



不同碱度渣对 42CrMoS4 钢中硫化物的影响

王旭冀, 潘锡泉, 杨庚朝, 黄振华
(湖南华菱湘潭钢铁有限公司技术中心, 湘潭 411101)

摘要:为研究不同精炼工艺对齿圈钢 42CrMoS4 钢中硫化物的影响,从钢中硫化物的形态与分布着手,在精炼工序设计两种不同的碱度渣和钙含量工艺,试验生产 4 炉。对比分析铸坯和轧材中不同双层结构复合硫化物特征与硫化物形成机理。结果表明,LF 造高碱度渣($R=6.5 \sim 7.2$)进 RH 后不进行钙处理,铸坯 1/4 厚度位置复合硫化物整体成块状形貌,核心内部氧化物同样也成规则的块状,轧材内部氧化物主要以 CaO 为主,外围硫化物主要是高 CaS 比例的 (Ca, Mn)S,基本不变形, A 类细系夹杂物级别为 2.0 ~ 3.0 级;在 LF 造弱碱度渣($R=3.6 \sim 4.2$)进 RH 后进行二次钙处理,将 $w[\text{Ca}]$ 由 0.001 4% 左右提升至 0.002 5% ~ 0.003 2%,铸坯 1/4 厚度位置复合硫化物整体成椭球状形貌,核心内部氧化物同样也成规则的球状,轧材内部氧化物为较低 CaO 比例的钙镁铝酸盐,外围硫化物主要是低 CaS 比例的 (Ca, Mn)S,硫化物成纺锤状,具有很好的变形能力, A 类细系夹杂物级别控制在 2.0 级以内。

关键词:硫化物; 钙处理; 纺锤状; 渣碱度; 精炼工艺; 夹杂物

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00219 **中图分类号:**TF769.2

Effect of Slag with Different Alkalinity on Sulfide in 42CrMoS4 Steel

Wang Xuji, Pan Xiquan, Yang Genchao, Huang Zhenhua
(Public Technology Center, Hunan Valin Xiangtan Iron and Steel Co., Ltd., Xiangtan 411101, China)

Abstract: In order to study the influence of different refining processes on sulfides in ring gear steel 42CrMoS4 steel, starting from the morphology and distribution of sulfides in the steel, two different alkalinity slag and calcium content processes were designed in the refining process, and four heats were tested for production. The characteristics of composite sulfides with different double-layer structures and the formation mechanism of sulfides in cast billet and rolled steel were compared and analyzed. The results show that after LF makes high alkalinity slag ($R=6.5 \sim 7.2$) into RH without calcium treatment, the composite sulfide at 1/4 thickness of the casting billet is in a block morphology as a whole, and the oxide inside the core is also a regular block, the internal oxide of the rolled steel is mainly CaO, and the peripheral sulfide is mainly (Ca, Mn)S with a high CaS ratio, which is basically not deformed, and the grade of class A fine inclusions is 2.0 ~ 3.0. After LF makes weak alkalinity slag ($R=3.6 \sim 4.2$) into RH secondary calcium treatment, the Ca content is increased from about 0.001 4% to 0.002 5% ~ 0.003 2%, the composite sulfide at 1/4 thickness of the casting billet becomes an ellipsoidal morphology as a whole, the core internal oxide is also regular spherical, the internal oxide of the rolled product is calcium-magnesium-aluminate with a low CaO ratio, the peripheral sulfide is mainly (Ca, Mn)S with a low CaS ratio, and the sulfide is spindle-shaped, which has a good deformation ability, the level of class A fine inclusions is controlled within 2.0.

