

90 t BOF-LF-VD 工艺冶炼 GCr15 轴承钢的氧化物夹杂变化行为

蒋晨旭¹ 岳峰¹ 刘建¹ 李璘² 李彬² 马忠存²

(1 北京科技大学冶金工程研究院,北京 100083;2 东北特钢集团北满特殊钢有限责任公司,齐齐哈尔 161041)

摘要 GCr15 钢的生产流程为 90 t 转炉-LF-VD-250 mm × 280 mm 方坯连铸-轧制。转炉出钢加铝脱氧,LF 由高碱度渣 [/% : 55 ~ 58CaO, 3 ~ 10MgO, 12 ~ 16SiO₂, 16 ~ 24Al₂O₃, ≤ 1 (MnO + FeO)] 精炼,LF 喂 Al 后 T[O] 为 14 × 10⁻⁶,LF 终点 T[O] 10 × 10⁻⁶。采用 SEM (扫描电镜) + EDS (能谱仪) 的方法,研究了线材中超标 DS 类夹杂物的成分分布,发现夹杂物中心以复合氧化物 CaO-MgO-Al₂O₃ 为主,外围包裹少量 CaS;这些氧化物中,Al₂O₃ 含量约占 65%,分布最为均匀;CaO 含量约占 20%,MgO 含量约占 15%。统计分析结果表明,VD 真空处理后每平方毫米 13 μm 以上大颗粒夹杂物数量增至 7,软吹后降至 2.1,线材中 1/3 大颗粒夹杂物来源于钢包渣带入。

关键词 GCr15 轴承钢 大颗粒 DS 类夹杂物 BOF-LF-VD 工艺 示踪实验

Behavior of Variation of Oxide Inclusions in Bearing Steel GCr15 Steelmaking by 90 t BOF-LF-VD Process

Jiang Chenxu¹, Yue Feng¹, Liu Jian¹, Li Ying², Li Bin² and Ma Zhongcun²

(1 Metallurgical Engineering Research Institute, University of Science and Technology, Beijing 100083;
2 Beiman Special Steel Co Ltd, Dongbei Special Steel Group, Qiqihaer 161041)

Abstract The production flowsheet for steel GCr15 is 90 t converter-LF-VD-250 mm × 280 mm bloom casting-rolling process. With adding aluminium to deoxidize during converter tapping and refining by high basicity slag [/% : 55 ~ 58CaO, 3 ~ 10MgO, 12 ~ 16SiO₂, 16 ~ 24Al₂O₃, ≤ 1 (MnO + FeO)], the T[O] after feeding Al in LF process is 14 × 10⁻⁶, and the T[O] at end of LF refining is 10 × 10⁻⁶. With using SEM (scanning electron microscope) and EDS (energy dispersive spectroscopy) to study the composition distribution of unqualified large DS series inclusions in rod products, it is found that at the center of inclusion the main composition is compound oxide CaO-MgO-Al₂O₃, outside is wrapped by a small amount of CaS, in this oxides the Al₂O₃ content is up to about 65% with even distribution, the CaO content is about 20% and the MgO content is about 15%. Statistics analysis results show that after VD vacuum treatment the number of diameter more than 13 μm large inclusions per mm² increases to 7, after soft stirring that decreases to 2.1, and in rod products the one of three large inclusions come from ladle slag.

Material Index Bearing Steel GCr15, Large DS Series Inclusions, BOF-LF-VD Process, Tracer Experiment

轴承钢中的 DS 类大颗粒氧化物夹杂是影响轴承疲劳寿命的主要原因^[1-3]。因此,在各个轴承制造厂商的夹杂物评级质量标准中,要求 DS 类夹杂物不得大于 1 级,表明线材中不得出现直径大于 19 μm 的 DS 类大颗粒氧化物夹杂。为了控制 DS 类夹杂物对于轴承钢的危害,提高轴承钢产品质量,对于 DS 类大颗粒氧化物夹杂的控制非常重要。

