

DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20190176

铝脱氧钢钙处理效果影响因素分析

刘珍童¹, 杨 文², 任 英², 张立峰², 王伟健²

(1. 首钢股份有限公司迁安钢铁公司, 河北 唐山 064404; 2. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 由于对钙处理影响因素的认识不足,不同企业的钙处理效果不尽相同。为了促进钙处理精准度的提升,从钢液和炉渣成分、钙处理合金种类及载体、钙处理工艺操作以及钙处理时机等方面对铝脱氧钢钙处理效果的影响因素及其影响规律进行了简要阐述。钙处理效果影响因素很多,不同企业面临的主要影响因素也不尽相同。研究结果可以帮助钢铁企业认识自身钙处理效果的主要影响因素,进而实现钙处理的精准控制,达到提升产品质量和降低生产成本的目的。

关键词: 铝脱氧钢; 钙处理; 钢液成分; 炉渣成分; 工艺操作

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2020)03-0029-06

Analysis of influencing factors on effect of calcium treatment in Al-killed steels

LIU Zhen-tong¹, YANG Wen², REN Ying², ZHANG Li-feng², WANG Wei-jian²

(1. Qian'an Iron and Steel Company, Shougang Co., Ltd., Tangshan 064404, Hebei, China; 2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Due to the insufficient understanding of the influencing factors of calcium treatment, the effect of calcium treatment in different enterprises is different. In order to improve the precision of calcium treatment, influencing factors and influencing rules of the effect of calcium treatment of Al-killed steels are briefly described in the current work from the composition of molten steel and slag, the types and carriers of calcium alloys, the operation of calcium treatment process and the timing of calcium treatment. Many factors are affecting the effect of calcium treatment, and the main factors different enterprises facing are also different. The results can help steel enterprises to understand the main influencing factors of their calcium treatment operation, and then realize the precise control of calcium treatment, which improves the product quality and reduces the production costs.

Key words: Al-killed steel; Ca-treatment; steel composition; slag composition; process operation

由于与氧的结合能力强,铝是生产低氧和超低氧钢使用最广泛的脱氧元素之一。然而其脱氧产物氧化铝是高熔点夹杂物,会引起钢连铸过程的水口结瘤,恶化钢水的可浇性。钙处理技术是钢中非金属夹杂物液态化改性最常用和最有效的方法之一,广泛应用于不同钢种的夹杂物改性^[1-7]。钙处理技术常应用于钢液的二次精炼过程,通过喷粉或者喂线的方式将钙或钙合金加入到钢液中,将钢中以 Al₂O₃ 为代表的高熔点夹杂物中的铝置换出来,生成较低熔点的钙铝酸盐夹杂物,从而实现钢中非金属夹杂物的成分改性。在过去的几十年里,钙处理在减少水口结瘤、夹杂物控制等方面一直扮演着重

要角色。譬如对于一般的低碳铝镇静钢常采用钙处理方式将夹杂物改性为液态^[8-10],同时作为典型的铝脱氧钢,管线钢性能的主要影响因素之一也是非金属夹杂物,尤其是 A 类和 B 类夹杂物。这两类夹杂物是沿轧制方向延伸的大尺寸条状或点链状夹杂物,会引起管线钢性能的各向异性并导致服役过程氢致裂纹的产生。钙处理也是控制管线钢中非金属夹杂物的主要手段^[11-16]。

然而,不同企业的钙处理工艺操作以及达到的钙处理效果不尽相同,有些企业的钙处理效果很好,但是同样的工艺参数放到另外一个企业效果却可能很差,这是因为钙处理效果的影响因素众多,只有对

基金项目: 国家重点研发计划专项资助项目(2016YFB0300102,2017YFB0304000,2017YFB0304001); 国家自然科学基金资助项目(51874031,U1860206,51725402); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-TP-17-001C2,FRF-AT-18-004); 稀贵金属绿色回收与提取北京市重点实验室(GREM)和北京科技大学高品质钢研究中心(HQSC)资助项目

作者简介: 刘珍童(1983—),男,硕士,高级工程师; **E-mail:** liuzhentong@sgqg.com; **收稿日期:** 2019-04-22

