

60 t LF 精炼终点 GCr15 轴承钢中氧化物夹杂特性的研究

沈万林¹ 张志成² 罗小燕³

(1 焦作鑫鑫恒拓新材料股份有限公司, 焦作 454450; 2 大冶特殊钢股份有限公司, 高品质特殊钢湖北省重点实验室, 黄石 435001; 3 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘要 通过电弧炉出钢加铝铁、硅铁脱氧, LF 精炼初渣的组分为(/% : 27.39 ~ 37.34 Al₂O₃, 38.42 ~ 38.68 CaO, 14.20 ~ 18.38 SiO₂, 8.50 ~ 10.72 MgO, 0.82 ~ 0.89 FeO, 0.27 ~ 0.33 MnO, 0.69 ~ 0.74 S, 0.66 ~ 0.75 TiO₂, (CaO)/(SiO₂) = 2.09 ~ 2.72, (CaO)/(Al₂O₃) = 1.04 ~ 1.40), LF 终点 T[O] 为 0.001 2% ~ 0.001 9%, T[N] 为 0.004 3% ~ 0.005 0%, [Ti] 0.002% 和 [Ca] 0.006% ~ 0.009%。GCr15 轴承钢 LF 精炼终点氧化物夹杂分析结果表明, 钢中主要氧化物夹杂为镁铝尖晶石 (MgO · Al₂O₃) 和钙镁铝尖晶石氧化物 (CaO · MgO · Al₂O₃)。镁铝尖晶石平均尺寸低于 0.5 μm, 当有 MnS、TiN 等在其上析出后平均尺寸增大。钙镁铝尖晶石平均尺寸通常在 2 μm 以上, 在精炼温度下呈液态, 易在钢中聚集长大, 其尺寸 (1.39 ~ 2.12 μm) 比固态的钙镁铝尖晶石-MnS 夹杂物大, 且更被精炼渣吸收并上浮去除。随着精炼过程钢液中的硫含量降低, 以这两类尖晶石为核心的含 MnS 的复合夹杂物的平均尺寸降低。适当降低精炼终点渣中 MgO 的含量、光学碱度和黏度可以减少钢中夹杂物的数量并降低其平均尺寸。

关键词 GCr15 轴承钢 60 t LF 精炼渣 氧化物夹杂 析出行为

A Study on Behavior of Oxide Inclusions in Bearing Steel GCr15 at Refining End of a 60 t LF

Shen Wanlin¹, Zhang Zhicheng² and Luo Xiaoyan³

(1 Jiaozuo Jinxin Hengtuo Advanced Materials Co Ltd, Jiaozuo 454450;

2 Hubei Key Laboratory for High Quality Special Steel, Daye Special Steel Corp Ltd, Huangshi 435001;

3 The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan Science and Technology University, Wuhan 430081)

Abstract With the deoxidation by adding ferroaluminium and ferrosilicon in EAF tapping and the LF initial refining slag /% : 27.39 ~ 37.34 Al₂O₃, 38.42 ~ 38.68 CaO, 14.20 ~ 18.38 SiO₂, 8.50 ~ 10.72 MgO, 0.82 ~ 0.89 FeO, 0.27 ~ 0.33 MnO, 0.69 ~ 0.74 S, 0.66 ~ 0.75 TiO₂, (CaO)/(SiO₂) = 2.09 ~ 2.72 and (CaO)/(Al₂O₃) = 1.04 ~ 1.40, at LF end point the T[O] is 0.001 2% ~ 0.001 9%, the T[N] is 0.004 3% ~ 0.005 0%, and the [Ti] and [Ca] are respectively 0.002% and 0.006% ~ 0.009%. The analysis on oxide inclusions in bearing steel GCr15 at LF refining end show that the main oxide inclusions in steel are magnesia-alumina spinel (MgO · Al₂O₃) and calcium oxide-magnesia-alumina spinel (CaO · MgO · Al₂O₃); the average size of magnesia-alumina spinel is less than 0.5 μm, and as MnS, TiN etc precipitated on them the average size increases; the average size of calcium oxide-magnesia-alumina is normally more than 2 μm and in refining temperature this inclusions are liquid state and easily aggregate and grow up, their size (1.39 ~ 2.12 μm) is more than solid status calcium oxide-magnesia-alumina-MnS, so easily removed by floating up and absorbed by refining slag. With decreasing sulfur content in liquid during refining process, the average size of bearing MnS compound inclusions with core of magnesium-alumina and calcium oxide-magnesia-alumina spinel decreases. With suitable decrease of MgO content in refining end slag, optical basicity and viscosity of end slag the amount and average size of inclusions in steel shall be decreased.