GCr15 轴承钢生产工艺流程:90 t 转炉→90 t LF 精炼→90 t VD 真空处理→280 mm × 250 mm 方坯连铸(中间包容量 30 t)→轧制。采用转炉出钢加铝锭直接脱氧的工艺方法,将钢中溶解氧脱除至较低程度。LF 精炼采用高碱度精炼渣系(成分如表 1),并结合炉渣扩散脱氧工艺,在 LF 精炼过程中向炉渣中加入一定量的铝粒,以使炉渣中的 (FeO + MnO) 含量降低至 1% 以下,在低氧势的条件下,为避免钢液中的 [Al] 被炉渣或包衬材料中的 SiO₂ 氧

化,必须采用高碱度的炉渣和低 SiO₂ 含量的包衬材料。VD 工艺破空后软吹时间控制在 20 min 以上,氩气流量 100 ~ 200 L/m³,在保证钢液面不裸露的前提下夹杂物有充足的上浮时间。这些工艺措施使得 GCr15 轴承钢的洁净度可以达到 T[O] 5 × 10⁻⁶ ~ 12 × 10⁻⁶ 水平。但是,对于钢厂生产的轴承钢线材中夹杂物质量检测表明,部分轴承钢线材 DS 类夹杂物评级超标。统计钢厂全年 DS 夹杂物超标共 209 炉次与 T[O] 控制情况对比,发现 DS 夹杂物的控制情况和 T[O] 控制水平并无直接关系,因此,关

表 1 GCr15 轴承钢 LF 精炼渣组成 / %

Table 1 Ingredient of LF refining slag for bearing steel GCr15 / %

精炼渣	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO + FeO
LF 初渣	55 ~ 58	3 ~ 10	12 ~ 16	16 ~ 24	< 1
LF 终渣	50 ~ 58	3 ~ 10	7 ~ 14	22 ~ 30	< 1

于这部分 DS 夹杂物的来源研究显得特别重要。

1 研究内容与方法

1.1 轴承钢线材中超标夹杂物分析

选取钢厂轧制后线材中 DS 夹杂物检测超标样品,采用 SEM (Scanning Electron Microscope 热场发射扫描电镜)

+ EDS (Energy Dispersive Spectroscopy 能谱仪) 方法,对夹杂物成分进行面扫描分析,研究 DS 类夹杂物的成分分布。

1.2 轴承钢冶炼过程夹杂物演变系统分析

对工业生产 GCr15 轴承钢,在冶炼过程中不同工序系统跟踪取提桶样,取样工序:LF 喂 Al 前→LF 喂 Al 后→LF 出站→VD 破空后→VD 软吹后→VD 出站→CCM 连铸→轧制后线材。从提桶样上取 (mm) $15 \times 15 \times 20$ 金相试样和氧氮试样,金相试样用于系统研究不同冶炼工序夹杂物的成分、尺寸演变;氧氮测试样送由钢铁研究总院钢铁材料测试中心分析检验钢中 T[O] 和 [N]。

1.3 超标 DS 夹杂物的来源示踪分析

在钢包渣中加入示踪剂 BaCO_3 ,通过统计夹杂物中含 Ba 元素所占数量比例,用以分析钢包渣对夹杂物成分的影响。

2 实验结果与分析

2.1 轴承钢线材中超标 DS 类夹杂物的形貌及成分分布

对轴承钢线材进行夹杂物评级检测,发现含有超标 DS 类单颗粒球状不变形夹杂物。对超标 DS 类夹杂物进行 SEM + EDS 分析。选取其中典型的夹杂物照片和面扫描结果如图 1 所示

由图 1 可知,超标 DS 类球状不变形夹杂物尺寸最高达到 $71.9 \mu\text{m}$,评级可达 2.5 级,对轴承钢线材质量危害较大。从面扫描成分分布结果看出,超标夹杂物均以中心复合氧化物 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 为主,其中, Al_2O_3 含量最高占 65%,分布均匀,是夹杂物的核心; CaO 含量占 20% 左右,分布于夹杂物中心位置; MgO 含量占 15% 左右,分布于夹杂物中心位置。 CaO 和 MgO 的分布并不是均匀的。最外层包裹少量 CaS 。

