

镁对 GCr15 轴承钢中氧化铝夹杂的变质行为

陈向阳^{1,2} 姜周华¹ 朱苗勇¹ 董杰² 王博²

(1 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2 莱芜钢铁集团, 莱芜 271104)

摘要 计算了 Mg 对 GCr15 轴承钢中 Al₂O₃ 夹杂物进行变质的热力学条件, 得出当 [Als] 为 0.03% 时, 钢中存在 2.0 × 10⁻⁶% Mg 即能对 Al₂O₃ 夹杂起变质作用, 生成 MgO · Al₂O₃。通过 MoSi₂ 电阻炉对 1 kg 轴承钢水插入 1 g 含 16.55% Mg 的镁铝合金粉, 试验 Mg 对 Al₂O₃ 夹杂的变质效果。实验结果表明, 加 Mg 后, 钢中 ≥ 10 μm Al₂O₃ 夹杂转变成细小、球形镁铝尖晶石夹杂, 其中 ≤ 5 μm 夹杂占 99.46%, 其余为 5 ~ 10 μm 夹杂。

关键词 轴承钢 镁铝合金 夹杂物 变质行为

Modification Behavior of Magnesium on Alumina Inclusion in Bearing Steel GCr15

Chen Xiangyang^{1,2}, Jiang Zhouhua¹, Zhu Miaoyong¹, Dong Jie² and Wang Bo²

(1 School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004;
2 Laiwu Iron and Steel Group, Laiwu 271104)

Abstract Thermodynamic conditions to modify Al₂O₃ inclusions in bearing steel GCr15 by Mg have been calculated which was obtained that as [Als] was 0.03%, 2.0 × 10⁻⁶% Mg in steel could modify the Al₂O₃ to form MgO · Al₂O₃. With added 1 g magnesium aluminium powder containing 16.55% Mg in 1 kg bearing steel liquid in a MoSi₂ electric resistance furnace to test the effect of Mg on Al₂O₃ inclusion modification. The test results showed that after added Mg, ≥ 10 μm Al₂O₃ inclusions were modified to fine, spherical magnesium-aluminum spinel inclusions, of which ≤ 5 μm inclusions accounted for 99.46%, others were 5 ~ 10 μm inclusions.

Material Index Bearing Steel, Magnesium-Aluminium Alloy, Inclusions, Modification Behavior

非金属夹杂物是钢铁产品出现缺陷的主要诱因, 尤其是以 Al 作为主要脱氧剂的钢种, 其脱氧产物 Al₂O₃ 容易聚集成簇状夹杂不易上浮去除, 残留在钢中的 Al₂O₃ 夹杂物在轧制过程中沿轧制方向碎裂为链状夹杂物带, 其尖锐的棱角易引发形成空穴和成为应力源, 对钢材的冲击韧性和疲劳寿命产生危害^[1,2], 而且在铝镇静钢的浇铸过程中, Al₂O₃ 夹杂物也是造成水口堵塞的主要因素之一。

目前, 国内外研究者尝试采用 Mg 等碱土金属对轴承钢进行夹杂物变质处理, 以获得形状和尺寸都比较理想的复合夹杂物^[3]。Saxena^[4] 的研究结果表明 Mg 能使簇状 Al₂O₃ 夹杂变成尺寸细小、边缘圆滑的 MgO · Al₂O₃ 夹杂物, 而且其周围被能变形的硫化物所包裹, 这种多相的夹杂物对钢的疲劳性能有害程度较小。

本文首先通过计算分析了 Mg 对 Al₂O₃ 夹杂物进行变质的热力学条件, 然后通过实验考察了镁的夹杂物变质效果, 计算结果和实验结果为 Mg 在夹杂物变质方面的应用提供了理论依据。

1 镁变质氧化铝夹杂物热力学分析

1.1 氧、镁和铝活度系数的计算

首先选取 GCr15 轴承钢作为计算和实验对象, 表 1 给出了 GCr15 轴承钢的成分。

由于轴承钢中氧、镁和铝的质量分数都较小, 认为这些元素遵守亨利定律, 并且选取 1% 质量分数为标准态。表 2 给出了 3 种元素的相互作用系数, 活度系数按照活度计算公式 $\lg f_i = \sum e_i^j [j]$ 进行计算, 其中: f_i - i 元素的活度系数; e_i^j - j 元素对 i 元素的活度作用系数; $[j]$ - j 元素的质量分数。计算得到: $f_O = 0.22$, $f_{Mg} = 1.41$, $f_{Al} = 1.24$ 。

