

· 工艺技术 ·

VIM-ESR-VAR 三联冶炼工艺对 9Cr18Mo 轴承钢洁净度的影响

何曲波^{1,3} 王东哲^{1,2} 刘海定² 喻峰² 郑雅文^{1,3}

(1 重庆材料研究院有限公司,重庆 400707;2 耐腐蚀合金重庆市重点实验室,重庆 400707;
3 国家仪表功能材料工程技术研究中心,重庆 400707)

摘要 试验 9Cr18Mo 轴承钢(∕% :0.98C,0.21Si,0.32Mn,0.005P, <0.001S,16.95Cr,0.51Mo)经 500 kg 真空感应炉(VIM)-电渣重熔(ESR)-真空自耗重熔(VAR)三联工艺冶炼,锻造开坯并轧成 Φ30 mm 棒材。试验和分析了 9Cr18Mo 钢中的气体、有害元素的含量和非金属夹杂物。结果表明,三联工艺是提高轴承钢洁净度的有效方法,试验 9Cr18Mo 钢中氧含量 0.000 8%,氮含量 0.003 8%,硫含量 <0.001%,通过控制原材料的 Ti 和有害元素含量,成品材中 Ti <0.002%,Sn,As 和 Sb 分别 <0.002%,Pb 和 Bi 分别 <0.000 1%;三联工艺钢中非金属夹杂物数量少,90% 以上的夹杂物尺寸小于 3 μm,达到了很高的洁净度水平。

关键词 9Cr18Mo 轴承钢 洁净度 VIM-ESR-VAR 三联冶炼工艺 夹杂物

Effect of VIM-ESR-VAR Triplex Melting Process on Cleanliness of Bearing Steel 9Cr18Mo

He Qubo^{1,3}, Wang Dongzhe^{1,2}, Liu Haiding², Yu Feng² and Zheng Yawen^{1,3}

(1 Chongqing Materials Research Institute Co Ltd, Chongqing 400707; 2 Chongqing Key Laboratory of Corrosion-Resistant Alloys, Chongqing 400707; 3 National Engineering Research Center for Instrument Functional Materials, Chongqing 400707)

Abstract The tested bearing steel 9Cr18Mo (∕% : 0.98C, 0.21Si, 0.32Mn, 0.005P, <0.001S, 16.95Cr, 0.51Mo) is melted by 500 kg vacuum induction melting furnace (VIM)-electroslag remelting unit (ESR)-vacuum arc remelting unit (VAR) triplex process, forged breakdown and rolled to Φ30 mm bar products. The gas content, deleterious elements content and non-metallic inclusions in steel 9Cr18Mo are examined and analyzed. Results show that the triplex process is available to increase the cleanliness of bearing steel, the oxygen content in tested steel 9Cr18Mo is 0.000 8%, nitrogen content is 0.003 8% and the S content is <0.001%, and with controlling the Ti content and pentad-deleterious elements content in raw materials, in finished products the Ti content is <0.002%, the Sn, As and Sb content are respectively <0.002% and the Pb and Bi content are respectively <0.000 1%; by triplex process the nonmetallic inclusions in steel is a little, and the inclusions with size less than 3 μm amount are more than 90% of total inclusions up to quite high cleanliness level.

Material Index Bearing Steel 9Cr18Mo, Cleanliness, VIM-ESR-VAR Triplex Melting Process, Inclusions

9Cr18Mo 钢具有较好的耐磨性能、耐腐蚀性能和高低温性能,在宇航、海洋等领域广泛应用^[1-3]。各特钢厂普遍采用炉外精炼工艺冶炼 9Cr18Mo,钢中非金属夹杂物较严重、碳化物较粗大。对于要求较高的应用领域,通常采用电渣重熔法生产,尽管该方法可以较好的控制碳化物和非金属夹杂物,但是钢中氧含量较高。更高要求的应用领域,主要采用真空感应熔炼+真空自耗重熔(双真空)工艺冶炼,是一种较理想的高端产品冶炼方法^[4]。

提高洁净度是轴承钢生产过程中最关键的技术问题,钢的洁净度主要包含两方面的内容:有害元素含量低、非金属夹杂物少。轴承钢中氧含量是评价轴承钢寿命的关键指标,近年来随着冶金工艺水平的提高,氧含量可控制在极低的水平^[4,6]。控制氧含量的最终目的是控制非金属夹杂物,当钢中氧含量降低到一定水平后,其他易形成非金属夹杂物