通讯作者: 杨 文(1985—),男,博士,副教授; **E-mail:** wenyang@ustb.edu.cn

这些影响因素及其影响规律有深入了解和认识,才能获得良好的钙处理预期效果。本文对铝脱氧钢钙处理效果的影响因素进行简要分析,为实际生产中的钙处理操作提供一定的指导。

1 钢液和炉渣成分的影响

首先介绍一下钙处理改性夹杂物的液态窗口。通过 FactSage 计算了 1 600 ℃下管线钢钢液钙处理过程夹杂物的转变,结果如图 1 所示。随着钢中钙质量分数增加,钢中夹杂物的转变路径为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{液态夹杂物} \rightarrow \text{CaS} + \text{CaO}$ 。图中的“液态窗口”区域即为液态化改性目标时合适的加钙范围。其中,实现无固态钙铝酸盐所需的最小钙量为最小加钙量($\text{Ca}_{\min}$),无 CaS 产生的最大钙量为最大加钙量($\text{Ca}_{\max}$)。由图可知,为了将钢中的夹杂物改性成为液态夹杂物,钢中钙的最小质量分数为 0.000 8%,钢中钙的最大质量分数为 0.002 6%,即图中阴影区域对应的液态窗口区域。

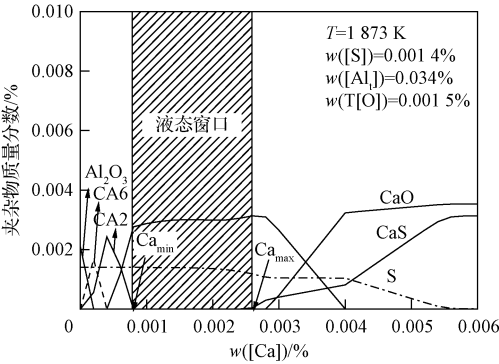


图 1 管线钢钙处理过程夹杂物转变的典型计算结果
Fig. 1 Calculated inclusion transformation during Ca treatment process of pipeline steel

1.1 钢液成分的影响

1.1.1 镁的影响

由于钢包镁质耐火材料的使用和渣中 MgO 的存在,在铝脱氧钢夹杂物中不可避免地存在 MgO ,甚至许多情况下在钙处理前夹杂物主要为镁铝尖晶石,因此,钢中镁的存在会对夹杂物的钙处理改性产生影响^[17-18]。

为了研究钢中镁对夹杂物改性所需喂钙量的影响,计算了在温度 T 为 1 823 K, $w([\text{Al}])$ 为 0.04%, $w([\text{S}])$ 为 0.001 2%, $w(\text{T}[\text{O}])$ 为 0.001 5% 的条件下,不同镁质量分数时夹杂物液相比例随钢中钙质量分数增加的变化情况,结果如图 2 表示。在钢中有极少镁时,开始产生液相点,50%液相开始

点、100%液相开始点、100%液相结束点、50%液相结束点均提前。随着钢中镁质量分数的升高,100%的液态窗口(从 100%液相开始点到 100%液相结束点)及 50%液态窗口(从 50%液相开始点到 50%液相结束点)都在变窄,镁质量分数超出一定值时,两个液态窗口都会消失(图 3)^[17]。从图 3 可以看出,钢中 $w([\text{Mg}])$ 为 0.000 4% 时,达到 50%液相所需喂钙量最小;钢中 $w([\text{Mg}])$ 为 0.000 2% 时,达到 100%液相所需喂钙量最小。 $w([\text{Mg}])$ 不小于 0.000 6% 时,100%液态窗口消失; $w([\text{Mg}])$ 不小于 0.001 6% 时,50%的液态窗口消失。

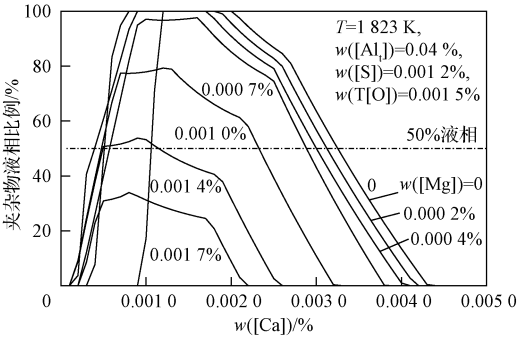


图 2 钢液中 $w([\text{Mg}])$ 对夹杂物改性的影响
Fig. 2 Effect of $w([\text{Mg}])$ in molten steel on modification of inclusions

