

Ca-Si 处理对易切削非调质钢 30MnVS 中硫化物形态和成分的影响

袁 婷¹ 李国忠² 周兴海¹ 涂益友¹ 蒋建清¹

(1 东南大学江苏省先进金属材料高技术重点实验室,南京 211189;

2 兴澄特种钢铁有限公司,江阴 214429)

摘 要 采用金相显微镜、扫描电镜和热力学计算,研究了 Ca-Si 变质处理对 30MnVS 钢(% :0.30~0.33C、1.40~1.60Mn、0.08~0.14V、0.065~0.090S)硫化物形貌和组成的影响。结果表明,随着 Ca 含量(0.0012%、0.0021%、0.0035%、0.0046%)的增加,团簇的杆状硫化物逐渐转变为均匀分散的球状硫化物,并且大多数球形硫化物中含有复合氧化物核心。其成分变化规律为 $\text{CaO} \cdot 3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 - 3(\text{CaO}) \cdot 6(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2) - 6(\text{CaO}) \cdot 9(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 4(\text{SiO}_2) - 4(\text{CaO}) \cdot 3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2)$, 计算结果与实验分析结果基本吻合。

关键词 易切削 非调质钢 Ca-Si 处理 复合硫化物 热力学分析

Effect of Ca-Si Treatment on Morphology and Ingredient of Sulfide in Free Cutting Non-Quenching-Tempering Steel 30MnVS

Yuan Ting¹, Li Guozhong², Zhou Xinghai¹, Tu Yiyu¹ and Jiang Jianqing¹

(1 Jiangsu Key Lab for Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189;

2 Xingcheng Iron and Steel Co Ltd, Jiangying 214429)

Abstract Effect of Ca-Si modified treatment on morphology and ingredient of sulfide in steel 30MnVS (% : 0.30 ~ 0.33C, 1.40 ~ 1.60Mn, 0.08 ~ 0.14V, 0.065 ~ 0.090S) has been studied by optical microscope, scanning electron microscope and thermodynamic calculation. Results show that with increasing Ca content (0.0012%, 0.0021%, 0.0035% and 0.0046%) in steel, cluster rod-like sulfides gradually modify to dispersing globular sulfides, and most of sulfides have compound oxide core, the change sequence of its ingredient is $\text{CaO} \cdot 3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 - 3(\text{CaO}) \cdot 6(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2) - 6(\text{CaO}) \cdot 9(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 4(\text{SiO}_2) - 4(\text{CaO}) \cdot 3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2)$, and the results of calculation coincide with that of experiment analysis.

Material Index Free Cutting, Non-Quenched-Tempered Steel, Ca-Si Treatment, Compound Sulfide, Thermodynamic Analysis

现代工业生产中,对零部件机加工成本的控制越来越严格。因此,易切削非调质钢的需求量日趋增大。但是,国产易切削钢中硫化物多呈长条状,导致其易切削性能及力学性能与进口产品相比有较大差距,特别是冲击韧性^[1-3]。

大量研究表明,Ca 处理对钢中硫化物具有变性作用。但由于高温时 Ca 的蒸汽压高,在钢液中的溶解度低。因此,Ca 处理在钢中的应用研究都集中在低硫钢生产中^[4-9]。本文拟研究 Ca-Si 变质处理对硫含量较高的 30MnVS 易切削钢中硫化物形态的影响,并进行相应的热力学分析,为 Ca-Si 处理在高硫易切削非调质钢生产中的应用建立基础。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验用原料为 30MnVS 易切削钢连铸坯,其成

表 1 30MnVS 钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of steel 30MnVS / %

C	Mn	Si	S	Cr	Ni	V	O
0.30 ~ 0.33	1.40 ~ 1.60	0.50 ~ 0.70	0.065 ~ 0.090	≤ 0.20	≤ 0.17	0.08 ~ 0.14	0.001 ~ 0.004

分如表 1 所示。

1.2 试验方法

试样在 50 kW 中频感应炉中进行真空熔炼,Ca 处理采用的是工业用 Ca-Si 粉,钢液熔清后通过加料漏斗加入。Ca-Si 粉中 Ca 含量 24.5%,Si 含量 60%。Ca-Si 粉的加入量分别为 7.7、14、35、55、75 g。每炉熔炼量为 4 kg,通过沙型模浇铸成 Φ60 mm × 200 mm 的铸锭。