的元素含量也成为了关键指标,而且控制非金属夹杂物的数量、尺寸、形态和分布也成为了研究者们日益关注的焦点^[7]。所以,控制氧含量的同时,还应控制钛、硫、铅、锡等有害元素含量。

双真空冶炼工艺在控制钢中硫含量和大块夹杂物等方面存在不足,而航空、航天、精密机床等领域使用的超长寿命、超静音轴承对轴承钢的洁净度要求越来越高。在双真空工艺中(真空自耗重熔工序前)增加电渣重熔工序,同时发挥电渣重熔和真空自耗重熔的作用,可极大地提高钢的洁净度。真空感应熔炼+电渣重熔+真空自耗重熔工艺(三联工艺)已在高温合金领域得到了应用^[8,9],但是有关轴承钢领域研究和应用的报道较少。重材院在高洁净轴承钢领域积累了大量的研发和生产经验,本文以 9Cr18Mo 不锈钢轴承钢为对象,研究了三联工艺冶炼在控制有害元素含量和非金属夹杂物方面的优势。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料制备

以工业纯单质原材料,采用真空感应熔炼+电渣重熔+真空自耗重熔工艺冶炼 9Cr18Mo 轴承钢。具体步骤是:用 500 kg 真空感应炉熔炼,精炼末期真空度 ≤ 3 Pa;用 $\Phi 300$ mm 电渣炉进行电渣重熔,熔炼电压 55 V 左右,熔炼电流 7 kA 左右,渣料为 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ 系列四元渣,碱度为 2;将电渣锭锻至 $\Phi 190$ mm,然后清除表面氧化皮等缺陷;真空自耗重熔时采用 $\Phi 240$ mm 结晶器,稳定熔化阶段采用恒熔速控制,初期熔速为 2.6 kg/min,逐步降低至 2.3 kg/min,工作真空度 ≤ 0.5 Pa。钢锭经过锻造开坯(mm)成 $60 \times 60 \times L$ 的方坯,再热轧成型,成品棒材直径为 $\Phi 30$ mm,总锻造比为 64。成品棒材中主要元素含量如表 1 所示。

1.2 分析测试方法

采用 Olympus-GX51 型光学显微镜、EMGA930 型氧氮氢分析仪、HCS-140 型碳硫分析仪、Optima 7300V 型 ICP、NexlON 300X 型 ICP-MS 等分析测试设备观察微观形貌、检测元素含量。

2 结果与分析

2.1 有害元素含量

2.1.1 气体

不同冶炼阶段,钢中气体元素含量发生了较大的变化,如表 2 所示。真空感应熔炼阶段氧含量较低,电渣重熔后氧含量有所增加,再经过真空自耗重熔,钢中氧含量大幅降低;钢中氮含量的变化规律与氧含量的变化规律类似。

国内外较多文献研究了真空感应熔炼的轴承钢氧含量,主要有两种观点:

(1)碳在高真空下具有良好的脱氧作用,钢中氧含量可控制在极低的水平;

(2)冶炼过程中,炉衬材料在高温和高真空的作用下会分解,产生氧化物,钢中氧含量较高^[10]。

根据作者多年实践经验,真空感应熔炼过程中的最终精炼阶段,采用低温、高真空,可有效避免炉衬材料的分解,钢液中的氧含量较低(本实验中,精炼末期样品的氧含量为 0.001 0%)。但是真空感应熔炼炉通常无法排渣,浇铸过程中,部分浮渣随着钢液一起流入钢锭模,而且钢液在浇注过程中也会受到一定程度的污染,故真空感应熔炼铸锭的氧含量会稍高于精炼末期。

文献报道^[11],电渣重熔时,钢液穿过渣池的过

表 1 试验 9Cr18Mo 轴承钢的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of tested bearing steel 9Cr18Mo /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.98	0.21	0.32	0.005	<0.001	16.95	0.51

表 2 试验 9Cr18Mo 轴承钢真空感应炉锭,电渣重熔锭和真空自耗锭中 O、N 和 S 含量 /%

Table 2 O, N and S content in vacuum induction furnace ingot, electroslag remelted ingot and vacuum arc remelted ingot of test bearing steel 9Cr18Mo /%

取样阶段	O	N	S
真空感应炉锭	0.001 2	0.004 5	0.004 8
电渣重熔锭	0.001 7	0.005 1	<0.001 0
真空自耗锭	0.000 8	0.003 8	<0.001 0

