

无钙处理工艺对合金钢洁净度的影响

任立坤^{1,2} 童立芬^{1,2} 曹立军³ 马小亮^{1,2} 李军龙^{1,2}

(1 承德建龙特殊钢有限公司, 承德 067201; 2 河北省锻造用钢工程技术研究中心, 承德 067201; 3 唐山志威科技有限公司, 唐山 064200)

摘要 阐述了钙处理夹杂物变性的热力学和动力学理论基础。通过 LF-VD 流程试验, 在无钙处理条件下, 除低碳钢外, 中、高碳钢钢水可浇性良好, 钢中 Ca 含量可控制 $\leq 0.001\%$, D 类、Ds 非金属夹杂物 ≤ 1.0 级命中率得到明显提升; 通过优化精炼渣组成, 并采用了一种含硫铝镇静钢后置硫合金化的方法, 可以改善夹杂物的形态, 得到细小、弥散分布的 (Ca/Mn) · S 夹杂物, 从而提高钢的切削性能。

关键词 钙处理 夹杂物变性 可浇性 渣系 Ds 夹杂

Influence of Calcium-Free Treatment Process on Cleanliness of Alloy Steel

Ren Likun^{1,2}, Tong Lifen^{1,2}, Cao Lijun³, Ma Xiaoliang^{1,2} and Li Junlong^{1,2}

(1 Chengde Jianlong Special Steel Co Ltd, Chengde 067201; 2 Hebei Province Forging Steel Engineering Technology Research Center, Chengde 067201; 3 Tangshan Zhiwei Technology Co Ltd, Tangshan 064200)

Abstract The thermodynamics and kinetics theoretical basis of modification of inclusions by calcium treatment is expounded. Through the test by LF-VD flowsheet, at calcium-free treatment conditions, except low carbon steel, the castability of medium and high carbon steel is good, the Ca content in the steel can be controlled by $\leq 0.001\%$, and the hit rate of non-metallic inclusions of rating D and Ds ≤ 1.0 is obviously improved. By optimizing ingredient of refining slag and using a method of later sulfur-alloying for sulfur-containing aluminum killed steel, it can improve the morphology of inclusions, resulting in fine, diffuse distribution of (Ca / Mn) · S inclusions to improve the cutting performance of steel.

Material Index Calcium Treatment, Inclusion Deformation, Pourability, Slag System, Ds Inclusion

上世纪七十年代, 钙处理作为一种炉外处理手段被引进国内, 显著提高了铝镇静钢钢水的可浇性。但随着炼钢技术的不断发展, 国内绝大多数炼钢厂均建立起包括铁水脱硫预处理-转炉复合吹炼-炉外精炼-连铸的现代化转炉炼钢生产流程, 钢水洁净度得到大幅度提高。以轴承钢氧含量为例, 主流特钢可以将氧含量稳定控制在 6×10^{-6} 以内, 其他特钢厂也可控制在 12×10^{-6} 以内。同时钙处理带来的危害也逐渐被认知, 因此钙处理工艺从必要变为不必要, 本文研究无钙处理条件下钢中非金属夹杂物的组分和形态。

1 钙处理对氧化物夹杂 (B 类) 的变性浅析

采用铝脱氧的镇静钢, 其脱氧产物 Al_2O_3 熔点很高 (约 $2052^\circ C$), 一般尺寸 $> 30 \mu m$ 的夹杂物在底吹氩气搅拌的情况下很容易上浮, 而尺寸 $< 30 \mu m$ 的夹杂物在静搅拌条件下, 部分未碰撞长大并滞留钢液中, 容易富集水口造成堵塞。而行业上的钙处理手段, 正是为了对这部分小尺寸夹杂物进行变性处理,