表 1 GCr15 轴承钢成分/%

Table 1 Chemical composition of bearing steel GCr15 /%

C	Si	Mn	Cr	P	S	Als
1.0	0.25	0.30	1.50	0.020	0.010	0.03

表 2 1873 K 下铁液中元素的相互作用系数 e_i^j

Table 2 Interaction coefficient e_i^j of elements in molten steel at 1873 K

元素 i	元素 j						
	C	Si	Mn	Cr	P	S	Al
Al	0.091	0.005 6	-	-	-	0.03	0.045
O	-0.45	-0.131	-0.021	-0.04	0.07	-0.133	-3.9
Mg	0.15	-	-	-	-	-	-

1.2 镁铝联合脱氧优势区图

镁铝联合脱氧生成镁铝尖晶石的反应式为:



$$\Delta G_4^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}}{a_{[\text{Mg}]} \cdot a_{[\text{Al}]}^2 \cdot a_{[\text{O}]}^4} = -1973640 + 625.92 T / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2)$$

将各元素活度系数代入得到

$$[\text{Mg}] \cdot [\text{Al}]^2 \cdot [\text{O}]^4 = 8.85 \times 10^{-21} \quad (3)$$

由此可以得到关于轴承钢中 Mg、Al 含量与脱氧产物的关系图(图 1)。从图 1 可见, 1873 K 时, 在轴承钢的酸溶铝含量 0.02% ~ 0.06% 范围内, 只要有微量镁的存在, 就有可能生成 Al_2O_3 夹杂物发生变质反应。以酸溶铝含量 0.03% 为例, 当钢中存在约 $2.0 \times 10^{-6}\%$ 的 Mg 即可生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 而 Mg 含量达到约 $3.0 \times 10^{-4}\%$ 时, 钢中会有 MgO 生成, 这是 Mg 与 Al 竞争脱氧的结果。

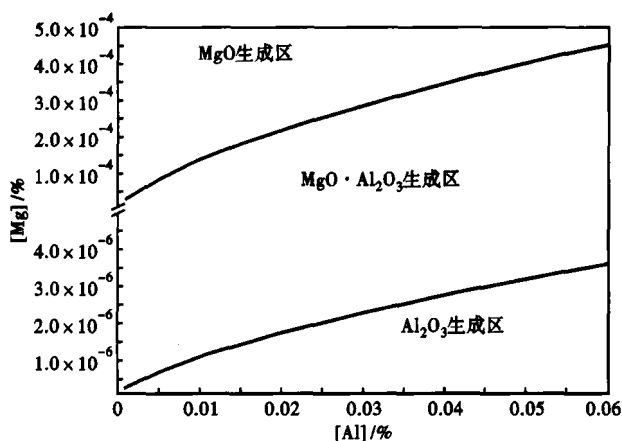


图 1 1873 K 时轴承钢中 $[\text{Mg}]$ 、 $[\text{Al}]$ 与脱氧产物组成的关系
Fig. 1 Relation between $[\text{Mg}]$, $[\text{Al}]$ and ingredient of deoxidation products in bearing steel at 1873 K

2 镁铝合金夹杂物变质实验

为了考察 Mg 对 Al_2O_3 夹杂物的变质效果, 对 GCr15 轴承钢进行了镁铝合金夹杂物变质实验。由于 Mg 蒸汽压 1600 °C 高达 $1.927 \times 10^6 \text{ Pa}^{[5]}$, 为了减小 Mg 蒸汽逸出, 本实验以含镁 16.55% 的镁铝合金包芯线方式喂入钢液, 从而提高 Mg 的收得率。

2.1 实验方法

实验在 MoSi₂ 电阻炉内进行, 采用 B 型热电偶测温。实验步骤为: 在坩埚中装入 1 kg 轴承钢料, 通电升温, 炉膛内通入氩气保护。升温至 1600 °C 钢料熔清后加入 80 g 渣料, 渣料熔化后插入 0.5 g 铝