Material Index Bearing Steel GCr15, 60 t LF, Refining Slag, Oxide Inclusions, Precipitation Behavior

GCr15 轴承钢的质量直接影响到设备运动部件的寿命从而影响到设备运行的安全可靠程度^[1,2]。研究表明,减小氧化物夹杂的尺寸和改变氧化物夹杂的组成,可以延长轴承钢的寿命^[3];轴承钢的裂纹来源于其使用过程中氧化形成的纳米级 Fe₂O₃,微小的夹杂物引起的小裂纹在工件服役的过程中连接起来,最终导致开裂^[4]。提高轴承钢冶金质量的关键是冶炼出氧含量不超过 6 × 10⁻⁶ 的超高洁净钢^[5]。SKF 公司在 20 世纪 80 年代末生产轴承钢,钢中氧含量达到 5.0 × 10⁻⁶ 左右,相当于真空重熔

轴承钢的水平^[6-8]。2001 年日本山阳特殊钢公司报道的高碳铬轴承钢中含总氧 4.7 × 10⁻⁶,冶炼的超高洁净钢中含总氧 3.7 × 10⁻⁶^[5]。目前,大冶特钢采用 60 t EAF-LF-RH-CC 工艺流程生产的 GCr15 轴承钢中,成品全氧含量为 3.8 × 10⁻⁶ ~ 8.8 × 10⁻⁶,平均氧含量约为 5.5 × 10⁻⁶。

研究者^[9-13]通过选择合适的复合脱氧剂或优化精炼渣的成分和精炼工艺,将现代轴承钢中的非金属夹杂物含量和尺寸已经降到很低的水平,但是,钢中氧含量的最佳控制水平不稳定,导致存在大尺寸

夹杂物恶化成品钢的性能。为了评估工业化生产 GCr15 轴承钢 LF 精炼终点氧化物夹杂析出特性,本研究通过取样分析,掌握钢中氧化物夹杂的组成、数量、尺寸分布信息,分析其形成机理,以期为工业化生产 GCr15 轴承钢 LF 过程中,通过调整精炼渣成分以吸收氧化物或氧硫化物夹杂提供参考数据。

1 试验过程及分析方法

钢厂生产试验用 GCr15 轴承钢冶炼浇铸流程是:(铁水+废钢)60 t EAF → 钢包合金化 → LF 精炼 → RH 真空 → 连铸(350 mm × 470 mm) → 红送轧钢。

电弧炉出钢过程中,铝铁、硅铁、锰铁、铬铁和增碳剂依次加入钢包中用于脱氧、增碳并合金化,出钢后将溶解氧含量降低到 0.003%。精炼渣和石灰加入钢包中脱硫和吸附夹杂物。LF 精炼过程中分批加入碳粉,碳化硅和铝粒进行扩散脱氧,喂入铝线进行沉淀脱氧并调整合金成分到目标值。在精炼过程中会根据熔渣的情况适当补充少量高碱度预熔精炼渣和石灰。在 LF 精炼终点(1560 ~ 1575 °C)同时取钢样、渣样后水淬(冷却速度约为 900 K/min)。采用专用的取样器,所取钢样在渣面以下深度 500 ~ 600 mm,3 个炉次的钢样(1#,2#,3#)及其对应的终渣分别编号为 01#,02#和 03#。作为比较,在冶炼炉号另取精炼初渣 11#,12#,13#。

钢中 C 和 S 采用 CS8800 型红外碳硫分析仪分析。钢中的 Als、Ti、Cr、Si、Ca 和 Mg,渣中的 Al₂O₃、SiO₂、CaO 和 MgO 采用 IRIS-Advantage 型 ICP-AES 分析。钢中的全氧(T[O])和全氮(T[N])采用 LECO-TC500C 型氧氮分析仪分析。

对淬火后的钢样进行抛光处理制备成金相试样。采用扫描电镜(FE-SEM),结合能谱仪(EDS)观察试样中夹杂物的形貌及组成。采用 FE-SEM/EDS 在 2000 倍下连续观察 30 个视场,经图像分析软件 Image-Pro Plus 统计出各视场下夹杂物的数量和尺寸。

2 试验结果

2.1 精炼终点渣和钢的成分分析

表 1 和表 2 分别给出了 LF 精炼初渣和终点渣的成分和精炼温度。计算了渣的光学碱度(A)、渣中 CaO 和 Al₂O₃ 的质量百分比(CaO)/(Al₂O₃)。