由夹杂物的成分分布,推测超标 DS 类夹杂物可能来源于钢包渣带入或是冶炼过程中脱氧产物

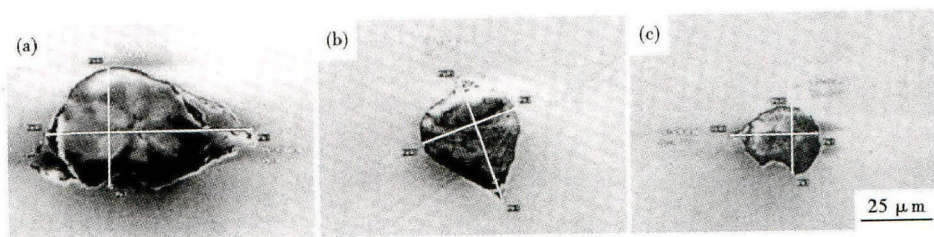


图 1 典型超标的 DS 类夹杂物的形貌
Fig. 1 Morphology of typical DS series unqualified inclusions

Al_2O_3 与钢包渣反应生成的内生夹杂物。而后在冶炼过程中不同工序位置系统取样,研究了冶炼过程不同工序钢中夹杂物的成分演变规律。并结合钢包渣的示踪实验,证实了钢包渣对超标 DS 夹杂物的成分影响。

2.2 轴承钢冶炼过程 DS 类大颗粒氧化物夹杂物演变规律

轴承钢冶炼过程中不同取样位置 T[O]、[N] 变化如图 2。LF 喂铝前,钢中 T[O] 为 37×10^{-6} ,经过 LF 喂铝后,钢中 T[O] 下降至 14×10^{-6} ,LF 出站后钢中 T[O] 稳定在 10×10^{-6} 左右。LF 喂铝前,钢中 N 含量为 46×10^{-6} ,至 LF 出站,N 含量逐渐上升至 63×10^{-6} ,VD 真空精炼后,N 含量降低至 53×10^{-6} ,而后连铸时有所回升,说明连铸没有做好保护浇注,最终在线材中 [N] 为 68×10^{-6} 。

根据 GB/T10561-2005,DS 类夹杂物的评级界限最小值为直径 $13 \mu\text{m}$ ^[4],对不同工序的不同取样位置单位面积之内 $>13 \mu\text{m}$ 夹杂物数量统计结果见表 2,可以看出,单位面积之内 $>13 \mu\text{m}$ 夹杂物数量在 VD 破空之前逐渐上升,VD 破空后达到峰值 7 个/ mm^2 ,VD 软吹后明显下降,之后基本变化不大。VD 软吹过后单位面积内 $>13 \mu\text{m}$ 夹杂物数量减少了 70% 左右。

根据 $13 \mu\text{m}$ 以上夹杂物数量的演变规律可知,VD 剧烈的真空条件以及剧烈的钢渣反应使得大量钢包渣直接带入到钢液中形成大颗粒氧化物夹杂物,这是 VD 破空后大颗粒夹杂物数量明显上升的原因,后续 VD 破空后充足的软吹时间,合理的吹气量对于大颗粒夹杂物的控制非常重要。

利用 SEM + EDS 对不同取样位置钢中出现的氧化物夹杂物成分进行统计,表 3 为不同取样位置轴承钢中夹杂物成分演变分析。

表 3 分析可知,在 LF 喂铝前,钢中夹杂物以纯 Al_2O_3 为主,还有少量 CaO 。LF 喂铝后,发生强烈的脱氧反应,生成大量脱氧产物 Al_2O_3 ,其中一些 Al_2O_3

