



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107557531 B

(45) 授权公告日 2020.11.20

(21) 申请号 201710640647.4

(22) 申请日 2017.07.31

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107557531 A

(43) 申请公布日 2018.01.09

(73) 专利权人 安徽钢研新材料科技有限公司

地址 241200 安徽省芜湖市繁昌县繁昌经济开发区春谷3D打印产业园

(72) 发明人 王启丞 王忠英 陈子坤 王前

(51) Int.Cl.

C21C 7/06 (2006.01)

C21C 7/068 (2006.01)

C21C 7/10 (2006.01)

审查员 田恩华

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种钡合金处理的非调质钢硫化物夹杂控制方法

(57) 摘要

本申请提供一种钡合金处理的非调质钢硫化物夹杂控制方法,采用钡合金对 Al_2O_3 夹杂进行变性,在提高钢水洁净度的同时,使残余 Al_2O_3 以弥散均匀状态分布,并作为后续硫化物夹杂物形成的核心,通过Al、Ba、S含量的控制、加入时间和方法的控制,实现非调质钢硫含量在0.04-0.06%的情况下,连铸实现8炉连浇,硫化物夹杂粗系 ≤ 2.0 级,细系 ≤ 3.0 级。

1. 一种钡合金处理的非调质钢硫化物夹杂控制方法,其特征在于步骤为:

第一步:对钢种进行冶炼,转炉出钢过程中在钢液中添加终脱氧剂晶粒细化元素,所述终脱氧剂晶粒细化元素为铝,铝添加量为使钢液中铝质量为0.01-0.05%;

第二步:在LF精炼结束时在钢液中加入钡合金,对第一步生成的 Al_2O_3 进行夹杂物变性,所述钡合金添加量为使钢液中钡质量为0.0001-0.03%;

第三步:在VD真空脱气后,在钢液中加入硫化物形成以氧化物为核心的复合硫化物,所述硫化物添加量为使钢液中硫质量为0.01-0.08%,所述硫化物的加入时间为添加钡合金 $\geq 10\text{min}$ 后。

2. 根据权利要求1所述一种钡合金处理的非调质钢硫化物夹杂控制方法,其特征在于:所述硫化物采用硫磺、硫化铁、喂入硫磺的包芯线或喂入硫化铁的包芯线。

3. 根据权利要求1所述一种钡合金处理的非调质钢硫化物夹杂控制方法,其特征在于:所述钡合金为SiBa包芯线、SiCaBa包芯线、SiAlBa包芯线或SiCaAlBa包芯线。

4. 根据权利要求1所述的一种钡合金处理的非调质钢硫化物夹杂控制方法,其特征在于:所述钢处理过程中的Al含量的控制范围为:0.01-0.05%,Ba含量的控制范围为:0.0001-0.030%,S含量的控制范围为:0.01-0.08%。

一种钡合金处理的非调质钢硫化物夹杂控制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到非调质钢生产过程中改善切削性能的硫化物夹杂的组成、形态和分布的控制,属于钢铁冶金领域的精炼夹杂物控制技术。

背景技术

[0002] 微合金非调质钢是一种理想的节约能源、节约资源的经济型新材料,符合钢铁产业发展政策要求,具有广阔的经济、社会效益和市场前景。其用途十分广泛,主要用于制造各类汽车、工程机械曲轴、连杆、传动轴、转向节等工件。汽车用非调质钢可降低能耗和成本,减少调质过程中淬火引起的变形开裂,并可实现轻量化。近年来,随着我国汽车产量和汽车保有量的增加,节能减排的压力迅速增大。但我国汽车用非调质钢应用还不普及,非调质钢仅占汽车用特钢的7%,而日本则占33%。在我国能源紧缺的现状并顺应国际发展趋势的情况下,扩展非调质钢在我国工业中应用具有重要意义。

[0003] 德国、瑞典和日本等几个国家率先在非调质钢研究与应用方面取得了较好的成果。20世纪80年代我国开始进入研发非调质钢的行列,但在标准水平和钢材质量的稳定性等方面,与日、德等国有明显差距,影响了非调质钢的推广和应用。

[0004] 为提高汽车用非调质钢的切削加工性能,钢中加入适量的硫(一般为0.035%~0.08%),可以促进产品切削加工时断屑,延长切削刀具的使用寿命,提高产品表面光洁度,改善钢材机加工性能。然而钢中硫化物在轧制变形以后易生成细长条状的硫化锰,引起钢材力学性能的各向异性,因此合理控制钢中硫化物的析出,使其具有合适的形态、尺寸、数量以及分布,对提高非调质钢等高品质钢的综合性能有着重要意义,硫化物的形态控制也是冶金行业致力解决的难点问题之一。钙处理含硫非调质钢是目前研究最多并且也是工业生产中最常用的方法。但目前含硫非调质钢中硫化物形态和尺寸的控制手段有限,相关的机理研究也缺乏深度。因此,汽车用含硫微合金非调质钢凝固过程硫化物控制技术的研发具有广阔的市场前景和巨大的社会效益。