铸坯中部取样,通过预磨、抛光制备成金相样品,采用 OLYMPUS 金相显微镜和 FEI Siron 场发射

通讯作者:蒋建清,教授,东南大学材料科学与工程学院,南京 211189

扫描电子显微镜 (SEM) 观察及拍照。为更好地观察到样品中硫化物的三维形貌, 实验中对试样进行了电解腐蚀: 样品经过碱洗去油后, 作为阳极, 阴极采用 Pb 板。电解腐蚀 5 ~ 10 min 后, 用酒精冲去覆着的电解液, 烘干样品表面。试样成分采用 ARL3460 光谱仪测定。

2 试验结果

Ca 在钢液中的溶解度很低, 且 Ca 又属于高挥发性元素, 所以 Ca 在钢中的残留量很少。实验中 Ca 处理后样品的化学成分以及 Ca 的收得率见表 2。

表 2 Ca-Si 处理后各炉钢的化学成分和 Ca 的收得率 / %
Table 2 Analysis of each Ca-Si treated heat and yield of Ca / %

炉次	C	Si	Mn	S	Al	Ca	Ca 收得率
1#	0.29	0.53	1.43	0.070	0.008	0.001 2	15.6
2#	0.29	1.07	1.43	0.052	0.012	0.002 1	9.8
3#	0.29	0.90	1.47	0.059	0.011	0.003 5	10.4
4#	0.27	1.20	1.51	0.062	0.014	0.004 6	11.2

2.1 Ca 变质处理对硫化物形貌、分布的影响

不同 Ca 处理后的铸态样品中硫化物的形貌、分布的二维及三维图像见图 1。

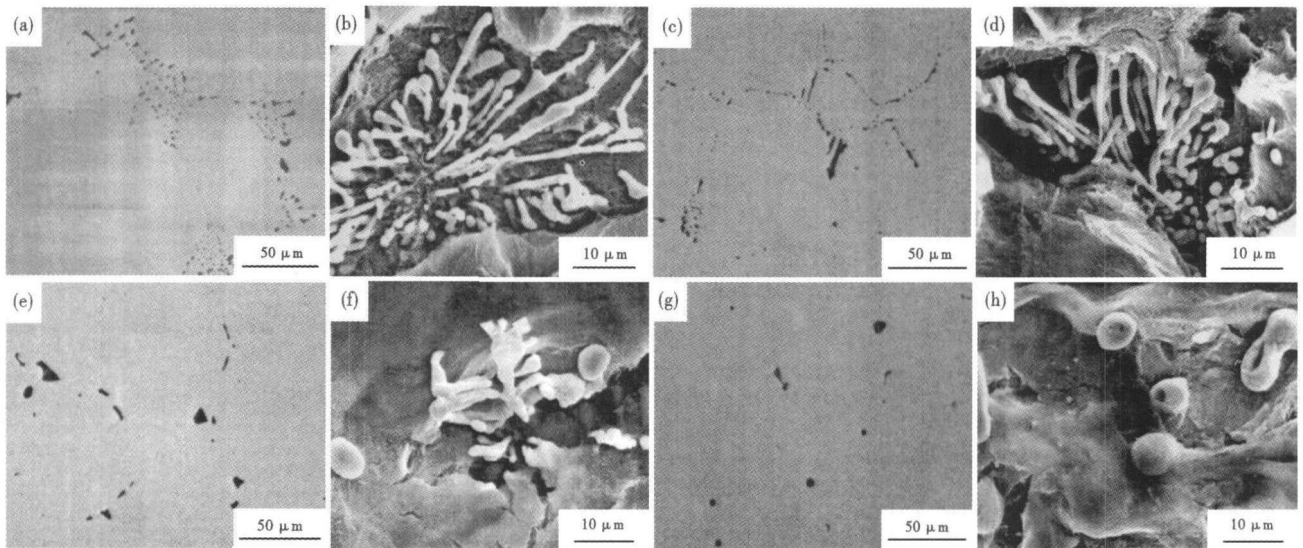


图 1 不同 Ca 含量 30MnVS 钢中 MnS 形貌分布: (a) (b) 0.001 2% Ca; (c) (d) 0.002 1% Ca; (e) (f) 0.003 5% Ca; (g) (h) 0.004 6% Ca
Fig. 1 Morphology and distribution of MnS in each heat of steel 30MnVS with different Ca content: (a) (b) 0.001 2% Ca; (c) (d) 0.002 1% Ca; (e) (f) 0.003 5% Ca; (g) (h) 0.004 6% Ca

