

## GCr15 轴承钢 LF 含 BaO 精炼渣系脱硫研究

杨吉春 赵丙新 左立杰 聂亚丽  
(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

**摘要** 通过 Mo 丝高温电阻炉采用正交实验法研究了 LF 精炼渣系 (/% : 28.75 ~ 58.05CaO, 12.50 ~ 32.43Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 ~ 15BaO, 8 ~ 20SiO<sub>2</sub>, 6MgO, 10CaF<sub>2</sub>) 的成分对高碳铬轴承钢 GCr15 (/% : 0.99C, 1.45Cr, 0.034S) 脱硫的影响。结果表明, 当 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2.5, (SiO<sub>2</sub>) = 14%, (BaO) 由 0 增至 8% 时, 精炼渣对钢液的脱硫率增加, (BaO) 由 8% 增至 15% 时脱硫率降低; 当 (BaO) = 7.5%, (SiO<sub>2</sub>) = 14% 时, 随 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 增加, 精炼渣的脱硫率增加; 当 (BaO) = 7.5%, (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2.5 时, 随 (SiO<sub>2</sub>) 增加, 精炼渣的脱硫率降低。钢液最佳脱硫效果的 LF 精炼渣组成为: 6% ~ 10% (BaO), 3.5 ~ 4.0 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 8% ~ 12% SiO<sub>2</sub>。

**关键词** GCr15 轴承钢 LF 精炼渣 BaO 脱硫

## A Study on Desulphurization of Bearing Steel GCr15 with LF Bearing BaO Refining Slag Series

Yang Jichun, Zhao Bingxin, Zuo Lijie and Nie Yali  
(Material and Metallurgy School, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

**Abstract** The effect of ingredient of LF refining slag series (/% : 28.75 ~ 58.05CaO, 12.50 ~ 32.43Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 ~ 15BaO, 8 ~ 20SiO<sub>2</sub>, 6MgO, 10CaF<sub>2</sub>) on desulphurization of high carbon chromium bearing steel GCr15 (/% : 0.99C, 1.45Cr, 0.034S) has been studied by Mo wire high temperature electric resistance furnace and using orthogonal test method. Results shown that as (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2.5 and (SiO<sub>2</sub>) = 14%, with increasing (BaO) from 0 to 8%, the desulphurization rate of liquid by refining slag increases, while with increasing (BaO) from 8% to 15% the desulphurization rate decreases; as (BaO) = 7.5% and SiO<sub>2</sub> = 14%, with increasing (CaO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the desulphurization rate by refining slag increases; and as (BaO) = 7.5% and (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2.5, with increasing (SiO<sub>2</sub>), the desulphurization rate by refining slag decreases. The ingredient of LF refining slag with optimum desulphurization rate of liquid is 6% ~ 10% (BaO), 3.5 ~ 4.0 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and 8% ~ 12% SiO<sub>2</sub>.

**Material Index** Bearing Steel GCr15, LF, Refining Slag, BaO, Desulphurization

轴承钢中的硫化物夹杂与钢中硫含量有关, 硫化物夹杂含量随硫含量增加而增加。因而, 减少轴承钢硫化物夹杂含量, 必须从降低硫含量着手, 选择具有良好冶金性能的精炼渣是冶炼高质量的轴承钢的关键环节<sup>[1]</sup>。

### 1 实验方法

国内外轴承钢 LF 精炼渣的 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 为 1 ~ 4, 渣中 SiO<sub>2</sub> 含量 - (SiO<sub>2</sub>) 在 8% ~ 20%, 为保证精炼渣的流动性及成渣时间, 渣中 CaF<sub>2</sub> 含量 - (CaF<sub>2</sub>) 一般在 10% 左右<sup>[2]</sup>。渣中 MgO 含量 - (MgO) 一般控制在 6% 左右, 主要降低精炼渣对钢包的侵蚀。

为了进一步脱硫同时减少轴承钢中的 D 类夹杂, 可在精炼渣中加入少量的 BaO。BaO 的光学碱度为 CaO 的 1.15 倍。通过的高温钼丝炉上测量硫在钢液与 BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 渣系之间的平衡分配表明<sup>[3]</sup>: 在常用脱硫精炼渣系 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

