

## Ca-Si 线与 FeS 合金化模式对低碳结构钢硫化物形态的影响

戴雨翔 何志军 庞清海 赵 啸 高立华 段 月

(辽宁科技大学材料与冶金工程学院,辽宁省化学冶金重点实验室,鞍山 114051)

**摘 要** 通过 10 kg 感应炉研究了 Ca-Si 线与 FeS 加入次序对低碳结构钢( $\% : 0.16\text{C}, 0.65\text{Mn}, 0.25\text{Si}, 0.034\text{S}, 0.025\text{P}$ )硫化物形貌和切削性能的影响。以钢中非金属夹杂物变形处理为基础,采用 Image Pro Plus 软件对钢中夹杂物指标进行定量分析,得出采用先加入 Ca-Si 线后加 FeS 的合金化模式时,钢中夹杂物平均长度为 12.3  $\mu\text{m}$ ,单位面积上条状夹杂物与粒状夹杂物之比为 64 : 41,而采用先加 FeS 后加 Ca-Si 线的合金化模式,钢中夹杂物平均长度为 9.9  $\mu\text{m}$ ,单位面积条状夹杂物与粒状夹杂物数量之比为 52 : 53,且钢样的切削性能较先加 Ca-Si 线模式好,因此先加 FeS 后加 Ca-Si 线的合金化工艺有利于控制钢中硫化物形态。

**关键词** 低碳结构钢 钙处理 FeS 合金化模式 切削性能

## Effect of Alloying Mode of Ca-Si Wire and FeS on Morphology of Sulfide in Low Carbon Structural Steel

Dai Yuxiang, He Zhijun, Pang Qinghai, Zhao Xiao, Gao Lihua and Duan Yue

(Key Lab of Liaoning Province for Chemical Metallurgy, School of Materials and Metallurgy, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051)

**Abstract** The effect of Ca-Si wire and FeS adding sequence on morphology of sulfide and cutting performance of low carbon structural steel ( $\% : 0.16\text{C}, 0.65\text{Mn}, 0.25\text{Si}, 0.034\text{S}, 0.025\text{P}$ ) is studied by using a 10 kg induction furnace. Based on inclusion modification treatment of nonmetallic inclusions in steel, with using Image Pro Plus analysis software quantitatively to analyze the inclusions indexes, it is obtained that with using the mode of adding Ca-Si wire first, then adding FeS, the average length of inclusions in steel is 12.3  $\mu\text{m}$  and the amount of string inclusions and amount of granular inclusions in steel are respectively 64/ $\text{mm}^2$  and 41/ $\text{mm}^2$ , while with using the mode of adding FeS first, then adding Ca-Si wire, the average length of inclusions in steel is 9.9  $\mu\text{m}$ , and the amount of string inclusions and amount of granular inclusions in steel are respectively 52/ $\text{mm}^2$  and 53/ $\text{mm}^2$ , and the cutting performance is better than that with using first adding Ca-Si wire mode. The first adding FeS then adding Ca-Si wire mode is favorable to control the morphology of sulfide in steel.

**Material Index** Low Carbon Structural Steel, Calcium Treatment, FeS alloying Mode, Cutting Performance

硫可以改善钢材的切削性能,但同时硫也是引起钢热脆的主要元素之一,对钢的热加工性能、冷加工性能及产品的最终机械性能均有明显的影响,所以必须对其进行有效处理,来提高材料的加工性能<sup>[1]</sup>。钙处理即向钢液中插入硅钙线,使钢中的 MnS、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等夹杂物变性为有利于切削的复合夹杂物,变性效果显著,而加入硅钙线的时机对其处理效果有着不同的影响,因此有必要对加入硅钙线的时机进行研究<sup>[2]</sup>。

### 1 实验材料和方法

实验用钢成分为 $\% : 0.16\text{C}, 0.65\text{Mn}, 0.25\text{Si}, 0.034\text{S}, 0.025\text{P}$ ,渣料占钢铁料的 2.5%,每炉钢铁料 10 kg,渣料 250 g。添加的合金用量及 Ca-Si 线成分见表 1 与表 2。