提高钢水洁净度^[1-2]。

从 $CaO-Al_2O_3$ 二元系相图得出^[3], 随着夹杂物中 CaO 含量逐步提高, 夹杂物呈现 $Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot 6Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot 2Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 \rightarrow 12CaO \cdot 7Al_2O_3 \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \rightarrow CaO$ 的转变, 其中 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ 夹杂物的熔点分别为 $1535^\circ C$, $1455^\circ C$, 在精炼过程中为液态, 有利于夹杂物的碰撞长大、上浮去除, 有助于提高钢的洁净度, 避免水口的堵塞。

在一定的温度下, 要全部生成液态铝酸钙, 对钢中的 [Ca] 和 [Al] 百分含量的要求十分苛刻, 而且由于钢种特性和各钢厂生产条件不同, 钢中的 [Al] 的浓度差别往往很大, 这就很难界定钢中需求 [Ca] 的百分含量。理论上每一个炉次钢液中 Al_2O_3 夹杂物的含量都是不同的, 因此每一个炉次钙处理量应有所不同。然而事实上, 基于钙的熔点、沸点较低, 及蒸气压较高的特性, 想要获得稳定的夹杂物变性效果还与钙线的喂入方法、喂线深度、喂线速度以及钢水温度有较大关联。不合适的钙处理量与方法, 形成的高熔点钙铝酸盐, 更容易导致堵塞中间包水口

以及产生超长 B 类夹杂物。

2 钙处理对镁铝尖晶石系夹杂物(D类)的变性

在铝脱氧镇静钢的精炼过程中,钢中绝大部分 Al_2O_3 夹杂已转变成 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂,钙对夹杂物的变性主要是对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石的变性。Hamoen 等研究发现^[4],水口堵塞物有固态铝酸钙和 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 并提出了 Al_2O_3 夹杂的变性途径: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{MgO}) \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的转变是由炉渣或者炉衬与钢水之间的氧化还原反应引起的。Kang 等^[5]试验证明,只要极低的溶解钙含量就能促使镁铝尖晶石转变成液态铝酸钙。

2.1 钙处理对 Ds 夹杂物的影响

若钢中的溶解钙含量过高,就会形成固态的钙铝酸盐,以大尺寸 Ds 夹杂物的形式存在钢中。表 1 为钢厂生产轧辊钢 $9\text{Cr}_3\text{Mo}$ 时,因钙处理过量造成电渣重熔后 Ds 夹杂物严重超标,扫描电镜分析夹杂物的成分为钙铝酸盐伴随少量镁铝尖晶石,见图 1。

承德建龙特钢采用 70 t BOF 转炉-70 t LF-70 t VD-五机五流弧形连铸机- $\Phi 600$ mm 连铸圆坯的生产工艺,分别在以 20Mn2 为代表的低碳钢、AISI 4130 为代表的中碳合金钢和以 ER9 为代表的高碳钢开展了取消钙处理试验,见表 2。

试验表明,钙元素对 D 类夹杂物的变性与钢种

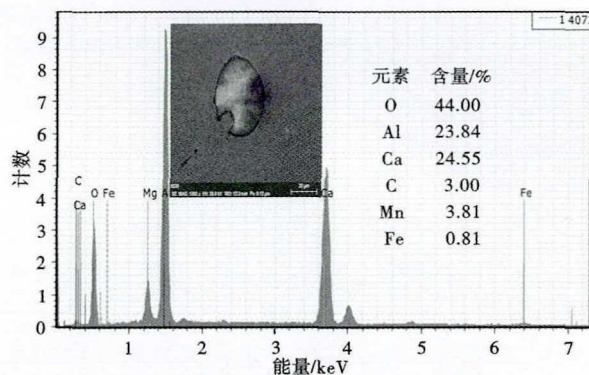


图 1 $9\text{Cr}_3\text{Mo}$ 钢 2.0 级 Ds 夹杂($44 \mu\text{m}$)电镜分析

Fig. 1 Electron microscopy analysis of 2.0 rating Ds inclusion ($44 \mu\text{m}$) of steel $9\text{Cr}_3\text{Mo}$

