

· 试验研究 ·

含硫齿轮钢 20CrMnTiH1 钙处理热力学和控制技术的研究

林 平^{1,2} 刘 浏² 王福利¹ 贺 庆²

(1 东北大学流程工业综合自动化教育部重点实验室,沈阳 110004; 2 钢铁研究总院冶金工艺研究所,北京 100081)

摘 要 通过钢液与夹杂物之间的热力学平衡计算,研究了 20CrMnTiH1 精炼钢水中 Al₂O₃ 夹杂物钙处理后可能变性的程度和 CaS 夹杂生成条件。计算结果表明,[S]0.020%~0.035%、[Al]0.02%~0.04% 的钢水进行钙处理时易生成稳定的 CaS,并且铝脱氧的产物 Al₂O₃ 难以完全变性成低熔点钙铝酸盐 12(CaO)·7(Al₂O₃)。为使 Al₂O₃ 完全变性成低熔点(CaO)·(Al₂O₃)和 12(CaO)·7(Al₂O₃)钙铝酸盐,在精炼过程应在低[S]和温度≥1600℃情况下对钢水进行钙处理,软吹氩搅拌后进行喂硫线操作,同时可以显著减少水口堵塞的发生。

关键词 20CrMnTiH1 含硫齿轮钢 钙处理 热力学 夹杂物变性控制

A Study on Thermodynamics and Control Technology of Calcium Treatment for Gear Steel 20CrMnTiH1 Containing Sulfur

Lin Ping^{1,2}, Liu Liu², Wang Fuli¹ and He Qing²

(1 Key Lab of Process Industry Integrated Automation of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004; 2 Institute for Metallurgical Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The extent of modification of Al₂O₃ inclusion and factor of CaS inclusion formation in refining liquid of steel 20CrMnTiH1 after calcium treatment have been studied by thermodynamics equilibrium calculation between liquid steel and inclusions. Calculated results show that with calcium treatment of liquid steel containing 0.020%~0.035% [S] and 0.02%~0.04% [Al], the stable CaS forms easily and the aluminum deoxidizing product Al₂O₃ is not easily modified to low-melting calcium aluminate 12(CaO)·7(Al₂O₃). In order to completely modify the Al₂O₃ to low-melting calcium aluminate (CaO)·(Al₂O₃) and 12(CaO)·7(Al₂O₃), in refining process the calcium treatment of liquid steel should carry out in conditions of low [S] and ≥1600℃, and the sulfur wire feeding operation carries out after soft argon stirring, it is available to obviously decrease the occurrence of nozzle blocking.

Material Index Gear Steel 20CrMnTiH1 Containing Sulfur, Calcium Treatment, Thermodynamics, Control of Inclusion Modification

针对夹杂物中 Al₂O₃ 变性不彻底以及水口堵塞物中大量的 CaS 生成物这些问题,通过对含硫较高的铝镇静钢进行钙处理使 Al₂O₃ 夹杂物变性并对 CaS 生成的条件进行了热力学计算,以便获得有效的钙处理技术。

1 热力学计算分析

1.1 计算依据

20CrMnTiH1 齿轮钢 GB/T5216-2004 规定的化学成分为(%):0.17~0.23C、0.17~0.37Si、0.8~1.15Mn、≤0.035P、≤0.035S、1.0~1.35Cr、0.04~0.10Ti。文中的热力学计算按表 1 中所列成分进行。Al₂O₃-CaO 夹杂物中氧化物的活度值见表 2。

表 1 用于计算的 20CrMnTiH1 齿轮钢水成分/%

Table 1 Chemical composition of liquid of gear steel 20CrMnTiH1 for calculation / %

C	Si	Mn	Cr	Ti	P	S	O	Al	Ca	N
0.20	0.25	1.0	1.15	0.05	0.02	0.03	0.0005	0.03	0.001	0.005

表 2 1600℃ CaO-Al₂O₃ 熔体中 CaO 和 Al₂O₃ 的活度
Table 2 Activities of CaO and Al₂O₃ in melt CaO-Al₂O₃ at 1600℃

