

20CrMnTiH 齿轮钢中非金属夹杂物 演变行为

王章印¹, 陈 亮^{1*}, 陈 雄², 李平凡²

(1. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 攀钢集团攀枝花钢钒有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:通过工业试验分析了 20CrMnTiH 在精炼过程中非金属夹杂物的演变行为, 并采用 FactSage8.0 热力学软件计算了 20CrMnTiH 在钙处理、二次氧化和冷却凝固过程中夹杂物的转变趋势。结果表明, LF 精炼过程中夹杂物由 Al_2O_3 向 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 转变, 经过钙处理后, 夹杂物改性为 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$, 随后经过 RH 真空精炼, 在真空精炼结束时进行第二次钙处理, 夹杂物转变为高 CaS 含量的 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$ 和 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, 连铸过程中钢液发生再氧化, 夹杂物中 CaS 含量进一步升高。热力学计算表明, 在钢液中加入 0.003% ~ 0.000 5% 的 [Ca] 时, 钢液中会生成高熔点的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, 当 [Ca] 的加入量在 0.000 5% ~ 0.000 7% 时, 夹杂物主要为液态夹杂物, 当 [Ca] 含量大于 0.000 7% 时, 钢液中开始有 CaS 生成。此外, 二次氧化的发生会使得钢液中的液态夹杂物更多地转变为固态夹杂物。随着温度的降低, 夹杂物中 CaO、CaS 含量在逐渐降低, 而 MgO 、 Al_2O_3 含量逐渐增加, 最终形成高 CaS 含量的 $\text{CaS-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 。

关键词:20CrMnTiH; 夹杂物; 钙处理; 二次氧化

中图分类号: TF704.7

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0155-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.021

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Formation and evolution of non-metallic inclusions in 20CrMnTiH gear steel during LF-RH-CC process

Wang Zhangyin¹, Chen Liang^{1*}, Chen Xiong², Li Pingfan²

(1. Panzhihua Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Pangang Group, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Panzhihua Steel and Vanadium Co., Ltd., Pangang Group, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The formation and evolution of non-metallic inclusions in 20CrMnTiH gear steel during LF-RH-CC process were analyzed by industrial trials, and the transformation trend of non-metallic inclusions during reoxidation and cooling solidification in 20CrMnTiH gear steel was analyzed by thermodynamic calculations. During LF refining, inclusions experience evolutions from Al_2O_3 to $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$. After calcium treatment, inclusions are modified into $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$. After calcium treatment at the end of RH vacuum refining, inclusions are modified into $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$ with high CaS contents and $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$. During continuous casting, the content of CaS in inclusions increase with the reoxidation of steel. Thermodynamic calculations reveal that when 0.000 3% to 0.000 5% [Ca] is added to the steel, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ would be formed in the steel. When 0.000 5% to 0.000 7% [Ca] is added to the steel, liquid calcium aluminates would be largely formed. When the con-

收稿日期: 2023-02-17

作者简介:王章印, 1997 年出生, 男, 四川宜宾人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事特殊钢冶金技术工艺、钢中非金属夹杂物控制与利用等研究工作, E-mail: 553216926@qq.com; * 通讯作者: 陈亮, 1983 年出生, 男, 四川攀枝花人, 博士, 教授级高工, 主要从事钢铁冶金技术工艺、钢中非金属夹杂物控制与利用、连铸工艺开发等研究工作, E-mail: 47285271@qq.com。

tent of [Ca] exceeds 0.000 7%, CaS would be formed. Moreover, liquid inclusions would be gradually transformed into solid inclusions with the reoxidation of steel. With the decrease of temperature, the contents of CaO and CaS in inclusions decrease and the contents of MgO and Al_2O_3 in inclusions increase, leading to the formation of CaS-CaO-MgO- Al_2O_3 with high CaS contents eventually.

Key words: 20CrMnTiH, inclusions, calcium treatment, reoxidation

0 引言

随着汽车行业的不断发展,高性能、长寿命的齿轮钢需求越来越大,对韧性、疲劳强度以及耐磨性提出了更高的要求,非金属夹杂物的成分、形态、尺寸、数量、分布等都会直接影响齿轮钢性能^[1-3]。因此,对非金属夹杂物的控制也越来越严格。

20CrMnTiH 一般采用铝脱氧工艺,钢中会生成大量高熔点、不变形的 Al_2O_3 夹杂物,容易引起连铸水口结瘤和钢材质量缺陷。因此,通常在精炼过程中采用钙处理工艺对夹杂物进行变性处理,使其转变为低熔点的钙铝酸盐类夹杂物,以减轻连铸水口结瘤和降低脆性夹杂物对齿轮钢性能的危害^[4-10]。合理的钙处理工艺还会使得钢中形成更多的复合硫化物,可以抑制 MnS 生成的总量和聚集程度,实现 MnS 夹杂物的球形和纺锤化^[11-15]。

