



La-Ce 对 GCr15 轴承钢中夹杂物的改质效果及机理

吴翔宇¹, 董丙成², 王梓菲¹, 田钱仁¹, 付建勋¹

(1 上海大学材料科学与工程学院先进凝固技术中心, 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444; 2 山钢股份莱芜分公司技术中心, 莱芜 271104)

摘要: 为了探究稀土 La-Ce 对 GCr15 轴承钢中夹杂物的改质效果, 采用了公称容量为 1 kg 的高温管式炉, 冶炼了 6 炉不同 La-Ce 含量的 GCr15 轴承钢锭, 借助光学显微镜、扫描电镜等表征手段, 并结合 FactSage 热力学软件对不同 La-Ce 含量的 GCr15 钢中夹杂物的转化规律进行研究。结果表明, 未添加 La-Ce 的 GCr15 轴承钢中典型夹杂物为不规则状的 Al_2O_3 和 MnS, La-Ce 的添加会将其改质为类型较为复杂的稀土夹杂物, 随着 La-Ce 含量的提高, 1 600 °C 下钢中夹杂物的转化规律为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{REAlO}_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_2\text{S} + \text{RE}_x\text{S}_y$ (RE 为 La-Ce)。当 La-Ce 含量为 96×10^{-6} 时, Al_2O_3 和 MnS 均被改质为球状的 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{RE}_x\text{S}_y$ 复合稀土夹杂物, 钢中夹杂物的数量处于较低水平且夹杂物的整体形貌控制较好。

关键词: GCr15 轴承钢; 稀土; 夹杂物改质; 热力学计算

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. 2023-00234 **中图分类号:** TG142

Modification Effect and Mechanism of La-Ce on Inclusions in GCr15 Bearing Steel

Wu Xiangyu¹, Dong Bingcheng², Wang Zifei¹, Tian Qianren¹, Fu Jianxun¹

(1 Center for Advanced Solidification Technology, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, & State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai 200444, China; 2 Technical Center of Shandong Steel Laiwu Branch, Laiwu 271104, China)

Abstract: In order to investigate the effect of Rare Earth La-Ce on the modification of inclusions in GCr15 bearing steel, a high-temperature tube furnace with a nominal capacity of 1 kg was used to smelt 6 heats of GCr15 bearing steel ingots with different La-Ce contents. Characterization methods such as optical microscopy and scanning electron microscopy were used, and the transformation law of inclusions in GCr15 steel at different La-Ce contents was studied using FactSage thermodynamic software. The results show that the typical inclusions in GCr15 bearing steel without adding La-Ce are Al_2O_3 and MnS, and the addition of La-Ce will modify it to more complex Rare Earth inclusions. With the increase of La-Ce content, the transformation law of inclusions in steel at 1 600 °C is $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{REAlO}_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_2\text{S} + \text{RE}_x\text{S}_y$ (RE is La, Ce). With the increase of La-Ce content, the density of inclusions and the average aspect ratio in the steel both decrease first and then increase. When the La-Ce content is 96×10^{-6} , Al_2O_3 and MnS were both transformed into spherical $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{RE}_x\text{S}_y$ composite rare earth inclusions. The number of inclusions in the steel was at a low level and the overall morphology of the inclusions was well controlled.

Key Words: GCr15 Bearing Steel; Rare Earth; Inclusion Modification; Thermodynamic Calculations

GCr15 轴承钢是特种钢中要求最为严格的钢种之一, 因其具有良好的耐磨性及较高的疲劳寿命, 被广泛用于制造各种工业轴承设备^[1-2]。GCr15 轴承钢的使用环境较为恶劣, 需在高温高压的条件下保持良好的性能, 而在这种极端的工作环境下, 夹杂物对性能的影响则尤为明显^[3-6], 所以, 该钢种对夹杂物的控制要求十分严格。