方法	3(CaO)·(Al ₂ O ₃)		12(CaO)·7(Al ₂ O ₃)		(CaO)·(Al ₂ O ₃)	
	a _{CaO}	a _{Al₂O₃}	a _{CaO}	a _{Al₂O₃}	a _{CaO}	a _{Al₂O₃}
KTH 模型计算 ^[1]	1	0.0065	0.53	0.027	0.085	0.30
测量 ^[2]	1	0.0050	0.34	0.064	0.110	0.30
测量 ^[3]	1	0.0100	0.53	0.027	0.050	0.61
模型计算 ^[4]	1	0.0050	0.36	0.038	0.050	0.50
测量+计算 ^[5]	1	0.0038	0.36	0.053	0.074	0.43
Bjorkvall 模型 ^[6]	1	0.0041	0.37	0.036	0.110	0.18
平均值	1	0.0057	0.42	0.041	0.080	0.39

1.2 钢液中 Al₂O₃ 夹杂物变性计算

铝镇静钢水中的 Al₂O₃ 夹杂物经钙处理转变成低熔点的钙铝酸盐实质上是[O]、[S]、[Ca]、[Al]及 CaO、Al₂O₃、CaS 夹杂物相互作用的过程,Al₂O₃ 夹杂物的变性过程可以简单地理解为[O]和[S]争夺[Ca]的过程,其中[O]又通常由[Al]决定,因此 Al₂O₃ 变性程度可由以下方程直接估算。

$$3(\text{CaO})_{\text{inc}} + 3[\text{S}] + 2[\text{Al}] = 3\text{CaS} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{inc}} \quad (1)$$

$$\Delta G = -879\,760 + 298.73 T$$

式中: ΔG - 标准反应吉布斯自由能/($J \cdot mol^{-1}$); T - 反应温度/ K 。

由(1)式可得:

$$a_S = \left(\frac{1}{K}\right)^{1/3} \cdot a_{CaS} \left(-\frac{a_{Al_2O_3}}{a_{CaO}^3}\right)^{1/3} \cdot a_{Al}^{-2/3} \quad (2)$$

式中: a_S 、 a_{CaS} 、 a_{Al} 、 $a_{Al_2O_3}$ 、 a_{CaO} 分别指 S、CaS、Al、 Al_2O_3 、CaO 的活度; K - 反应平衡常数。

其中, $K = \exp(-\Delta G/RT)$; CaS 在 $CaO-Al_2O_3$ 熔体中的溶解度很小, 在钙与 Al_2O_3 发生反应时, 产生的 CaS 很容易使 $CaO-Al_2O_3$ 熔体中 CaS 达到饱和, 故在计算时将 CaS 活度 (a_{CaS}) 取为 1。用(2)式可计算出 $CaO-Al_2O_3$ 熔体与不同 $[Al]$ 、 $[S]$ 的平衡关系, 由关系图可以估计 Al_2O_3 夹杂变性可能达到的程度。

表 2 将在文献中被较多引用的 CaO 及 Al_2O_3 活度值列出并以其平均值代入(2)式计算, 以期消除活度值测算过程中的系统偏差。3(CaO)·(Al_2O_3)、12(CaO)·7(Al_2O_3) 和 (CaO)·(Al_2O_3) 与钢水的平衡计算结果示于图 1; 温度对 12(CaO)·7(Al_2O_3) 与钢水平衡的影响示于图 2。计算温度的影响时, 其中的活度值近似引用 1 600 °C 的活度。

从图 1 可以看出, $[S]$ 越高, 则可能生成低熔点 12(CaO)·7(Al_2O_3) 的范围 (12(CaO)·7(Al_2O_3) 与 3(CaO)·(Al_2O_3) 线之间的区域) 越窄。当 1 600 °C 钢水中酸溶铝含量 $-[Al]_s$ 在 0.03% 左右时, 只要 $[S]$

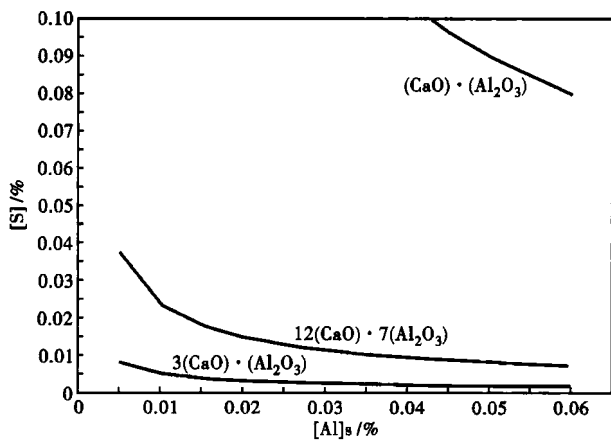


图 1 1 600 °C 20CrMnTiH1 齿轮钢精炼钢水与 3(CaO)·(Al_2O_3)、12(CaO)·7(Al_2O_3) 及 (CaO)·(Al_2O_3) 钙铝酸盐的平衡