理。若采用钙处理,人为打破钢渣的自动平衡界面,多余的钙元素会迅速包裹在镁铝尖晶石外,形成高熔点、大尺寸的钙铝酸盐系 Ds 夹杂物。

2.2 精炼渣系对钢水洁净度的影响

由于目前特殊钢冶炼工艺十分成熟,C类硅酸盐夹杂已基本杜绝,且特殊钢产品不断追求高纯净、高性能、高寿命,因此对容易导致锻件疲劳的 D 类、Ds 夹杂要求越来越严格。比如一些大型锻件要求 D 类、Ds ≤ 1.0 级,甚至一些实芯、半实芯锻件要求过芯部检验非金属夹杂物。这就增大了钢水洁净度控制难度,因此有必要对一些生产工艺进行革新优化。

表 3 分别表示了两种不同的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 四元渣系,其中 I 类

渣系是目前国内比较常用的,其优点是兼顾了氧化物、硅酸盐和钙铝酸盐、镁铝尖晶石四类夹杂物的平衡,同时由于渣中 CaO 活度较高,具备较强的深脱硫能力,但此类渣系熔点较高(图 3),流动性较差。根据钙处理对钢中非金属夹杂物影响分析,只要极低的溶

表 1 VD 后喂 20~60 m Si-Ca 线的 $9\text{Cr}_3\text{Mo}$ 钢炼钢过程钢中 Ca 含量和夹杂物
Table 1 Ca content and inclusion in steel $9\text{Cr}_3\text{Mo}$ in steelmaking process with feeding 20~60 m Si-Ca wire after VD

批号	Ca/%				夹杂物/级		
	LF 离站	VD 破空	VD 离站	成品	D 细	D 粗	Ds
E16010060	0.001 2	0.000 6	0.002 2	0.001 8	1.0	0.5	2.0
E16020060	0.001 2	0.000 9	0.001 8	0.001 5	1.0	1.0	2.0
E16020063	0.001 1	0.000 8	0.002 0	0.001 4	1.0	1.0	2.0
E16010066	0.001 2	0.000 9	0.001 8	0.001 3	1.0	1.0	2.5
E16020067	0.001 3	0.000 6	0.001 5	0.001 4	1.0	0.5	2.0
E16020069	0.001 2	0.000 5	0.001 4	0.001 1	1.0	0.5	2.0
E16010070	0.001 0	0.000 6	0.001 7	0.001 2	1.0	1.0	1.5

特性有较大关联,以 20Mn2、Q345B 等钢种为代表的低碳钢,由于精炼脱氧效果不足,在无钙处理条件下,钢水可浇性受到影响,夹杂物的控制还有待进一步提高。而以 AISI 4130 钢为代表的中碳合金钢和以 ER9 钢为代表的高碳钢,在无钙处理条件下,钢水可浇性没有受到影响,同时 D 类、Ds 夹杂物 ≤ 1.0 级的命中率得到较大提高。事实表明,在中、高碳钢采用高碱度精炼渣的前提下,渣中游离的钙元素向钢中扩散,自动平衡,足够对镁铝尖晶石进行变性处

理,而控制钢中游离钙的含量除取消钙处理外,还与精炼顶渣中的 CaO 活度有关。II 类渣系就是在此基础上,调整了渣中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 的配比,主要作用为:第一,渣熔点较低,流动性好,创造了夹杂物上浮的有利环境;第二,渣中 SiO_2 含量 $< 6\%$, Al_2O_3 含量 $30\% \sim 40\%$,极大的降低了渣中的 CaO 活度;第三,配比中增加了 MgO 的百分含量,而钢中 MgO 含

表 2 钙处理和未经钙处理钢的相关试验参数
Table 2 Relative test parameters of steels with and without calcium treatment