程中,钢液中的大颗粒夹杂物被渣池吸附,随后钢液在结晶器中凝固,钢中氧含量可控制在 0.001 5% 左右。虽然电渣重熔过程中可去除大颗粒夹杂物,但是本研究工作中电渣锭的气体含量并未降低,主要有以下两个方面的原因:渣池的主要成分是氟化钙、氧化铝、氧化镁、氧化钙等,真空感应熔炼的钢中氧含量较低,电渣重熔时,钢液中的氧化物会导致钢中的氧含量升高;另一方面,电渣重熔过程中,环境中的氧氮被渣池吸附,一定程度上导致了钢中氧含量升高。若采用保护气氛电渣重熔,氧含量可以控制得更低。

真空自耗重熔过程中,超高温的电弧将自耗电电极熔化,形成小液滴,然后在铜结晶器中凝固^[12]。小液滴穿过高温、高真空的弧区,化合态的氧分解或与合金中的碳元素反应形成一氧化碳气体,与游离态的氧元素一起从真空系统排出,排气过程直至凝固。由于真空自耗重熔过程中熔池小、金属液滴充分暴露在高真空环境下,真空系统的作用大幅提高,非常有利于去除气体元素。所以钢中的气体元素含量大幅降低。

2.1.2 硫

不同冶炼阶段,钢中硫含量如表 2 所示。结果显示,电渣重熔后,硫含量大幅下降,真空自耗重熔后硫元素含量变化不大。

研究硫元素在轴承钢中的作用或危害的文献报道较多^[13-14],尚无定论,但有的国外厂家将硫含量控制在 0.003% 以内。

作者认为,高洁净度的不锈钢轴承钢中应尽量控制硫含量,原因有三:

(1)高洁净度的钢中非金属夹杂物数量少、尺寸小,其有害作用大大降低,而且硫化物包裹其他夹

杂物的几率很小,硫在高洁净钢中的有益作用有限;

(2)当其他夹杂物的有害作用降低后,硫化物的有害作用变得突出;

(3)硫元素一般以硫化锰的形式存在,硫化锰通常是点腐蚀的起源点。

真空感应熔炼和真空自耗重熔过程中脱硫效果有限,电渣重熔是目前最有效的脱硫方法之一。电渣重熔时,采用了高碱度的四元渣系,钢中硫元素易与渣料中的碱性氧化物产生化学反应,反应产物被渣池吸收,脱硫效果非常好。

2.1.3 其他有害元素

通过原材料控制和采用先进的三联工艺,钛和五害元素含量降到了很低的含量级别,如表 3 所示。

由于钛元素在轴承钢中易形成 Ti(C,N) 夹杂物,硬度高、有棱角,极易成为疲劳源,严重影响轴承钢的接触疲劳寿命。当尺寸相同时,氮化钛夹杂的危害性超过了氧化物夹杂^[7]。我国轴承钢主要标准-《高碳铬轴承钢》(编号 GB/T 18254-2016)中规定:优质钢 [Ti] ≤ 0.005 0%、高级优质钢 [Ti] ≤ 0.003 0%、特级优质钢 [Ti] ≤ 0.001 5%,国际先进控制水平为 [Ti] ≤ 0.001 5%^[7]。尽管《高碳铬不锈钢轴承钢》(编号 GB/T 3086-2008)中没有钛含量的明确要求,但是降低 9Cr18Mo 钛含量也是非常必要的。氧含量越低,脱钛难度越高;钛的蒸气压低,很难在真空下去除;电渣重熔也无法有效脱钛。所以,

表 3 试验 9Cr18Mo 轴承钢真空自耗锭中 Ti 和五害元素含量/%

Ti	Sn	As	Sb	Pb	Bi
<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.000 1	<0.000 1

目前主要通过控制原材料的方式控制钛含量。

如果钢中铅、铋、铊、锡、砷等五害元素含量过高,就可能导致夹杂物增多、偏析增加、高温性能恶化、脆性增加等危害。除氧含量外,国内外厂家还在不断提高冶炼技术,以降低钢中其他有害元素(如 N, Ti, P, S, Pb, Sn, As, Sb 等)和夹杂物含量,这也是未来的发展方向^[7]。有的国外厂家对五害元素有明确的控制要求,例如《SKF3 热轧球化退火钢棒》(SKF D33)标准中规定 As ≤ 0.040%; Sn ≤ 0.040%; Sb ≤ 0.030%; Pb ≤ 0.002%。去除五害元素也是冶金领域一大技术难题。由于砷、铅、锡、铋、铊等有害元素的蒸气压较高,容易在真空感应熔炼和真空自耗重熔过程中去除;电渣重熔过程中的钢渣反应也有利于去除铅、铋、铊、锡、砷等有害元素。所以,三联工艺是去除五害元素的相对有效的方法。