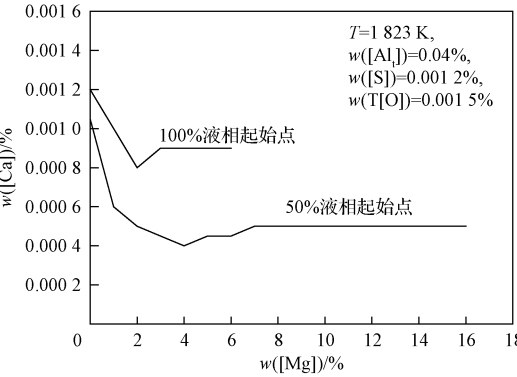


图 3 钢液中不同 $w([\text{Mg}])$ 对应夹杂物改性至 100%液相和 50%液相时所需喂钙量
Fig. 3 Calcium content for modification of inclusions into 100% liquid and 50% liquid under different $w([\text{Mg}])$ in molten steel

1.1.2 $w(\text{T}[\text{O}])$ 和 $w([\text{Al}])$ 的影响

温度为 1 823 K, 钢中 $w([\text{S}])$ 为 0.002 0%, $w([\text{Mg}])$ 为 0.000 5% 时,不同 $w(\text{T}[\text{O}])$ 下,50%液态窗口和 100%液态窗口 3 个边界点(50%液相开始点,100%液相开始点,100%液相结束点)所需喂钙量的变化如图 4 所示。由图 4 可见,钢中硫一

定时,随着 $w(T[O])$ 的升高,3 个边界点所需喂钙量都在增加,并且两个窗口的宽度都在增加。因此可以看出,降低钢中 $w(T[O])$ 对降低改性夹杂物所需的喂钙量非常关键。随着钢中 $w([Al])$ 的增加,液态窗口变窄,即最小喂钙量增加,同时最大喂钙量降低,这就要求钢液中更窄的钙质量分数控制。

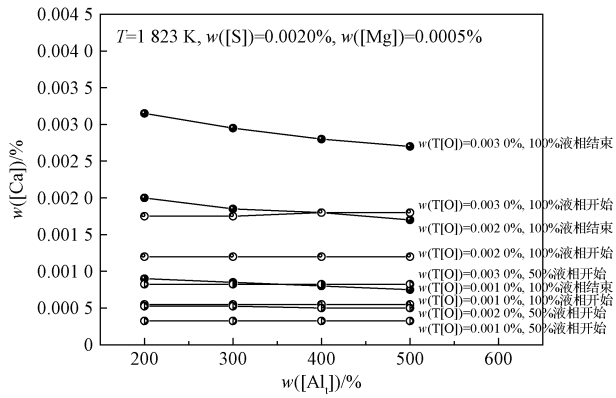


图 4 钢中 $w(T[O])$ 对喂钙量的影响

Fig. 4 Effect of $w(T[O])$ on required Ca content for inclusion modification

1.1.3 硫的影响

同样,也对管线钢中硫质量分数对夹杂物改性的影响进行了计算,结果如图 5 所示,计算温度为 1 823 K, $w(T[O])$ 为 0. 002 0%, $w([Mg])$ 为 0.000 5%。可见,在 $w([S])$ 不大于 0.003 0% 的条件下,夹杂物 50% 液相开始点与 100% 液相开始点不受钢中硫质量分数的影响,而 $w(T[O])$ 一定时,夹杂物 100% 液相结束点所需喂钙量随硫质量分数的升高而减少。