目前, 对夹杂物进行改质较为传统的方法是向钢中添加 Mg^[7]和 Ca^[8], 虽然这些研究在降低夹杂物

数量以及调控夹杂物形态方面取得了一些进展, 但主要侧重于对氧化物的改善, 却忽略了对硫化物的改质。近年来, 随着稀土产业的蓬勃发展, 稀土冶金成为了行业的热点, La 和 Ce 作为稀土储量中最为丰富的两种元素, 因其具有较为活泼的化学性质并且与 O 和 S 有较强的结合能力^[9-11], 得到广大学者的广泛关注。Li 等^[12]研究了 Ce 对低碳中锰钢的影响, 其研究结果表明, Ce 可以显著降低钢中 O 的含量, 并且将 Al_2O_3 改质为 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, 虽然夹杂物的数量随稀

作者简介: 吴翔宇(1992—), 男, 博士; **E-mail:** 1003198443@qq.com; **收稿日期:** 2023-11-17

通信作者: 付建勋(1969—), 男, 博士, 教授; **E-mail:** fujianxun@shu.edu.cn

土含量的增加而有所提高,但夹杂物的整体尺寸却是先减小后增大。Ren 等^[13]则讨论了 Ce 对超低碳铝镇静钢中夹杂物的影响,认为 Ce 和 O 质量比决定了夹杂物的具体类型,Ce/O 为 0~2.92 时,夹杂物为 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeAlO}_3$,当 Ce/O 为 2.92~8.75 时,夹杂物为 $\text{CeAlO}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$,当 Ce/O>8.75 时,夹杂物为 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}+\text{Ce}_x\text{S}_y$ 。刘鑫等^[14]研究了 La-Ce 对 GCr15 轴承钢超高周疲劳性能的影响,发现裂纹往往是从 MnS 夹杂物处萌生、扩展,而稀土的添加则显著降低了钢中 MnS 的数量,使改质后的 GCr15 轴承钢的疲劳寿命达到了 1×10^9 周次。杨超云等^[15]研究了 La-Ce 对轴承钢中夹杂物的影响,发现适当添加稀土可以使钢中夹杂物呈细小弥散状分布,但随着稀土含量的增加,夹杂物的尺寸却开始逐渐增大,并且相互之间还会碰撞聚合形成更大尺寸的夹杂物而恶化性能。

综合上述学者的研究可以发现,目前有关 La-Ce 对 GCr15 轴承钢的影响主要集中在整体改质效果方面,却并未对 GCr15 轴承钢中的特定夹杂物进行系统分析,并且缺乏有关改质机理的分析,因此,无法准确研究夹杂物的具体转变规律。基于此,本文开展不同 La-Ce 含量的 GCr15 轴承钢的高温熔炼实验,分析 La-Ce 对不同类型夹杂物的改质效果以及改质机理。

1 实验材料及方法

1.1 含 La-Ce 的 GCr15 轴承钢熔炼

熔炼设备为高温管式电阻炉(型号 SKL16- $\phi 60\times 250-8$),其公称容量为 1 kg。实验材料为某钢厂生产的 GCr15 轴承钢铸坯,其化学成分见表 1。采用的稀土其质量比为 1:2 的 La-Ce 混合稀土合金。首先将打磨好的 GCr15 轴承钢放入刚玉坩埚内,随后按 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将其加热至 1 600 $^{\circ}\text{C}$,保温 30 min 待试样完全液化后,再将用铁皮包裹的 La-Ce 混合稀土块投入到钢液中,并用石英管搅拌 30 s,使稀土均匀分布在钢液中,然后按 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率使其冷却至 1 000 $^{\circ}\text{C}$,随后关闭电源使其随炉冷却。为防止冶炼过程中钢液的二次氧化,整个实验均在通氩氛围下进行,氩气流量控制在 1.0 L/min。实验共设计 6 炉(第一炉为对比炉原样,未添加 La-Ce),每炉试样的质量为 980~1 000 g。

1.2 分析及检测方法

使用线切割机将钢锭切为两个半圆柱,取其中一半,在距底部 15 mm 处进行钻屑,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对稀土元素 La/Ce 进行检

表 1 GCr15 轴承钢的化学成分(质量分数)

Table 1 The chemical composition of the GCr15 bearing steel

									%
C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti[O]	As	
1.00	0.25	0.34	0.013	0.002	1.51	0.021	0.000 8	0.003	