2.2 非金属夹杂物

真空感应炉锭的非金属夹杂物照片如图 1(a)所示,钢中非金属夹杂物含量较多、尺寸粗大、分布不均匀,最大非金属夹杂物尺寸 10 μm 左右,甚至可能存在夹渣;电渣锭的非金属夹杂物照片如图 1(b)所示,钢中非金属夹杂物含量较少、尺寸较细小、分布均匀,最大非金属夹杂物尺寸 7 μm 左右;自耗锭的非金属夹杂物照片如图 1(c)所示,钢中非金属夹杂物含量很少、尺寸细小、分布均匀、呈球形,最大非金属夹杂物尺寸 4 μm 左右,3 μm 以下的非金属夹杂物占 90% 以上。

尺寸小于 3 μm 的非金属夹杂物金相检验难度大,而且对性能的影响非常小,GB/T 10561-2005 和 ASTM E45-2013 中仅定义了 3 μm 以上的非金属夹杂物。本研究工作中,将 3 μm 以下的夹杂物折算成 3 μm 的夹杂物计入评级数量,棒材的非金属夹

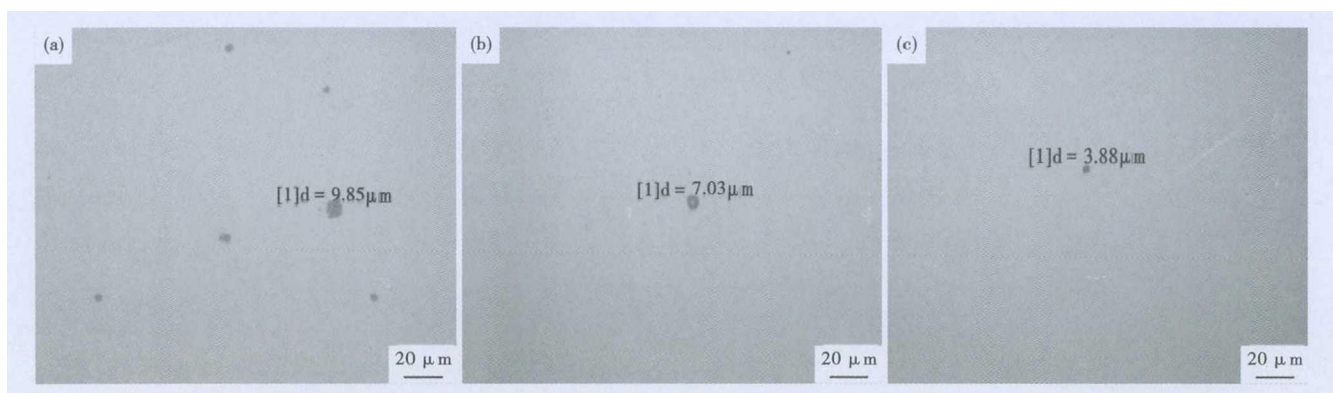


图 1 9Cr18Mo 钢(a)真空感应炉锭,9.85 μm;(b)电渣锭,7.03 μm;(c)真空自耗锭,3.88 μm 的非金属夹杂物形貌和尺寸
Fig. 1 Morphology and size of nonmetallic inclusions in vacuum induction furnace ingot, 9.85 μm (a), electroslag remelted ingot, 7.03 μm (b) and vacuum arc remelted ingot, 3.88 μm (c), steel 9Cr18Mo

杂物级别为 A 类 0 级、B 类 0 级、C 类 0 级、D 类细系 0.5 级。本工艺方法冶炼的钢锭的夹杂物水平优于普通方法^[15],已达到了“零夹杂”产品的洁净度水平。

9Cr18Mo 轴承钢中的非金属夹杂物主要是硫化物、氧化物、氮化物。在不同冶炼阶段,钢中的非金属夹杂物逐步减少。

真空感应熔炼过程中,通过精炼,大部分氧化物杂质会上浮,然后被坩埚壁吸附,但钢液中仍会残留细小的杂质。浇注时,钢液中的细小杂质和少部分浮渣一起在钢锭模中凝固,形成了非金属夹杂物或夹渣。所以,真空锭中的夹杂物较严重,通常需要进行重熔。