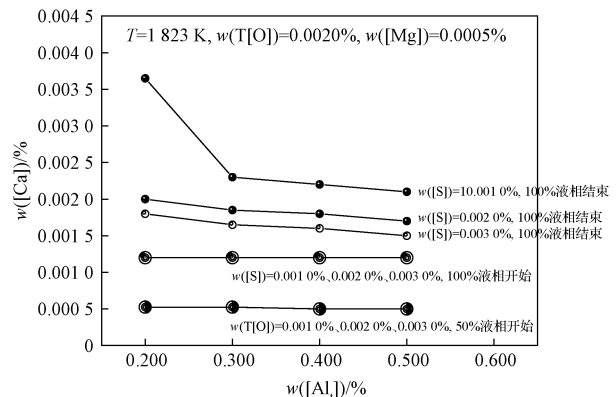


图 5 管线钢中硫对喂钙量的影响

Fig. 5 Effect of S on required Ca content for inclusion modification in pipeline steel

1.2 炉渣成分的影响

炉渣成分的影响主要体现在两方面,一是通过

高碱度渣与钢液反应,使钢液中生成少量的钙以及含钙的夹杂物;二是渣中的氧化性组分如 FeO 等会对钙进行氧化,从而降低钙的收得率和钙处理效果。

长期以来,人们心目中的钢液钙处理只能通过向钢液中加入钙合金来实现,其实钙处理也发生在精炼渣和钢液以及夹杂物的反应过程中。对于铝脱氧钢,在使用很高碱度渣的条件下,由于渣中的 CaO 很高,所以在渣和钢液的界面之间会发生 CaO 的分解反应,分解出来的溶解钙传递到钢水中,会置换 Al_2O_3 夹杂物中的铝,从而生成钙铝酸盐。因此,在进行喂线钙处理操作时,必须同时考虑来自渣钢反应的这部分钙,对喂线量进行调整,从而达到喂线后钢中合适的钙质量分数。

目前广泛使用的钙线喂入方法是通过弯管在渣液面以上一定距离加入,由于钙金属的活泼性,在喂钙线期间,钙线、钙蒸气以及钢中溶解钙都会与炉渣中的氧发生剧烈的氧化反应。一方面这会导致参与钢液中夹杂物改性的钙质量分数降低,即钙的收得率下降;另一方面,也会由于大量新的钙氧化物生成而导致钢中 $T[O]$ 质量分数增加,这也是在很多企业能够观察到钙处理后钢中 $T[O]$ 质量分数增加的原因之一。

因此,要想实现精准钙处理,需要尽量稳定钢液和炉渣的成分,并在计算钙线喂入量时对钢液和炉渣的影响加以考虑。而在实际生产过程中,每炉钢水的温度和成分都不尽相同,因此,应建立相关钙处理模型,综合考虑不同的钢液温度、成分和洁净度,才能实现每一炉次钙处理的精准化。

2 合金种类及载体的影响

当前钢包钙处理过程中,钙的主要加入方式有两种:喷吹法和喂线法。喷吹法是利用氩气作为载体,通过喷枪将含钙的粉剂喷入钢液深处,直接与钢液进行反应,由于粉剂直接喷入钢中,避免了炉渣、耐火材料的影响,同时伴有氩气搅拌,极大地增强了反应的动力学条件^[19]。喂线法^[20],即合金芯线处理技术,它是在喷粉基础上开发出来的,是将各类金属元素及附加料制成的粉剂按一定配比用薄带钢包覆,做成各种大小断面的线,卷成很长的包芯线卷,由喂线机根据工艺需要按一定的速度将包芯线插入到钢包底部附近的钢水中。包芯线的包皮迅速被熔化,线内粉料裸露出来与钢水直接接触进行化学反应,并通过氩气搅拌的动力学作用,达到脱氧、脱硫、去除夹杂、改变夹杂形态以及准确微调合金成分等

目的。喂线工艺设备轻便,操作简单,冶金效果突出,生产成本低廉,能解决一些喷粉工艺难以解决的问题,因此,现代冶金过程的钢包钙处理主要采用喂线法。

喂线法中常用的含钙合金种类主要包括 CaFe 线、CaSi 线和纯 Ca 线等,其中又以后两种居多。不同种类合金具有不同的特点,钢铁企业应该根据钢种和实际的工艺要求进行选择。

喂 CaSi 线的优点是由于钙含量比纯钙线低,喂入钢液中后能够减轻或避免由于局部浓度过大而导致的钢液沸腾,进而提高钙的收得率和钢液洁净度;缺点则是不适用于低硅含量要求的钢种,而且由于包芯线内 CaSi 粉剂的质量不好保证,常出现以次充好的现象,从而降低钙处理的效果。