进行脱氧, 反应 30 min 后, 用石英管抽取 1# 样(加镁前试样)。插入 1 g 含镁 16.55% 的镁铝合金粉, 进行夹杂物变质处理。反应 30 min 后, 停电随炉冷却, 冷却至室温后取出钢锭, 利用线切割方法制作 2# 样(加镁后试样)。对试样进行全氧分析、扫描电镜观察和定量金相观察。

2.2 实验结果

全氧分析结果得出, 镁铝合金处理后 T[O] (钢中全氧含量) 由 20×10^{-6} 降至 14×10^{-6} , 原因是喂入镁铝合金后钢中形成了镁蒸汽, 镁气泡在逸出时气泡的表面不断进行脱氧反应, 脱氧产物吸附在气泡表面最终被带出钢液, 使钢中全氧值降低。

将试样加工成 $\Phi 6 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆棒, 将端面打磨、抛光后, 用扫描电镜及能谱仪对夹杂物的形貌和成分进行了分析。图 2 给出了每炉实验 1# 样和 2# 样中典型夹杂物的扫描电镜照片和能谱分析的元素含量。

由 1# 样可知, 钢液经铝脱氧 30 min 后, 钢中夹杂物成分以 Al_2O_3 为主, 而镁铝合金变质处理 30 min 后所取 2# 样中没有观察到 Al_2O_3 , 夹杂物几乎均为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 而且镁铝原子摩尔比高于 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 有些 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物被硫化物包裹, 这与文献[6]中的介绍是一致的; 2# 样中还观察到了有 MgO 夹杂物的生成, 这是由于钢中溶解 Mg 含量增加, Mg 部分或者完全取代铝脱氧所致, 这与热力学计算是相符的。镁铝合金处理后的镁铝尖晶石夹杂物尺寸细小、形状接近于球形, 而处理前的氧化铝夹杂颗粒尺寸较大, 而且形状也不规则。由以上对比可以看出钢液经镁铝合金处理, 钢中夹杂物成分、形貌和尺寸都发生了显著变化, 说明微量镁起到了很好的夹杂物变质效果。

将试样端面打磨、抛光后, 用 LEICA Q5501W 图像仪、DMRME 显微镜进行定量金相观察, 每个试样观察 40 个视场。表 3 给出了夹杂物数量百分比在各个尺寸区间分布的统计数据。

夹杂物尺寸对轴承钢疲劳寿命呈非线性影响, 如果夹杂物数量多但尺寸细小, 轴承钢仍然能获得高的疲劳寿命, 而数量极少的大颗粒夹杂则明显降低轴承钢的疲劳寿命。一般认为, 直径大于 $8 \mu\text{m}$ 的夹杂物对轴承钢的疲劳寿命会产生危害, 而直径小于 $3 \mu\text{m}$ 的夹杂物几乎是无害的^[7]。从表 3 中可以看出, 经镁铝合金处理后, 大尺寸夹杂物比例减小, 小尺寸夹杂物的数量百分比明显升高, 夹杂物平均直径减小; 无害夹杂物(直径小于 $3 \mu\text{m}$) 的比例