电渣重熔过程中,熔化的金属形成金属熔滴穿过渣池时,渣料与金属液滴的接触面积很大,熔融金属与渣界面的非金属夹杂物被渣料溶解、吸附,可消除夹渣和大颗粒非金属夹杂物,改善钢中非金属夹杂物的数量、尺寸和均匀性。

真空自耗重熔过程中,非金属夹杂物被电弧击碎,在高温、高真空环境下分解,残留的氧、氮元素部分固溶在钢中,部分形成非金属夹杂物。

采用三联工艺冶炼后,9Cr18Mo 轴承钢中的硫、氧、氮等有害元素大幅减少,无法形成大颗粒非金属夹杂物,而且经过电渣重熔和真空自耗重熔后,其分布更加均匀。所以,三联工艺是控制 9Cr18Mo 轴承钢非金属夹杂物最好的方法之一。

3 结论

(1) 三联工艺冶炼的 9Cr18Mo 轴承钢中有害元素含量大幅降低,其中氧含量低至 0.000 8%、硫含量低至 0.001% 以下、钛含量低至 0.002% 以下。

(2) 三联工艺冶炼的 9Cr18Mo 轴承钢中非金属夹杂物的数量少、分布均匀、尺寸 4 μm 以下,3 μm 以下的非金属夹杂物占 90% 以上。

(3) 三联工艺是提高 9Cr18Mo 轴承钢洁净度的有效方法。

国家科技支撑计划(2015BAE03B01);重庆市青年科技人才培养计划(cstc2014kjrc-qnr50005);重庆市重点产业共性关键技术创新专项(cstc2015zdcy-ztzz50002)资助;重庆市重点产业共性关键技术创新专项重点研发项目(cstc2017zdcy-zdyfx0101)

参考文献

- [1] Hkdh Bhadeshia. Steels for Bearings[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(2): 268-435.
- [2] Liu Fengbin, Fu Guohao and Cui Yan, et al. Tribological Properties and Surface Structures of Ion Implanted 9Cr18Mo Stainless Steels [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, 307(8): 412-418.
- [3] Ldayan A, Gnanavelbabu A and Rajkumar K. Influence of Deep Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of AISI 440C Bearing Steel[J]. Procedia Engineering, 2014, 97(12): 1683-1691.
- [4] 魏果能, 许 达, 俞 峰, 等. 高纯 H9Cr18 不锈钢轴承钢的组织性能[J]. 钢铁研究学报, 2004, 16(6): 37-40, 46.
- [5] 俞 峰, 魏果能, 许 达. 不锈钢轴承材料的研究和发展[J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(1): 6-9.
- [6] 虞明全, 须毅民, 陈 杰. 一种极纯高碳铬轴承钢的冶炼生产方法. 中国专利: CN 1718817A[P], 2016-01-01.
- [7] 秦添艳. 轴承钢的生产和发展[J]. 热处理, 2011, 26(2): 9-13.
- [8] 陈国胜, 刘卡军, 王庆增, 等. GH4169 合金 VIM + PESR + VAR 三联冶炼工艺及其冶金质量[J]. 宝钢技术, 2012, 29(1): 6-10.
- [9] 王治政, 周奠华, 金 鑫, 等. 采用 VIM + VAR + ESR 三联工艺冶炼 GH4169 合金的试验研究[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(7): 338-343.
- [10] 薛正良, 高俊波, 齐江华, 等. 真空感应熔炼过程炉衬材料向钢液供氧现象的研究[J]. 特殊钢, 2005, 26(1): 6-8.
- [11] 耿 鑫, 姜周华, 刘福斌, 等. 电渣重熔过程中氧含量的控制[J]. 材料与冶金学报, 2009, 8(1): 16-20.
- [12] Hafid El Mir, Alain Jardly and Jean Perre Bellot, et al. Thermal Behavior of the Consumable Electrode in the Vacuum arc Remelting Process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(3): 564-572.
- [13] 张维平. 硫化物对 GCr15 轴承钢疲劳寿命的影响[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2005, 28(5): 619-622.
- [14] 马惠霞, 李文竹, 黄 磊, 等. 轴承钢中硫化物夹杂诱发疲劳裂纹的微观分析[J]. 金属热处理, 2012, 37(3): 119-121.
- [15] 葛金朋, 李 晶, 史成斌, 等. 高碱度精炼渣对 GCr15 轴承钢洁净度的影响[J]. 钢铁, 2016, 51(11): 30-35.

何曲波(1985-),男,硕士(2009年重庆大学),高级工程师,2006年武汉科技大学(本科)毕业,特殊钢研发。
E-mail: qubohe@aliyun.com

收稿日期: 2017-08-04