钢号	钙处理 (20~60 m)	连浇炉数	塞棒开启度	成品钙含量/ 10^{-6}	最高氧含量/ 10^{-6}	D类 ≤ 1.0 级 命中率/%	Ds ≤ 1.0 级 命中率/%
20Mn2	钙处理	10	无明显变化	13~21	13	78.3	82.8
	否	11	存在 2 次液位波动	4~7	18	74.9	80.2
AISI4130	钙处理	10	无明显变化	11~19	9	85.7	88.3
	否	10	无明显变化	5~9	8	100.0	98.4
ER9	钙处理	8	无明显变化	9~19	7	84.9	91.4
	否	9	无明显变化	5~8	8	98.2	96.4

表 3 I 和 II 类精炼炉渣组成/%

Table 3 Ingredient of I and II series refining slag/%

类别	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
I	12~20	45~55	3~8	20~30
II	≤ 6	50~60	5~10	30~40

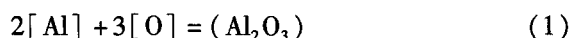
量的主要来源为炉渣中的活性 MgO 与钢中 MgO 自动平衡,减少了钢包 MgO 的侵蚀,同时降低钢中 MgO 含量。

3 钙处理对硫化物夹杂(A类)的变性

由于 S 与 Ca 的亲合力很强,当钢中存在一定量的游离 Ca 时,S 最先与 Ca 结合成 CaS,而 CaS 具有熔点高、变形率小的特点,行业上钙处理对硫化物的变性,主要是得到球状或类球状的 (Mn,Ca)·S 或者单一的 CaS。实际生产中,对于一些不要求较高切削性能的产品来说,S 含量基本可以控制在 0.005% 以内,A 硫化物一般不会超过 1.0 级,这类产品一般不需要人为钙处理进行夹杂物变性。本文中所研究钙处理对硫化物的改性,主要集中在类似于 BSEN10083-3-2006 标准中 42CrMoS4 牌号,S 一般要求 0.020%~0.035%,具有较好的切削性能。

硫化物变性原理

Ca 与钢液中的 S 发生反应生成硫化物及硫化钙锰系夹杂,Fe-Al-Ca-O-S 体系钢液钙处理可以由以下热力学方程式概括:



$$\log K_1 = \log(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}) - 2 \log(a_{\text{Al}}) - 3 \log(a_{\text{O}}) = 62780/T - 20.54$$

$$[\text{Ca}] + [\text{O}] = (\text{CaO}) \quad (2)$$

$$\log K_2 = \log(a_{\text{CaO}}) - \log(a_{\text{Ca}}) - \log(a_{\text{O}}) = 25655/T - 7.65$$

$$[\text{Ca}] + [\text{S}] = (\text{CaS}) \quad (3)$$

$$\log K_3 = \log(a_{\text{CaS}}) - \log(a_{\text{Ca}}) - \log(a_{\text{S}}) = 19980/T - 5.90$$

$$[\text{Mn}] + [\text{S}] = (\text{MnS}) \quad (4)$$

$$\log K_4 = \log(a_{\text{MnS}}) - \log(a_{\text{Mn}}) - \log(a_{\text{S}}) = 9281/T - 5.19$$

其中,由式(1)和(2)可得:

$$3[\text{Ca}] + [\text{Al}_2\text{O}_3] = 2[\text{Al}] + 3(\text{CaO}) \quad (5)$$

$$\log K_5 = 3 \log(a_{\text{CaO}}) + 2 \log(a_{\text{Al}}) - 3 \log(a_{\text{Ca}}) - \log(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}) = 15661/T - 2.58$$

由式(1)、(2)和(3)可得:

$$2[\text{Al}] + 3[\text{S}] + 3[\text{CaO}] = (\text{Al}_2\text{O}_3) + 3(\text{CaS}) \quad (6)$$

$$\log K_6 = 3 \log(a_{\text{CaS}}) + \log(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}) - 3 \log(a_{\text{CaO}}) - 2 \log(a_{\text{Al}}) - 3 \log(a_{\text{S}}) = 44279/T - 15.05$$