Fig. 1 Balance relation between refining liquid of gear steel 20CrMnTiH1 and calcium aluminates 3(CaO)·(Al_2O_3), 12(CaO)·7(Al_2O_3) and (CaO)·(Al_2O_3) at 1 600 °C

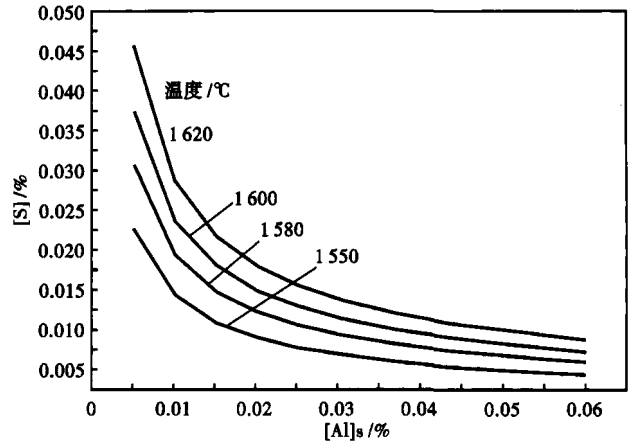


图 2 温度对 20CrMnTiH1 齿轮钢精炼钢水与 12(CaO)·7(Al_2O_3) 之间平衡的影响

Fig. 2 Effect of temperature on balance between refining liquid of gear steel 20CrMnTiH1 and 12(CaO)·7(Al_2O_3)

高于 0.01%, 则钢水中 Al_2O_3 夹杂很难变性为 12(CaO)·7(Al_2O_3), 而相对容易变性为 (CaO)·(Al_2O_3)。(CaO)·(Al_2O_3) 的熔点为 1 605 °C, 若钢水温度高于此值, (CaO)·(Al_2O_3) 夹杂是液态, 可以在钢水中聚集长大上浮。但如果钢水中钙铝酸盐夹杂物没有在钢水温度高时充分地上浮去除, 则在钢水凝固过程中随着温度的下降, 生成低熔点 12(CaO)·7(Al_2O_3) 的范围变的更窄, 变性生成的 (CaO)·(Al_2O_3) 将以固态夹杂物的形态析出, 连铸时将成为堵塞水口的物质, 进入钢材中的 (CaO)·(Al_2O_3) 是和 Al_2O_3 夹杂相似的脆性夹杂, 降低了钢材质量。

以上计算所得 $[Al]$ - $[S]$ 关系图可用来估计钢水经钙处理后 Al_2O_3 夹杂可能达到的变性程度。在实际的生产操作中, 往往还希望知道钢水中究竟 $[Ca]$ 浓度多高才能将 Al_2O_3 夹杂变性, 它是由(3)式决定的。

$$3[Ca] + Al_2O_3 = 3CaO + 2[Al] \quad (3)$$

$$\Delta G = -706\,200 + 60.6 T$$

$$K_{1\,600\,^\circ C} = a_{Al}^2 \times a_{CaO}^3 / (a_{Ca}^3 \times a_{Al_2O_3}) = 3.4 \times 10^{16} \quad (4)$$

表 3 为计算所得 1 600 °C 钢水中 20CrMnTiH 和 20CrMnTiH1 的主要元素的亨利活度系数。将表 2 中 CaO 和 Al_2O_3 的活度值代入式(4), 可得 1 600 °C 下不同铝酸钙析出时的钙-铝关系(表 4)。将表 3 中亨利活度系数代入表 4 钙-铝关系式考察钢中 $[Ca]$ / $[Al]_s$ 与钙铝酸盐组成的关系, 结果如表 5 所示。

图 3 为根据表 5 绘制的 1 600 °C 钢水钙铝含量与铝酸钙夹杂组成的平衡关系图。

由表 5 及图 3 可以看出, 20CrMnTiH1 钢水中即

使 [Ca] 浓度很低,如 10×10^{-6} 以下时,便可将 Al_2O_3 夹杂变性为 $(CaO) \cdot (Al_2O_3)$,但若想将 Al_2O_3 夹杂

表 3 20CrMnTiH 和 20CrMnTiH1 齿轮钢的主要元素的亨利活度系数

Table 3 Henry activity coefficient of major elements in gear steel 20CrMnTiH and 20CrMnTiH1

