

含硫-铝钢 GS35C-A 硫化钙夹杂热力学分析和工艺改进

姬旦旦 叶凡新 张进红 戴永刚 李富伟

(邢台钢铁有限责任公司炼钢厂, 邢台 052000)

摘要 针对试验 GS35C-A 钢($\% : 0.34 \sim 0.35\text{C}, 0.20 \sim 0.22\text{Si}, 0.69\text{Mn}, 0.013 \sim 0.016\text{P}, 0.026 \sim 0.045\text{S}, 0.027 \sim 0.046\text{Al}, 0.0008 \sim 0.0019\text{Ca}$)夹杂物变性进行了热力学计算,并对工艺 1 [BOF-LF(硫合金化)-RH-钙处理-CC]和优化工艺 2 [BOF-LF-RH-钙处理-硫合金化-CC]对应的钢中夹杂物形貌及数量进行了研究。结果表明:(1)随着钢液中[S]的升高,生成 CaS 所需的平衡钙含量降低,钙处理变性生成低熔点夹杂物时钢液中的 [Al] 逐渐降低;(2)优化工艺 2 后 RH 离站 Ca、S 含量分别从优化前(工艺 1)的 0.0019% 和 0.045% 降至 0.0008% 和 0.026%, 平均连浇炉数由原 2.5 炉提高至 8 炉;(3)优化前(工艺 1)中间包典型夹杂物组分为硫化钙包裹的镁铝尖晶石,优化后(工艺 2)中间包夹杂物为铝酸钙;RH 离站、中间包钢中每 mm^2 夹杂物个数分别从优化前 9.09 和 6.23 降至 5.06 和 3.76。

关键词 含硫-铝钢 GS35C-A 热力学计算 钙处理 硫化钙 应用

Thermodynamic Analysis on Calcium Sulphide Inclusions in Bearing Sulphur-Aluminium Steel GS35C-A and Process Improvement

Ji Dandan, Ye Fanxin, Zhang Jinhong, Dai Yonggang and Li Fuwei

(Steelmaking Works, Xingtai Iron and Steel Co Ltd, Xingtai 052000)

Abstract The thermodynamic calculation on deformation of inclusions in tested steel GS35C-A ($\% : 0.34 \sim 0.35\text{C}, 0.20 \sim 0.22\text{Si}, 0.69\text{Mn}, 0.013 \sim 0.016\text{P}, 0.026 \sim 0.045\text{S}, 0.027 \sim 0.046\text{Al}, 0.0008 \sim 0.0019\text{Ca}$) has been carried out, and the morphology and amounts of inclusions in steel produced by corresponding process 1 [BOF-LF (sulphur alloying)-RH-calcium treatment-CC] and optimized process 2 [BOF-LF-RH-calcium treatment- sulphur alloying- CC] are studied. Results show that (a) with increasing [S] in liquid the balancing calcium content in steel to form CaS decreases; and in process of forming low point melting inclusions modified by calcium treatment the [Al] in liquid gradually decreases; (b) with decreasing end RH Ca and S content in liquid respectively from 0.0019% and 0.045% (process 1) to 0.0008% and 0.026% (optimized process 2), the average continuous-continuous casting heats increases respectively from 2.5 heats to 8 heats; (c) before optimization by process 1 the typical inclusion in liquid in tundish consists of sulphide around magnesia aluminium spinel, while after optimization by process 2 the inclusion in liquid in tundish is calcium aluminate; and as compared with before optimization, after optimization the number of inclusions per mm^2 in steel at end RH and in tundish decreases respectively from 9.09 and 6.23 to 5.06 and 3.76.

Material Index Bearing Sulphur-Aluminium Steel GS35C-A, Thermal Calculation, Calcium Treatment, Calcium Sulphide, Application

非调质钢是通过轧后或锻后冷却过程中析出细小合金碳化物或氮化物,达到弥散强化目的。具有节能、简化生产工序及产品质量高等优点,被广泛应用于汽车连杆、曲轴、驱动轴等零件和结构件^[1]。因其特殊的使用环境,要求钢材具有足够的心部淬透性和良好的渗层淬透性,优良的带状、细小的晶粒,优良的非金属夹杂物,易于切削加工等性能^[2]。