[0005] 目前围绕控制钢中硫化物的形态和尺寸开展的主要研究工作,一是通过加入硫化物形成元素来控制硫化物的形态,二是通过控制作为硫化物析出核心的氧化物使硫化物细小、分散析出。不同的研究者从不同的角度对此问题开展了一系列研究,研究了硫化物的形成机理以及不同工艺因素对钢中硫化物形态的影响。

[0006] 钢水加钙处理使硫化物夹杂变性来改善钢材质量的方法已在炼钢生产中被广泛使用。文献7进行了钙处理改性硫化物形态的工业对比试验研究,对棒材中硫化物的形态、成分类型进行了定量统计分析。结果表明:钙处理能够使钢中形成更多的复合硫化物,提高了硫化物中的钙含量,从而明显降低了硫化物的长宽比。同时,通过研究发现提高Mn/S有利于改善铸态和棒材中硫化物的分布均匀性;随着Mn/S的提高有利于硫化物的球化或纺锤化控制,实验条件下Mn/S应控制在40左右。

[0007] 《镁和镁钙处理对非调质钢中硫化物形态的影响》研究了镁处理和镁钙复合处理对非调质钢中硫化物的形态、尺寸和分布的影响,表明变质处理使铸态硫化物由II类向III

类和I类转变,改善了硫化物的分布,但尺寸有所增大。

[0008] 北京科技大学学报刊登的《稀土在钢中的作用规律与最佳控制》研究稀土变质硫化物表明,为了得到高质量的稀土处理钢,必须控制钢中合适的RE/s比值的范围。内蒙古科技大学学报刊登的《稀土铈镁复合变质剂对55400钢中夹杂物的影响》利用RE-Mg复合变质处理含硫钢发现,夹杂物尺寸明显变小,分布均匀,长条状易变形的MnS夹杂物被尺寸小、呈球形并弥散分布的稀土、镁复合夹杂物所取代。钢中粗系硫化物级别明显减小,细系硫化物级别有所增大,钢中较大夹杂物变质为细小的夹杂物,钢中夹杂物尺寸得到很大改善。

[0009] 简龙,陈伟庆,孟金霞发表的《含硫非调质钢中硫化物形态的控制》在实验室对含硫非调质钢进行了冶炼和锻压实验,结果表明:随钢凝固速率的增加,钢中硫化物夹杂的尺寸减小而数量增多;随锻压压缩比的增加,硫化物夹杂碎裂而变得细小;在950℃锻压时硫化物的塑性最好,在1250℃时硫化物的塑性较好,在1050~1150℃之间硫化物的塑性较差;随着加热时保温时间的延长,硫化物夹杂的数量减少而尺寸增大。

[0010] 河南冶金刊登的《应用氧化物冶金技术开发非调质钢的研究》将氧化物冶金技术应用用于非调质钢的研究,证实了使钢中氧化物分散可调整MnS的大小和数量。

[0011] 材料热处理学报刊登的《等温热处理对YF45MnV钢中硫化物的影响》提出对YF45MnV钢连铸坯等温热处理从而控制钢中硫化物的概念,研究表明,合适的热处理参数能够将YF45MnV钢连铸坯中硫化物控制为较小尺寸和理想形态(纺锤状和近球形);等温处理后粗大的奥氏体,通过后续变形过程可以实现晶粒细化。

[0012] 材料热处理学报刊登的《易切削非调质钢凝固过程及钢中MnS析出规律》以易切削非调质钢典型钢种YF45MnV为研究对象,运用热力学计算软件,计算研究钢的析出行为,利用Scheil-Gulliver模型,计算模拟对硫化物形态分布影响显著的凝固过程,并研究凝固过程中合金元素的偏析行为。

[0013] 《硫化锰在钢中的Ostwald熟化过程的控制性元素的理论分析》根据稀溶液中第二相的Ostwald熟化的理论,分析计算了钢中硫、锰元素的相对含量对硫化锰在钢中的Ostwald熟化过程控制性元素的影响。当含锰的合金钢、低合金高强度钢和普碳钢中的锰含量大于0.17%时,硫化锰的Ostwald熟化过程的控制性元素是硫。