Key Words: Sulfide; Calcium Treatment; Fusiform; Basicity of Slag; Refining Process; Inclusion

汽车齿圈是发动机系统中的重要零部件,用来与起动机齿轮啮合,带动曲轴旋转,起动发动机的作用^[1]。目前国内外大部分厂家以 42CrMoA 钢为首选材料,通过锻造后切削加工的方法成型,因切削量大,需要钢材有优异的切削性能。当前钢厂采取的主要方法是在钢中加入一定的硫含量,但硫与锰结合易形成大尺寸的硫化锰夹杂,从而影响钢材的机械性能,因而,采取钙化处理使夹杂物变性降低影响,基于钙在钢水中的溶解度较低,钢水在凝固

过程中生成单一的纯 (Ca, Mn)S 极少,造成硫化物变性效果不理想^[2],且精炼处理过程中,钙元素极易与钢中的硫生成高熔点的硫化钙夹杂堵塞水口,影响正常浇注^[3]。

湘钢在国内关于不同的精炼工艺控制钢中夹杂物对性能影响的相关研究^[4-5]基础上,进行相关试验,改善了中碳合金含硫钢中硫化物的形貌。硫化物在钢中的三种不同类型:块状、球状、链条状,切削性能依次提升。为得到切削性能较好的链条状

硫化物,在精炼过程中设计两种不同的精炼工艺。

1 试验材料及方法

42CrMoS4汽车齿圈用钢生产工艺路线:铁水预处理→120 t转炉冶炼→LF精炼→RH真空脱气→350 mm×430 mm连铸→铸坯堆冷24 h→轧制成 $\phi 130$ mm棒材。试验4炉加入不同Ca含量的42CrMoS4钢化学成分见表1。

试验生产4炉42CrMoS4钢,其中炉号1#、2#采用碱度 $R=6.5\sim 7.2$ 精炼渣系,炉号3#、4#采用碱度 $R=3.6\sim 4.2$ 精炼渣系。两种工艺均在LF精炼阶段进行了钙处理,喂入钙线150 m,避免过早形成硫化钙夹杂,均在软吹时间8 min后再调硫;其中炉号1#、2#在RH不进行钙处理,炉号3#、4#在RH破真空后喂入50 m钙线进行第二次钙处理。生产的连铸坯堆冷24 h后进入棒材加热炉,均匀加热轧制成4个批次 $\phi 130$ mm圆钢。

在连铸坯1/4厚度及轧材1/2半径位置各取15 mm×15 mm×12 mm的金相夹杂物试样,用电子探针(EDS)检测钢中的夹杂物形状和化学成分后,随机选取30个典型的复合硫化物,利用Origin软件统计其成分、尺寸,并计算夹杂物长宽比,以分析复合硫化物的形成过程。42CrMoS4钢4炉精炼渣成分见表2。

2 试验结果与分析

从钢的化学成分表1可以看出,4炉试验钢的熔炼成分均满足表1标准要求,炉号3#、4#进行了两次钙处理, $w[\text{Ca}]$ 较炉号1#、2#提高0.001 0%~0.001 7%,Ca/S比提高约0.06。从精炼渣主要成分表2中可以看出,4炉钢的精炼渣成分(质量分数):CaO:51%~54%, Al_2O_3 :28%~31%, SiO_2 :10%~13.5%,MgO:6%~8%, $\text{TFe}\leq 0.6\%$;炉号1#、2#精炼渣的碱度为6.6~7.1,炉号3#、4#精炼渣的碱度为3.9~4.2,各碱度满足试验要求。

邢佳等^[6]研究了喂钙量对夹杂物的影响,结果表明,分多次小量喂入钙线更有利于改善硫化物的

级别;杨树峰等^[7]研究发现,镁铝尖晶石的形成与渣系碱度的高低、渣中 Al_2O_3 及钢中铝含量有着相应的关系,当渣系的碱度较高时,随着渣中 Al_2O_3 的增加,渣中MgO的有效浓度会增加,通过扩散提高了钢中Mg含量,增大了形成镁铝尖晶石的概率,反之渣系碱度较低时,随着渣中 Al_2O_3 的增加,渣中MgO的有效浓度会降低,从而降低钢中Mg含量,促使夹杂物向低熔点钙镁硅铝酸盐转化。据此,在精炼工序试验精炼渣不同碱度及不同Ca含量来研究42CrMoS4钢中硫化物的成分及形貌。