MgO-SiO<sub>2</sub> 中加入 7% BaO 左右能显著提高渣的硫容量。本研究精炼渣中 BaO 含量 - (BaO) 为 0 ~ 15%。

实验采用的三因素二次正交实验法设计实验<sup>[4]</sup>, 共实验 15 次。三因素五水平编码如表 1 所示。

表 1 因素水平表  
Table 1 Factor and level list

因素	(BaO)/ %	(CaO)/ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(SiO <sub>2</sub> )/ %	(MgO)/ %	(CaF <sub>2</sub> )/ %
编码变量	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
r = +1.215	15.00	4.00	20.00	6.00	10.00
上水平 (+1)	13.67	3.73	18.94	6.00	10.00
零水平 (0)	7.50	2.50	14.00	6.00	10.00
下水平 (-1)	1.33	1.27	9.06	6.00	10.00
r = -1.215	0	1.00	8.00	6.00	10.00

脱硫实验在钼丝高温电阻炉中进行, 以一定的速度升温至 1500 °C, 全程通氩气保护, 将坩埚 [一定量配好的精炼渣放入外套石墨坩埚 (Φ65 mm × 130 mm) 的刚玉坩埚 (Φ50 mm × 120 mm) 底部, 渣上面放置 GCr15 轴承钢试验钢样 300 g 左右 (表 2),

渣钢比控制为 10% ]放入炉内,温度达到 1 580 ℃ 时,保温 50 min,每隔 10 min 用石英玻璃棒搅拌一次。实验结束后,取出坩埚,待冷却后,将钢样和渣样加工后进行分析,脱硫结果见表 3。

表 2 脱硫前实验用钢的主要化学成分/%

Table 2 Main chemical composition of test steel before desulphurizing/%

C	Si	Mn	Cr	P	S	O
0.99	0.23	0.35	1.45	0.012	0.034	0.001 8

表 3 精炼渣成分及脱硫实验结果

Table 3 Ingredient of refining slag and desulphurizing experimental results

编号	精炼渣成分/%						[S]/%	脱硫率/%	(FeO)/%	[O]/10 <sup>-6</sup>
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>				
1	40.53	10.86	13.67	18.94	6.00	10.00	0.012	65.65	0.38	7.92
2	48.32	12.95	13.67	9.06	6.00	10.00	0.007	78.35	0.36	7.51
3	50.26	13.47	1.33	18.94	6.00	10.00	0.015	54.14	0.58	10.26
4	58.05	15.56	1.33	9.06	6.00	10.00	0.005	85.72	0.33	7.27
5	28.75	22.64	13.67	18.94	6.00	10.00	0.008	75.00	0.43	6.93
6	34.28	26.99	13.67	9.06	6.00	10.00	0.013	62.49	0.48	9.23
7	35.66	28.07	1.33	18.94	6.00	10.00	0.021	38.77	0.73	11.86
8	41.18	32.43	1.33	9.06	6.00	10.00	0.018	47.45	0.61	9.83
9	50.00	12.50	7.50	14.00	6.00	10.00	0.009	72.36	0.41	7.34
10	31.25	31.25	7.50	14.00	6.00	10.00	0.016	53.31	0.54	9.25
11	39.29	15.71	15.00	14.00	6.00	10.00	0.010	69.29	0.46	8.12
12	50.00	20.00	0	14.00	6.00	10.00	0.014	59.33	0.55	9.88
13	40.36	16.14	7.50	20.00	6.00	10.00	0.005	84.47	0.27	6.23
14	48.93	19.57	7.50	8.00	6.00	10.00	0.006	83.30	0.42	7.14
15	44.64	17.86	7.50	14.00	6.00	10.00	0.010	71.53	0.49	8.29

$$\text{脱硫率} = \frac{\text{初始硫含量} - \text{终点硫含量}}{\text{初始硫含量}} \times 100\%$$

2 实验结果分析

根据实验数据得出的脱硫率与精炼渣成分的回归方程为:

$$\eta_{\text{脱硫率}} = 74.59 + 7.61(\text{BaO}) + 6.16(\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3) - 2.57(\text{SiO}_2) - 0.77(\text{BaO})(\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3) - 0.31(\text{BaO})(\text{SiO}_2) + 0.12(\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2) - 0.26(\text{BaO})^2 - 0.08(\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3)^2 - 0.12(\text{SiO}_2)^2$$

从表 4 可以看出,  $F = 14.219 > F_{0.01}(9, 5) = 10.2$ , 说明脱硫率回归方程在  $\alpha = 0.01$  水平上显著。