[0014] 《钢连铸过程的溶质微观偏析模型》考虑了钢凝固过程中 δ/γ 相转变及MnS析出的热力学条件,建立了耦合MnS夹杂析出的溶质微观偏析模型,分析了钢种成分、MnS夹杂物析出及冷却速率对钢凝固过程高温力学性能的影响规律。

[0015] 2007中国钢铁年会论文集刊登的控制和利用钢凝固过程中的显微偏析和宏观偏析开发了一个用于分析包括硫化物在内的非金属夹杂物成分变化的数学模型,并指出了在连铸板坯中阻止MnS析出的临界点状偏析尺寸。

[0016] 研究钢的高温力学性能时发现钢在1330℃固溶处理后,几乎所有的硫此时全部重新溶解,随着凝固的进行在晶界以硫化物的形式析出,S的重新析出对于钢的塑性影响很大。CaS能均匀地固溶于MnS中形成(Ca,Mn)S夹杂物,CaS的这种固溶强化效应能增加硫化物的硬度,并且随着硫化物中含量的增加,硫化物的硬度相应增加。

[0017] 而且大量研究结果表明,连铸坯中硫化锰的尺寸将影响其在后续轧制中的变形行为。当硫化锰小于5 μm 后,随着尺寸的减小,其塑形将降低;当其小于1 μm 后,轧制中硫化锰甚至不发生变形。如果能在轧制前将钢中的硫化物控制到较小尺寸,则其在后续轧制过程中

的变形将大为减小。

[0018] 综上所述,硫化物夹杂变性和凝固过程是控制硫化物组成、形态和分布的一个最重要的过程。但目前国内对含硫非调质钢凝固过程硫化物形成机理研究较少,控制水平较低,钢中硫主要以群聚分布的第II类MnS存在,导致钢材综合性能差,不能满足国内客户的需求,还需大量进口。

[0019] 本发明是在总结分析国内外汽车用含硫非调质钢中硫化物形成和控制技术的基础上,开发了以钡合金处理为基础的硫化物控制技术。

发明内容

[0020] 本发明要解决的技术问题是:现有基础中控制水平低、钢材综合性能差、含S量高、杂质含量高、连铸过程易出现水口结瘤等技术问题。

[0021] 技术方案:

[0022] 一种钡合金处理的非调质钢硫化物夹杂控制方法,步骤为:

[0023] 第一步:对钢种进行冶炼,转炉出钢过程中在钢液中添加终脱氧剂晶粒细化元素,所述终脱氧剂晶粒细化元素为铝,铝添加量为钢液质量的0.01-0.05%;

[0024] 第二步:在LF精炼结束时在钢液中加入钡合金,对第一步生成的 Al_2O_3 进行夹杂物变性,所述钡合金添加量为钢液质量的0.0001-0.03%;

[0025] 第三步:在VD真空脱气后,在钢液中加入硫化物形成以氧化物为核心的复合硫化物,所述硫化物添加量为钢液质量的0.01-0.08%。

[0026] 作为本发明的一种优选技术方案:所述硫化物采用硫磺、硫化铁、喂入硫磺的包芯线或喂入硫化铁的包芯线。

[0027] 作为本发明的一种优选技术方案:所述钡合金为SiBa包芯线、SiCaBa包芯线、SiAlBa包芯线或SiCaAlBa包芯线。

[0028] 作为本发明的一种优选技术方案:所述钢处理过程中的Al含量的控制范围为:0.01-0.05%,Ba含量的控制范围为:0.0001-0.030%,S含量的控制范围为:0.01-0.08%。

[0029] 作为本发明的一种优选技术方案:所述硫化物的加入时间为添加钡合金 $\geq 10\text{min}$ 后。

[0030] 有益效果:

[0031] 1、通过加入钡合金对尚未加硫的钢进行氧化物夹杂物变性处理,在提高含硫非调质钢洁净度的同时,细化和均匀化残余 Al_2O_3 夹杂,并以此作为形成硫化物夹杂的形成核心。

[0032] 2、通过先加入Ba后加入S的技术措施及控制Ba含量在0.0001-0.030%、硫含量在0.010-0.080%含范围,实现硫含量的稳定和硫化物的变性。并防止连铸过程的水口结瘤。

[0033] 3、对C70S6BY钢种在转炉出钢时加入0.015%的Al含量,在钢包精炼结束时按理论计算量加入0.01%的Ba含量,在真空处理后加入0.065%的S含量。最终获得硫化物夹杂小于2级,连续浇铸8炉以上的效果。