鲁金龙等^[8]的研究发现,钢液中首先形成含CaO的液态氧化物,然后随着温度降低,钢中的钙元素会从氧化物向硫化物转变,即氧化物的外围生成硫化物,主要成分先是CaS,然后是MnS。为实现LF精炼工艺,要求先加入800~1 000 kg碱性渣料,高碱度的渣料可以促进脱氧和脱硫反应,接着按试验方案加入酸性渣料以降低炉渣的碱度,促进夹杂物形核,在整个精炼过程中可适当加入脱氧粉进行渣脱氧。在精炼末期喂入钙线进行钙处理,控制软吹过程吹气量和软吹时间,促进夹杂物上浮,提高钢液的洁净度,在钢水吊出前进行调硫操作,确保硫含量满足要求。在LF炉精炼时采用 $R=6.5\sim 7.2$ 和 $R=3.6\sim 4.2$ 两种不同碱度的精炼渣系,试验中根据试验炉次的精炼渣的碱度要求,合理地调整酸性造渣剂的加入量。

2.1 铸坯中复合硫化物形貌及成分

选取炉号1#与炉号3#为代表炉次分别研究铸坯中的夹杂物,炉号1#与3#试验钢铸坯1/4厚度位置的复合硫化物典型形貌及核心氧化物成分如图1所示。炉号1#铸坯中的复合硫化物整体呈椭球状或规则块状形貌,而核心内部的氧化物同样呈现规则的块状,棱角明显。能谱检验结果显示,炉号1#核心氧化物的主要成分为 Al_2O_3 ,如图1(a)所示或含有低MgO比例的镁铝尖晶石,外围的硫化物成分主要为MnS,如图1(b)所示。炉号3#铸坯中复合硫化物形状为球状或椭球状,其内部氧化物也为球状,表明

表1 42CrMoS4钢的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical Composition of 42CrMoS4 steel

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Ca	Ca/S
标准	0.39~0.45	0.17~0.37	0.65~0.75	≤ 0.020	0.020~0.030	1.00~1.15	0.20~0.30	—	—	—
1#	0.40	0.23	0.69	0.010	0.027	1.07	0.21	0.023	0.001 4	0.05
2#	0.39	0.25	0.70	0.011	0.025	1.08	0.22	0.022	0.001 5	0.06
3#	0.40	0.22	0.67	0.008	0.026	1.10	0.21	0.024	0.003 2	0.12
4#	0.40	0.26	0.68	0.007	0.024	1.07	0.22	0.022	0.002 5	0.10

表 2 42CrMoS4 钢 LF 出站精炼渣的主要成分

Table 2 Main ingredient of refining slag of 42CrMoS4 steel at LF outbound station

炉号	渣成分(质量分数)/%						碱度 R
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	TFe	
1 [#]	30.18	51.68	7.73	0.07	10.22	0.22	7.1
2 [#]	28.37	53.28	6.26	0.12	11.46	0.51	6.6
3 [#]	28.61	51.3	7.12	0.10	12.30	0.57	4.2
4 [#]	28.21	51.6	6.12	0.10	13.40	0.57	3.9

其形成后熔点较低。能谱检验结果显示,炉号 3[#]内部氧化物主要成分为高 Al₂O₃ 比例的钙铝酸盐,如图 1(c)所示,外围硫化物主要成分为低 CaS 比例的 (Ca,Mn)S,如图 1(d)所示。