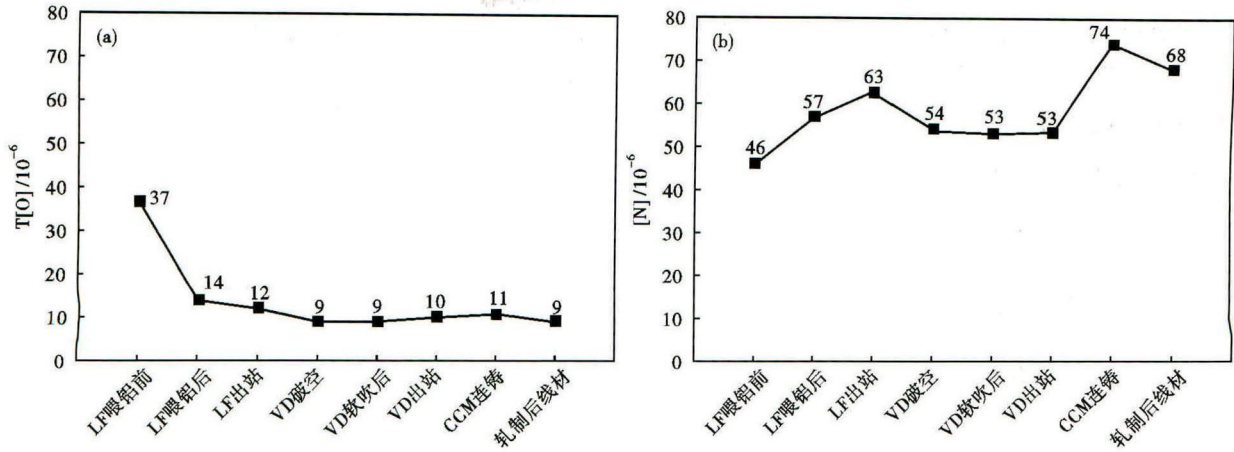


图 2 炼钢、连铸、轧制工序轴承钢 GCr15 T[O] (a) 和 [N] (b) 变化

Fig. 2 Variation of T[O] (a) and [N] (b) in bearing steel GCr15 during steelmaking, casting and rolling process

表 2 每 mm² 面积内 >13 μm 夹杂物数量/个

Table 2 Number of diameter size more than 13 μm large inclusions per mm² area /number

LF 喂铝前	LF 喂铝后	LF 出站	VD 破空	VD 软吹后	VD 出站	CCM 连铸	线材
1.9	5	4.5	7	2.1	3.1	3.9	2.1

表 3 炼钢、连铸和轧制工序 GCr15 轴承钢中夹杂物成分分析

Table 3 Analysis on ingredient of inclusions in bearing steel GCr15 during steelmaking, casting and rolling process

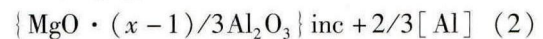
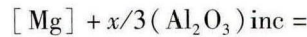
取样位置	夹杂物
LF 喂铝前	以纯 Al ₂ O ₃ 为主,带有少量 CaO。
LF 喂铝后	以 MgO-Al ₂ O ₃ 类夹杂物为主,部分含有少量 CaO,其中 Al ₂ O ₃ 含量较高约占 70%,MgO 含量较低约占 25%。
LF 结束	以 CaO-MgO-Al ₂ O ₃ 系复合氧化物为主,其中 Al ₂ O ₃ 约占 60%,MgO 约占 15%,CaO 约占 25%。
VD 破空后	以 CaO-MgO-Al ₂ O ₃ 系复合氧化物为主,其中 Al ₂ O ₃ 约占 60%,MgO 约占 20%,CaO 约占 20%。
VD 软吹 12 min	成分与上个取样位置比较变化不大。
VD 出站	变化不大
CCM 连铸	变化不大,外围包裹着一层少量 CaS。
线材样	变化不大,外围包裹着一层少量 CaS。

分变化不大。VD 出站,CCM 连铸和线材样中夹杂物成分变化不大。夹杂物成分的整体演变规律和由前一部分面扫描得到的元素分布情况分析的夹杂物形成过程相一致。

热力学研究表明,对于铝脱氧钢,钢液中的 [Al] 能够还原耐火材料中的 MgO,在钢液中 [Al] 一定的条件下,可以发生如下反应生成 MgO-Al₂O₃ 类夹杂物。



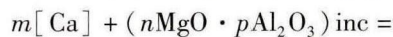
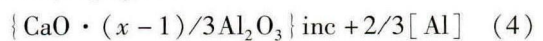
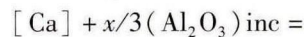
$$\Delta G_1 = 360\ 684 - 170.45 T^{[5]}$$



