

钙元素对钢液相线温度的影响

袁方明¹ 王新华¹ 杨学富²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2 宝山钢铁集团公司制造部, 上海 201900)

摘要 用差热分析法(DTA)测定了含0.0009%~0.0030%Ca的0.14%~0.76%C-0.48%~1.48%Mn钢及不含Ca的0.15%~0.63%C-0.56%~1.32%Mn钢的液相线温度。通过比较分析测定值和计算值,得到钙元素对钢液相线温度的影响系数A值的平均数为-0.1425,并对传统液相线温度计算公式进行了修正,提高钙处理钢水浇铸时过热度控制的精度。

关键词 钙处理 钢的液相线 差热分析

Influence of Calcium on Liquidus Temperature of Ca-Treated Steel

Yuan Fangming¹, Wang Xinhua¹ and Yang Xuefu²

(1 Metallurgical and Ecological School, University of Science and Technology, Beijing 100083;

2 Baoshan Iron and Steel Co Ltd, Shanghai 201900)

Abstract The liquidus temperature of steel 0.14%~0.76% C, 0.48%~1.48% Mn containing 0.0009%~0.0030% Ca and steel 0.15%~0.63% C, 0.56%~1.32% Mn free Ca has been measured by differential thermal analysis method (DTA). With comparison between analysis value and calculation value, it is obtained that the average influence coefficient A value of calcium element on liquidus temperature of steel is -0.1425, and the accuracy of overheat control during casting calcium treated molten steel is improved by amending conventional steel liquidus temperature formula.

Material Index Ca-Treated Steel, Liquidus Temperature of Steel, Differential Thermal Analysis

随着 20 世纪 70 年代喷粉工艺的发展以及 80 年代喂丝技术的成熟,钙处理技术在炼钢生产中的应用取得很大进步^[1]。钙处理技术在解决水口堵塞方面获得良好效果,并已成为生产管线钢的一项关键技术^[2-5]。

钙处理可以改善钢水的内在质量和流动性^[6,7]。一方面,铝镇静钢水中的固相氧化铝夹杂被转变为液相钙铝酸盐夹杂物,改善钢水流动性,减轻水口堵塞;另一方面,长期实践中发现,钙处理后的钢水可以在较低过热度下浇铸,这种现象通常被认为是流动性改善的结果,缺乏理论依据。由于现有钢水过热度计算所用的液相线温度计算公式均建立于钙处理技术广泛使用之前,没有考虑钙元素对液相线温度的影响。因此,为寻求合理的浇铸制度,有必要研究钙元素对钢液相线温度的影响程度,修正现有的液相线温度计算公式,以便在生产中确定钙处理钢种合适的过热度。

1 研究方法

采用 NETZSCH 公司生产的 STA 409 C/E/7 型热分析仪测定各个钢试样液相线温度,最高测量

温度可达 2000 ℃。其测定的基本原理是差热分析(DTA)。把待测钢种试样样品(放置在 Al₂O₃ 坩埚内)和一个参考样品(另一 Al₂O₃ 坩埚作为参比样),在完全相同的条件下加热(或冷却),记录二者的温度差随时间或温度的变化,得到 DTA 曲线。由于参比样在被观察的范围内是不含有相转变过程的,如果待测试样和参比样具有相同的热性质,在没有发生相变时,DTA 曲线为一条无峰值出现的光滑曲线($\Delta T = 0$);如待测试样发生相变,由于热效应,它的温变速度会高于或低于参比样,在 DTA 曲线上会产生一个明显的热效应峰。热效应峰的起点,标志着相变过程的开始,对应的试样温度就是相变开始温度;热效应峰的顶点,标志着相变过程的终结,对应相变终了温度。

根据测试设备所用的坩埚尺寸,用线切割将试样加工成直径 3 mm,厚度 0.8 mm 的圆片状试样,重量在 40 mg 左右。

实验中首先根据钢液相线温度传统计算公式,计算出待测钢种试样的参考液相线温度,在距参考液相线温度以下 100 ℃ 温度区间,升温速度

为 10 ℃/min,参考液相线温度至参考液相线以上 30 ℃ 区间,升温速度为 5 ℃/min。降温速度与升温制度相反。

2 结果与讨论

2.1 钙处理和非钙处理钢种液相线温度的测定

共测定了 8 个钙处理钢种,作为对比分析,还测定了 8 个非钙处理钢种,两类钢种的化学成分

列于表 1。钢液相线温度计算式为:

$$T_L = T_0 - \sum \frac{\partial T_L}{\partial C_i} [C_i] \quad (1)$$

式中: T_0 - 纯铁的熔点/℃; $\partial T_L / \partial C_i$ - 铁与某元素 i 之间的二元相图中液相等温线对浓度的变化率; $[C_i]$ - 元素 i 的质量分数/%。