2.2 钢中夹杂物形态对比

对 4 炉 42CrMoS4 钢 $\phi 130$ mm 轧材的夹杂物形态进行了研究,图 2 所示为 4 炉钢中轧材 1/2 半径位置复合硫化物形态。经过光学显微镜观察发现,各试样中的夹杂物多呈条状或纺锤状,其中炉号 1[#]和 2[#]试样中的夹杂物具有较多的细条状或纺锤状,呈现群集状分布,而炉号 3[#]和 4[#]试样中的夹杂物多为短条状,并且分布更加弥散。根据 GB/T10561—2005 标准中 A 法,评级结果见表 3。

从表 3 中看出,夹杂物的评级均符合与用户签订的技术协议要求,炉号 1[#]与 3[#]试样存在 1.0~1.5 级粗系 A 类夹杂,且 A 细夹杂均达到协议要求的上

表 3 42CrMoS4 钢 $\phi 130$ mm 轧材夹杂物评级结果Table 3 Results statistics table of 42CrMoS4 steel $\phi 130$ mm rolled bar inclusions rating

炉号	A 细	A 粗	B 细	B 粗	C 细	C 粗	D 细	D 粗	DS
	≤ 2.5	≤ 1.5	≤ 2.0	≤ 1.0	≤ 1.5	≤ 1.5	≤ 1.5	≤ 1.0	≤ 1.5
1 [#]	2.5	1.5	0	0	0	0	1	0	0
2 [#]	2.5	1.0	0	0	0	0	1	0	0
3 [#]	1.5	0	0	0	0	0	1	0	0
4 [#]	1.5	0	0	0	0	0	1	0	0

限 2.5 级,炉号 3[#]与 4[#]试样评级均为 A 细 1.5 级,未见 A 类粗系夹杂,炉号 3[#]与 4[#]夹杂物评级优于炉号 1[#]与 2[#]。秦春节等^[9]认为纺锤状(或球状)夹杂物更有利于提高可切削性,而硫化物分布均匀也对钢的切削性能有明显的增强作用,同时能消除各向异性,有利于加工工艺,因此,炉号 3[#]和 4[#]相比于炉号 1[#]和 2[#]不仅改善了钢材的易切削性能,而且有利于钢材在后续热处理及加工过程中的性能稳定。4 炉 42CrMoS4 钢试样中的典型夹杂物形态如图 2 所示。

考虑到钙含量对复合硫化物变形行为的影响,人工测量了 30 个典型复合硫化物的长度和宽度,计算了复合硫化物的长宽比和外围硫化物的钙含量,结果如图 3 所示。

从图 3 得知,炉号 1[#]与 2[#]轧材试样中夹杂长宽比为 1 的夹杂物占比较少,均小于 3%,长宽比 $> 1 \sim 3$ 、 $> 3 \sim 6$ 的夹杂物均占 12% 左右,长宽比