测,并在另一半的周围切出尺寸为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm 的立方体试样,清洗、磨抛、烘干后,采用金相显微镜(OM)以及扫描电镜(SEM),并配合专业图像分析软件(Image Pro Plus 6.0)对夹杂物的数量、尺寸、形貌、类型进行全面分析。实验中不同试样的 La-Ce 含量检测值见表 2。

表 2 不同试样中 La-Ce 的含量(质量分数)

Table 2 The content of La-Ce in different samples $\times 10^{-6}$

试样编号	La-Ce	La	Ce
1	—	—	—
2	32	9	23
3	56	17	39
4	96	28	68
5	191	79	112
6	280	160	120

2 实验结果与讨论

2.1 La-Ce 对 GCr15 轴承钢夹杂物尺寸的影响

不同 La-Ce 含量下 GCr15 轴承钢中夹杂物在扫描电镜下的分布如图 1 所示。可以看出,随着 La-Ce 含量的提高,夹杂物的数量呈先下降后上升的趋势,并且黑色的夹杂物逐渐被白色的夹杂物所取代。为了更为准确地研究 La-Ce 含量对夹杂物数量和尺寸的影响,分别从各炉试样的金相照片中随机选择了 50 张图片,采用专业图像分析软件 Image-Pro Plus 对夹杂物数量及尺寸分别进行统计及测量(考虑到分析软件的精度,只对尺寸 $>1\text{ }\mu\text{m}$ 的夹杂物进行统计)。不同 La-Ce 含量下 GCr15 轴承钢中夹杂物的密度、面积占比、平均等效直径、平均长宽比的统计结果见表 3。

夹杂物的密度反映了钢液的洁净度,从表 3 中可知,La-Ce 含量为 32×10^{-6} 、 56×10^{-6} 、 96×10^{-6} 时,夹杂物密度由 30 个/ mm^2 分别降低至 25、21、18 个/ mm^2 ,表明 La-Ce 对钢液具有一定的净化作用。但此后随着 La-Ce 含量的继续提高,钢中夹杂物的数量也随之增多。结合高金柱^[16]以及杨超云^[17]的研究可知,过量的稀土会与空气中的 O 以及刚玉坩埚发生反应,形成新的夹杂物进入钢中,导致钢液的洁净度

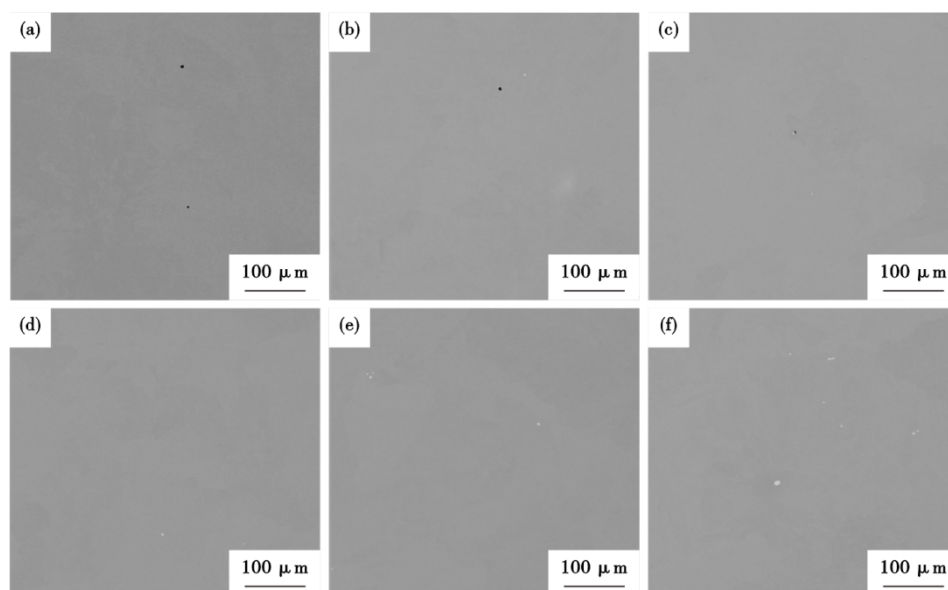


图1 扫描电镜下不同La-Ce含量GCr15轴承钢中夹杂物的分布:(a)0 [La-Ce],(b) 32×10^{-6} [La-Ce],(c) 56×10^{-6} [La-Ce],(d) 96×10^{-6} [La-Ce],(e) 191×10^{-6} [La-Ce],(f) 280×10^{-6} [La-Ce]