喂纯钙线的优点是适用性更为广泛;缺点是由于钙的浓度更高,导致钙处理过程更容易产生钢液的沸腾和喷溅,从而降低钙的收得率和钢液洁净度。当然随着钢包容量的增大和喂丝机能力

的提升,已能够将钙线送入到钢包熔池下部,保证了钙的熔化和吸收。而且包芯线种类也逐渐发展为双层铁皮包芯线或无缝包芯线,且铁皮的厚度也在增加,这些都能够一定程度上提高钙的收得率。

此外,近两年其他合金中作为杂质的钙也越来越受到关注。在管线钢生产过程中会添加大量的合金,合金的洁净度会对钢液成分甚至钢中夹杂物产生重要影响,一般来说这种影响是有害的,但有时候也可以通过研究来使这种影响变为有益,并加以利用。例如硅铁合金中含有一定量的金属钙,通过研究可以在工业生产中实现用硅铁代替钙线,取得良好的夹杂物改性效果,同时还能够降低成本。工业生产试验中加硅铁合金前后钢中夹杂物成分分布如图 6 所示^[21],可见利用硅铁合金中含有的少量金属钙即可实现夹杂物的良好变性,这也表明在钙处理生产实践中应该对其他合金的杂质元素尤其是钙含量加以重视、考虑和利用。

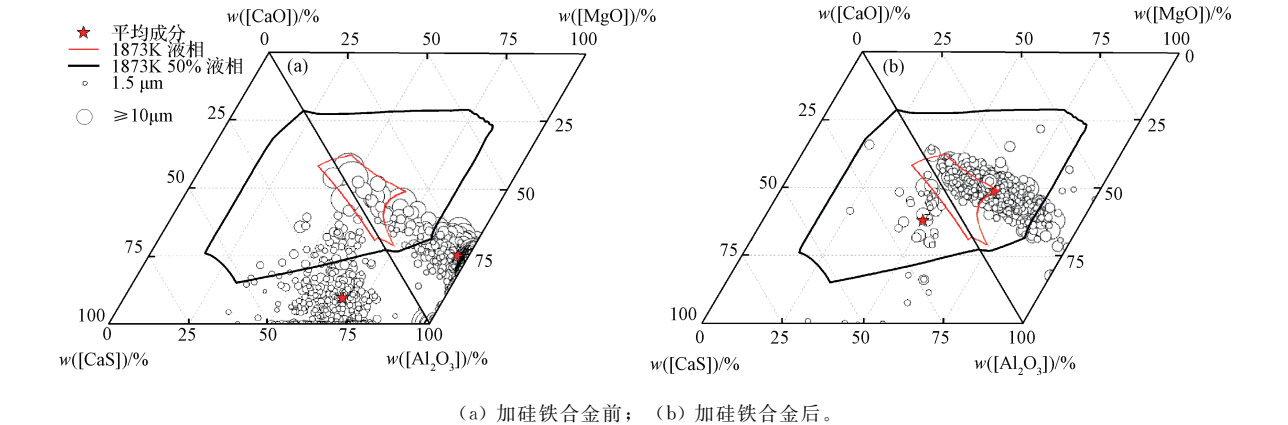


图 6 工业生产中加硅铁合金前后夹杂物成分分布

Fig. 6 Compositions distribution of inclusions before and after addition of SiFe alloy in industrial process

3 钙处理工艺操作的影响

现代冶金过程的钢包钙处理主要采用喂线法,喂线设备的布置示意如图 7 所示。其中喂线速率、喂线角度、钙线与渣层的接触以及钢包流场等均会对钙处理效果产生影响。

喂线速率直接影响钙线的喂入深度。喂线速率太小,钙线动能不足,喂入深度有限,钙线熔化后主要集中于钢包熔池上部,容易挥发及被氧化,导致收得率下降;喂线速率太大,喂入的钙线来不及熔化,可能积聚在一起导致局部浓度过高引起喷溅,或者未熔化的钙线重新从另外一端跑出熔池表面,从而