钢种	温度/ K	f_C	f_{Si}	f_S	f_{Al}	f_{Ca}	f_O
20CrMnTiH	1 873	1.01	1.352	0.803	1.044	0.021	0.207
20CrMnTiH1	1 873	1.01	1.355	0.802	1.045	6.57×10^{-5}	0.205

注:表中的 20CrMnTiH [S] 为 0.010%, 而 20CrMnTiH1 [S] 为 0.030%, 其他元素相同。

表 4 1 600 °C 不同铝酸钙析出时的 [Ca]-[Al]s 关系

Table 4 Relation between [Ca] and [Al]s as different calcium aluminates precipitate at 1 600 °C

析出相	a_{CaO}	$a_{Al_2O_3}$	Ca-Al 关系式
$3(CaO) \cdot (Al_2O_3)$	1	0.005 7	$a_{Ca} = 1.73 \times 10^{-5} a_{Al}^{2/3}$
$12(CaO) \cdot 7(Al_2O_3)$	0.42	0.041 0	$a_{Ca} = 3.77 \times 10^{-6} a_{Al}^{2/3}$
$(CaO) \cdot (Al_2O_3)$	0.08	0.390 0	$a_{Ca} = 3.39 \times 10^{-7} a_{Al}^{2/3}$

表 5 1 600 °C 20CrMnTiH1 齿轮钢 [Ca]/[Al]s 比与铝酸钙夹杂组成的关系

Table 5 Relation between ration of [Ca]/[Al]s and ingredient of calcium aluminate, gear steel 20CrMnTiH1 at 1 600 °C

[Al]s/ %	$3(CaO) \cdot (Al_2O_3)$ [Ca]/%	$3(CaO) \cdot (Al_2O_3)$ [Ca]/[Al]s	$12(CaO) \cdot 7(Al_2O_3)$ [Ca]/%	$12(CaO) \cdot 7(Al_2O_3)$ [Ca]/[Al]s	$(CaO) \cdot (Al_2O_3)$ [Ca]/%	$(CaO) \cdot (Al_2O_3)$ [Ca]/[Al]s
0.005	0.007 94	1.59	0.001 73	0.35	0.000 16	0.031
0.010	0.012 60	1.26	0.002 74	0.27	0.000 25	0.025
0.015	0.016 50	1.10	0.003 59	0.24	0.000 32	0.022
0.020	0.020 00	1.00	0.004 35	0.22	0.000 39	0.020
0.025	0.023 20	0.93	0.005 05	0.20	0.000 45	0.018
0.030	0.026 20	0.87	0.005 70	0.19	0.000 51	0.017
0.035	0.029 10	0.83	0.006 32	0.18	0.000 57	0.016
0.040	0.031 80	0.79	0.006 91	0.17	0.000 62	0.016
0.045	0.034 40	0.76	0.007 48	0.17	0.000 67	0.015
0.050	0.036 90	0.74	0.008 02	0.16	0.000 72	0.014
0.060	0.041 60	0.69	0.009 06	0.15	0.000 81	0.014

完全变性为 $12(CaO) \cdot 7(Al_2O_3)$, 则 [Ca] 需达到较高浓度, 对 1 600 °C 20CrMnTiH1 精炼钢水, 酸溶铝含量为 $\sim 0.03\%$, [Ca]/[Al] 比在 0.19, 钙含量必须高于 57×10^{-6} , 才能生成低熔点的 $12(CaO) \cdot 7(Al_2O_3)$ 析出, 实际生产中很难做到; 当 [Ca]/[Al] 比在 0.017, 钙含量高于 5×10^{-6} , 就能生成较低熔点的 $(CaO) \cdot (Al_2O_3)$ (熔点 1 605 °C) 析出, 一般情况下, 钢水中加入足够量的钙, 生成的夹杂物处于 $12(CaO) \cdot 7(Al_2O_3)$ 和 $(CaO) \cdot (Al_2O_3)$ 成分之间, 当酸溶铝含量为 $\sim 0.03\%$ 时, 使 Al_2O_3 变性为液态所需钙的范围为 $(5 \sim 57) \times 10^{-6}$ 。因此, 钢水精炼温度应该大于 1 600 °C, 并保证足够的上浮时间, 该类夹杂可以去除的。