与表 2 中的渣成分对应的钢成分列于表 3。

2.2 试样中氧化物夹杂的成分和形貌

图 1 夹杂物中各元素的含量采用摩尔分数表示。分析结果表明,钢中的氧化物夹杂主要有:(1)单一的 Al₂O₃ 夹杂,如图 1(a)所示,尺寸很小,在 1 μm 以下,夹杂物表面光滑,形状呈圆形。(2)镁铝尖晶石夹杂(MgO · Al₂O₃),如图 1(b)所示,尺寸很小,都在 1 μm 以下,夹杂物形状呈圆形或椭圆形。(3)球状的 CaO · MgO · Al₂O₃ 型复合夹杂,如图 1(c)所示,尺寸较大,基本都在 1.5 μm 以上,形状呈规则的圆形。(4)少量的铝硅酸盐夹杂,如图 1(d)所示,尺寸较大,通常在 3 μm 以上。(5)含有 Si、Cr 的铁氧化物夹杂,如图 1(e)所示,尺寸较大,通常也在 3 μm 以上。(6)镁铝尖晶石夹杂外包装一层 MnS,如图 1(f)所示,尺寸在 1 μm 左右。(7)镁铝尖晶石夹杂外包装一层 TiN,如图 1(g)所示,尺寸在 1 μm 左右。(8)镁铝尖晶石夹杂外包装一层 MnS 和 TiN,如图 1(h)所示,尺寸在 1 μm 左右。(9)钙镁铝尖晶石夹杂外包装一层 MnS,如图 1(i)所示,尺寸较大基本都在 1.5 μm 以上。在 LF 精炼终点温度范围内,含 MnS 的钙镁铝尖晶石主要落在 CaO-MgO-Al₂O₃ 三元相图的固相区,即落在 MgO · Al₂O₃-CaO · Al₂O₃-CaO · 2Al₂O₃ 和 MgO · Al₂O₃-CaO · 2MgO · 8Al₂O₃-CaO · 2Al₂O₃ 组成的固相区

表 1 60 t LF 精炼初渣原始组分和碱度

Table 1 Original ingredient of 60 t LF beginning refining slag and basicity

精炼初渣	精炼初渣组分/%								CaO/SiO ₂	(CaO + MgO)/(SiO ₂ + Al ₂ O ₃)	CaO/Al ₂ O ₃
	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	MnO	S	TiO ₂			
11#	0.89	37.34	8.50	14.25	38.68	0.28	0.74	0.745	2.71	0.91	1.04
12#	0.89	37.27	8.84	14.20	38.63	0.27	0.74	0.748	2.72	0.92	1.04
13#	0.82	27.39	10.72	18.38	38.42	0.33	0.69	0.658	2.09	1.07	1.40

表 2 60 t LF 精炼终点渣的组成光学碱度和温度

Table 2 Ingredient, optical basicity and temperature of 60 t LF end refining slag

精炼终渣	精炼终渣组成/%					T/K	光学碱度(A)	(CaO)/(Al ₂ O ₃)
	(CaO)	(MgO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(S)			
01#	60.05	2.73	30.36	5.06	1.43	1 835	0.792	1.98
02#	58.71	3.19	30.84	5.77	1.13	1 850	0.786	1.90
03#	55.67	3.86	32.46	6.17	1.15	1 835	0.776	1.72

表 3 60 t LF 精炼终点 GCr15 钢的化学成分/%

Table 3 Chemical composition of steel GCr15 at 60 t LF refining end point /%

炉次	C	Cr	Si	Mn	Als	S	T[O]	T[N]	Ti	Ca
1	0.972	1.47	0.24	0.40	0.026	0.004	0.001 9	0.004 6	0.002 2	0.000 9
2	0.976	1.47	0.24	0.40	0.024	0.003	0.001 2	0.004 3	0.002 3	0.000 8
3	0.960	1.47	0.22	0.40	0.027	0.002	0.001 8	0.005 0	0.002 4	0.000 6

内。不含 MnS 的钙镁铝尖晶石主要落在 CaO-MgO-Al₂O₃ 三元相图的液相区,成分接近 3CaO · MgO · 2Al₂O₃。根据统计结果,LF 精炼终点各钢样中主要氧化物夹杂的平均组成如表 4 所示。

2.3 钢样中含氧夹杂物的数量、尺寸及分布

根据 FE-SEM/EDS 分析和 Pro-Plus Image 6 图像分析软件统计的典型氧化物夹杂的面积密度(N_a),尺寸及尺寸分布、平均直径(d_{mean})和最大直径(d_{max})的结果如表 5、表 6 所示。从表 5 中可以看出,钢样 1[#]、2[#]、3[#]中典型氧化物夹杂的数量分别为 222 个/mm²、182 个/mm²、238 个/mm²,其中 MgO · Al₂O₃ 类氧化物数量分别为 181 个/mm²、155 个/mm²、190 个/mm²,分别占典型氧化物的 81.53%、85.16%、79.83%。由表 6 可知,钢样 1[#]、2[#]、3[#]中 MgO · Al₂O₃ 类夹杂物的平均和最大尺寸比 CaO · MgO · Al₂O₃ 类夹杂物更小。大部分的夹杂物的尺寸在 3 μm 以下。Al₂O₃、硅铝酸盐、铬铁酸盐等氧化物占所有夹杂物的比例很少(表 5)。