导致钙的收得率下降。Basak S 等^[22]研究表明,随着喂线速率增加,钙的收得率先增大后减小。

由于钙线在短时间内具有形状记忆功能,在喂入的时候会一定程度上保持原来的卷曲状态,即钙线在出导管后会有重新卷曲的趋势,使得钙线在钢液里并不是垂直往下,因此现行的通过导管进行垂直喂入的操作可能不是最优角度。然而钙线喂入角度对其收得率的影响目前还缺乏研究,需要在这方面进一步开展工作。

在钙线喂入的过程中,钙线会直接与空气和炉渣接触,容易被空气和炉渣氧化。为了减轻钙的氧化烧损,有研究在导管头部再接一个保护套管,并同

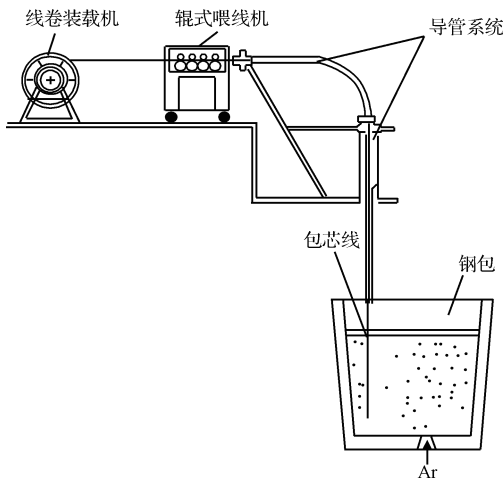


图 7 喂线设备布置示意

Fig. 7 Schematic of wire feeding equipment

时在导管内吹氩以防止钢液的倒灌和套管的堵塞。当然这个方案还存在一定的不足,仍需要进一步研究优化。

钙线喂入后,理想的状态是溶解钙随着钢液流股往熔池底部运动,最大程度地增加钙在钢液内部的停留时间,从而提高钙的收得率。因此,钙处理效果还与钢包流场密切相关。其中较为理想的一种状态如图 8 所示,钙线喂入位置与钢包底吹氩口位置相对,这样在钙线喂入点流股是向下运动,能够将富含钙的钢液带入到钢包底部,再从另外一边上升,这样能够更好地促进钙的扩散和溶解。

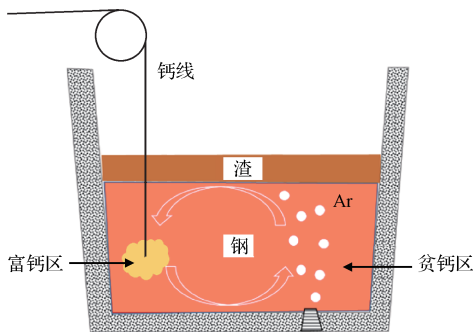


图 8 合理喂线位置示意图

Fig. 8 Schematic of reasonable wire feeding position

4 钙处理时机的影响

在采用双联精炼工艺如 LF 精炼+RH 精炼生产时,常存在钙处理时机的争议,有些企业在 LF 精炼和 RH 精炼之间进行钙处理,有些企业采取在 RH 精炼后进行钙处理以及软吹。不同的钙处理时机对钙处理效果也会有影响。

钙处理时机主要有两种。第一种是 LF 精炼结束和 RH 精炼开始前进行钙处理,这种工艺的优点是钙处理后有更长的时间用于钙铝酸盐的去除;缺点是钙处理时钢中大尺寸夹杂物较多,这些大尺寸夹杂物不能被完全变性,而且在随后的 RH 精炼过程的真空环境会加速钢中的钙挥发,导致钙收得率和钙处理效率降低。第二种是在 RH 精炼后进行钙处理,此工艺的优点是钙处理前能够通过 RH 精炼将改性前的夹杂物尤其是大尺寸夹杂物更多地去,使余下的小尺寸夹杂物在随后的钙处理过程变性更完全,而且因为钙处理后没有真空处理,钙的收得率更高;缺点是如控制不好,钙处理后往往容易生成较大尺寸的液态钙铝酸盐,这些夹杂物只能靠随后有限的软吹时间进行去除,去除效率不高。