在中频感应炉内放入 10 kg 钢铁原样,温度控制在 1 600  $^{\circ}\text{C}$  使钢铁料熔化。熔清后加入钢液总重量 2.5% 的精炼渣。待炉渣熔清后,加入 20 g 铝粒

表 1 合金加入量/g

Table 1 Adding amount of alloys /%

FeS	Al	Ca-Si
22.71% (收得率 95%)	20 (2 kg/t)	30 (3 kg/t)

注:FeS 含 S 量为 25%。

表 2 Ca-Si 线成分和参数

Table 2 Chemical composition and relative parameters of Ca-Si wire

成分/%			粉重/ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ )	直径/mm
Ca	Si	Al		
$\geq 28$	55 ~ 65	2.4	210 ~ 230	15

进行脱氧,待电磁搅拌 3 min,再加入 Cr、Mn、Mo,然后加入 22.7 g FeS 来调整钢水中硫的成分,最后将 12 cm 的 Ca-Si 线插入钢液中,电磁搅拌 3 ~ 4 min。冶炼好的钢水按要求的冷却工艺冷却到室温并做好标记备用。

实验冶炼得到钢样 YL1、YL2 的成分如表 3 所示。YL1 表示先加 Ca-Si 线后加 FeS, YL2 表示先加

FeS 后加入 Ca-Si 线。将试样中夹杂形貌的金相图片通过图像分析软件 Image Pro Plus 统计分析硫化物尺寸大小及其各粒径所占比例。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 钢样组织及成分分析

钢样 YL1、YL2 的组织中有大量的灰黑色相物质,且形态各异,主要有:(1)球形,无规则分布在钢样中;(2)微小条形;(3)多面体形;(4)纺锤形。细长条状的硫化物对性能不利,而纺锤状、椭球状硫化物对钢性能较为有利<sup>[3]</sup>。选取钢样中的长条状(图 1a 中的 a 点)、类球状硫化物夹杂(图 1b 中的 b 点)进行扫描电镜及夹杂物的能谱图分析(图 1)。

试样中的长条状硫化物主要成分为 MnS,类球状夹杂物芯部为钙铝酸盐,外围包裹 CaS 或 MnS。

### 2.2 钢样中硫化物统计分析

硫化物尺寸(长条状夹杂物的长度、颗粒状夹杂物直径、长条状夹杂物的宽度)、硫化物数量(条状夹杂物数量、颗粒状夹杂物数量)是夹杂物的定量指标<sup>[4]</sup>。通过对硫化物进行颜色填充和网格划分(图 2)后可以对夹杂物作定量分析。硫化物尺寸可用公式(1)进行计算,计算结果见表 4。

$$M_x = \frac{\sum_{i=1}^n X_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (1)$$

式中: $X$ - 统计对象; $N$ - 硫化物数量; $n$ - 金相照片数量。

由表 4 可以看出,在钢样中夹杂物长宽比方面,YL2 比 YL1 更小,YL1 夹杂物比 YL2 更加倾向于长条状。由表 4 可以看出,YL1 钢样中的长条状硫化物要比 YL2 钢样的尺寸长,而颗粒状夹杂物,YL2 比 YL1 更多。在 YL1 钢样中长条状硫化物的数量比 YL2 钢样中长条状硫化物的数量要多,而 YL1 钢样中颗粒状夹杂物数量比 YL2 钢样数量要少。

MnS 不仅可以降低切削力、改善断屑属性,而且可以作为固体润滑剂,在切削过程中起到润滑作用,

表 3 钢样 YL1、YL2 的分析成分和 Ca/S

Table 3 Analysis and Ca/S of YL1 and YL2 steel sample

工艺	化学成分/%									Ca/S
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Ca	
YL1(先加 Ca-Si 线 后加 FeS)	0.53	0.32	0.85	0.013	0.064	0.23	0.03	0.020	0.002 0	0.031
YL2(先加 FeS 后 加 Ca-Si 线)	0.47	0.27	0.88	0.014	0.065	0.22	0.03	0.035	0.002 7	0.042