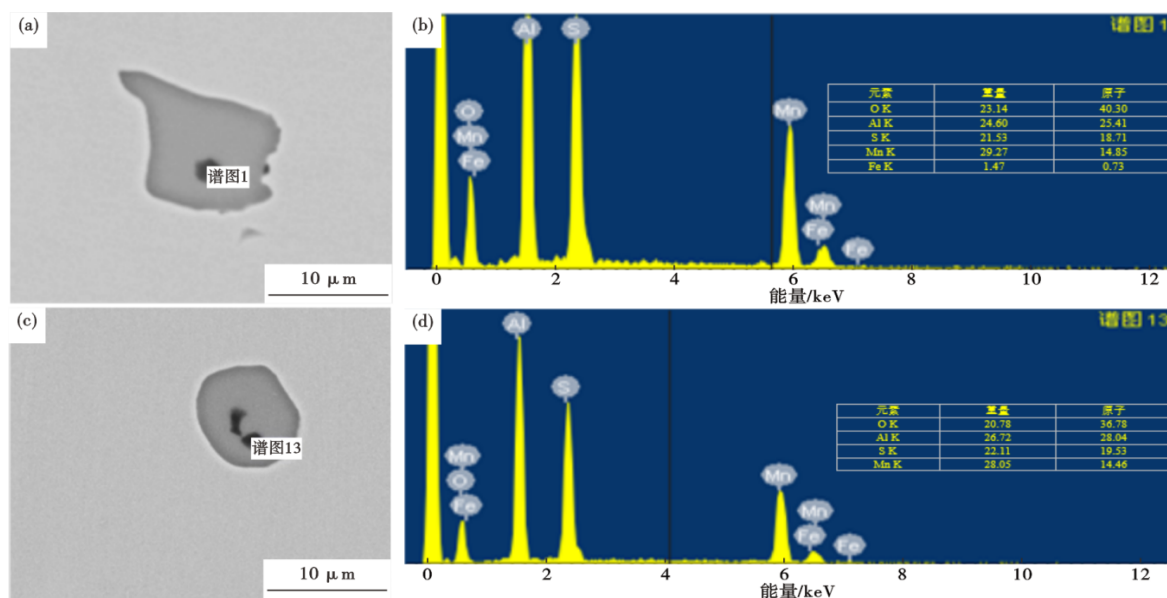


图 1 试验钢铸坯 1/4 厚度位置复合硫化物:(a)炉号 1[#]典型形貌,(b)炉号 1[#]核心氧化物成分,(c)炉号 3[#]典型形貌,(d)炉号 3[#]核心氧化物成分

Fig. 1 Composite sulfide at 1/4 thickness of the test steel billet: (a) typical morphology of heat No. 1[#], (b) core oxide composition of heat No. 1[#], (c) typical morphology of heat No. 3[#], (d) core oxide composition of heat No. 3[#]

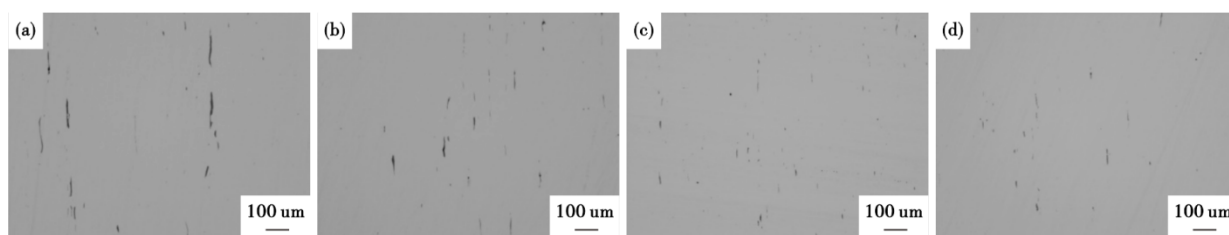


图2 42CrMoS4 钢试样中的典型夹杂物形态:(a)炉号 1[#], (b)炉号 2[#], (c)炉号 3[#], (d)炉号 4[#]

Fig. 2 Typical inclusions morphology in 42CrMoS4 steel sample: (a) heat No. 1[#], (b) heat No. 2[#], (c) heat No. 3[#], (d) heat No. 4[#]

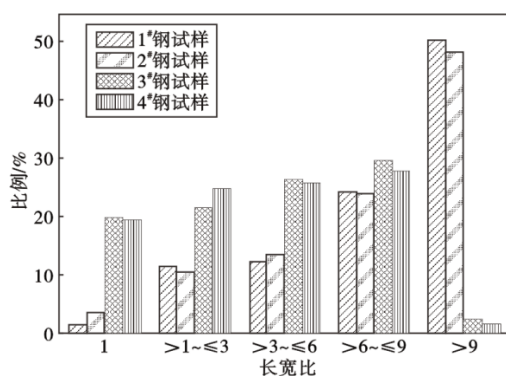


图3 42CrMoS4 钢试样中夹杂物长宽比的比例

Fig. 3 Ratio of inclusions to aspect ratio in 42CrMoS4 steel sample

>6~9 的夹杂物均占 24% 左右, >9 的占比分别高达 50.3% 与 48.4%; 炉号 3[#] 与 4[#] 轧材试样中长宽比为 1、>1~3、>3~6 均占比在 10%~18%, >9 的夹杂物分别占比 32.3% 与 35.7%。总体而言, 随着外围硫化物中钙含量的增加, 复合硫化物的长宽比迅速