许多学者对钙处理工艺开展了大量的研究,Bielefeldt W V 等^[16]通过热力学计算预测了夹杂物的液化窗口,即夹杂物在炼钢温度下含有足够多的液相,可以提高连铸的可浇性;Ahmad H 等^[17]通过实验室试验发现低 S 含量的齿轮钢在钙处理过后,钢液中会生成更多的钙铝酸盐和尖晶石等夹杂物,而高 S 含量的齿轮钢生成的典型夹杂物为硫化物包裹的氧化物夹杂。但是基于工业试验的 20CrMnTiH 钙处理工艺分析较少,并且在 20CrMnTiH 的生产过程中,大多在 LF 精炼结束或者 RH 真空精炼结束进行一次钙处理工艺,对于同时在 LF 精炼结束和 RH 真空精炼结束进行钙处理工艺的研究更少。此外,Ren 等^[18]发现钢液中严重的二次氧化会污染钢液,影响其洁净度,并且对钢的性能产生不利影响。连铸过程的二次氧化会降低 RH 真空精炼对夹杂物的去除能力与钙处理的效果,Xie 等^[13]发现在齿轮钢的凝固过程中,钢液中的 CaS 会逐渐转变为 (Ca, Mn)S,转化速度会受到冷却速度的影响,但是其都只局限于连铸或者凝固过程,并没有阐明夹杂物从最开始的生成到演变整体趋势。

笔者基于现场生产实际,以 20CrMnTiH 为研

究对象,系统研究了 LF 精炼结束后进行第一次钙处理,并在 RH 精炼结束后进行第二次钙处理的工艺,深入分析了二次钙处理工艺下夹杂物的生成及演变行为,采用 FactSage8.0 热力学软件计算了生成液态夹杂物所需的最佳喂钙量,分析了钢液二次氧化和冷却凝固过程夹杂物的转变规律,以便为分析夹杂物演变提供参考。

1 试验和研究方法

试验在某厂进行,齿轮钢生产工艺流程为“转炉冶炼-LF 钢包精炼-RH 真空精炼-钙处理-连铸”。转炉出钢过程依次加入硅锰、高碳铬铁、中碳铬铁、铝铁、石灰等;LF 精炼过程加入精炼调渣剂和高碱度精炼渣,并加热造渣,随后进行合金化,在 LF 精炼末期向钢液喂入硅钙线进行钙处理,喂钙后软吹一定时间,然后送至 RH 平台进行真空精炼。RH 真空精炼结束后向钢液喂入硅钙线进行钙处理,喂钙后软吹一定时间,然后送至连铸平台进行浇铸。

试验取样过程中,分别在 LF 化渣后(L1)、LF 出站(L2)、RH 进站(R1)、RH 破空(R2)、钙处理结束(R3)、大包剩余 90 t(T1)、大包剩余 60 t(T2)、大包剩余 30 t(T3)节点采用特制取样器提取钢液试样,用于钢中常规元素([C]、[Si]、[Mn]、[P]、[S]、[Cr]、[Ti])分析、总氧含量(T[O])与氮含量([N])分析、痕量元素(酸溶铝 [Al]、[Ca]、[Mg])分析。并采用 ASPEX 自动扫描电镜分析钢中非金属夹杂物成分、尺寸、数量等特征信息。

2 结果与讨论

2.1 钢液化学成分与洁净度

20CrMnTiH 全流程钢液成分变化如表 1 所示。LF 精炼结束至连铸过程中, S 含量约在 0.015% ~ 0.022%; LF 精炼过程由于喂入硅钙线进行钙处理, Ca 含量增加至 0.001 8%, 此后经过 RH 真空精炼 Ca 含量降低至 0.000 5%, 随后进行钙处理后增加至 0.001 8%; LF 精炼结束到连铸过程钢液中 Al 呈现降低趋势, 在连铸过程中 Al 含量为 0.038%, 钢液

中 Mg 含量基本保持稳定, 约为 0.000 3%; 在 RH 真空精炼结束至连铸过程中, C、Si、Mn、P、Cr、Ti 等元素成分无显著变化。

表 1 精炼过程 20CrMnTiH 的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of 20CrMnTiH during refining %

节点	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	[Al]	[Ca]	[Mg]
L1	0.13	0.13	0.89	0.011	0.024 5	1.11	0.005	0.024	0.000 2	
L2	0.15	0.19	0.94	0.011	0.015 9	1.11	0.073	0.055 8	0.001 8	0.000 3
R1	0.15	0.19	0.94	0.011	0.015 9	1.11	0.073	0.055 8	0.001 8	0.000 3
R2	0.19	0.26	0.96	0.011	0.022	1.11	0.075	0.041	0.000 5	0.000 3
R3	0.19	0.26	0.96	0.011	0.018	1.11	0.066	0.038	0.001 8	0.000 3
T1	0.19	0.26	0.96	0.011	0.018	1.11	0.066	0.038	0.001 8	0.000 3
T2	0.19	0.26	0.96	0.011	0.018	1.11	0.066	0.038	0.001 8	0.000 3
T3	0.19	0.26	0.96	0.011	0.018	1.11	0.066	0.038	0.001 8	0.000 3