Fig. 1 Distribution of inclusions in GCr15 bearing steel with different La-Ce contents by SEM: (a) 0 [La-Ce], (b) 32×10^{-6} [La-Ce], (c) 56×10^{-6} [La-Ce], (d) 96×10^{-6} [La-Ce], (e) 191×10^{-6} [La-Ce], (f) 280×10^{-6} [La-Ce]

表3 不同La-Ce含量下GCr15轴承钢中夹杂物的数量及尺寸

Table 3 Quantity and size of inclusions in GCr15 bearing steel with different La-Ce content

试样编号	密度/个·(mm ²) ⁻¹	平均等效直径/μm	平均长宽比
1	30	3.5	1.6
2	25	3.5	1.5
3	21	3.6	1.3
4	18	3.7	1.2
5	31	4	1.5
6	38	5.3	1.8

有所下降。夹杂物的平均等效直径反映了夹杂物的整体尺寸,当La-Ce含量 $<96 \times 10^{-6}$ 时,稀土的添加并不会显著影响夹杂物的大小,但当含量达到 280×10^{-6} 后,由于夹杂物数量的增加,夹杂物之间开始相互聚集并且碰撞长大,导致其尺寸显著增加,平均等效直径上升至 $5.3 \mu\text{m}$ 。夹杂物的平均长宽比反映了夹杂物的整体形貌,夹杂物的平均长宽比越小,其形貌也更加趋于球形,从表3中可知,夹杂物的平均长宽比呈先下降后上升的趋势,这表明在一定范围添加稀土可以促进夹杂物的球化。

2.2 La-Ce对GCr15轴承钢夹杂物类型的影响

为了进一步研究不同La-Ce含量下GCr15轴承钢中夹杂物类型的转变规律,分别对不同La-Ce含量的试样进行更为细致的成分分析。未添加La-Ce的GCr15轴承钢中典型夹杂物在扫描电镜下的形貌

如图2所示。由于GCr15轴承钢对O有严格的控制要求,在冶炼过程中加入了大量的Al进行脱氧,所以未改质前钢中氧化物夹杂以 Al_2O_3 为主。此外,由于钢中Mn含量较高,与S反应生成较多的MnS,以及其与 Al_2O_3 形成的复合夹杂物。 Al_2O_3 夹杂物整体的形貌呈不规则状,对基体具有较强的割裂作用,并降低其韧性。而MnS硬度较低,其必然会在热轧过程中沿轧制方向延展,从而增加轧材开裂的几率。

当La-Ce含量为 32×10^{-6} 时, Al_2O_3 和MnS夹杂物的数量明显降低,钢中开始出现类球状的黑白相间的复合稀土夹杂物,其面扫结果如图3所示。根据能谱分析可知,添加的La-Ce稀土对部分的 Al_2O_3 和MnS进行了改质,白色区域主要为RE-Al-O-S(RE为La,Ce)夹杂物,而黑色区域仍然为 Al_2O_3 。根据相关学者的研究^[18-19],La-Ce与 Al_2O_3 和MnS的反应产物有 REAlO_3 、 RE_2O_3 、 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 以及 RE_xS_y ,由于能谱只能定性分析夹杂物的成分,因此,无法准确判断出白色复合夹杂物的具体组成,只有通过后续进一步的热力学计算才能分析出其具体类型。

当La-Ce含量为 56×10^{-6} 时,钢中 Al_2O_3 和MnS夹杂物的数量进一步降低,如图4所示,原本黑白相间的稀土夹杂物几乎被白色区域完全占据,其整体形貌更加趋于球形,结合能谱以及面扫分析结果可知,此时白色区域主要为RE-O-S夹杂物,这表明除了边缘少部分的 Al_2O_3 外,绝大部分的 Al_2O_3 已经被