从图 1 可以看到 1# 试样 (0.001 2% Ca) 中的硫化物分布均匀性很差, 大多硫化物都聚集在一起, 形成团簇, 且硫化物以短杆状为主, 部分球形硫化物中有深色核心; 2# 试样 (0.002 1% Ca) 中的硫化物也以杆状为主, 分布不均匀, 部分球形硫化物中有深色核心; 3# 试样 (0.003 5% Ca) 中硫化物以短杆状和块状为主, 且硫化物较均匀地呈点串状分布, 大部分硫化物中有深色核心; 而 4# 试样 (0.004 6% Ca) 中硫化物分布状态明显变好, 硫化物平面形状主要为细小球状, 大部分球状硫化物中有深色核心。

2.2 Ca 含量对铸态组织中硫化物组成的影响

对不同 Ca 含量的试样中深色核心的典型复合硫化物进行 SEM 观察拍照及能谱分析。可以看到, 这种典型的复合硫化物都是由深色的氧化物核心外包围着浅色的硫化物组成, 并且硫化物中的氧化物核心多为复合氧化物。对复合硫化物的氧化物核心及硫化物外壳进行能谱分析, 得出这 4 个不同 Ca

表 3 各炉 Ca-Si 处理钢的硫化物核心复合氧化物
Table 3 Compound oxide at core of sulfide in each heat of Ca-Si treated steel

炉次	Ca/Al/Si	核心	Ca/Al	Ca/Si
1#	1 : 6 : 1	CA ₃ S	1 : 6	1 : 1
2#	3 : 12 : 2	C ₃ A ₆ S ₂	1 : 4	1.5 : 1
3#	3 : 9 : 2	C ₆ A ₉ S ₄	1 : 3	1.5 : 1
4#	2 : 3 : 1	C ₄ A ₃ S ₂	1 : 1.5	2 : 1

注: C- CaO, A- Al₂O₃, S- SiO₂

含量试样的硫化物核心类型、Ca/Si 及 Ca/Al 比的规律 (表 3)。据此可以看出, 随着 Ca 含量的不同, 钢中硫化物的核心类型不同, 且 Ca/Al 和 Ca/Si 都是在增加。

3 讨论

从试验结果可以看到, 随着钙含量的增加使硫化物由团簇的杆状转变为分散的球状。钙与氧的亲合力大于 Al, 脱氧能力相当强。但在高温状态下 Ca 的蒸气压高, 在钢液中的溶解度低, 在高硫钢中, 难以达到变性效果。但是, 通过提高钢水中 Si 元素的

含量,可以显著提高 Ca 在钢水中的溶解度,达到高硫钢变性所需的 Ca 含量^[10]。根据 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元相图,钙加入 Al-Si-O 体系中能形成钙铝硅酸盐。凝固过程中,硫化物倾向于在钙铝硅酸盐颗粒上析出形核。另外,由于 Ca 同 S 的亲合力大于 Mn, Ca 还可以使 MnS 变性,生成 CaS。从而形成试验中所观察到的外层由硫化物包围着复合氧化物核心的硫化物^[4-9]。

复合氧化物核心本身硬度高,不容易变形。它位于硫化物内部,势必限制硫化物的变形^[5]。更为重要的原因是,钙固溶于硫化锰中,提高了硬度,使得它不易变形,形成了球状的硫化物^[7]。随着 Ca 含量的增加,含复合氧化物核心的球状硫化物增加,从而改善了硫化物的形态及分布。研究表明,球状硫化物比条状硫化物更有利于切削。所以,能使硫化物球化的 Ca 势必会改善钢的切削性能^[10,11]。

由江来珠^[12]等人计算得知 Al、S、CaO 和 Al₂O₃ 的活度与 Ca/S 之间有如下联系:

$$2\lg a_{\text{Al}} + 3\lg a_{\text{S}} + 3\lg a_{\text{CaO}} - \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -11.62 + 3\lg(\text{Ca/S}) \quad (1)$$

由多组元系中活度计算公式和钢液中 Al、S 与其它合金元素的相互作用系数^[13],可以依次得到 4 种复合硫化物对应的 Al 和 S 的活度,再由文献查得不同钙铝硅酸盐对应的 CaO 及 Al₂O₃ 的活度^[13,14],代入式(1)可以得到不同核心所对应的理论 Ca/S (表 4)。