T[O]、[N] 是评价钢液洁净度的重要指标。图 1 为 20CrMnTiH 精炼过程 T[O]、[N] 变化情况, LF 精炼过程钢液中 T[O] 显著降低, 在 LF 精炼结束时钢液中 T[O] 为 0.001 2%, 随后经过 RH 真空精炼, T[O] 增加至 0.001 4%, 此后经过钙处理, 在 T2 时 T[O] 增加至 0.001 8%, 在 T3 时降低至 0.000 7%。钢液中 [N] 在 R3 时达到最低, 为 0.003 3%, 此后在连铸过程中明显增加, 连铸过程 [N] 约为 0.004 0%~0.004 3%。在连铸过程中 T[O] 波动较大, 表明此期间存在二次氧化^[18], 此外, 由于钢液吸氮, 导致钢中 [N] 在连铸过程保持较高水平。

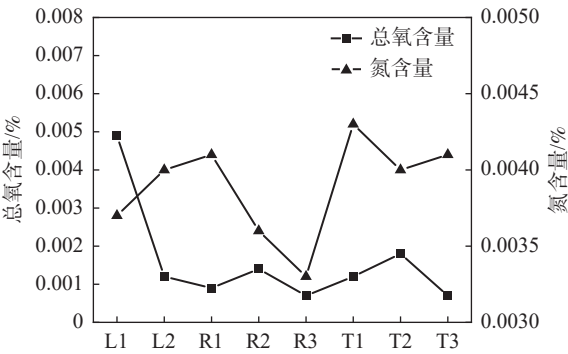


图 1 精炼过程 T[O] 和 [N] 变化
Fig. 1 Variation of mass percent of T[O] and [N] during refining processes

2.2 夹杂物数量密度、平均尺寸及分布

L1 时夹杂物数量密度为 6.21 个/mm², L2 时夹杂物数量密度为 3.30 个/mm², 在 R1 时夹杂物数量密度为 23.42 个/mm², 增幅为 610%, 在 RH 真空精炼结束时进行钙处理, R3 时夹杂物数量密度为 3.10 个/mm², 夹杂物数量密度在 T1 时达到 24.62 个/mm², 增幅为 694%。夹杂物平均尺寸从 LF 化渣后的 1.44 μm 增加至连铸过程的 1.49 μm。不同尺寸夹杂物数量占比如表 2 所示。1~2 μm 夹杂物数量

占比在 R2 时最少, 为 54.9%, 在连铸过程 1~2 μm 夹杂物数量占比呈现减少趋势, 在 T3 时为 64.39%; 而 2~5 μm 夹杂物数量占比在 R2 时最大, 为 38.24%, 在连铸过程 2~5 μm 夹杂物数量占比呈现增加趋势, 在 T3 时为 31.94%; 5~10 μm 夹杂物数量占比呈现类似趋势。

表 2 夹杂物的尺寸分布
Table 2 Size distribution of the inclusions

节点	占比/%				
	1~2 μm	2~5 μm	5~10 μm	10~20 μm	>20 μm
L1	72.12	26.06	0.91	0.61	0.30
L2	75.68	19.82	2.25	1.35	0.90
R1	73.02	25.55	0.85	0.43	0.14
R2	54.90	38.24	5.23	0.98	0.65
R3	71.84	22.82	3.88	0.49	0.97
T1	70.53	26.39	2.96	0.11	0.00
T2	67.36	29.66	2.78	0.20	0.00
T3	64.39	31.94	3.50	0.17	0.00

2.3 夹杂物成分分布

含 S 齿轮钢中夹杂物主要以氧化物和析出物为主。在 LF 到连铸的精炼过程中, 高温下钢液中主要以氧化物形式存在, 因此笔者主要论述精炼过程氧化物的变化情况。如图 2 所示, 夹杂物主要为 CaO-MgO-Al₂O₃-CaS, 其中 ★ 代表夹杂物平均成分, 曲线代表 1 873 K 下夹杂物的液相线。精炼过程夹杂物按照 Al₂O₃→MgO-Al₂O₃→CaO-MgO-Al₂O₃→CaO-MgO-Al₂O₃-CaS 趋势转变, 可以看到在 L1 时钢液中夹杂物主要以纯 Al₂O₃ 和高 Al₂O₃ 含量的 MgO-Al₂O₃ 为主, 此外存在部分高熔点的钙铝酸盐类夹杂物和 CaS; L2 时钢液中夹杂物数量显著增加, 夹杂物开始更多地转变为 CaO-MgO-Al₂O₃-CaS; R1 时钢液中大量生成 CaS 类夹杂物, 夹杂物主要为 CaO-MgO-Al₂O₃-CaS; 经过 RH 真空精炼, 夹杂物更多地向着低熔点、液化趋势靠近, 且夹杂物