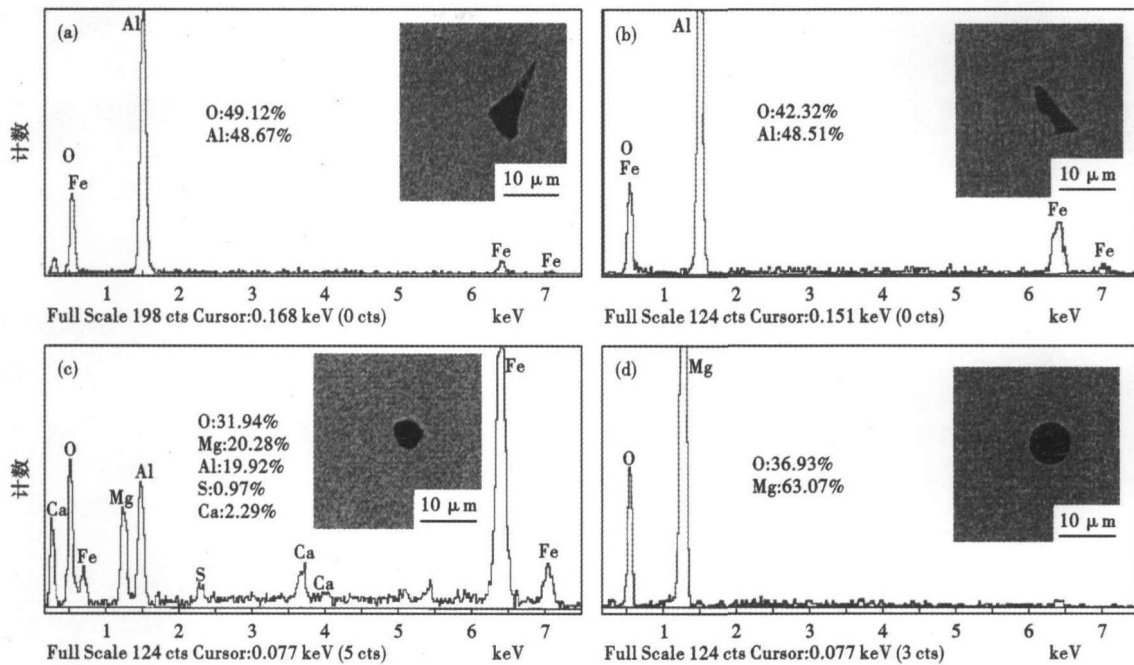


图2 加镁前(1*样:a,b)和加镁后(2*样c,d)轴承钢中典型夹杂物扫描电镜(SEM)及能谱(EDS)分析结果(克分子分数)
Fig. 2 SEM morphology and EDS analysis of typical inclusions in bearing steel (mol fraction): (a), (b) before adding magnesium, No1 sample; (c), (d) after adding magnesium. No2 sample

表3 加镁前、后轴承钢中夹杂物尺寸分布变化

Table 3 Distribution change of size of inclusions in bearing steel before and after adding magnesium

试样	不同尺寸夹杂物数量的分布/%					平均直径/ μm	总数/ 个
	尺寸范围/μm						
	0~5	5~10	10~15	>15	<3		
加镁前 (1*样)	89.36	8.51	1.60	0.53	79.26	2.263	188
加镁后 (2*样)	99.46	0.54	0	0	96.23	1.103	371

升高,夹杂物平均直径减小;镁铝合金处理后2*样中夹杂物直径几乎均小于5 μm,其中无害夹杂物(直径小于3 μm)的比例高达96.23%,其夹杂物平均直径达1.103 μm。

3 结论

- (1)微量的Mg即能起到变质Al₂O₃夹杂物的作用,使Al₂O₃向MgO·Al₂O₃甚至是MgO转变。
- (2)镁铝合金变质处理后,形状不定的Al₂O₃夹杂物转变为球形MgO·Al₂O₃夹杂物,且复合有CaS,钢中还观察到MgO的生成,变质效果十分显著。
- (3)镁铝合金处理优化了夹杂物的尺寸分布,

大于5 μm尺寸的夹杂物比例明显减小,小于5 μm尺寸的夹杂物比例升高,说明镁有细化夹杂物尺寸的作用。

参考文献

- 1 殷瑞钰. 钢的质量现代进展. 北京:冶金工业出版社,1995
- 2 钟顺思,王昌生. 轴承钢. 北京:冶金工业出版社,2000
- 3 周德光,傅杰,李晶,等. 轴承钢中镁的控制及作用研究. 钢铁,2002,37(7):23
- 4 Saxens S K. Using Magnesium Treatment to Produce Super Clean Steel with Excellent Mechanical Property. SEAIISI,1997(7):42
- 5 De Barbadilio J J. Reactivity of Magnesium and Calcium in Liquid Steel. De Barbadilio J J,Snape E. Inclusions in Steel. U S A; American Society for Metals,1975:70
- 6 Saxena S K. Refining Reaction of Magnesium in Steel at Steelmaking Temperature. Proceedings International Symposium on the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking. Toronto; Conference of Metallurgists,1982:17
- 7 杨建宏,雷建中,叶键熠,等. 轴承钢洁净度对轴承疲劳寿命的影响. 轴承,2001,43(5):28

陈向阳(1966-),男,高级工程师,1988年东北大学毕业,洁净钢冶炼工艺研究。

收稿日期:2009-01-08

欢迎订阅 2010 年《特殊钢》杂志

邮发代号:38-183

定价:16.00元/期 96.00元/年