从表 5 分析可知各实验因素的显著性。一次项  $X_1$  和  $X_2$  在  $\alpha = 0.01$  水平上显著; 一次项  $X_3$ 、交互项  $X_1X_2$  及二次项  $X_3^2$  在  $\alpha = 0.05$  水平上显著; 交互项  $X_1X_3$ 、 $X_2X_3$  及二次项  $X_1^2$  和  $X_2^2$  不显著。

表 4 回归方程的显著性分析

Table 4 Analysis on significance of regression equation

方差来源	平方和	自由度	均方和	F
$S_{\text{总}}$	2 780. 023	$f_{\text{总}} = 15 - 1 = 14$	-	$F = \frac{S_{\text{回}}/f_{\text{回}}}{S_{\text{剩}}/f_{\text{剩}}} =$
$S_{\text{回}}$	2 675. 487	$f_{\text{回}} = 9$	-	
$S_{\text{剩}}$	104. 536	$f_{\text{剩}} = 14 - 9 = 5$	$V_e = 20.907$	14. 219

注:  $F$ - 两个正态总体方差  $F$  假设检验方法的简称。

2.1 BaO 含量对脱硫率的影响

由图 1(a) 可知, 随着精炼渣中 (BaO) 的增加, 精炼渣脱硫率先呈增加趋势而后逐渐降低, 当 (BaO) 在 8.0% 附近时, 脱硫率达到最高值 71%, (BaO) 在 6% ~ 10% 可获得较高的脱硫率, 脱硫效果更好。

在渣液中 BaO 的离子半径较 CaO 大, 离子间引力较小, 并且在 BaO 分子中的离子百分数也较 CaO 分子中的更高。从热力学角度看, 在 1 873 K 时, BaO 脱硫反应的标准吉布斯自由能  $\Delta G_{(\text{BaO})} = -311\,352 \text{ J/mol}$ , 而 CaO 脱硫反应的标准吉布斯自由能  $\Delta G_{(\text{CaO})} = -267\,294 \text{ J/mol}$ <sup>[5]</sup>, 可见在条件相同时 BaO 的脱硫反应更易进行。因此, 当 (BaO) 在 0 ~ 8.0% 的范围内增加时, 渣钢内  $L_s$  应随 (BaO) 的增加而增大, 脱硫率增大; 当 (BaO) 大于 8.0% 时, 脱硫率开始降低。原因是 BaO 的相对分子量为 153 远大于 CaO 的 56, 当 BaO 加入量较多时, 参与脱硫反应的碱性氧化物组元的总物质的量反而会减小, 引起熔渣碱度下降, 精炼渣的脱硫率逐渐降低。

2.2 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 对脱硫率的影响

由图 1(b) 可知, 在研究范围内, 精炼渣的脱硫率随着 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的增大而升高, 当 (CaO)/

表 5 实验因素的显著性分析

Table 5 Analysis on significance of test factors

来源	一次项			交互项			二次项		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1^2$	$X_2^2$	$X_3^2$
均方和	634. 182	415. 761	139. 497	200. 253	88. 714	30. 272	77. 571	56. 543	135. 962
F	30. 334	19. 886	6. 672	9. 578	4. 243	1. 448	3. 710	2. 704	6. 503
显著性( $\alpha$ )	0. 01	0. 01	0. 05	0. 05	-	-	-	-	0. 05