数量有所减少,在 R2 时夹杂物主要为 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$; 此后经过钙处理,夹杂物中 CaS 含量逐渐增加,并且夹杂物尺寸逐渐增加,夹杂物主要为

高 CaS 含量的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$; 并且有少量纯 CaS 夹杂物存在。连铸过程中夹杂物仍主要为高 CaS 含量的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$ 。

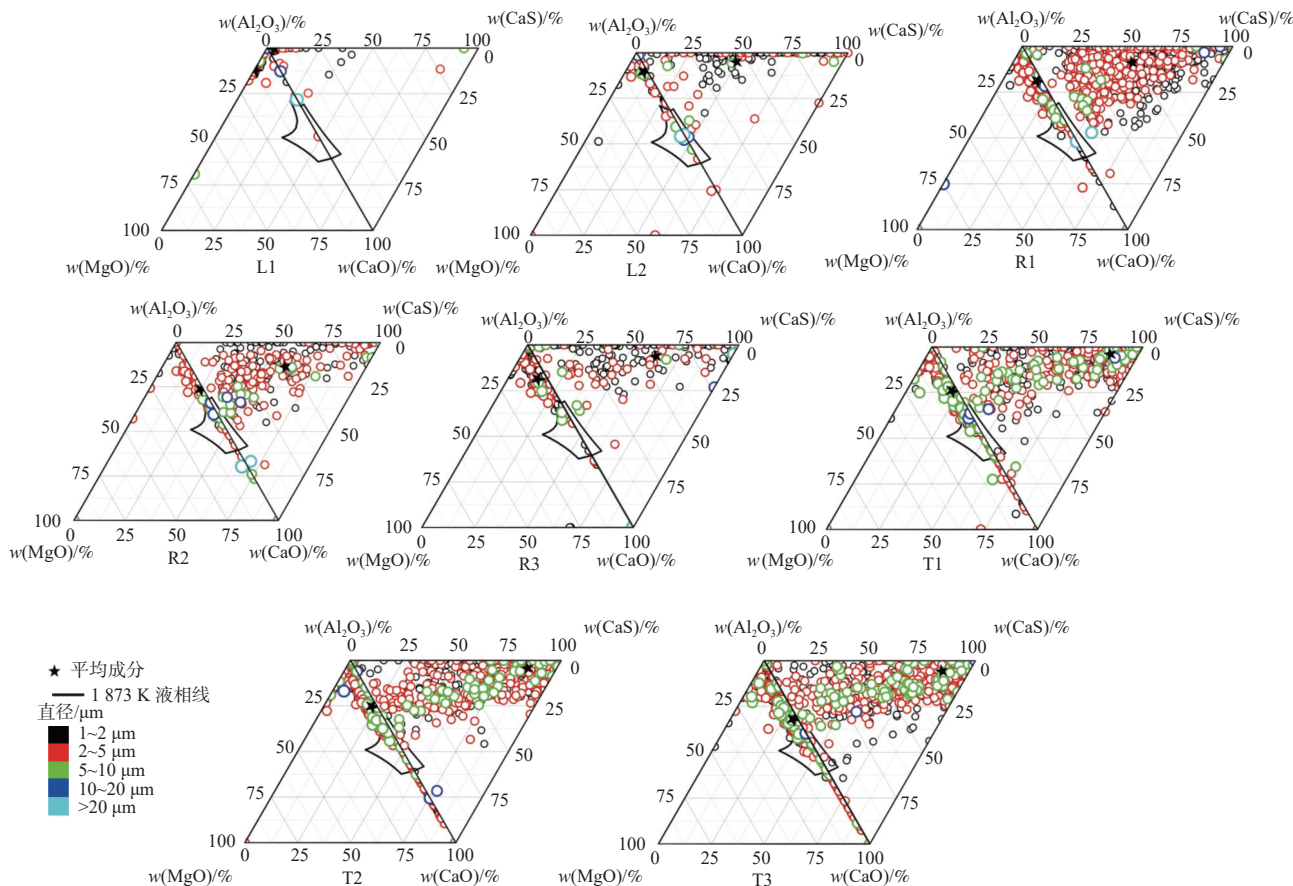


图2 精炼过程夹杂物的化学成分
Fig. 2 Chemical compositions of inclusions at different stages of refining