此外,钙处理后软吹时间也对钙处理效果有影响。有研究表明^[23-25],在钙处理后的初始阶段会生成中间产物 CaS,随着时间的增加和钙的扩散,CaS 再逐渐分解,同时夹杂物转变为钙铝酸盐。因此,需要在钙处理后保证足够的软吹时间以达到氧化物改性的目的。

当然各企业应根据自身设备水平和工艺技术水平以及生产的钢种要求,采用适合自己的精炼及钙处理工艺。除此之外,钙处理之后的二次氧化,比如浇铸过程的二次氧化都会导致钙处理效果降低,因此,保护浇铸对钙处理效果的保持同样很重要。

5 结语

从多个方面对铝脱氧钢钙处理效果的影响因素及其影响规律进行了简要阐述,包括钢液和炉渣成分的影响、钙处理合金种类及载体的影响、钙处理工艺操作的影响以及钙处理时机的影响。钙处理效果影响因素众多,不同企业面临的主要影响因素也不尽相同。各个企业只有对各自的主要影响因素及其影响规律有深入的了解和认识,才能对钙处理进行精准控制,从而得到理想的钙处理效果。

参考文献:

[1] 孙波, 张良明, 吴耀光, 等. 马钢 SPHC 钢钙处理的热力学分析[J]. 中国冶金, 2017, 27(1): 50. (SUN Bo, ZHANG Liang-ming, WU Yao-guang, et al. Thermodynamic analysis of calcium treatment for SPHC steel in Masteel[J]. China Metallurgy, 2017, 27(1): 50.)

[2] 姚登元, 吴华杰, 陆鹏雁, 等. 钙处理对含硫非调质钢中硫化物形态的影响[J]. 中国冶金, 2017, 27(4): 11. (YAO Deng-yuan, WU Hua-jie, LU Peng-yan, et al. Effect of Ca