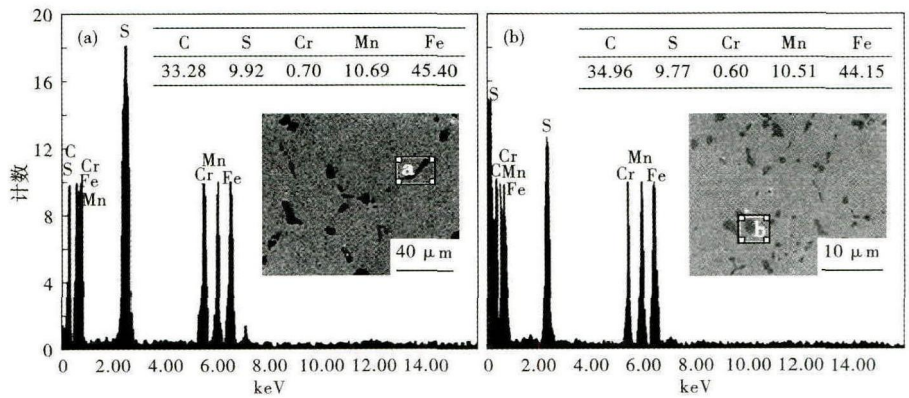


图 1 试验低碳结构钢样的硫化物的能谱图:(a)长条形;(b)球状

Fig.1 Energy dispersive spectrum (EDS) diagram of sulfide in test low carbon structural steel: (a) string inclusion; (b) granular inclusion

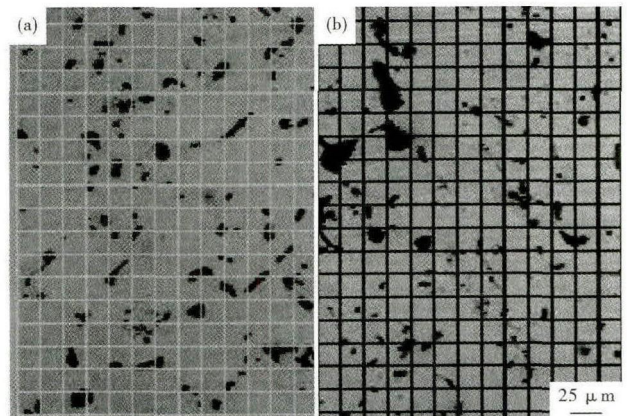


图 2 试验低碳结构钢硫化物形貌及网格划分示意图:(a) YL1 钢(先加 Ca-Si 线后加 FeS);(b) YL2 钢(先加 FeS 后加 Ca-Si 线)

Fig.2 Morphology of sulfide in test low carbon structural steel and diagrams of grid division: (a) steel YL1- first adding Ca-Si wire then adding FeS; (b) steel YL2- first adding FeS then adding Ca-Si wire

减轻磨损程度,提高刀具寿命,改善切削性<sup>[5]</sup>。但它在热加工过程几乎与钢基体同步变形,降低横向机械性能,长条状 MnS 降低了刀具和硫化物的有效接触面积,恶化了材料的冷加工性能,因此必须要控制硫化物形态(长宽比 $\leq 3$ ),这也是改善钢的力学性能和切削性能的一个重要途径。

表4 合金加入顺序试验低碳结构钢中夹杂物形态尺寸和数量的影响

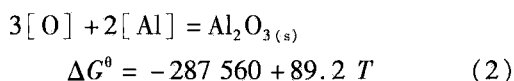
Table 4 Effect of alloy adding sequence on morphology, size and number of inclusions in test low carbon structural steel