为此,炼钢生产工艺通过向钢中添加铝达到强韧化的目的,通过添加硫提高切削加工性能;但由于这类钢既含铝又含硫,极易出现高熔点的 Al_2O_3 和 CaS 夹杂物,导致水口结瘤^[2-3]。

邢台钢铁有限责任公司(邢钢)自 2015 年开发该类钢种(牌号 GS35C-A)以来,经常发生因水口结

瘤导致的生产事故。对此,开展对此类钢中高熔点夹杂物生成原因及夹杂物变性情况的研究。

1 GS35C-A 钢主要化学成分及工艺要点

1.1 钢种成分

GS35C-A 钢的化学成分如表 1 所示。

1.2 工艺要点

邢钢采用 80 t 转炉 \rightarrow LF \rightarrow RH \rightarrow 280 mm \times 325 mm 连铸机生产 GS35C-A 钢种。生产工艺如表 2 工

表 1 GS35C-A 钢的化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of steel GS35CA / %

C	Si	Mn	P	S	Al
0.32 ~ 0.39	≤ 0.40	0.50 ~ 0.80	≤ 0.045	0.015 ~ 0.055	≥ 0.020

表 2 GS35C-A 钢生产工艺及关键工序控制

Table 2 Production process and key procedure control of steel GS35CA

工艺	工序
1(优化前)	转炉→LF(配硫)→RH→钙处理→连铸机
2(优化后)	转炉→LF→RH→钙处理→硫合金化→连铸机

表 3 GS35C-A 钢各工序控制参数

Table 3 Control parameters of each procedure of steel GS35CA

工艺	转炉终点控制	LF 炉渣组分
1 (优化前)	终点碳 ≤ 0.15%, 终点氧 ≤ 0.5%, 终点硫 ≤ 0.03%	FeO ≤ 1.5%, CaO 40% ~ 55%, Al ₂ O ₃ 20% ~ 30%, SiO ₂ 10% ~ 20%, MgO ≤ 9%
2 (优化后)	终点碳 ≤ 0.15%, 终点氧 ≤ 0.5%, 终点硫 ≤ 0.03%	FeO ≤ 1.0%, CaO 45% ~ 60%, Al ₂ O ₃ 25% ~ 35%, SiO ₂ ≤ 10%, MgO ≤ 9%

表 4 钙处理过程反应方程及平衡常数

Table 4 Reaction equation and equilibrium constant in calcium treatment process

平衡反应	平衡常数
2[Al] + 3[O] = (Al ₂ O ₃)	$\lg K_{Al_2O_3} = \lg \left(\frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^3} \right) = -\frac{64\,000}{T} + 20.57$
[Ca] + [O] = (CaO)	$\lg K_{CaO} = \lg K \left(\frac{a_{CaO}}{a_{Ca} \cdot a_O} \right) = -\frac{25\,655}{T} + 7.65$
[Ca] + [S] = (CaS)	$\lg K_{CaS} = \lg K \left(\frac{a_{CaS}}{a_{Ca} \cdot a_S} \right) = -\frac{19\,980}{T} - 5.90$

艺 1 所示。

2 硫化钙热力学生成条件及工艺优化

文献[4]研究表明,实际生产中,只要钢中钙含量为 10×10^{-6} 左右时, CaS 就能稳定生成。但经预先钙处理及软吹搅拌后,降低钢中残钙,反应生成 CaS 数量比先喂硫线再钙处理流程大为减少。对此,本文对研究钢种硫化钙及低熔点夹杂物生成条件进行计算,并通过工艺优化实现浇铸改善。工艺优化执行情况如表 2 工艺 2 所示,各工序控制情况如表 3 所示。

2.1 硫化钙热力学生成条件

GS35C-A 钢种冶炼及钙处理过程中主要发生铝脱氧平衡、钙脱氧平衡、钙脱硫平衡等,其平衡常数见表 4^[5-6]。

Al₂O₃ 夹杂物的变性过程可以简单的理解为 [O]、[S] 争夺 [Ca] 的过程,其中 [O] 又通常由 [Al] 决定,因此, Al₂O₃ 夹杂物的变性程度可以由以下方程直接计算^[5-6]。

$$3(\text{CaO}) + 3[\text{S}] + 2[\text{Al}] =$$

$$(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3(\text{CaS}) \quad (1)$$

$$\lg K = \lg \left(\frac{a_{\text{CaS}}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO}}^3 \cdot a_{\text{S}}^3 \cdot a_{\text{Al}}^2} \right) = \frac{44\,279}{T} - 15.12 \quad (2)$$