从表 6 可以看出,GCr15 钢样 1[#]、2[#]、3[#]中 MgO · Al₂O₃ 的平均尺寸分别为 0.37、0.38、0.34 μm,当 MnS 或 TiN 在其上析出后,夹杂物的平均及最大直

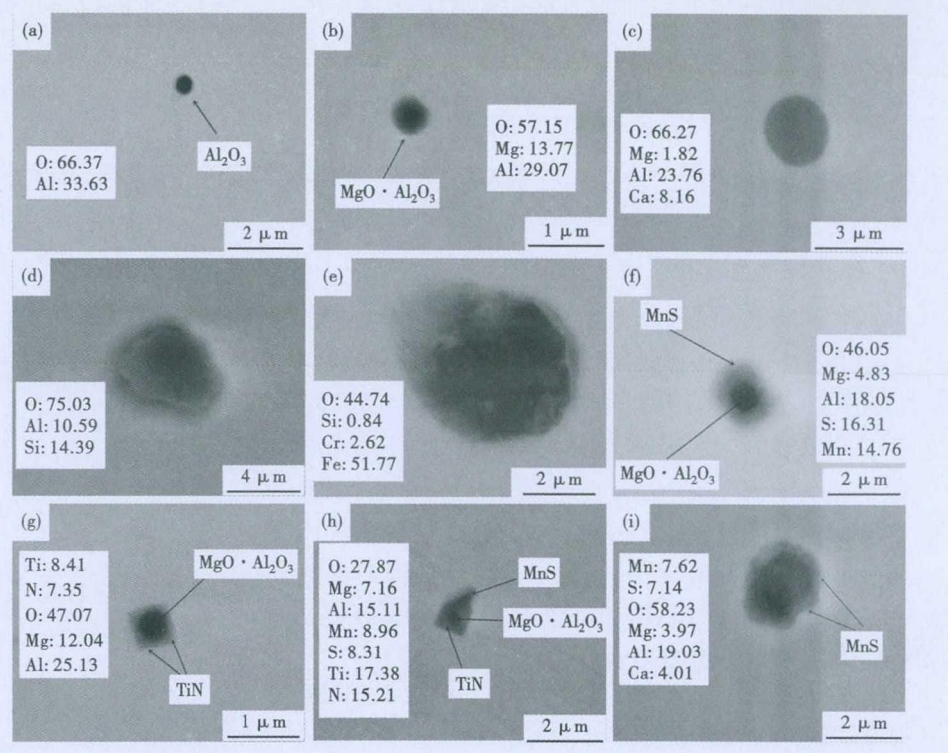


图 1 60 t LF 精炼终点 GCr15 钢中的典型氧化物类夹杂形貌
Fig. 1 Morphology of typical oxide inclusions in steel GCr15 at 60 t LF refining end point

径都增大。CaO · MgO · Al₂O₃ 的平均尺寸分别为 2.56、1.97、2.13 μm,当 MnS 在其上析出后,夹杂物的平均直径及最大直径都减小。主要原因为:如表 4 所示,对于 CaO · MgO · Al₂O₃ 类氧化物中的 MgO · Al₂O₃-CaO · Al₂O₃-CaO · 2Al₂O₃-MnS、MgO · Al₂O₃-CaO · 2MgO · 8Al₂O₃-CaO · 2Al₂O₃-MnS,其中 CaO 的含量要远低于没有 MnS 析出的 CaO · MgO · Al₂O₃ 类氧化物,以致氧化物核心的尺寸小,即使有 MnS 在上面析出,尺寸相比较无 MnS 析出的

表 4 60 t LF 精炼终点 GCr15 钢中主要氧化物夹杂的平均组成/mol. %

Table 4 Average ingredient of main oxide inclusions in steel GCr15 at 60 t LF refining end point /mol. %