工艺	夹杂物尺寸/ $\mu\text{m}$			夹杂物数量/ (个· $\text{mm}^{-2}$ )	
	条状 长度	颗粒状 直径	条状 宽度	条状	颗粒状
YL1(先加 Ca-Si 线 后加 FeS)	12.3	3.8	0.8	64	41
YL2(先加 FeS 后 加 Ca-Si 线)	9.9	3.4	0.7	52	53

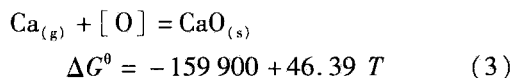
通过上述分析可知,采用先加 FeS 后加 Ca-Si 线的处理方法,更加符合钢种质量控制的要求。

### 2.3 热力学分析

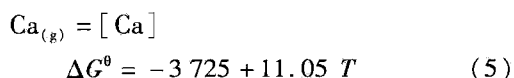
实验时待炉渣在中频感应炉炉衬内化好后,首先向钢液中加入 Al 块来脱氧,将发生以下反应<sup>[6]</sup>:



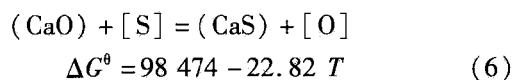
对于 YL1 钢样,先加 Ca-Si 线,当外裹铁皮的 Ca-Si 线插入钢液以后,随着外裹铁皮的熔损,由于 Ca 的沸点较低,只有 1 483 °C,金属 Ca 首先要发生气化,形成 Ca 蒸气上浮,并在上浮过程中与钢中的 [O] 发生脱氧反应生成大量的 CaO,如反应方程(3),CaO 颗粒在上浮的过程中遇到  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互溶合而改变了氧化铝夹杂物的形态。另外一部分 Ca 要发生反应(4),二者结合到一起,起到使脆性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物变性的作用。



Ca 气泡上浮的过程中有一部分气态 Ca 溶解进入钢液中,形成溶解钙-[Ca],如反应方程(5)。

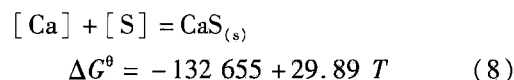
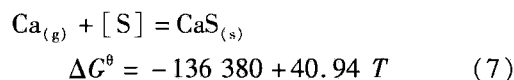


Ca 与 [O] 结合的吉布斯自由能远远小于与 [S] 结合的吉布斯自由能,当 [O] 降到一定程度时,  $\text{Ca}_{(g)}$  才能起到脱硫作用,由于初始 YL1 钢液中的硫含量较低,先加入 Ca-Si 线时,其中的 Ca 一部分与氧进行脱氧反应并使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变性,一部分变成 Ca 蒸气从钢液中逸出,只有少部分 Ca 与钢中的 [S] 反应而生成 CaS。但钢中同时要发生反应(6),生成的 CaS 溶于  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  中,只是未加入 FeS 之前由于 [S] 相对要少,该方程反应的程度相对要小。



随后向钢中加入 FeS,利用钢中残余 [Ca],方程(6)继续进行,生成一部分 CaS。在钢液凝固过程中,随着 [Mn]·[S] 积的增加,会有大量的 MnS 夹杂析出,MnS 与 CaS 可以互溶,导致在钢锭中存在大量的 MnS 和少量 (Mn,Ca)S 夹杂物。因此在试样 YL1 中的硫化物呈细长的形态居多。

当钢液中的 [O] 较低而 [S] 较高时,就会直接发生方程(7)、(8)的反应:



将两者分别代入公式(9)、(10):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{P_{\text{Ca}} \times [\text{S}]} \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{a_{[\text{Ca}]} \times f_s [\text{S}]} \quad (10)$$

(9)式中当  $\Delta G = 0$  时,[S] 为 0.012%,说明只有 [S] 大于 0.012% 时,生成的气态 Ca 才能和钢液中的 S 发生反应生成 CaS。

(10)式中  $f_s$  是 S 在钢液中的活度系数,当  $\Delta G = 0$  时,[S] 为 0.001 3%,说明只有 [S] 在大于 0.001 3% 时,[Ca] 才能和钢液中的 S 发生反应生成 CaS。