上式中 K 为反应常数, a 为反应物质的活度。由式(1)、(5)、(6)可作出不同温度、不同平衡态下的 Al-O、Al-CaO、Al-S 平衡曲线^[6],见图 2(a),(b),(c)。若控制钢中 [S]:0.020%~0.035%, [Al]:0.022%~0.030%,真空后的温度:1560~1575℃,内控目标 [S]:0.025%, [Al]:0.025%,由式(2)、(3)、(6)可计算出氧化物夹杂和硫化物夹杂变形所需的有效钙量应 $\geq 0.0020\%$ 。

理论上,采用钙处理变性硫化物,可以得到球状的低熔点夹杂,但事实上,往往忽略了钙处理对夹杂物变性的时间问题,即钢中 [Ca] 先对 Al₂O₃ 氧化物进行变性,剩余的 [Ca] 再对硫化物变性。而本文中提到的变性氧化物由于钢种特性、温度、喂线速度、喂入深度等因素影响,变性氧化物夹杂成为液态的 12CaO·7Al₂O₃ 或 3CaO·Al₂O₃ 成功率很低,那么剩余 [Ca] 对硫化物的变性就更加不可控。Belov^[7]研究了 (Ca)/(S) 对 Al-Ca-O-S 夹杂物的成分和结构的影响,如表 4 所示,当 (Ca)/(S) 在 0~0.5 时,钙含量少不能改性硫化物;随着 (Ca)/(S) 进一步增加到 0.5 以上时,钙处理可以改性硫化物,但若硫的合金化和钙处理的时机不好,很容易在结晶前形成大量 CaS,浇注过程中堵塞水口,造成生产不连续^[8]。

钢厂针对硫含量在 0.020%~0.035% 的含硫铝镇静钢,采用不钙处理的方法,并且后置硫元素的合金化时间,即浇注前一次性喂入硫线,这样可以

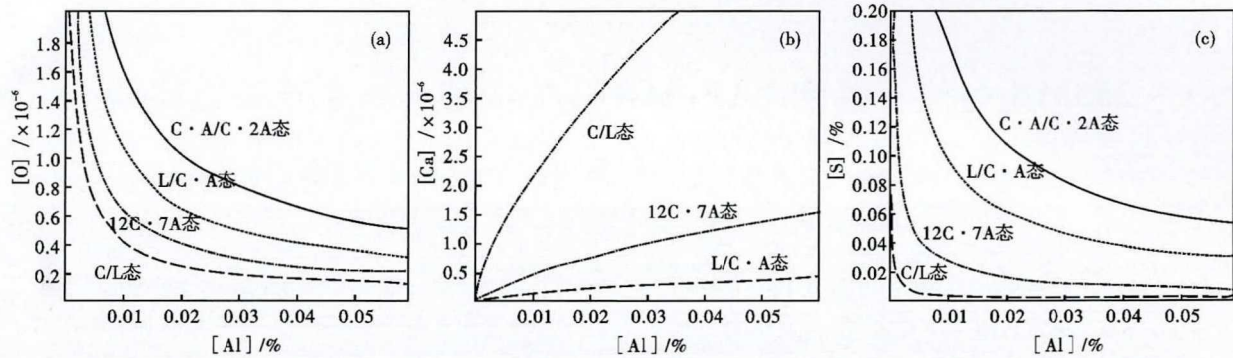


图2 1560 °C时 O-Al(a), Al-Ca(b)和 Al-S(c)平衡曲线
Fig.2 O-Al(a), Al-Ca(b) and Al-S(c) equilibrium curve at 1560 °C

表4 (Ca)/(S)比对 Al-Ca-O-S 复合夹杂物组成的影响
Table 4 Influence of (Ca)/(S) on Al-Ca-O-S compound inclusion ingredient