3 热力学分析

3.1 钙处理过程夹杂物转变分析

为了解决 20CrMnTiH 齿轮钢采用铝脱氧时,钢液中会产生大量高熔点固态夹杂物,进而容易引起水口结瘤以及产品缺陷的问题。在实际的生产过程中,通常采用钙处理工艺。钙处理有两个主要作用:一是提高钢液的可浇性,将高熔点的 Al_2O_3 等夹杂物改性为低熔点液态夹杂物,以此缓解或者避免水口结瘤;二是在钢液凝固过程中提前形成高熔点的 CaS 质点,以此抑制钢液在此过程中生成 MnS 的总量和聚集程度,并把 MnS 部分或全部改性为 CaS [12, 19-20]。

在 LF 精炼末期向钢液中喂入一定量硅钙线,钢液中 Ca 含量从 0.000 2% 增加至 0.001 8% (如表 1 所示)。以 L2 成分为参考,采用 FactSage8.0 热力学计算软件分析此时钢液成分下喂钙量对夹杂

物转变的影响。如图 3 所示,在 L2 时,随着钙含量的增加,夹杂物的转变趋势为 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3\rightarrow\text{液相}\rightarrow\text{CaS}\rightarrow2\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$, 当 Ca 含量在 0.000 2% 时, $\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ 消失;当 Ca 含量在 0.000 5% 时, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 消失; Ca 含量在 0.000 5% ~ 0.000 7% 时,夹杂物全部为液态,此后随着 Ca 含量的增加,钢液中开始生成 CaS ; 并且当 Ca 含量为 0.004 9% 时,钢液中开始生成 $2\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$ 。当 Ca 含量为 0.000 5% ~ 0.000 7% 时存在夹杂物液态窗口,本次试验钢液中 Ca 含量为 0.001 8%, 因此夹杂物将更多的转变为 CaS 和液态夹杂物。

随后经过 RH 真空精炼,在 RH 真空精炼结束后进行第二次钙处理,此时以 R2 成分为参考,采用 FactSage8.0 热力学计算软件分析此时钢液成分下喂钙量对夹杂物转变的影响。如图 4 所示,在 R2 时,随着钙含量的增加,夹杂物的转变趋势为 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\rightarrow\text{液相}\rightarrow\text{CaS}+2\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$, 当 Ca 含量

在 0.000 2% 时, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 消失; 当 Ca 含量在 0.000 3% 时, 钢液中开始生成 CaS 和 $2\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$; 当 Ca 含量在 0.000 4% 时, 液相消失, 此后钢液中 CaS 的生成逐渐增加, 夹杂物的更多的以 CaS 形式存在。当 Ca 含量为 0.000 2% ~ 0.000 3% 时存在夹杂物液态窗口, 相比于 L2 时夹杂物液态窗口所需要的 Ca 含量更小, 液态窗口区间变得更窄。