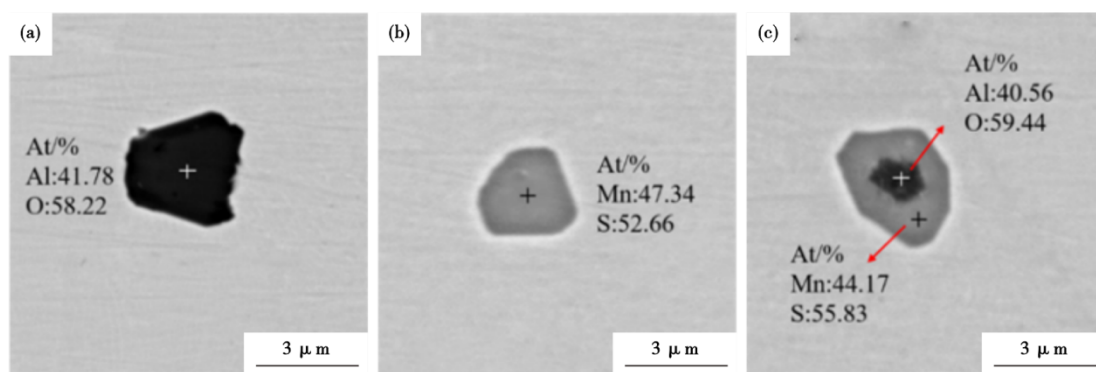


图2 未添加稀土时 GCr15 轴承钢中的典型夹杂物: (a) Al_2O_3 , (b) MnS , (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$

Fig. 2 Typical inclusions in GCr15 bearing steel without adding La-Ce rare earth addition: (a) Al_2O_3 , (b) MnS , (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$

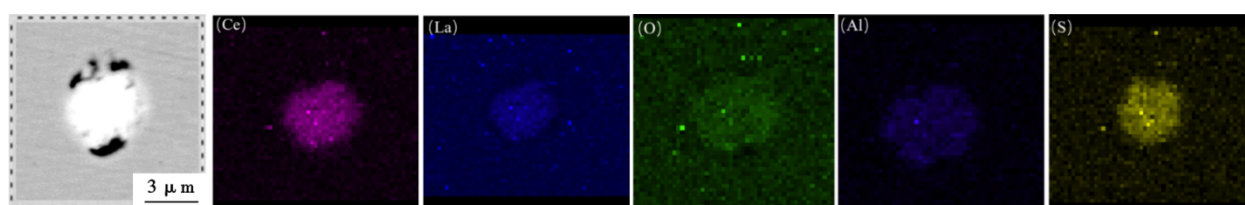


图3 La-Ce 含量为 32×10^{-6} 时 GCr15 钢中典型夹杂物的面扫结果

Fig. 3 Surface scanning of the typical inclusion in GCr15 steel with 32×10^{-6} La-Ce content

La-Ce 改质, 同时, 与钢中的 S 发生了进一步的反应, 因此, 稀土夹杂物中 S 的含量明显增加。

当 La-Ce 含量为 96×10^{-6} 时, Al_2O_3 和 MnS 夹杂物基本消失不见, 夹杂物的数量得到了进一步降低, 如图 5 所示, 可以看出, 原本黑白相间的夹杂物已经完全转变为纯白色的 RE-O-S, 并且整体形貌完全呈球状。

当 La-Ce 含量达到 191×10^{-6} 时, 由于其开始与空

气中的 O 以及坩埚发生反应, 从而形成 RE-O 夹杂物进入钢中, 其形貌如图 6(a) 所示。当 La-Ce 含量达到 280×10^{-6} 时, RE-O 夹杂物之间开始相互聚集并且碰撞长大, 从而形成聚集性的大尺寸夹杂物, 其形貌如图 6(b) 所示。