1.3 CaS 的生成计算

CaS 的熔点 2 500 °C, 在钢水中以固态夹杂存在, 含量高时在连铸过程中也会造成水口堵塞。硫和钙在 1 600 °C 时按照下列方程进行反应生成 CaS。

$$[Ca] + [S] = CaS_{(s)} \quad (5)$$

$$\Delta G = -530\,900 + 116.2 T$$

$$K_{1\,600\,^\circ C} = a_{CaS} / (a_{Ca} \times a_S) = 5.4 \times 10^8 \quad (6)$$

20CrMnTiH1 钢水中 [Ca] 和 [S] 反应生成 CaS 的热力学平衡图见图 4。由图 4 可知, 在正常钢水精炼温度下 (一般在 1 600 °C 左右), 当 [S] 为 0.010% 以下时, 生成 CaS 所需的 Ca 要求高于 60×10^{-6} , 而实际钢水中残 Ca 只有 0.001 5% ~ 0.003 5%, 故 CaS 较难生成; 当钢水中 [S] 为 0.030% 时, [Ca] 需高于 25×10^{-6} 才能生成 CaS。但在凝固过程中随着温度的降低, [Ca] 较低就可生成 CaS。在实际生产中只要钙处理后钢水中剩余 [Ca] 浓度为 10×10^{-6} 左右, CaS 就能稳定生成。

结合所计算的 [Al]-[S]、[Al]-[Ca] 图可知, 当 [S] 为 0.030%, [Al] 为 0.030% 时, 钙处理可使 Al_2O_3 夹杂变性为 $(CaO) \cdot (Al_2O_3)$, 且在钢水凝固过程中 CaS 夹杂也会稳定地生成。

根据图 1 所示的 [Al]-[S] 图计算, 当 [S] 增高后, 钢水中残余的液态钙铝酸盐夹杂物还要和 [S] 反应生成 CaS 夹杂, 但经预先钙处理及软吹搅拌后, 大量的钙铝酸盐夹杂

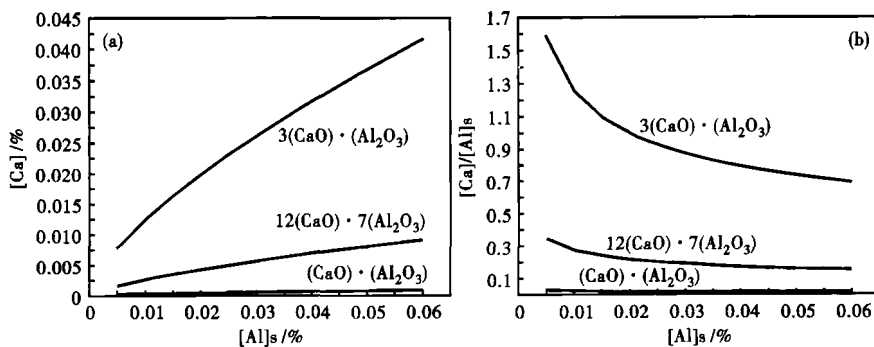


图 3 1 600 °C 20CrMnTiH1 齿轮钢 [Al]s-[Ca] (a), [Ca]/[Al]s-[Al]s (b) 与 $3(CaO) \cdot (Al_2O_3)$ 、 $12(CaO) \cdot 7(Al_2O_3)$ 、 $(CaO) \cdot (Al_2O_3)$ 之间的平衡关系

Fig. 3 Balance relation between [Al]s-[Ca] (a), [Ca]/[Al]s-[Al]s (b) and $3(CaO) \cdot (Al_2O_3)$, $12(CaO) \cdot 7(Al_2O_3)$, $(CaO) \cdot (Al_2O_3)$, gear steel 20CrMnTiH1 at 1 600 °C

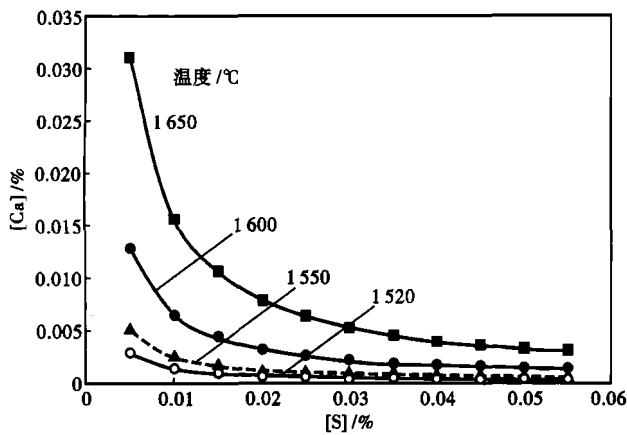


图 4 温度对 20CrMnTiH1 齿轮钢水中 [Ca] 与 [S] 反应生成 CaS 的临界浓度的影响

Fig. 4 Effect of temperature on critical concentration of [Ca] and [S] for CaS formation in liquid gear steel 20CrMnTiH1