注:  $F_{0.01}(9, 5) = 10.2$ ,  $F_{0.05}(9, 5) = 4.77$

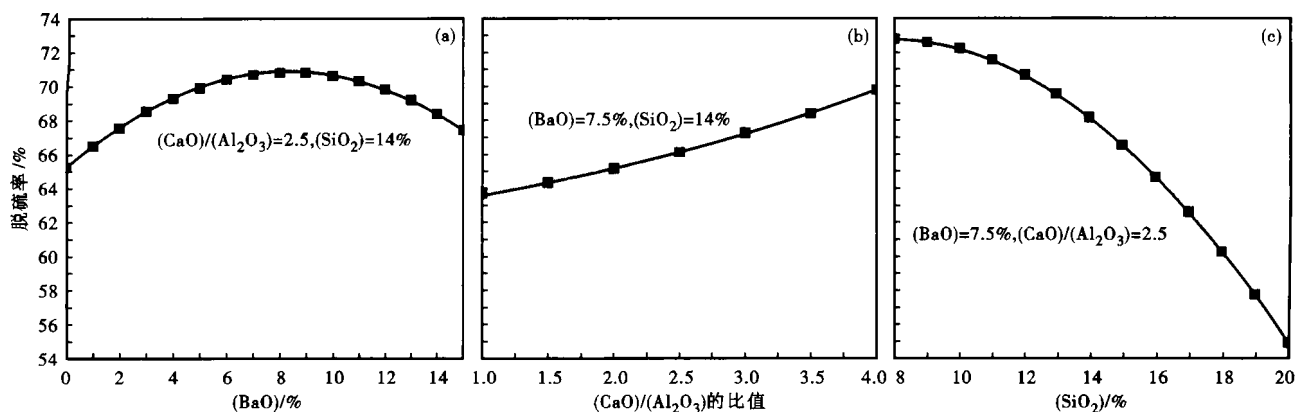


图1 精炼渣中 BaO 含量(a)、(CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 比值(b)和 SiO<sub>2</sub> 含量(c)对 GCr15 轴承钢液脱硫率的影响

Fig.1 Effect of BaO content (a), (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) value (b) and SiO<sub>2</sub> content (c) in refining slag on desulphurization of bearing steel GCr15 liquid

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 在 4 时,精炼渣的脱硫率达到最高值 70%。

首先,由 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相图可知,在 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 大于 1 时,CaO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结合形成低熔点的 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,同时 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 将与 2CaO · SiO<sub>2</sub> 和 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成低熔点共晶物 CaO · SiO<sub>2</sub>-CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 2CaO · SiO<sub>2</sub>-3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;而且当 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 增大过程中,逐渐形成 CaO 与低熔点共晶物的混合物,这可保证渣的快速熔化性系和高的熔渣碱度,保证快速成渣和好的脱硫热学条件优势,促进脱硫反应进行。

其次,随着精炼渣中 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的增加,碱度增大,渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活度将降低,使得平衡条件下渣中氧的活度降低,由硫分配比的计算式(1)可知,精炼渣的硫分配比  $L_S$  增加,脱硫率增大。所以渣中 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 在 3.5 ~ 4.0 时可以取得较好的脱硫效果。

$$\lg L_S = \lg C_S + \lg f_{[S]} - \frac{1}{3} \lg a_{(Al_2O_3)} + \frac{2}{3} \lg [Al] + \frac{21168}{T} - 5.703 \quad (1)$$

式中: $L_S$ - 硫的分配系数; $C_S$ - 熔渣的硫容量; $f_{[S]}$ - S 元素在钢中的活度系数; $a_{(Al_2O_3)}$ - 渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活度;[Al]- 钢液中 Al 的含量。

### 2.3 SiO<sub>2</sub> 含量对脱硫率的影响

由图 1(c)可知,在研究范围内,渣中 (SiO<sub>2</sub>) 在 8% ~ 20% 时,精炼渣的脱硫率随着 (SiO<sub>2</sub>) 的降低,当 (SiO<sub>2</sub>) 在 8% 时,精炼渣的脱硫率达到最高

值 73%。

在精炼渣中加入一定量的 SiO<sub>2</sub> 期望炉渣有一定的发泡能力。由图 1(c)所示精炼渣中 SiO<sub>2</sub> 的范围,现将渣中 (SiO<sub>2</sub>) 确定为 8% ~ 12%。

### 3 结论

根据实验数据,回归出了精炼渣组分与脱硫率之间的关系式。通过实验及理论分析可知,渣中 (BaO) 由 0 增加到 15% 时,精炼渣脱硫率先呈增加趋势而后逐渐降低;(CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 由 1 增加到 4,精炼渣脱硫率呈逐渐增加;(SiO<sub>2</sub>) 由 8% 增加到 20%,精炼渣脱硫率逐渐降低。LF 脱硫效果最佳的精炼渣配比为:(BaO) 为 6% ~ 10%,(CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 为 3.5 ~ 4.0,(SiO<sub>2</sub>) 为 8% ~ 12%。

### 参考文献

- 1 易操,朱荣,董凯,等.GCr15 钢 LF 精炼渣系脱硫优化的研究.钢铁研究,2010,38(1):12
- 2 陈建斌,杨治立,贺道中.炉外处理.北京:冶金工业出版社,2008
- 3 周宏,吴晓春.硫在 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系熔渣与钢液间的分配.钢铁,1995,30(6):41
- 4 《正交试验法》编写组编.正交试验法.北京:国防工业出版社,1976
- 5 黄希祐.钢铁冶金原理.北京:冶金工业出版社,2004

杨吉春(1963-),男,博士,教授,硕士生导师,1984 年包头钢铁学院钢铁冶金专业毕业,钢铁冶金新技术新工艺的研究。

收稿日期:2011-11-30