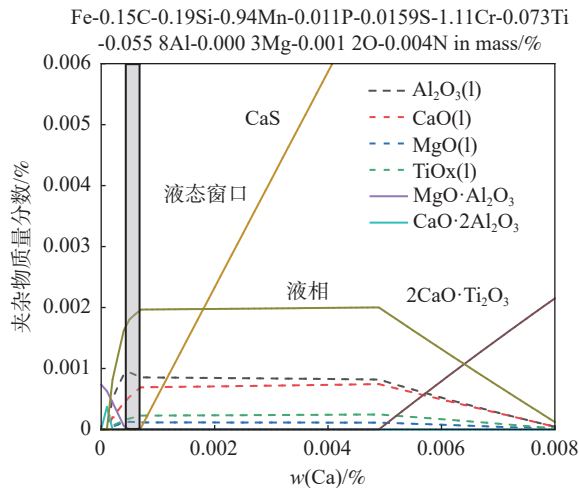


图3 L2 时夹杂物转变分析

Fig. 3 Phase transformation of inclusions in L2

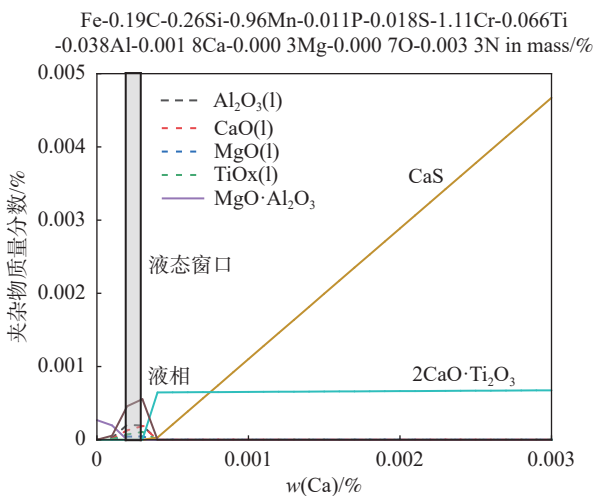


图4 R2 时夹杂物转变分析

Fig. 4 Phase transformation of inclusions in R2

3.2 二次氧化对夹杂物的影响

二次氧化对于钢液洁净度有很大影响。其不仅会导致钢液中 T[O] 、 $[\text{N}]$ 含量的增加, 从而导致钢液中夹杂物数量增加, 而且对于铝脱氧钢而言, 二次氧化会更多的生成 Al_2O_3 等高熔点固态夹杂物, 从而导致水口结瘤, 影响生产顺行^[21-23]。试验过程从 R3 时钢液中 T[O] 和 $[\text{N}]$ 含量增加明显, 因此以 R3 时夹杂物成分为参考, 利用 FactSage8.0 热力学软件分析二次氧化对夹杂物的影响。如图 5 所示, 可以

看出, 在钢液中 T[O] 原本就有 0.000 7% 时, 钢液中就有 CaS 和 $2\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$ 的生成, 这与图 4 中计算所得结果相吻合, 随着二次氧化的发生, 钢液中开始继续有固态的 CaS 和 $2\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$ 生成, 当钢液中吸氧量为 0.001 4% 时, 此时固态的 CaS 消失, 夹杂物转变为液相, 随着吸氧量的继续增加, 钢液中的 $[\text{Al}]$ 开始逐渐降低, 在吸氧量为 0.004 2% 时, 开始有固态的 $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$ 生成, 在吸氧量为 0.005% 时, 随着吸氧量的进一步增加, 开始有 $\text{CaO-2MgO-8Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO-2MgO-14Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$ 的生成, 这一类含有较高 Al_2O_3 含量的钙铝酸盐类夹杂物对生产顺行以及产品质量将会产生较大危害。此次试验过程中 R3 时钢液 T[O] 为 0.000 7%, T1 时钢液 T[O] 为 0.001 2%, T2 时钢液 T[O] 为 0.001 8%, 相比于 R3 时 T[O] 分别增加 0.000 5% 和 0.001 1%。因此, 如图 5 所示, 钢液中二次氧化将更多的生成 CaS 和 $2\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$, 此时钢液中的 $[\text{Al}]$ 含量基本不受影响。并且二次氧化在钢液局部就可以发生, FactSage8.0 热力学软件计算的是平衡状态, 因此只需要远小于平衡态的吸氧量就可以导致钢液的二次氧化, 从而产生高熔点固态夹杂物。

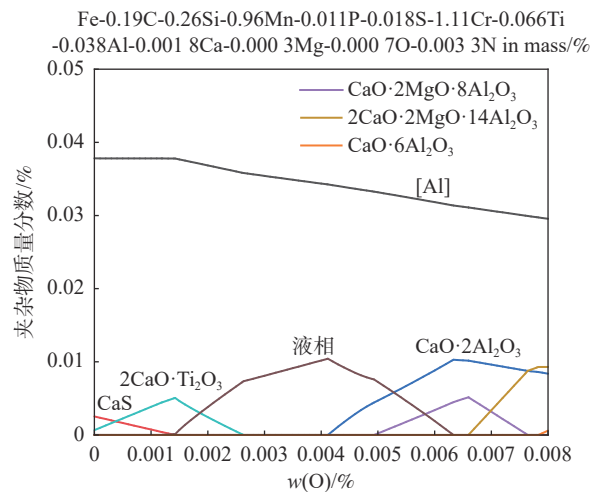


图5 二次氧化对夹杂物的影响

Fig. 5 Effect of secondary oxidation on inclusion

3.3 冷却过程夹杂物转变分析

为进一步分析 20CrMnTiH 齿轮钢冷却和凝固过程夹杂物转变规律, 以 T3 时成分为研究对象, 利用 FactSage8.0 热力学软件分析中间包内夹杂物的形成与转变。图 6 为钢液在降温过程中夹杂物物相的转变。在 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 下, 钢液中同时存在 CaS 和 $2\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$, 当温度降低至 1 494 $^{\circ}\text{C}$ 时, $2\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$ 消失, 当温度降低至 1 455 $^{\circ}\text{C}$, 固态 CaS 消失, 液态夹杂物逐渐增加, 当温度降低至 1 476 $^{\circ}\text{C}$ 时, 钢液中

开始析出 TiC 和 TiN, 且随着温度的降低, 析出量逐渐增加, 当温度降低至 1 329 °C 时, 钢液中开始大量生成 MnS, 当温度继续降低至 1 153 °C 时, 钢液中重新生成固态的 CaS。此外, 在固态钢中析出物的含量明显大于夹杂物的含量。图 7 为钢液冷却凝固过程中夹杂物成分仅考虑 CaS 析出的成分转变, 可以看出, 钢液中夹杂物主要为高 CaS 含量的 CaO-MgO-Al₂O₃-CaS, 其中 CaS 含量占比约为 75%, Al₂O₃ 含量占比约为 17%, MgO 含量占比约为 7%, CaO 含量占比低至 1%。