钙处理后,夹杂物组成中 CaO、Al₂O₃ 的活度因夹杂物含量的变化而不同,很多研究者对 CaO-Al₂O₃ 系中 CaO、Al₂O₃ 的活度值进行测定。本文选取的 CaO、Al₂O₃ 的活度值如表 5 所示^[2]。

另外,活度计算按照:

$$a = f \cdot [C] \quad (3)$$

$$\lg f_{Al} = e_{Al}^C [C] + e_{Al}^{Si} [Si] + e_{Al}^{Mn} [Mn] + e_{Al}^P [P] + e_{Al}^S [S] + e_{Al}^{Al} [Al] \quad (4)$$

$$\lg f_S = e_S^C [C] + e_S^{Si} [Si] + e_S^{Mn} [Mn] + e_S^P [P] + e_S^S [S] + e_S^{Al} [Al] \quad (5)$$

GS35C-A 钢种成分按照表 1、相互作用系数按照表 6^[7] 进行计算:

综合(3)、(4)、(5)公式,计算得:

$$\lg f_{Al} = 0.0714, \lg f_S = 0.0347, \text{进一步求得 } f_{Al} = 1.07, f_S = 1.04.$$

结合上述公式(3)可知,生成 CaS 条件:

$$\lg a_{[Ca]} = -4.7674 - 1.04 \lg [S] \quad (6)$$

结合上述公式(2)及表 6 可知,生成 12CaO · 7Al₂O₃ 条件:

$$3 \times 1.04 \lg [S] = -8.7776 - 2 \times 1.07 \lg [S] \quad (7)$$

生成 3CaO · Al₂O₃ 条件:

$$3 \times 1.04 \lg [S] = -10.7648 - 2 \times 1.07 \lg [Al] \quad (8)$$

将公式(6)、(7)、(8)计算结果绘制于图 1(a, b)中。

图 1 结果表明:

(1) 随着钢液中 [S] 的升高,生成 (CaS) 所需的

表 5 1873 K 时 CaO-Al₂O₃ 系氧化物平衡活度值

Table 5 Balance activity value of CaO-Al₂O₃ series oxide at 1873 K

相	a_{CaO}	$a_{Al_2O_3}$
12CaO · 7Al ₂ O ₃	0.42	0.041
3CaO · Al ₂ O ₃	1.00	0.0057

表 6 1873 K 时钢液内元素的相互作用系数 e_i^j

Table 6 Interaction coefficient e_i^j of elements in liquid at 1873 K

$e_i^j(j \rightarrow)$	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ca
Al	0.091	0.057	0.035	0.048	0.030	0.043	0.025	-0.047
S	0.114	0.063	-0.026	0.029	-0.046	0.035	-0.011	-100