表 1 试验钢的化学成分/%
Table 1 Chemical compositions of test steel /%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Ca	Cr	Cu	Mo	V	Ni	Al ₁	Al ₂	[O] _t
钙处理	0.14~0.76	0.18~0.29	0.48~1.48	0.011~0.020	0.0008~0.0060	0.0009~0.0030	0.0002~0.0099	0.0001~0.0003	0.0001~0.0020	0.005~0.014	0.0002~0.0017	0.010~0.029	0.007~0.026	0.0017~0.0031
非钙处理	0.15~0.63	0.22~0.28	0.56~1.32	0.011~0.019	0.0027~0.0100	0.0001~0.0002	0.0002~0.0101	0.0001	0.0001~0.0019	-	0.0003	0.025~0.044	0.025~0.040	0.0012~0.0021

现有文献中关于钢的液相线计算式都没有考虑 Ca 元素的影响。对于普碳钢、低合金钢常用下面两个传统计算式计算液相线温度^[8,9]:

$$T_L = 1537 - \{88[C] + 8[Si] + 5[Mn] + 30[P] + 25[S] + 5[Cu] + 4[Ni] + 2[Mo] + 2[V] + 1.5[Cr]\} \quad (2)$$

$$T_L = 1536 - \{90[C] + 6.2[Si] + 1.7[Mn] + 28[P] + 40[S] + 2.6[Cu] + 2.9[Ni] + 1.8[Cr] + 5.1[Al]\} \quad (3)$$

本文采用公式(3)来计算每个试样的液相线温度作为参考近似液相线温度。

钙处理钢和非钙处理钢各试样,按传统计算式计算得到的近似值和 DTA 测试值差值的比较,分别示于表 2 和表 3。 T_0 为计算近似值, T_{DTA} 为 DTA 实验测定值。表 2 中差值的平均值为 3.57 ℃。表 3 中差值的平均值为 1.76 ℃。由此可见,非钙处理钢种的差值小于钙处理钢种。

表 2 钙处理钢种液相线温度的传统公式近似值和 DTA 测试值

Table 2 Conventional formula approximate value and DTA measured value of liquidus temperature of Ca- treated steel

试样编号	钙含量/ 10 ⁻⁶	传统计算式计算值 T ₀ /℃	T _{DTA} / ℃	ΔT(= T ₀ - T _{DTA})/ ℃
1 [#]	14	1500.777	1491.5	9.277
2 [#]	9	1472.899	1464.0	8.899
3 [#]	30	1515.037	1512.4	2.637
4 [#]	10	1473.453	1476.2	-2.747
5 [#]	9	1492.215	1490.4	1.815
6 [#]	26	1519.086	1513.6	5.486
7 [#]	17	1464.097	1463.7	0.397
8 [#]	15	1506.626	1503.8	2.826

表 3 非钙处理钢种液相线温度的传统公式计算值和 DTA 测试值

Table 3 Conventional formula approximate value and DTA measured value of liquidus temperature of free Ca steel

试样编号	传统计算式计算值 T ₀ /℃	T _{DTA} / ℃	ΔT(= T ₀ - T _{DTA})/ ℃
F1	1475.282	1477.0	-1.72
F2	1489.377	1488.7	0.68
F4	1502.193	1498.8	3.39
F5	1500.309	1502.0	-1.69
F6	1500.996	1498.6	2.40
F7	1515.800	1510.0	5.80
F8	1519.206	1518.3	0.91
F9	1505.681	1501.4	4.28

计算一般钢种液相线温度的公式(3)如果考虑 Ca 元素对液相线的影响,液相线温度的计算值要降低。两类钢种按公式(3)的计算值和测试值差值的平均值相差较大,说明了 Ca 元素对钢种液相线温度存在影响。

表 3 显示的测试结果均在传统液相线计算误差范围之内,其均值与计算温度相差较小。

2.2 Ca 元素对传统液相线温度计算公式的影响

根据 8 个含钙钢种 DTA 测试结果,可以对传统液相线温度计算公式作初步的修正。考虑 Ca 元素对液相线温度的影响,假设:

$$T_L = T_0 + A[Ca] \quad (4)$$

式中: T_L - 考虑 Ca 对液相线温度的影响后修正的液相线温度(即 DTA 测试温度 T_{DTA}); T_0 - 传统公式计算的液相线温度(即近似温度 T_0); A - Ca 元素对液相线的影响系数; $[Ca]$ - 钢中钙含量/10⁻⁶。

将 8 个钙处理钢试样的 DTA 测试温度、传统经验式计算温度以及其 Ca 含量分别代入(4)式, 得出以下结果, 其中 A_i ($i = 2, 3, \dots, 8$) 为各试样相应的影响系数: $T_L = T_{0i} + A_i [\text{Ca}]_i$

表 4 为 Ca 对影响系数 A_i 的计算结果。

表 4 Ca 元素对液相线温度的影响系数值计算结果
Table 4 Calculation results of influence coefficient value of calcium element on liquidus temperature