- treatment on sulfides morphology in S-bearing non-quenched and tempered steel[J]. *China Metallurgy*, 2017, 27(4): 11.)
- [3] 喻大刚, 陈兴润, 程云霞, 等. 钙处理对 430 不锈钢板坯夹杂物的影响[J]. *中国冶金*, 2017, 27(10): 15. (YU Da-gang, CHEN Xing-run, CHENG Yun-xia, et al. Effect of calcium treatment on inclusions in 430 stainless steel slabs[J]. *China Metallurgy*, 2017, 27(10): 15.)
- [4] 高胜亚, 姜敏, 侯泽旺, 等. 钙处理对高碳铝镇静钢中夹杂物的影响[J]. *钢铁*, 2017, 52(4): 25. (GAO Sheng-ya, JIANG Min, HOU Ze-wang, et al. Effect of calcium treatment on non-metallic inclusions in high carbon aluminum killed steel[J]. *Iron and Steel*, 2017, 52(4): 25.)
- [5] 唐德池, 张宏艳, 吉立鹏, 等. 钙处理车轮钢洁净度[J]. *钢铁*, 2018, 53(4): 37. (TANG De-chi, ZHANG Hong-yan, JI Li-peng, et al. Cleanliness of calcium-treated wheel steel[J]. *Iron and Steel*, 2018, 53(4): 37.)
- [6] 肖尊湖, 刘彭, 徐刚军, 等. 不同钢种炉外精炼钙处理工艺的选择[J]. *钢铁*, 2019, 54(9): 62. (XIAO Zun-hu, LIU Peng, XU Gang-jun, et al. Selection of calcium treatment technology of LF refining for different steel[J]. *Iron and Steel*, 2019, 54(9): 62.)
- [7] 王林珠, 李军旗, 杨树峰, 等. 高铝钢中钙处理对非金属夹杂物特征的影响[J]. *钢铁*, 2019, 54(11): 27. (WANG Lin-zhu, LI Jun-qi, YANG Shu-feng, et al. Effect of calcium treatment on characteristics of non-metallic inclusions in steel containing high Al[J]. *Iron and Steel*, 2019, 54(11): 27.)
- [8] YANG Wen, ZHANG Li-feng, WANG Xin-hua, et al. Characteristics of inclusions in low carbon Al-killed steel during ladle furnace refining and calcium treatment[J]. *ISIJ International*, 2013, 53(8): 1401.
- [9] Mitsuhiro Numata, Yoshihiko Higuchi, Shin Fukagawa. The change of composition of inclusion during Ca treatment[J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1998, 84(3): 159.
- [10] YANG Wen, CAO Jing, WANG Xin-hua, et al. Investigation on non-metallic inclusions in LCAK steel produced by BOF-LF-FTSC production route[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2011, 18(9): 6.
- [11] LIU Jian-hua, WU Hua-jie, Bao Yan-ping, et al. Inclusion variations and calcium treatment optimization in pipeline steel production[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2011, 18(5): 527.
- [12] Simpson I D, Tritsinotis Z, Moore L G. Steel cleanliness requirements for X65 to X80 electric resistance welded linepipe steels[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2003, 30(2): 158.
- [13] WANG Xin-hua, LI Xiu-gang, LI Qiang, et al. Control of stringer shaped non-metallic inclusions of CaO-Al₂O₃ system in API X80 linepipe steel plates[J]. *Steel Research International*, 2014, 85(2): 155.
- [14] ZHAO Dong-wei, LI Hai-bo, BAO Chun-lin, et al. Inclusion evolution during modification of alumina inclusions by calcium in liquid steel and deformation during hot rolling process[J]. *ISIJ International*, 2015, 55(10): 2115.
- [15] XU Jian-fei, HUANG Fu-xiang, WANG Xin-hua. Formation mechanism of CaS-Al₂O₃ inclusions in low sulfur Al-killed steel after calcium treatment[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, 47(2): 1217.
- [16] 杨文, 李超, 张立峰, 等. 优化钙处理工艺减少管线钢 B 类夹杂物[J]. *中国冶金*, 2018, 28(s1): 70. (YANG Wen, LI Chao, ZHANG Li-feng, et al. Reduction of B type inclusions in pipeline steel by optimizing calcium treatment [J]. *China Metallurgy*, 2018, 28(s1): 70.)
- [17] 李超, 张立峰, 杨文, 等. MgO-Al₂O₃ 类夹杂物钙处理热力学及工业试验研究[C]// 第十九届(2016 年)全国炼钢学术会议. 长沙: 中国金属学会, 2016: 152. (LI Chao, ZHANG Li-feng, YANG Wen, et al. Thermodynamic and industrial study on the calcium treatment of MgO-Al₂O₃ inclusions [C]//The 19th (2016) National Steelmaking Academic Conference. Changsha: The Chinese Society for Metals, 2016: 152.)
- [18] YANG Shu-feng, ZHANG Li-feng, LI Jing-she, et al. Formation and modification of MgO · Al₂O₃-based inclusions in alloy steels[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, 43(4): 731.
- [19] 蒋梦龙, 吴小蕾. 钢包钙处理综述[J]. *大型铸锻件*, 1986 (1): 9. (JIANG Meng-long, WU Xiao-lei. Review on calcium treatment in ladle[J]. *Heavy Castings and Forgings*, 1986 (1): 9.)
- [20] 张秉英, 知水, 高峰, 等. 钢中喂线法新工艺[J]. *钢铁研究学报*, 1989, 1(2): 1. (ZHANG Bin-ying, ZHI Shui, GAO Feng, et al. Study on new technology of wire feeding into steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 1989, 1 (2): 1.)
- [21] LI Ming, LI Shu-sen, REN Ying. Modification of inclusions in linepipe steels by Ca-containing ferrosilicon during ladle refining[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2018: 1.
- [22] Basak S, Kumar Dhal R, Roy G G. Efficacy and recovery of calcium during CaSi cored wire injection in steel melts[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2010, 37(3): 161.
- [23] Verma N, Petrus Pistorius, Richard Fruehan, et al. Transient inclusion evolution during modification of alumina inclusions by calcium in liquid Steel: Part II. Results and discussion[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2011, 42(4): 720.
- [24] REN Ying, ZHANG Li-feng, LI Shu-sen. Transient evolution of inclusions during calcium modification in linepipe steels [J]. *ISIJ International*, 2014, 54(12): 2772.
- [25] ZHANG Li-feng, LIU Yang, ZHANG Ying, et al. Transient evolution of nonmetallic inclusions during calcium treatment of molten steel[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, 49(4): 1841.