(Ca)/(S)	核心	外壳
0~0.2	Al ₂ O ₃	MnS
0.2~0.5	mCaO·nAl ₂ O ₃	MnS
0.5~0.7	mCaO·nAl ₂ O ₃	(Ca/Mn)S
1~2	mCaO·nAl ₂ O ₃	CaS

硫与钙化学反应延长至结晶器中发生^[9],一边结晶一边形成弥散分布的硫化物,得到≤2.0级的硫化物,通过扫描电镜能谱分析,硫化物主要以(Ca/Mn)S形式存在,均匀了钢中硫化物的分布。

4 结论

(1)采用铝脱氧的镇静钢,合适的钙处理可以将B类氧化物夹杂变性为低熔点的12CaO·7Al₂O₃,3CaO·Al₂O₃夹杂物,但由于钢种特性和各钢厂生产条件不同,钢中的[Al]的浓度差别较大,这就很难界定钢中需求[Ca]的百分含量,而不合适

的钙处理量形成的高熔点钙铝酸盐,更容易导致堵塞中包水口以及产生超长夹杂物。

(2)低碳钢受脱氧效果的限制,仍需采用钙处理深脱氧、变性夹杂物,提高可浇性。中、高碳钢由于钢中全氧量很低,可以不采用钙处理,这时渣中游离的钙元素会向钢中自动扩散,足够对镁铝尖晶石类的夹杂物进行变性处理。

(3)铝镇静钢要尽可能降低渣中SiO₂的百分含量,提高Al₂O₃和MgO的百分含量,以降低渣中CaO的活度,减少D类、Ds夹杂物的形成。

(4)钢中的[Ca]先对氧化物进行变性,剩余的[Ca]再对硫化物进行变性,对于硫含量在0.020%~0.035%的含硫铝镇静钢,若硫元素的合金化和钙处理的时机不好,很容易在结晶前形成大量CaS,堵塞中间包水口。实际生产表明,含硫铝镇静钢可以不采用钙处理,应尽量后置硫的合金化时间,可提高钢水可浇性,得到弥散分布的球状硫化物。

参考文献

- [1]郎炜均. 镁、钙处理对钢中非金属夹杂物的变质效果[D]. 沈阳: 东北大学, 2014: 7-13.
- [2]Ma W J, Bao Y P, Wang M, et al. Effect of Mg and Ca Treatment on Behavior and Particle Size of Inclusions in Bearing Steels[J]. ISIJ International, 2014, 54(3): 536-542.
- [3]陈肇友. 相图与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.
- [4]Hamoen A, Tiekink W. Are Liquid Inclusions Necessary to Improve Castability [C]//Steelmaking Conference Proceedings. Iron and Steel Society of AIME, 1998, 81: 229-234.
- [5]Kang Y J, Li F, Morita K, et al. Mechanism Study on The Formation of Liquid Calcium Aluminate Inclusion from MgO Al₂O₃ Spinel[J]. Steel Research International, 2006, 77(11): 785-792.
- [6]陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984年.
- [7]Belov B F, Ershov G S, Ovchinnikov N A, et al. Calcium Modification of Nonmetallic Inclusions in Manganese Steel Deoxidized with Aluminum[J]. Russ Metall, 1984(6): 1-6.
- [8]许中波. 钙处理钢水中非金属夹杂物的形态[J]. 北京科技大学学报, 1995, 17(2): 125-128.
- [9]雷洪, 朱苗勇, 赫冀成. 连铸结晶器内非金属夹杂物运动行为模拟[J]. 过程工程学报, 2001, 1(2): 138-141.

任立坤(1987-), 男, 硕士研究生, 2010年辽宁科技大学(本科)毕业, 连铸坯质量控制和研究。
E-mail: renlikun@ejianlong.com

收稿日期: 2019-10-8