, 轧材 DS 夹杂物数量密度及极值尺寸均表现增加的趋势, 控制硅铁在 LF 精炼加入同时 Ca 处理, DS 夹杂物数量密度增加 58%, 极值尺寸增加 40%。

4) 根据 20 钢 DS 夹杂物分析结果, 轧材中 DS 夹杂物 58% 来源于内生(钙处理或含钙合金导致), 30% 来源于精炼渣的卷入。因此 DS 夹杂物的控制需从降低钢液 Ca 含量(禁止钙处理、禁止含钙合金的加入等)和提高卷渣类夹杂物的去除(延长 RH 时间、换包时留钢操作等)方面开展工作

## 参考文献

- [1] 何群雄, 孙时秋. GB/T 10561-2005 钢中非金属夹杂物含量的测定—标准评级图显微检验法介绍[J]. 理化检验(物理分册), 2007(01):43-47.
- [2] 宋朝琦, 刘威, 杨树峰, 李京社, 陈永峰, 左小坦. QD08 钢中 DS 类夹杂物形成原因及控制[J]. 钢铁, 2021, 56(12):68-74.
- [3] 桶口 允宏, 神田 光雄. 転炉鋼中の大型酸化物系非金属介在物中に含交れる CaO の起源 [J]. Tetsu-to-Hagane, 1970, 56(4): S98.
- [4] Meng Sun, Zhouhua Jiang, Yang Li, Huabing Li, Changyong Chen, Shuai Ma, Yongshuai Ji, JuWang, Yanshuo Ma. Effect of the Timing Addition of Ferrosilicon with Al and Ca Impurities on Inclusion Formation in Al-killed Automobile Gear Steel SCR420H [J]. Steel Research, 2022, 93: 2200379.
- [5] Meng Sun, Zhouhua Jiang, Yang Li, Changyong Chen, Shuai Ma, Ju Wang, Yongshuai Ji, Yanshuo Ma. Laboratory Study on the Formation of Endogenous CaO-Containing Inclusion in Gear Steel SCR420H during the Simulated LF Refining Process without Ca Treatment [J]. Steel Research, 2022, 93: 2200097.
- [6] 加藤 惠之. 超高清浄鋼の溶製技術. Sanyo Technical Report, 1995, 2 (1):15-21.
- [7] S. Beretta and Y. Murakami. Statistical analysis of deffects for fatigue strength prediction and quality control of materials [J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 1998, 21:1049-1065.
- [8] Guangwei Yang, Xinhua Wang, Fuxiang Huang, Wanjun Wang, and Yuqun Yin. Influence of Reoxidation in Tundish on Inclusion for Ca-Treated Al-Killed Steel[J]. Steel Research, 2014, 85(5):784-792.
- [9] 屈志东, 贺佳佳, 屠兴圻, 王昆鹏, 谢有, 万文华. 低熔点夹杂物在浸入式水口的渗透及其对 钢水洁净度的影响[C]. 第 23 届 (2022 年) 全国炼钢学术会议文集