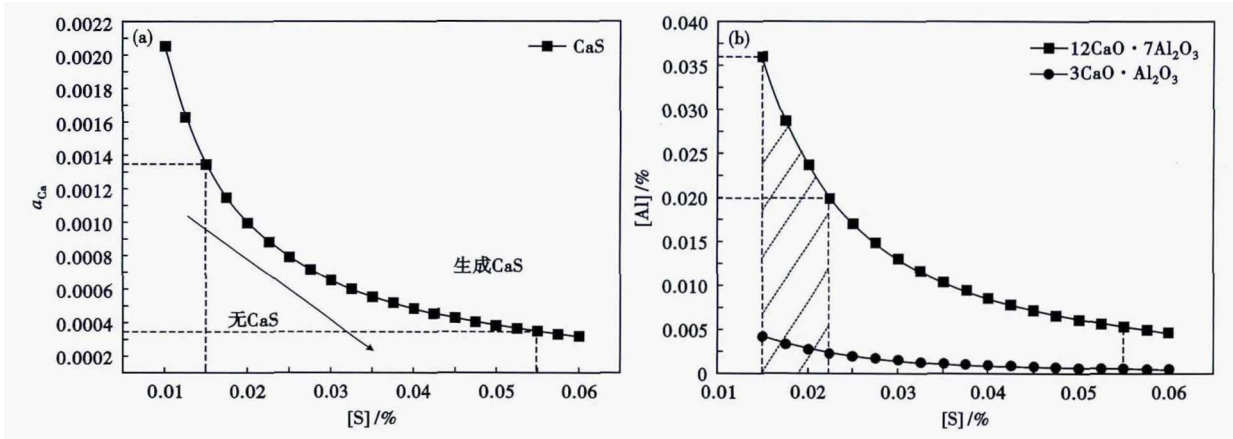


图1 1873 K时 Ca-S(a)和 Al-S(b)平衡图
Fig. 1 Balance diagram of Ca-S (a) and Al-S (b) at 1873 K

平衡钙含量越低,即为避免 CaS 夹杂物生成,[S]控制越低越好;

(2)随着钢液中[S]的升高,钙处理变性生成低熔点夹杂物时钢液中的[Al]逐渐降低;

(3)结合研究钢种条件,为使钢液中形成低熔点夹杂物,钢液中[Al]应控制在 0.020% ~ 0.035%,且控制较低的[Al]。

2.2 效果验证

按照热力学计算结果对工艺进行优化,工艺1、2钢液成分控制如表7所示,钙处理情况如图2所示。生产实践表明,平均连浇炉数由2.5炉次提高至8炉次。

数据结果表明:

(1)工艺2同工艺1相比,[Al]、[S]控制均降低,工艺2钢液[Al]、[S]分别较工艺1降低0.019%、0.019%;

(2)工艺2同工艺1相比,平均钙线喂入量降低80 m,RH离站[Ca]降低0.0011%。

3 不同工艺条件夹杂物分析

3.1 不同工艺典型夹杂物形貌

工艺1和工艺2的典型夹杂物形貌和成分见图3。

夹杂物核心主要是以镁铝复合夹杂,外侧为镁

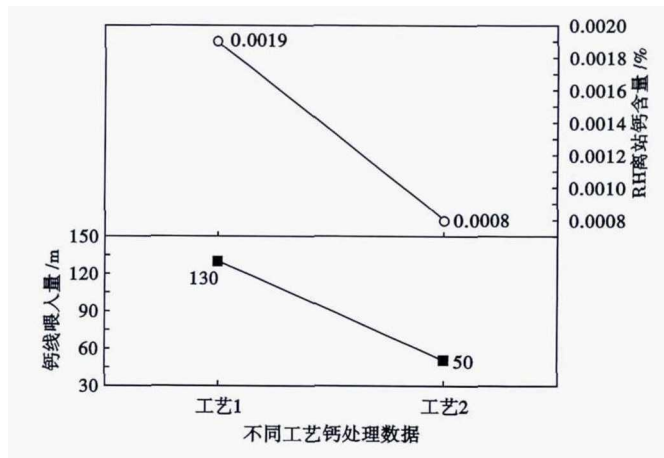


图2 工艺1、2钙处理钙线喂入量(/m)和RH终点钙含量(/%)

Fig. 2 Calcium feeding amount (/m) and calcium content at end RH (/%) calcium treatment by process 1 and process 2

表7 工艺1、2钢液化学成分/%

Table 7 Chemical composition of liquid by process 1 and process 2 /%

工艺	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca
1(优化前)	0.34	0.22	0.69	0.016	0.045	0.046	0.0019
2(优化后)	0.35	0.20	0.69	0.013	0.026	0.027	0.0008

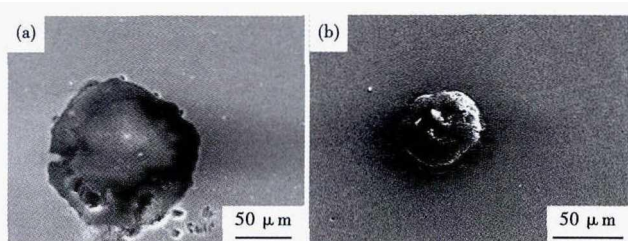


图3 工艺1(a)和工艺2(b)中间包钢液的夹杂物形貌和成分分析

Fig. 3 Morphology and analysis of inclusions in liquid in tundish by process 1 (a) and process 2 (b)