钢样	(MgO · Al ₂ O ₃)		(CaO · MgO · Al ₂ O ₃) (液相区)			(MgO · Al ₂ O ₃)-(CaO · Al ₂ O ₃)- (CaO · 2Al ₂ O ₃)-MnS			(MgO · Al ₂ O ₃)-(CaO · 2MgO · 8Al ₂ O ₃)- (CaO · 2Al ₂ O ₃)-MnS		
	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
1 [#]	41	59	44.93	11.60	43.47	22.22	54.93	22.84	14.42	65.43	20.15
2 [#]	51	49	49.39	10.92	39.69	22.34	52.50	25.16	10.01	56.05	33.95
3 [#]	44	56	46.71	7.45	45.84	29.63	57.57	12.8	13.34	62.21	24.45

表 5 60 t LF 精炼终点 GCr15 钢中典型氧化物夹杂的数量,个/mm²

Table 5 Amount of typical oxide inclusions in steel GCr15 at 60 t LF refining end point, number/mm²

钢样	MgO · Al ₂ O ₃					CaO · MgO · Al ₂ O ₃ · MnS				累计	总数
	MgO · Al ₂ O ₃	MgO · Al ₂ O ₃ · MnS	MgO · Al ₂ O ₃ · TiN	MgO · Al ₂ O ₃ · MnS-TiN	累计	CaO · MgO · Al ₂ O ₃	MgO · Al ₂ O ₃ · CaO · Al ₂ O ₃ · CaO · 2Al ₂ O ₃	MgO · 5Al ₂ O ₃ · CaO · 2MgO · 8Al ₂ O ₃ · CaO · 2Al ₂ O ₃	累计		
1 [#]	28	83	28	42	181	28	4	9	41	222	
2 [#]	49	53	19	34	155	19	4	4	27	182	
3 [#]	82	39	30	39	190	39	6	3	48	238	

表 6 60 t LF 精炼终点 GCr15 钢中主要氧化物类夹杂的尺寸/ μm
Table 6 Size of main oxide inclusions in steel GCr15 at 60 t LF refining end point / μm

钢样	平均直径(d_{mean})/最大直径(d_{max})							
	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - MnS	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - TiN	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - MnS-TiN	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnS	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot$ $8\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnS	
1#	0.37/0.46	0.83/1.52	0.80/0.84	0.87/1.23	2.56/3.21	1.46/2.12	2.15/2.99	
2#	0.38/0.51	0.66/0.98	0.78/0.86	0.72/1.07	1.97/2.98	1.40/1.75	1.80/2.11	
3#	0.34/0.47	0.51/0.72	0.69/0.83	0.79/1.16	2.13/3.87	1.39/2.04	1.59/2.13	

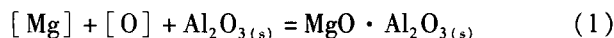
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类氧化物依然较小。

3 试验结果分析

3.1 精炼渣成分对钢中 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物形成的影响

当钢中添加过量 Al 脱氧时,钢中的 Als 会与精炼渣和耐火材料中的 MgO 发生铝热反应(一般在 Als 含量很高和溶解氧势很低时才发生),将精炼渣或耐火材料中的 MgO 还原出来,还原出来的 Mg 活性更高,容易与钢中的氧或 Al_2O_3 反应,形成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂。由于渣中 MgO 和 Al_2O_3 的扩散速度明显快于耐火材料中固态 MgO 的扩散速度,熔渣中 MgO 的还原更占优势^[14]。当钢液中有微量 Mg 存在的时候, Mg 将改性 Al_2O_3 生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[15]。LF 精炼过程中不可避免地形成了 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,但并未检测到单独的 MgO 。通过 FactSage7.0 计算得到的 MgO - Al_2O_3 的二元相图如图 2 所示,对应钢中 Mg 含量和温度的不同,钢中 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 类夹杂物的组成在以 $\text{MgO}/(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ 和 $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为边界的区域内变化,部分为 $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{MgO}$ 。

在 $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 边界的化学反应:



$$\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -110\,720 + 93.51 T \text{ J/mol} \quad (2)$$

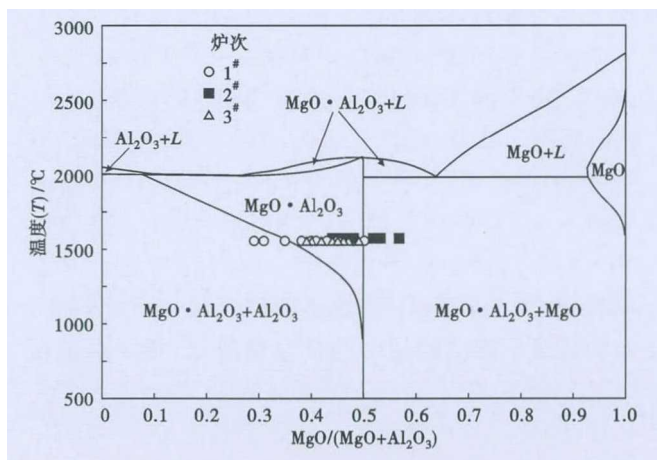


图 2 (MgO - Al_2O_3) 二元相图

Fig. 2 Binary phase diagram of (MgO - Al_2O_3)