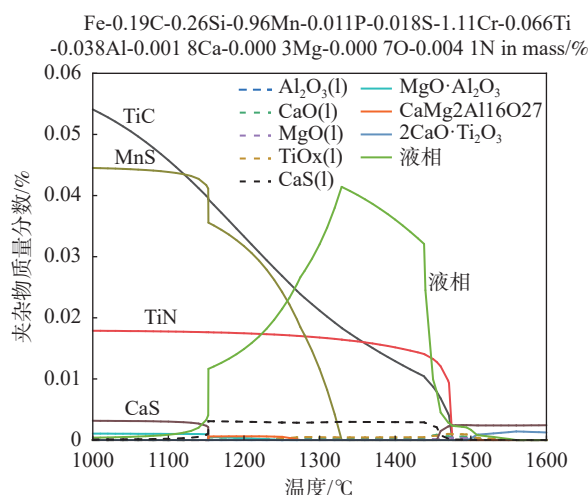


图 6 钢液冷却凝固过程中夹杂物的转变

Fig. 6 Calculated equilibrium state of inclusions at different temperatures

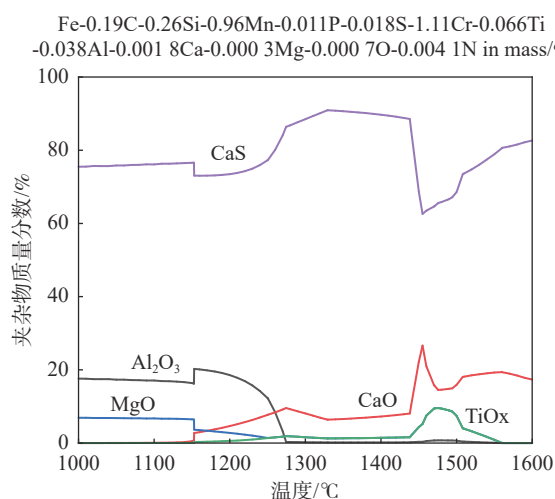


图 7 仅考虑 CaS 析出的成分转变

Fig. 7 Calculated equilibrium contents of inclusions considering only CaS precipitation at different temperatures

4 结论

基于工业试验和热力学计算结果, 分析了 20CrMnTiH 在精炼过程中夹杂物的生成及演变行为, 并且分析了钢液二次氧化和冷却凝固过程夹杂物的转变趋势, 得出如下结论:

1) 精炼过程夹杂物按照 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$ 趋势转变, 在 LF 精炼末期进行钙处理, 夹杂物更多的转变为 CaS 和液态钙铝酸盐类夹杂物, 夹杂物数量密度为 3.30 个/ mm^2 , 在 RH 进站时夹杂物数量密度为 23.42 个/ mm^2 , 增幅为 610%, 在 RH 真空精炼结束时进行钙处理, 夹杂物更多的生成 CaS, 夹杂物数量密度为 3.10 个/ mm^2 , 夹杂物数量密度在浇注初期达到 24.62 个/ mm^2 , 增幅为 694%, 夹杂物平均尺寸从 LF 化渣后的 1.44 μm 增加至连铸过程的 1.49 μm , 其中夹杂物平均尺寸在 RH 真空精炼结束时最高, 为 2.52 μm 。

2) 热力学计算表明, 为形成液态钙铝酸盐类夹杂物, 钢液中 [Ca] 含量应该在 0.000 5% ~ 0.000 7%, 当钢液中 [Ca] 含量大于 0.000 7% 时, 会有 CaS 生成。此外, 钢液中夹杂物从液态到固态的转变很大程度上受到钢液中 [O] 含量的影响, 钢液中氧的吸附会导致钢液中逐渐生成 CaS、 $2\text{CaO}\cdot\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 14\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 等高熔点固态夹杂物, 并且吸氧量的持续增加会降低钢液 [Al]。

3) 温度对夹杂物的变化也有重要影响, 随着温度的降低, 钢液会逐渐析出 CaS、 $2\text{CaO}\cdot\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、TiC、TiN、MnS 等, 如果夹杂物成分仅考虑 CaS 的析出时, 钢液中夹杂物主要为高 CaS 含量的 CaO-MgO-Al₂O₃-CaS, 其中 CaS 含量占比约为 75%, Al₂O₃ 含量占比约为 17%, MgO 含量占比约为 7%, CaO 含量占比低至 1%。