减少。具体而言, 炉号 1[#] 与 2[#] 试样中复合硫化物最容易变形, 大部分长宽比超过 9, 呈现出明显的细长条状, 同时外围硫化物中的钙含量也最低; 炉号 3[#]、4[#] 试样中复合硫化物最不易发生变形, 其长宽比基本上都在 1~9, 呈现较为明显的纺锤状。

2.3 钢中夹杂物类型对比

为了进一步研究不同种类复合硫化物的主要成分, 分别对炉号 1[#] 与 3[#] 轧材进行了研究, 从每个试样中随机选取 10 个夹杂物, 对其成分进行能谱检验。夹杂物主要以硫化物为主, 对其核心的氧化物和表面的硫化物进行能谱分析, 结果显示, 炉号 1[#] 轧材中的夹杂物核心氧化物以低 MgO 比例的镁铝尖晶石为主; 炉号 3[#] 轧材中的夹杂物核心氧化物为较低 CaO 比例的钙镁铝酸盐, 且钙氧化物和镁氧化物的比例均低于炉号 1[#]。所有样品的外层硫化物主要是纯 MnS, 典型能谱分析如图 4 所示。

汽车用齿圈含硫钢试样中, 大量的硫化物均存

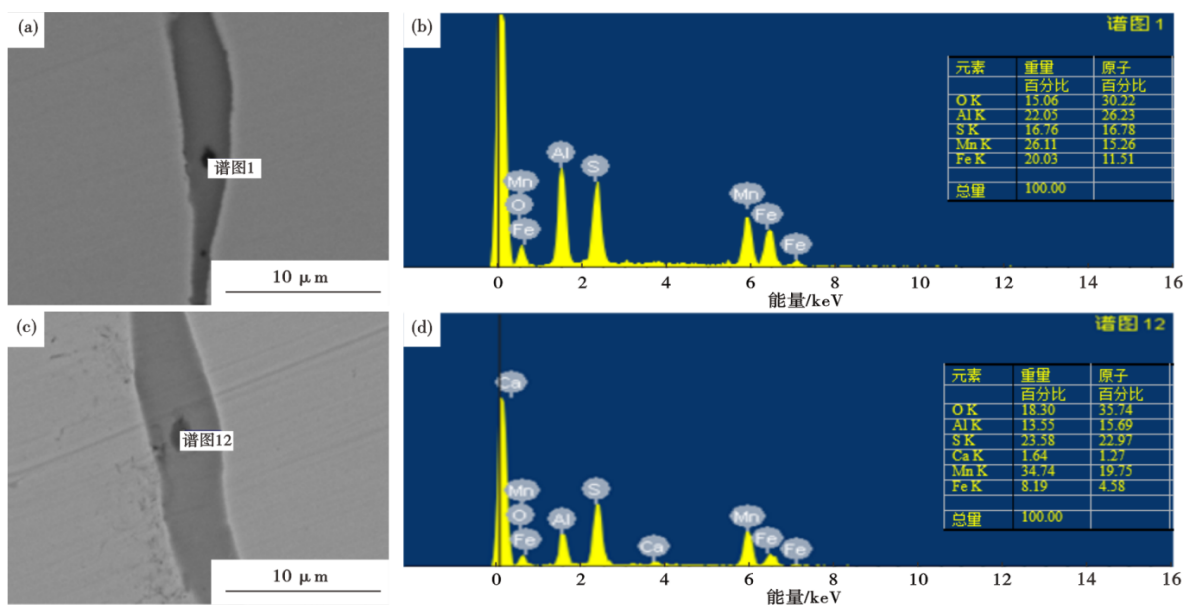


图4 试验钢核心夹杂物 SEM 形貌:(a) (b) 炉号 1[#], (c) (d) 炉号 3[#]