由表 5 可知,试验钢中的夹杂物主要为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 容易成为 MnS 或 TiN 析出的核心。试样中检测到的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的平均组成落在图 2 所示的指定区域,说明钢中的夹杂物按照公式(1)的方式改性成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,且与渣平衡的钢中 Mg 含量越高,这种改性越完全。Okuyama 等^[16]指出,渣中 MgO 被 Al 还原进入钢中的速率由 Mg 通过渣-钢边界层向钢中的传质控制。随着顶渣中 $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 R_2 的增大,渣中 MgO 的活度会增加, Mg 的扩散速率增快,进入钢中的 Mg 含量增加,改性的 Al_2O_3 数量越多, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 在钢中的含量增加。另一方面,当精炼渣光学碱度(Λ)过高时,对应精炼渣的脱硫能力反而降低,导致钢液中的 S 含量更高。GCr15 钢样 1#、2#、3# 中精炼渣的光学碱度呈下降趋势,精炼渣脱硫能力增加,钢液中的 S 含量更低, MnS 更难在氧化物上析出, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{MnS}$ 的比例逐渐降低。结合表 2 和表 3 中的数据可知,钢中的 T[O] 对钢中 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 数量的影响比精炼渣碱度 $(\text{MgO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 Λ 的影响更大。降低钢中的氧含量、降低渣中的 MgO 含量、提高精炼渣吸收夹杂物的能力或将镁铝尖晶石改性成液态钙镁铝尖晶石使其上浮去除是消除 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 对钢性能影响的措施。

3.2 精炼渣成分对钢中 CaO - MgO - Al_2O_3 类夹杂物形成的影响

从图 1 可知,除了尺寸细小的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂外,还检测到了尺寸较大的 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物,或以 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心的复合氧硫化物夹杂。由于 GCr15 轴承钢采用高碱度精炼渣系, (CaO) 活度相对较大,进入钢中 Ca 活性极高,微量的 Ca 能改性 Al_2O_3 或 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成钙铝酸盐或 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类型的夹杂物。在试验钢样中均未检测到铝酸钙类夹杂物。根据表 4 中给出的 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物平均组成,当钢中存在 Mg 和 Ca 时,钢中 Al_2O_3 夹杂的改性途径可概括为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。同一基体中 Mg 的扩散速度比

Ca 快^[17-18],首先生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 而不是 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。当尖晶石中 MgO 的活度很高或钢液中 Mg 的浓度很低时, Ca 可以改性尖晶石生成低熔点的球状钙镁铝尖晶石。钢中的 Ca 改性 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂的化学式变化规律为^[13]: $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 7\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。尽管钢样中 Ca 的含量达到 9×10^{-6} 、 8×10^{-6} 、 6×10^{-6} , 但并没有单一的 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 被检测出来, 原因主要是 LF 精炼时间较短, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 改性不完全。另外, 钢中首先生成的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 不容易改性成铝酸钙, 这也是现场工艺规范不允许加入 Ca 系合金脱氧原因所在。

Todoroki 等^[19]证实了当采用 Al-Mg-Ca 复合脱氧时, 钢中 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物呈液态时最稳定, 忽略其中少量的 MgO , 液态铝酸钙的成分接近于 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由表 4 可知, 钢中形成的 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物的组成落在了 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图中对应 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 的固相区, 部分液态 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物(成分近似液态的 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), 液态夹杂物容易在钢中聚集长大, 其平均尺寸比固态的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物大, 数量多。这些液态夹杂物的组成与精炼渣的组成类似, 容易上浮被精炼渣吸收。

3.3 氧化物组成对钢中 MnS 类氧硫复合夹杂物形成的影响

比较表 5 和表 6 中的数据可知, 含 MnS 的氧硫复合夹杂物比硅铝酸盐夹杂物要小得多, 比单纯的 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物小, 当 MnS 在液态钢中生成的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 表面析出时, 阻止了 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 在钢中的聚集或长大。同时, 包含 MnS 的氧化物夹杂形状更规则, 从而有利于降低钢中大尺寸氧化物夹杂引起的钢中产生的缺陷。

根据 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类型夹杂物的扫描电镜/能谱仪 (SEM/EDS) 成分结果, 采用 FactSage7.0 在 1835 K 下计算的结果表明, 1#、2#、3# 钢样中, 当夹杂物中 CaO 的平均含量为 44.93%、49.39%、46.71% 时, 夹杂物组成处于液相区, 这类 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 不能成为 MnS 形核的核心, 在钢中易于聚集长大。而固态的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot$