试样编号	影响系数	系数值
1*	A_1	-0.660 0
2*	A_2	-0.990 0
3*	A_3	-0.087 9
4*	A_4	0.274 7
5*	A_5	-0.201 7
6*	A_6	-0.211 0
7*	A_7	-0.023 4
8*	A_8	-0.188 4

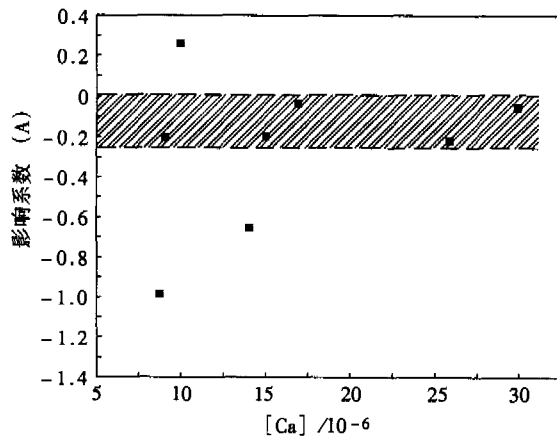


图 1 Ca 元素对钢液相线温度影响系数值

Fig. 1 Influence coefficient value of calcium element on liquidus temperature of steel

图 1 标示出了 Ca 元素对液相线温度影响系数 A 值和钢中 Ca 含量的关系, 表明影响系数较为稳定, 与 Ca 含量大小无关, 可以看成一常数值。由图 1 可见, 阴影内的 5 个数值比较接近, 尤其是 5*、6* 和 8* (表 4) 三个试样的 A 值相差很小。取图中阴影内 5 个钢种试样 A 值的平均数, 可得:

$$A = -0.142 5$$

此值可初步作为 Ca 元素对钢液相线温度的影响系数值。

作为对(3)式的修正, 当考虑 Ca 元素对钢液相线温度的影响时, 钢液相线温度计算式为:

$$T_L = 1536 - \{90[\text{C}] + 6.2[\text{Si}] + 1.7[\text{Mn}] +$$

$$28[\text{P}] + 40[\text{S}] + 2.6[\text{Cu}] + 2.9[\text{Ni}] + 1.8[\text{Cr}] + 5.1[\text{Al}] + 0.142 5[\text{Ca}]\} \quad (5)$$

式中: $[\text{Ca}]$ - Ca 的重量百万分含量/ 10^{-6} , 其余元素为重量百分含量/%。

由(5)式重新计算 8 个含 Ca 钢种的液相线温度, 8 个钙处理钢种的差值均值为:

$$\overline{\Delta T'}_{\text{钙处理}} = 1.52$$

修正(5)式考虑了 Ca 元素对液相线温度的影响, 与按传统计算(3)式计算得到的差值均值 $\overline{\Delta T'}_{\text{钙处理}} = 3.57$ 相比, 减小了液相线温度传统计算式对钙处理钢种计算的偏差。

3 结论

(1) 传统液相线温度计算式未考虑钙元素对钢水液相线温度的影响, 对钙处理钢种液相线温度的测定结果表明, 钙处理钢种液相线温度低于传统液相线温度计算值。

(2) 根据钙处理钢种液相线温度的测定结果, 得出钙元素对钢水液相线温度的影响系数, 从而得到液相线温度计算式的修正式。修正式的计算结果接近实测值, 减小了计算偏差。

参考文献

- Holappa L E K. Ladle Injection Metallurgy. International Metals Reviews, 1982, 27(2): 53
- 胡真明. 正确使用钙合金脱氧. 钢铁, 1988, 23(4): 13
- 音谷登平, 形补安治. 钙洁净钢. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 25
- Dunn E J. Calcium Treatment of Steel From Tap Stream to Wire to Log. Electric Furnace Conference Proceedings, Pittsburgh, 1988, 46: 125
- Villette F, Chapeland B. Application of the AFFIVAL Cored Wire Technique to in-ladle Treatment of Liquid Steel. In: Proceedings of Shenyang Symposium on Line-based Slagformers, Refining and Alloying Powders, Casting Mold Fluxes in Iron and Steel Industry. Shenyang, 1988: 209
- Wait T L, Chiero J A. The Role of Calcium Alloy Deoxidizers in the Production of Steel Castings. Electric Furnace Proceedings, Toronto, 1977, 35: 308
- Fuhr E, Cicutti C. Relationship Between Nozzle Deposits and Inclusion Composition in the Continuous Casting of Steels, Iron and Steel Technology, 2003, 32(6): 53
- 朱立光, 王硕明, 张彩军, 等. 现代连铸工艺与实践. 石家庄: 河北科学技术出版社, 2000: 78
- 蔡开科. 连续铸钢. 北京: 科学出版社, 1990: 74

袁方明(1971-), 男, 在读博士生, 从事连铸和炼钢工艺研究。