而后,钢液中的 [Al] 能够发生如下反应,还原部分钢渣中的 CaO,生成的 [Ca] 进入钢液中可以和 MgO-Al₂O₃ 类夹杂物结合生成 CaO-MgO-Al₂O₃ 类复合夹杂物。



$$\Delta G_2 = 512\ 928 - 94.61 T^{[5]}$$



反应(1)和(4)在 1 873 K,标准状态下均不能发生,而反应的实际自由能如式(6):

$$\Delta G = \Delta G + RT \ln \frac{a_{[M]}^{3/2} \cdot a_{(Al_2O_3)}^{1/2}}{a_{[Al]} \cdot a_{(MgO)}^{3/2}} \quad (6)$$

公式(6)中的 M 表示 Mg 或者 Ca,在实际精炼过程中,钢液 [Al] 很高, [Mg], [Ca] 很低,在铝脱

和钢包耐火材料中的部分 MgO 发生反应,生成 Al₂O₃ 含量较高的 MgO-Al₂O₃ 类夹杂物。随着 LF 精炼的继续,MgO-Al₂O₃ 类夹杂物和精炼渣中的 CaO 发生反应,LF 精炼结束后,钢中夹杂物以复合氧化物 CaO-MgO-Al₂O₃ 为主,其中,Al₂O₃ 含量较高而且分布均匀,MgO、CaO 含量较少各占 20% 左右。经过 VD 真空精炼,VD 破空后,钢中夹杂物成分更加均匀,但相较于 LF 出站时整体变化不大,仍以复合氧化物 CaO-MgO-Al₂O₃ 为主。由于 VD 反应剧烈,很多钢渣被带入钢中成为夹杂物,后续 VD 软吹过程,有利于钢中大颗粒夹杂物上浮,钢中夹杂物成

氧、高碱度和强还原性炉渣条件下, $a_{[Al]}$ 和 $a_{(MO)}$ 很大, $a_{[M]}$ 和 $a_{(Al_2O_3)}$ 很小, 使得反应发生的可能性显著增加^[6]。文献[7]证实了铝脱氧钢中耐火材料对夹杂物成分的影响; 接下来的钢包渣示踪实验证实, 钢渣成分对夹杂物成分有影响。

2.3 超标 DS 夹杂物的来源研究

钢中非金属夹杂物的来源非常复杂, 为了确定夹杂物来源采用示踪剂进行追踪。在冶炼过程钢包渣中加入示踪剂 $BaCO_3$, 用以分析其对夹杂物成分的影响, 并最终确定 DS 类夹杂物的来源及形成原因。

示踪实验结果: 夹杂物成分中 Ba 元素在冶炼过程的每一个阶段都被检测到, 但各个阶段检测到含 Ba 夹杂物所占比例有所不同。不同取样位置含 Ba 夹杂物占全部夹杂物数量比如图 3。

从图 3 中可以看出, 在 LF 喂铝前就检测到钢中存在 Ba 元素, 但检测到含 Ba 元素所占比例不高, 仅有 8%; 随着精炼过程进行, 不同取样位置含 Ba 夹杂物占比逐渐上升, LF 喂铝后夹杂物中含 Ba 比例升高到 39.1%, 在 LF 出站时夹杂物中含 Ba 比例已经高达 75%, 经过 VD 的剧烈反应, 夹杂物中含 Ba 比例达到了最高占 80%。随后含 Ba 夹杂物所占比例开始逐渐降低, VD 软吹后, 夹杂物中含 Ba 比例降至 69.4%, VD 出站时, 夹杂物中含 Ba 比例下降至 52.3%, 连铸时夹杂物中含 Ba 比例略微下降至 51.7%。但在轧制后线材中, 夹杂物中含 Ba 比例下降至最低 36.1%。