Fig. 4 SEM morphology of core inclusions in test steel: (a) (b) heat No. 1[#]; (c) (d) heat No. 3[#]

在,但没有发现独立存在的氧化物,主要原因是钢中的氧含量较低,减少了钢中的氧化物夹杂;夹杂物主要表现为硫化物,有助于改善钢的切削性能。此外,钢中夹杂物的分布不均匀,可能是弥散分布,也可能是群集状分布。炉号 3[#]试样中夹杂物的弥散分布比炉号 1[#]更为明显,具有较好的均匀性,在提高切削性能的同时有利于稳定钢材的机械性能。因此,通过控制钢的成分来影响硫化物的形成,可以增加钢中纺锤状或球状硫化物的比例,特别是复合硫化物的形成^[10]。

从以上分析,结合表 2,在 Ca/S 较低的汽车齿圈用钢中,为了使大多数硫化物尽可能具有一定的抗变形能力,硫化物中的钙含量不宜低,但也不宜太

高。同时,应考虑轧制工艺和热处理制度对硫化物形貌的影响,使钢中单个硫化物多为尺寸较小、分布分散的球状或纺锤形。

3 结论

(1)两种精炼工艺下的硫化物评级均满足协议要求,其中碱度 R 为 6.5 ~ 7.2 时,硫化物评级为 A 细 2.5 级, A 粗 1.0 ~ 1.5 级。碱度 R 为 3.9 ~ 4.2 时,硫化物评级为 A 细 1.5 级,

(2)当钢中 $w[S]$ 为 0.025% 时,此时,控制 Ca/S 比在 0.10 ~ 0.12,碱度 R 为 3.9 ~ 4.2,既保证了单个复合硫化物的高温抗变形能力,又保证了整体硫化物分布的均匀性,提高了切削性能且稳定了机械性能。

参考文献

- [1] 宗国良,浦晓东,俞建新,等. 汽车齿圈全自动转底式调质生产线的设计开发[J]. 热处理技术与装备, 2013, 34(2): 51-54.
- [2] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [3] 赵家七,材小锋,马建超,等. 铝镇静冷镦钢 CaS 结瘤机理及改进[J]. 钢铁, 2021, 56(9): 80-82.
- [4] 白瑞娟,刘成松,谭雷红,等. F45MnVS 非调质钢中硫化锰夹杂物特性控制的研究[J]. 特殊钢, 2022, 43(5): 7-13.
- [5] 李龙飞,林腾昌,张 强,等. 电渣重熔渣系对 C-HRA-3 耐热合金夹杂物的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(5): 76-82.
- [6] 邢 佳,杜晓建,张欣杰,等. 喂钙量与软吹氩对 316L 不锈钢中夹杂物的影响[J]. 特殊钢, 2022, 43(2): 31-35.
- [7] 杨树峰,李京社,朱立光,等. 钢中镁铝尖晶石夹杂物研究现状及发展[J]. 炼钢, 2010, 26(1): 74-78.
- [8] 鲁金龙,丘文生,成国光,等. 含 Ca 汽车控制臂用钢中复合硫化物控制机理[J]. 钢铁, 2022, 57(5): 118-128.
- [9] 秦春节,夏明哲,屠立群. 夹杂物对易切削钢性能的影响机理研究[J]. 浙江工业大学学报, 2015, 43(4): 412-415.
- [10] 尤大利,崔 衡,吴华杰,等. 汽车用含硫非调质钢中夹杂物的研究[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(1): 73-78.

欢迎全国冶金、机械、耐材及相关行业在《特殊钢》
期刊上刊登工艺设备和技术、产品研发宣传广告
联系人:陈颖 电话:13812128736