由表 4 可以看到,依次形成复合硫化物核心 CaO·3(Al₂O₃)·SiO₂、3(CaO)·6(Al₂O₃)·2(SiO₂)、6(CaO)·9(Al₂O₃)·4(SiO₂) 和 4(CaO)·3(Al₂O₃)·

表 4 不同核心硫化物的理论 Ca/S 与实测 Ca/S 的比较
Table 4 Comparison between calculated Ca/S and measured Ca/S of sulfide with different core

炉次	S/%	Al/%	a_{Al}	a_{S}	Ca/S	
					理论	实测
1#	0.070	0.008	0.010 7	0.074	0.08	0.017
2#	0.052	0.012	0.017 2	0.059	0.13	0.040
3#	0.059	0.011	0.015 5	0.065	0.17	0.059
4#	0.062	0.014	0.020 5	0.070	0.53	0.074

2(SiO₂) 时所需的理论 Ca/S 比是呈增大的趋势,这与实测的 Ca/S 变化的规律相吻合。

4 结论

(1) 随着易切削钢中 Ca 含量的增大,杆状硫化物逐渐转变为球状的硫化物,且大多数球状硫化物中含有深色核心;另外,硫化物的分布均匀性明显变好,由团簇以及沿晶界分布的硫化物转变为分布均匀的硫化物。

(2) 扫描电镜分析结果表明,随着易切削钢中 Ca 含量增加,硫化物中的复合氧化物变化规律为 CaO·3(Al₂O₃)·SiO₂、3(CaO)·6(Al₂O₃)·2(SiO₂)、6(CaO)·9(Al₂O₃)·4(SiO₂) 和 4(CaO)·3(Al₂O₃)·2(SiO₂)。

(3) 对 Ca-Al-Mn-S-O 体系进行热力学分析得知,复合氧化物 CaO·3(Al₂O₃)·SiO₂、3(CaO)·6(Al₂O₃)·2(SiO₂)、6(CaO)·9(Al₂O₃)·4(SiO₂) 和 4(CaO)·3(Al₂O₃)·2(SiO₂) 的变化需要钢液中 Ca/S 不断增大,与实验测得规律相吻合。

国家科技支撑计划(2007BAE15B05);新世纪优秀人才支持计划(SCET-04-11471)

参考文献

- Vaccari J A. Free-machining Steels. American Machinist & Automated Manufacturing, 1986, 24(8): 115
- 殷瑞钰. 钢的质量现代进展, (下篇) 特殊钢. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- Jha G, Sharma S. Development of Free Machining Steels. Tool & Alloy Steels, January 1990: 5
- 孙硕猛, 艾立群, 曹晓明. 钙处理对钢中夹杂物性质影响的实验研究. 钢铁研究, 2006, 34(4): 21
- 高泽平. 钢中夹杂物变性处理技术研究. 湖南冶金职业技术学院学报, 2004, 4(2): 161
- Baker T J. Morphology of Manganese Sulfide in Steel. JISI, 1972, 210(9): 702
- 娄德春, 崔 昆, 吴晓春. 硫化锰夹杂物的热变形行为. 钢铁研究学报, 1996, 28(6): 11
- 胡俊辉. 低碳高硫磷钢硫化物凝固析出的热力学分析. 宝钢技术, 2005, 7(5): 60
- 江来珠, 孙培祯, 崔 昆. Ca 在钢中的应用. 机械工程材料, 1989, 25(6): 32
- 李联生, 朱 荣, 殷 浩, 等. CaSRE 系超易切削钢的研究开发. 稀土, 2005, 26(5): 48
- Zhou Hong, Wu Xiuzhi, Cui Kun. The Effect of Sulphur and Deoxidization Grades by Aluminium on Modification of Inclusion and Machinability of Ca-Treated Steels. Materials for Mechanical Engineering, 1995, 6(3): 22
- 江来珠, 孙培祯, 崔 昆. 钙控制夹杂物形态及组成的研究进展. 钢铁, 1989, 24(11): 64
- 董若璟. 冶金原理. 北京: 机械工业出版社, 1980
- Hiroki Ohta, Hideaki Suito. Activities in CaO-SiO₂-Al₂O₃ Slags and Deoxidation Equilibria of Si and Al. Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, 27B: 943

袁 婷(1986-), 女, 硕士生, 高性能金属材料研究。

收稿日期: 2009-03-05