计算可以看出,钢中 [Ca] 与 [S] 的反应要优先于气态 Ca 与 [S] 的反应,因此要保证 Ca-Si 线插入深度,利用钢水静压力,延长 Ca 气泡的上浮时间和路径来促进 Ca 的溶解,提高其与 [S] 的反应能力。

由于 YL2 钢中先加入 FeS,则钢中初始的硫含量较高,这时向钢中加入 Ca-Si 线,则首先同样是 Ca 的气化和溶解,在 Ca 气泡上浮的过程中,由于 Ca 与 [O] 反应的吉布斯自由能远远小于 Ca 与 [S] 反应的吉布斯自由能,因此 Ca 同样先发生氧化反应生成 CaO, CaO 在使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变性的同时,由于方程(6)的存在,就会有大量的 CaS 产生。在钢液凝固的过程中,随着 [Mn]·[S] 积的增加,会有大量的 MnS 夹杂析出,MnS 与 CaS 可以互溶,这样就会使钢中有较多的 CaS 或 (Ca,Mn)S 生成,因此钢中的长条状硫化物变少了,并且从形态上也明显变短和变粗。

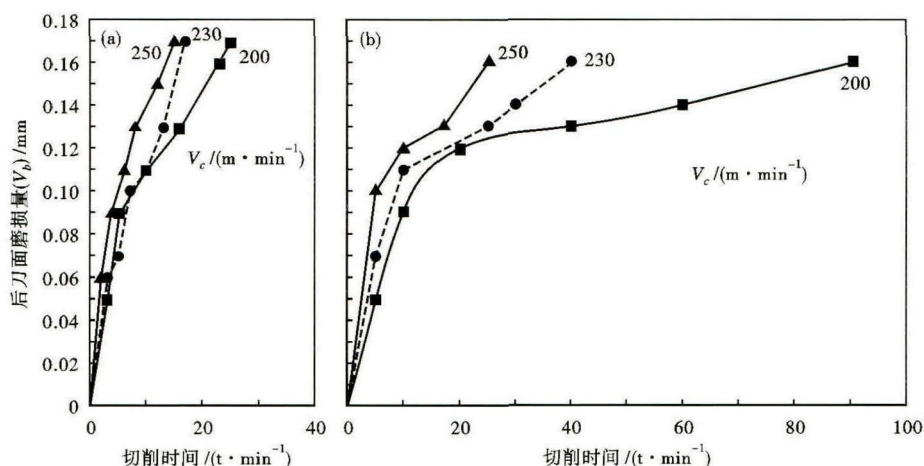


图 3 切削 YL1 钢 (a: 先加 Ca-Si 线后加 FeS) 和 YL2 钢 (b: 先加 FeS 后加 Ca-Si 线) 时的刀具磨损曲线

Fig. 3 Wear curves of cutting tool for turning steel YL1 (a: first adding Ca-Si wire then adding FeS) and steel YL2 (b: first adding FeS then adding Ca-Si wire)

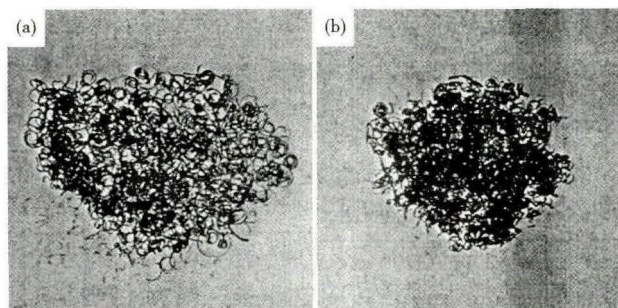


图 4 YL1 钢 (a: 先加 Ca-Si 线后加 FeS) 和 YL2 钢 (b: 先加 FeS 后加 Ca-Si 线) 的切屑形貌

Fig. 4 Morphology of cutting scrap of steel YL1 (a: first adding Ca-Si wire then adding FeS) and steel YL2 (b: first adding FeS then adding Ca-Si wire)