Al_2O_3 类夹杂物容易成为 MnS 形核的核心, 所以钢中的氧化物主要是以 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心的氧硫化物, 如表 5 所示。这些氧硫化物一般尺寸不大, 不容易上浮去除, 由于外层被塑性 MnS 包裹, 热变形过程中开裂的现象会大大减弱。综合试验和热力学计算结果可知, 只有高熔点的夹杂物才能成为 MnS 析出的核心, 该结果在文献 [20] 中已报道。小尺寸的夹杂物与金属相间有较小的错合度, MnS 在界面的析出需要较低的界面能, 从而容易在界面处形核^[21]。

3.4 精炼渣成分对钢中氧化物夹杂数量和尺寸的影响

前已述及, 精炼渣的碱度和钢中 T[O] 是影响钢中氧化物夹杂组成的主要因素。相对于固相的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物数量更少, 这是由于 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 改性后生成的 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物的成分与精炼渣的成分相似, 在钢中容易形成液态的夹杂物聚集长大, 并被精炼渣吸收去除。残留在钢中的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 容易成为 MnS 析出的核心, 尺寸普遍低于 $1 \mu\text{m}$, 反而不容易上浮并被精炼渣吸收。在熔点相同的情况下, 钢中氧含量高, 粘度大、硫容量低的精炼渣吸收夹杂物的能力小, 夹杂物数量多。1# 和 3# 钢中的 T[O] 相差微小, 但 01# 精炼渣的粘度小, 精炼渣吸收夹杂物能力增强, 使钢中夹杂物数量更少。2# 钢中由于 T[O] 较低, 细小氧化物更难形成, 夹杂物的数量最少, 平均和最大尺寸最小。

由表 6 可知, 试验钢样中 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的尺寸较小, 一般在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下。 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的尺寸较大, 一般在 $2 \mu\text{m}$ 左右, 甚至更高。2# 钢样中 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的平均尺寸最低的原因可能是由于钢中的氧含量较低, 较 1#、3# 钢样形成 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的能力降低。钢样 1#、2#、3# 中, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{MnS}$ 的平均尺寸分别为 0.83、0.66、0.51 μm ; $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnS 类夹杂物的平均尺寸分别为 1.46、1.40、1.39 μm , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnS 的平均尺寸分别为 2.15、1.80、1.59 μm , 呈下降趋势。01#、02#、03# 精炼渣的硫容量呈下降趋势, 与精炼渣平衡的钢液中的 S 含量降低, MnS 更难在氧化物类夹杂上析出, 以至包裹在 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化物上的厚度降低, 所以 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{MnS}$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{MnS}$ 类氧化物夹杂的尺寸降低。由于 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO} \cdot$

$2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$ 中 CaO 的含量要远低于没有 MnS 析出的 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类氧化物,以致氧化物核心的尺寸小,即使有 MnS 在上面析出,尺寸相比较无 MnS 析出的 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类氧化物依然较小。 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{MnS}/\text{TiN}$ 类氧化物夹杂的尺寸不仅和钢液中的 S 含量有关,还与钢液中的 N、Ti 含量有关。

4 结论

(1) 在 LF 精炼终点, GCr15 轴承钢中的主要氧化物夹杂为镁铝尖晶石、钙镁铝尖晶石及其与 MnS 、 TiN 构成的复合物。氧化物夹杂的演变规律为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。单纯的脱氧产物经过精炼期的搅拌及渣的吸附,其分布弥散且尺寸偏小,钢中存在少量较大尺寸的硅铝酸盐、铬铁酸盐等复合夹杂。

(2) 降低钢中总氧含量、(MgO)、精炼终点渣的

碱度,或将镁铝尖晶石改性成液态钙镁铝尖晶石使其上浮去除,消除 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 对钢性能影响。

(3) 在 LF 精炼温度下, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物的成分落在 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图的液相区范围内,液态夹杂物容易在钢中聚集长大,其平均尺寸比 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$ 类夹杂物大,数量多。液态夹杂物的组成与精炼渣的组成接近,容易上浮被精炼渣吸收,从而减少了大尺寸夹杂物。

(4) 钢样 1[#]、2[#]、3[#] 中精炼渣的光学碱度呈下降趋势,精炼渣脱硫能力增加,钢液中的 S 含量更低,对于有 MnS 包裹的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$ 类氧化物夹杂的尺寸降低。实质上对轴承钢质量影响最大的是 D_s 类夹杂,这类 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{MnS}/\text{TiN}$ 类氧化物夹杂的尺寸和 [S] 有关,还与钢液中的 N、Ti 含量有关。因此,对于原材料及合金中带来的 Ti 需要严格管控。