参考文献

- [1] Fuchs D, Tobie T, Stahl K. Challenges in determination of microscopic degree of cleanliness in ultra-clean gear steels[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2022, 29(10): 1583–1600.
- [2] Juan R, Wang M, Li L, *et al.* Relationship between inclusions and internal defect spatial distribution in large forging piece for wind power generation gear[J]. *ISIJ International*, 2022, 62(1): 133–141.
- [3] Liu R, Sun D, Hou J, *et al.* Fatigue life analysis of wind turbine gear with oxide inclusion[J]. *Fatigue Fracture of Engineering Materials Structures*, 2021, 44(3): 776–787.
- [4] Ji Sha, Zhang Lifeng, Luo Yan, *et al.* Effect of calcium treatment on nonmetallic inclusions in 20CrMnTiH gear steel[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(6): 825–834.
(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.)
- [5] Wang Kumpeng, Wang Ying, Xu Jianfei, *et al.* Investigation on evolution of inclusions in bearing steel during secondary refining[J]. *Iron and Steel*, 2022, 57(6): 42–49.
(王昆鹏, 王郢, 徐建飞, 等. 轴承钢二次精炼过程夹杂物演变规律[J]. *钢铁*, 2022, 57(6): 42–49.)
- [6] Yang Guang, Yang Wen, Zhang Lifeng. Calcium treatment modification and influencing factors of inclusions in aluminum-killed steel[J]. *Iron and Steel*, 2022, 57(12): 66–78.
(杨光, 杨文, 张立峰. 铝镇静钢中夹杂物钙处理改性及其影响因素[J]. *钢铁*, 2022, 57(12): 66–78.)
- [7] Dieter Janke Z M, Peter V, Heinen A. Improvement of castability and quality of continuously cast steel[J]. *ISIJ International*, 2000, 40(1): 31–39.
- [8] Gollapalli V, Raomb V, Karmachand P S, *et al.* Modification of oxide inclusions in calcium-treated Al-killed high sulphur steels[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2019, 46(7): 663–670.
- [9] Pretorius E B, Oltman H G, Cash T. The effective modification of spinel inclusions by Ca treatment in LCAK steel[J]. *Iron & Steel Technology*, 2011, 7(7): 31–44.
- [10] Xu J, Huang F, Wang X. Formation mechanism of CaS-Al₂O₃ inclusions in low sulfur Al-killed steel after calcium treatment[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2016, 47(2): 1217–1227.
- [11] Choudhary S K, Ghosh A. Thermodynamic evaluation of formation of oxide-sulfide duplex inclusions in steel[J]. *ISIJ International*, 2008, 48(11): 1552–1559.
- [12] Verma N, Pistorius P C, Fruehan R J, *et al.* Calcium modification of spinel inclusions in aluminum-killed steel: Reaction steps[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2012, 43(4): 830–840.
- [13] Xie Y, Meng X, Deng X, *et al.* Evolution of sulphide inclusion in Mg-Ca treating gear steel [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2022: 1–7.
- [14] Xu G, Jiang Z, Li Y. Formation mechanism of CaS-bearing inclusions and the rolling deformation in Al-killed, low-alloy steel with Ca treatment[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2016, 47(4): 2411–2420.
- [15] Zhao D, Li H, Bao C, *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): 2115–2124.
- [16] Bielefeldt W V, Vilela A C F. Computational thermodynamic study of inclusions formation in the continuous casting of SAE 8620 steel[J]. *Steel Research International*, 2010, 81(12): 1064–1069.
- [17] Ahmad H, Zhao B, Sha L, *et al.* Formation of complex inclusions in gear steels for modification of manganese sulphide[J]. *Metals*, 2021, 11(12): 2051–2064.
- [18] Ren Y, Zhang L, Ling H, *et al.* A reaction model for prediction of inclusion evolution during reoxidation of Ca-treated Al-killed steels in tundish[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2017, 48(3): 1–6.
- [19] Gao Shengya, Jiang Min, Hou Zewang, *et al.* Effect of calcium treatment on non-metallic inclusions in high carbon aluminum killed steel(Article)[J]. *Iron and Steel*, 2017, 52(4): 25–30.
(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): 25–30.)
- [20] Yang G, Wang X, Huang F, *et al.* Influence of calcium addition on inclusions in LCAK steel with ultralow sulfur content[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2014, 46(1): 145–154.
- [21] Hou Z, Jiang M, Yang E, *et al.* Inclusion characterization in aluminum-deoxidized special steel with certain sulfur content under combined influences of slag refining, calcium treatment, and reoxidation[J]. *ISIJ International*, 2018, 49(6): 3056–3066.
- [22] Kim T S, Chung Y, Holappa L, *et al.* Effect of rice husk ash insulation powder on the reoxidation behavior of molten steel in continuous casting tundish[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2017, 48(3): 1736–1747.
- [23] Shi C, Zheng D, Guo B, *et al.* Evolution of oxide-sulfide complex inclusions and its correlation with steel cleanliness during electros slag rapid remelting (ESRR) of tool steel[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2018, 49(6): 3390–3402.