物已被脱除,钢中残钙降低,反应生成 CaS 数量应比先喂硫线再钙处理流程大为减少。同时生成 CaS 会以液态的钙铝酸盐为核心析出,部分 CaS 还可熔入到液态钙铝酸盐中,适当延长软吹时间,则会明显减轻对水口的堵塞程度。

2 采取的工艺措施

综上所述,当钢水中硫含量较高 (>0.010%) 时,要想将 Al₂O₃ 夹杂变性为 12(CaO)·7(Al₂O₃) 很困难。对高含硫钢水直接进行钙处理不但起不到预期的效果反而会给连铸过程带来问题,因为反应生成的 CaS 和变性不完全的钙铝酸盐 (CaO)·(Al₂O₃) 会堵塞水口。

20CrMnTiH1 齿轮 [S] 约 0.030%, 根据上述理论计算,若直接对 [Al]、[S] 较高的钢水进行钙处理则难以达到预期目标。因此,钙处理应该在钢水中含硫较低,而且钢水温度在大于 1600 °C 的情况下进行,此时进行钙处理可以较容易地将 Al₂O₃ 夹杂变性为液态钙铝酸盐,接着进行充分软吹搅拌,使夹杂

物聚集长大上浮,同时使钢水中的残余 [Ca] 尽量排除。这时再进行成分调整和喂硫线操作。

3 结论

(1) 当钢水中硫含量较高 (>0.010%) 时,要想将 Al₂O₃ 夹杂变性为 12(CaO)·7(Al₂O₃) 很困难。

(2) 当酸溶铝含量为 ~0.030% 时,使 Al₂O₃ 变性为液态所需钙的范围为 (5 ~ 57) × 10⁻⁶, 对含硫钢水直接进行钙处理不但起不到预期的效果,反而会造成连铸水口堵塞。

(3) 实际精炼过程中,钙处理应该在钢水中含硫较低,而且钢水温度在大于 1600 °C 的情况下进行,钙处理可以较容易地将 Al₂O₃ 夹杂变性为液态钙铝酸盐,软吹搅拌后再进行喂硫线操作,这样就会明显减少水口堵塞的概率。

参考文献

- 1 Ye G, Jonsson P, Lund T. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al₂O₃ Inclusions. ISIJ International, 1996, 36 (Supplement): 105
- 2 Song B, Han Q. Equilibrium of Calcium Vapour with Liquid Iron and the Interaction of Third Elements. Metallurgical and Materials Transactions, 1998, 29B: 415
- 3 Fujisawa T, Yamaguchi C, Sakao H. Inclusion Modification in Al-killed Steel. Proceeding of the Sixth International Iron and Steel Congress, 1990, Nagoya, ISIJ, 201
- 4 Presern V, Korousic B, Hastie J. Thermodynamic Conditions for Inclusions Modification in Calcium Treated Steel, Steel Research, 1991, 62 (7): 289
- 5 Sun Zhongqiang, Che Yinchang, Jiang Maofa, et al. Equilibrium Diagram for Fe-Al-Ca-O-S Systems. Journal of Iron and Steel Research, 2005, 17(5): 39
- 6 Wei Jun, Yan Guoan, Tian Zhihong, et al. Improvement of CSP Castability in Low Carbon Al-killed Steel. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2005, 27(6): 666

林 平 (1970-), 男, 博士生, 高级工程师, 精炼工艺研究。

收稿日期: 2009-10-20

下 期 要 目

五元精炼渣系熔化温度的研究	李士琦等
120 t 顶底复吹转炉底吹系统的数学模拟和工艺优化	崔荣峰等
GCr15 轴承钢棒材连轧过程温度场数值模拟	姚 俊等
304 不锈钢板坯连铸结晶器水口结构优化的数值模拟	邓南阳等
百米 U75V 钢轨矫直前冷却过程弯曲变形的有限元分析	李 革等
太阳能光伏非碳高温冶炼实验及能量研究	吴华峰等
国内外热作模具钢的研究进展	李 勇等
Q235B 和 Q345B 钢 CSP 铸坯纵裂纹的控制实践	成泽伟等