[0034] 4、对F45MnVS,在通过电炉出钢过程采用铝脱氧,在LF第一个样是调整铝含量到0.040-0.060%,在LF精炼结束时喂入2米/吨钢的硅钙钡包芯线。在VD真空脱气后破真空后加入硫含量到0.030-0.050%。最终获得硫化物夹杂小于2级,连续浇铸10炉以上的效果。

具体实施方式：

[0035] 下面通过具体实施对本发明的实施方案进行进一步详细描述。

[0036] 实施例1：

[0037] 1) 钢种：C70S6BY

[0038] 2) 工艺流程：100吨转炉冶炼→LF精炼+VD真空脱气→连铸220×280坯→保温、清理→加热炉加热→产 ϕ 70mm材→保温→矫直→扒皮→酸洗、清理→超声波探伤→取样检验分析。其中在转炉出钢过程加入铝，在LF精炼结束时喂入钡合金，在提高钢水洁净度的同时，对残余 Al_2O_3 夹杂变性为弥散分布的氧化物夹杂核心，作为进一步形成以氧化物为核心的硫化物的基础，在VD真空脱气后加入硫化物。

[0039] 3) 过程控制要点

[0040] (1) 转炉出钢脱氧剂合金化

[0041] 转炉出钢过程加入铝进行预脱氧操作，具体加入顺序为：硅铁、硅锰、高铬→铝→硅铝铁→高氮增碳剂→石灰，具体加入量如下表所示：

[0042]	硅铁	硅锰合金	高铬	石灰	精炼渣	铝	高氮增碳剂	硅铝铁
	50 kg	600 kg	150 kg	600 kg	300 kg	120 kg	450 kg	100 kg

[0043] (2) 精炼脱氧调整成分，加钡合金前的钢水成分：

[0044]	化学成分，%									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Mo	Al
	0.68	0.19	0.54	0.025	0.009	0.13	0.04	0.035	0.01	0.004

[0045] 喂入0.021%质量份的SiBa包芯线，即SiBa包芯线1.5米/吨钢。

[0046] (3) 精炼过程精炼渣的成分

[0047]	取样时机	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	碱度
	VD后	14.45	1.1	26.9	44.96	6.31	3.55
	吊包前	15.1	0.87	30.67	39.56	6.86	3.07

[0048] (4) 钢材熔炼化学成分调整硫含量，调整硫含量后的钢水成分

[0049] VD真空脱气后加入喂入硫磺的包芯线调整硫含量到符合钢种技术协议要求。

[0050]	钢水化学成分，%									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Mo	Al
	0.68	0.19	0.54	0.025	0.062	0.13	0.04	0.035	0.01	0.004

[0051] (5) 钢的非金属夹杂物

[0052]

非金属夹杂物, 级							
A 粗	A 细	B 粗	B 细	C 粗	C 细	D 粗	D 细
0.5	2.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5
0.5	2.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5

[0053] (6) 钢中气体含量

[0054]

气体含量, ppm		
O	N	H
13	118	1.24

[0055] 实施例2:

[0056] 1) 钢种:F45MnV

[0057] 2) 工艺流程:70吨EAF转炉冶炼→LF精炼+VD真空脱气→连铸180×240坯→缓冷/热送→加热炉加热→产材→缓冷→矫直→精整→超声波探伤→检查入库。其中在转炉出钢过程加入铝,在LF精炼结束时喂入钡合金,在提高钢水洁净度的同时,对残余Al₂O₃夹杂变性为弥散分布的氧化物夹杂核心,为进一步形成以氧化物为核心的硫化物的基础,在添加钡合金≥10min后加入硫化物。

[0058] 3) 过程控制要点

[0059] (1) 通过在电炉出钢过程加入铝进行预脱氧,在精炼过程调整合金及铝含量如下表所示。

[0060]

化学成分, %										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Cu	Mo	Al
0.45	0.32	1.24	0.013	0.011	0.08	0.01	0.073	0.07	0.01	0.049

[0061] (2) 然后喂入2.0米/吨的硅钙钡包芯线。随后进行VD真空处理。精炼过程精炼渣的成分

[0062]

CaO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	碱度
48.90	17.81	0.93	12.9	6.31	2.75

[0063] (3) 钢材熔炼化学成分,调整硫含量后的钢水成分

[0064] 真空处理后,根据钢中实际硫含量,加入喂入硫化铁的包芯线调整硫含量到钢种技术协议要求范围。

[0065]

钢水化学成分, %										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Cu	Mo	Al
0.45	0.35	1.25	0.013	0.043	0.08	0.01	0.073	0.07	0.01	0.031

[0066] (4) 钢的非金属夹杂物

[0067]

非金属夹杂物，级							
A 粗	A 细	B 粗	B 细	C 粗	C 细	D 粗	D 细
0.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
0.5	2.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5