		夹杂物成分/%									
工艺	项目	O	Mg	Mn	Al	Si	P	S	Ca	Fe	位置
1(优化前)	(a)	34.28	10.11	-	45.61	-	-	-	5.28	-	芯部
		30.21	9.86	-	34.58	0.51	-	7.68	12.24	-	边部
2(优化后)	(b)	31.79	-	0.40	20.11	10.5	-	-	15.24	4.67	-

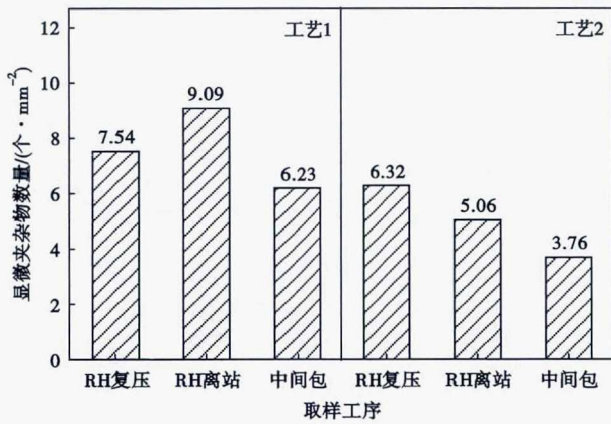


图4 工艺1、2的RH和中间包钢中夹杂物数量

Fig.4 Amount of inclusions in steel of tundish and RH by process 1 and process 2

铝尖晶石和 CaS 复合夹杂物。

优化后(工艺2)夹杂物主要以 Al₂O₃-CaO-SiO₂ 复合夹杂为主,夹杂物明显改善。

3.2 不同工艺夹杂物含量变化

优化前(工艺1)与优化后(工艺2)相比,RH复压、离站、中间包钢中夹杂物数量变化情况如图4所示。

图3表明,优化后(工艺2)RH复压、RH离站、中间包钢液中显微夹杂物数量分别由工艺优化前的7.54,9.09,6.23个/mm²降低至6.32,5.06,3.76个/mm²。

4 结论

(1)随着钢液中[S]的升高,生成CaS所需的平衡钙含量越低;钙处理变性生成低熔点夹杂物时钢液中的[Al]逐渐降低。

(2)结合研究钢种条件,为使钢液中夹杂物低熔点化,钢液中[Al]应控制在0.020%~0.035%,且越小越好。

(3)工艺1中间包典型夹杂物为硫化钙包裹的镁铝尖晶石复合夹杂,工艺2中间包典型夹杂物以Al₂O₃-CaO-SiO₂复合夹杂为主,工艺优化前后连浇炉数由2.5炉次提高至8炉次。

(4)工艺优化后RH复压、RH离站、中间包钢液中显微夹杂物数量分别由工艺优化前的7.54,9.09,6.23个/mm²降低至6.32,5.06,3.76个/mm²。

参考文献

[1] 王会忠,宋满堂,吴华章.48MnV-C非调质曲轴钢增氮工艺研究[J].炼钢,2010,26(2):42-44.

[2] 张海泉,谢有,成国光,等.含硫齿轮钢SAE8620H热轧棒材夹杂物[J].钢铁,2013,48(7):70-75.

[3] 董大西,张永,孙玉春,等.提高含硫含铝齿钢钢液洁净度实践[J].炼钢,2015,21(1):12-16.

[4] 林平,刘浏,王福利,等.含硫齿轮钢20CrMnTiH1钙处理热力学和控制技术的研究[J].特殊钢,2010,31(2):1-4.

[5] 贺道中,苏振江,周志勇.铝脱氧钢水钙处理热力学分析与应用[J].湖南工业大学学报,2010,24(3):6-7.

[6] 张彩军.管线钢中非金属夹杂物行为研究[D].北京:北京科技大学冶金与生态工程学院,2003:110-113.

[7] 赵沛.炉外精炼及铁水预处理实用技术手册[M].北京:冶金工业出版社,2004.

姬旦旦(1984-),男,硕士(2012年河北理工大学),主研工程师,2007年山西工程职业学院(本科)毕业,洁净钢生产,工艺管理。E-mail:15903290121@163.com

收稿日期:2018-01-05

“讲文明树新风”公益广告