综合示踪实验结果分析, 钢包渣在整个精炼过

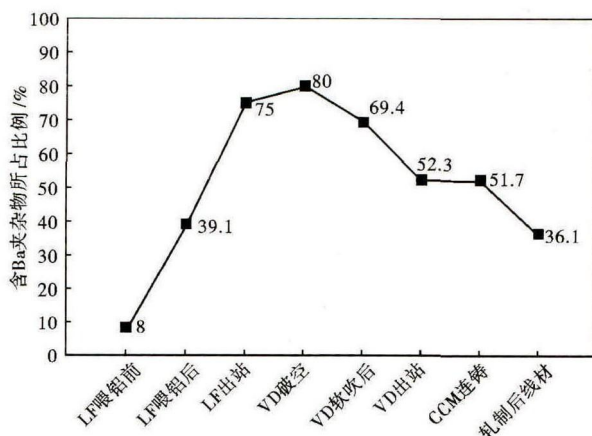


图 3 炼钢、连铸、轧制工序 GCr15 轴承钢中含 Ba 夹杂物所占比例变化

Fig. 3 Variation of containing Ba inclusion content in inclusions in bearing steel GCr15 during steelmaking, casting and rolling process

程中都会影响夹杂物成分, 特别是 VD 剧烈反应带入是影响 DS 夹杂物成分的关键因素, 由于 VD 的真空条件及剧烈的钢渣反应, 破空后有 80% 夹杂物含示踪剂 Ba 达到最大值。最终至线材中夹杂物约有 1/3 含 Ba 元素, 这部分夹杂物来源于钢包渣的带入。

3 结论

(1) GCr15 轴承钢线材中超标 DS 类夹杂物成分分布: 中心以复合氧化物 $CaO-MgO-Al_2O_3$ 为主, 外围包裹少量 CaS。其中, Al_2O_3 含量最高约占 65%, 分布最为均匀, 是夹杂物形核核心; CaO 含量占 20%, MgO 含量占 15%, 二者分布并不像 Al_2O_3 一样均匀。

(2) 内生超标 DS 夹杂物的形成过程: 在精炼过程中加入的 Al 脱氧生成脱氧产物 Al_2O_3 为夹杂物的核心; 然后, 钢液中的 [Al] 和耐火材料中的 MgO、钢包渣中的 CaO 发生反应, 生成 $CaO-MgO-Al_2O_3$ 类复合氧化物; 最终凝固过程中, 钢液中的 [S] 以 CaS 形式析出, 包裹在外围, 形成以含 Al_2O_3 为主, MgO、CaO 次之, 外围包裹少量 CaS 的复合氧化物。

(3) 示踪试验结果: VD 精炼破空后含 Ba 夹杂物比例高达 80%, 单位面积 (mm^2) 内 $>13 \mu m$ 夹杂物数量 7 个/ mm^2 , 均达到最大值。VD 真空条件及剧烈的钢渣反应对 DS 夹杂物形成影响较大, 后续通过增加软吹时间可以使大颗粒夹杂物数量明显减少, 最终夹杂物约有 1/3 来源于钢包渣的带入。

参考文献

- [1] 钟顺思, 王昌生. 轴承钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 123-128.
- [2] 缪新德, 徐国庆, 陈清华, 等. GCr15 钢中大颗粒夹杂 (DS 类) 的生成原因分析[J]. 炼钢, 2007, 23(2): 21-24.
- [3] 于春梅, 缪新德, 石超民, 等. 轴承钢中镁铝尖晶石夹杂物行为的研究[J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(增刊): 37-40.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. GB/T10561-2005 钢中非金属夹杂物含量的测定标准评级图显微检验法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 1-2.
- [5] Turkdogan E. T. Fundamentals of Steelmaking[M]. London: Institute of Materials, 1996.
- [6] 陆鹏雁, 吴华杰, 岳峰. 高强冷镦钢 LF 精炼过程夹杂物的变化行为[J]. 炼钢, 2014, 30(5): 14-17.
- [7] Voicu BRABLE. Mechanism of Reaction between Refractory Materials and Aluminum Deoxidized Molten Steel[J]. ISIJ International, 1996, 36: 109-112.

蒋晨旭 (1991-), 男, 硕士研究生, 2013 年北京科技大学 (本科) 毕业, 轴承钢、弹簧钢夹杂物控制研究。

收稿日期: 2015-08-29