#### 2.4 切削性能试验

实验设备为无级调速 C6140 车床、工具显微镜, 实验刀具为 YT14 硬质合金机夹式可转位外圆刀具, 主要几何参数为: 后角  $6^\circ$ , 前角  $10^\circ$ , 刃倾角  $-3^\circ$ , 主偏角  $75^\circ$ , 副偏角  $15^\circ$ 。

后刀面磨损标准为  $V_b = 0.15$  mm, 在不使用切削液条件下, 进给量  $f_z = 0.22$  mm/r, 切削深度  $a_p = 1$  mm。选取切削速度分别为 200, 230, 250 m/min, 研究 YL1、YL2 钢样在不同切削速度下对刀具的磨损情况。

保持进给量和切削深度不变, 改变切削速度, 对 YL1 和 YL2 钢样进行刀具耐用度切削对比实验, 获得的刀具磨损曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 在  $V_c = 200$  m/min 时, YL1 钢样的刀具耐用度接近 25 min, YL2 钢样的刀具耐用度接近 90 min。在  $V_c = 230$  m/min 时, YL1 钢样的

刀具耐用度为 17 min, YL2 钢样的刀具耐用度为 40 min。在  $V_c = 250$  m/min 时, YL1 钢样刀具的耐用度为 15 min 而 YL2 钢样的刀具耐用度也达到了 20 min 以上, 说明 YL2 钢样的切削性能好于 YL1 钢样。

图 4 为切削钢样时所得到的铁屑, 由图 4 可以看出, YL2 的铁屑比 YL1 的铁屑更碎。

#### 3 结论

(1) 向钢液先加入 Ca-Si 线后加入 FeS 的试样中细长夹杂物多, 夹杂物长度平均为  $12.3 \mu\text{m}$ , 单位面积上条状夹杂物与粒状夹杂物数量比为 64 : 41; 而先加入 FeS 后加入 Ca-Si 线的试样中夹杂物短粗, 夹杂物平均长度为  $9.9 \mu\text{m}$ , 单位面积上条状夹杂物与粒状夹杂物数量比为 52 : 53。

(2) 在相同的切削速度下采用先加入 FeS 后加入 Ca-Si 线的钢样切削性能优于先加入 Ca-Si 线后加入 FeS 的钢样。

(2) 在相同的切削速度下采用先加入 FeS 后加入 Ca-Si 线的钢样切削性能优于先加入 Ca-Si 线后加入 FeS 的钢样。

国家自然科学基金 (51474124), 辽宁省教育基金 (L2014111) 和辽宁科技大学基金 (2012CX05) 资助

#### 参考文献

- [1] 李洪生, 高 辉. 钢中硫化锰的形态及对钢性能的影响[J]. 一重技术, 2004 (4): 26-28.
- [2] 张彩军, 蔡开科, 袁伟霞, 等. 管线钢硫化物夹杂及钙处理效果研究[J]. 钢铁, 2006, 41 (8): 31-33.
- [3] 李代锤. 钢中硫化物夹杂物和钢的性能之间的关系[J]. 材料科学与工程, 1990 (3): 25-28.
- [4] 乔学亮, 孙培祯. 易切削钢中 Ca 含量与硫化物形态的定量研究[J]. 华中理工大学学报, 1995, 23 (1): 121-123.
- [5] Larsson A, Ruppel R. Structure and Composition of Build-up Layers on Coated Tools during Turning of Ca-treated Steel. Materials Science and Engineering, 2001, A313: 160-169.
- [6] 虞明全. 钢包炉的生产技术[J]. 钢铁, 1991, 26 (10): 14-18.

戴雨翔 (1991-), 男, 硕士研究生 (辽宁科技大学), 2013 年重庆大学 (本科) 毕业, 钢铁研究。

E-mail: 804427090@qq.com

收稿日期: 2015-02-23