参考文献

- [1] 钟顺思,王昌生. 轴承钢[M]. 北京:冶金工业出版社,2002:3-5.
- [2] 杨忠敏. 谈轴承钢及其冶金质量检验[J]. 金属世界,2011(1):40-45.
- [3] Hashimoto K, Fujimatsu T and Tsunekage N, et al. Study of Rolling Contact Fatigue of Bearing Steels in Relation to Various Oxide Inclusions[J]. Materials & Design,2011,32(3):1605-1611.
- [4] Guetard G and Rivera-Diaz-Del-Castillo P E J. Formation of Oxide under Rolling Contact Fatigue[J]. Tribology International, 2016, 95:262-266.
- [5] 川上潔. 轴受钢的净化[C]. 日本铁钢协会第 182-183 次西山纪念技术讲座-介在物制御与高纯净钢制造技术,2004. 10, 东京,151-179.
- [6] Lund T and Akesson J. Oxygen Content, Oxidic Microinclusions and Fatigue Properties of Rolling Bearing Steels[M]. Effect of Steel Manufacturing Processes on the Quality of Bearing Steels. ASTM STP987, J. J. C. Hoo, Ed. American Society for Testing and Material. Philadelphia. 1988: 308-330.
- [7] 上杉年一. わが国の軸受鋼の進歩発展について[J]. 鉄と鋼, 1988,74(10):1889-1894.
- [8] 上杉年一. 垂直型連続铸造による軸受鋼の製造[J]. 鉄と鋼, 1985,71(14):1631-1638.
- [9] Ma W J, Bao Y P and Wang M, et al. Effect of Mg and Ca Treatment on Behavior and Particle Size of Inclusions in Bearing Steels[J]. ISIJ International,2014,54(3):536-542.
- [10] 阮小江,姜周华,龚伟,等. 精炼渣对轴承钢中氧含量和夹杂物的影响[J]. 特殊钢,2008,29(5):1-3.
- [11] Zheng L and Xu M H. Study of Vacuum Carbon Deoxidation of High Carbon Chromium-Bearing Steel[J]. Journal of ASTM International,2006,3(6):20-24.
- [12] Unigame Y, Hiraoka K and Takasu I, et al. Evaluation Procedures of Nonmetallic Inclusions in Steel for Highly Reliable Bearings[J]. Journal of ASTM International,2006,3(5):34-40.
- [13] Deng Z Y and Zhu M Y. Evolution Mechanism of Non-metallic Inclusions in Al-Killed Alloyed Steel during Secondary Refining Process[J]. ISIJ International,2013,53(3):450-458.
- [14] Payandeh Y and Soltanieh M. Oxide Inclusions at Different Steps of Steel Production[J]. Journal of Iron & Steel Research International,2007,14(5):39-46.
- [15] Fujii K, Nagasaka T and Hino M. Activities of the Constituents in Spinel Solid Solution and Free Energies of Formation of MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. ISIJ International,2007,40(11):1059-1066.
- [16] Okuyama G, Yamaguchi K and Takeuchi S, et al. Effect of Slag Composition on the Kinetics of Formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Inclusions in Aluminum Killed Ferritic Stainless Steel[J]. ISIJ International, 2000,40(2):121-128.
- [17] Masana M. Cation Diffusion in Olivine-II. Ni-Mg, Mn-Mg, Mg and Ca[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta,1981,45(9):1573-1580.
- [18] Latourrette T and Wasserburg G J. Mg Diffusion in Anorthite: Implications for the Formation of Early Solar System Planetesimals[J]. Earth & Planetary Science Letters,1998,158(3-4):91-108.
- [19] Todoroki H and Mizuno K. Variation of Inclusion Composition in 304 Stainless Steel Deoxidized with Aluminum[J]. ISS Transaction, Iron Steelmaker,2003,30:59-67.
- [20] Chen P J, Zhu C Y and Li G Q, et al. Effect of Sulphur Concentration on Precipitation Behaviors of MnS-containing Inclusions in GCr15 Bearing Steels after LF Refining[J]. ISIJ International, 2017,57(6):1019-1028.
- [21] Sun G L, Song B and Yang L Z, et al. Effect of Manganese Sulfide on the Precipitation Behavior of tin in Steel[J]. International Journal of Minerals Metallurgy & Materials,2014,21(7):654-659.

沈万林(1969-),男,工程师,副总经理,1992年武汉大学(本科)毕业,钢铁冶金高性能耐火材料开发。

E-mail:swl@jzjxht.com

收稿日期:2017-08-21