2.3 La-Ce 稀土夹杂物转变规律解析

通过能谱分析可知, 未添加 La-Ce 时, GCr15 轴承钢中夹杂物主要为 Al_2O_3 和 MnS , 而添加稀土 La-

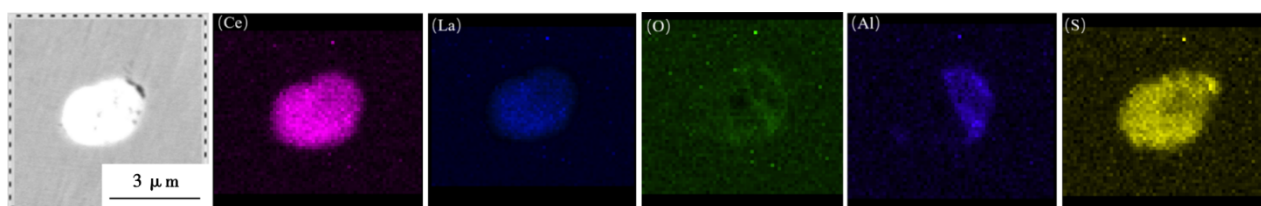


图4 La-Ce 含量为 56×10^{-6} 时 GCr15 轴承钢中典型夹杂物的面扫结果

Fig. 4 Surface scanning of the typical inclusion in GCr15 steel with 56×10^{-6} La-Ce content

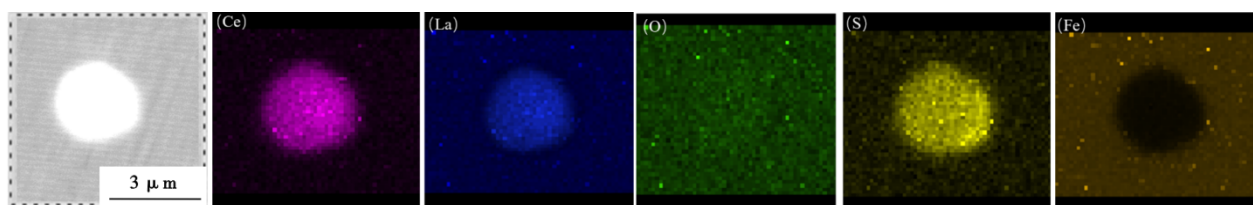


图5 La-Ce 含量为 96×10^{-6} 时 GCr15 轴承钢中典型夹杂物的面扫结果

Fig. 5 Surface scanning of the typical inclusion in GCr15 steel with 96×10^{-6} La-Ce content

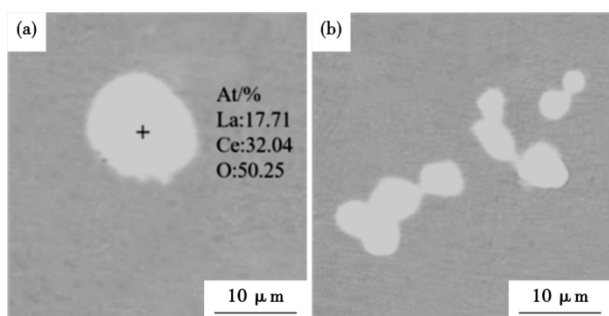


图6 不同La-Ce含量下GCr15轴承钢中的典型夹杂物:(a) 191×10^{-6} [La-Ce], (b) 280×10^{-6} [La-Ce]

Fig. 6 Typical inclusions in GCr15 bearing steel with different La-Ce content: (a) 191×10^{-6} [La-Ce], (b) 280×10^{-6} [La-Ce]

Ce后,两种夹杂物的析出行为均发生了改变, Al_2O_3 被改质为球状La-Ce-O-S夹杂物,而MnS夹杂物则基本消失,因此,在研究La-Ce改质夹杂物机理之前,有必要先对GCr15轴承钢中这两种夹杂物的析出行为进行解析。采用热力学软件FactSage 7.3中的Equilib模块对GCr15轴承钢中 Al_2O_3 和MnS的析出温度进行计算,结果如图7所示。

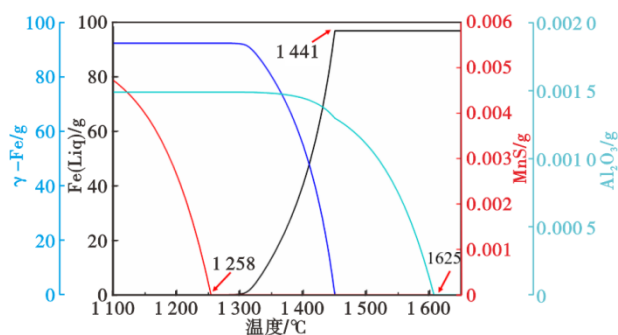


图7 GCr15轴承钢中 Al_2O_3 和MnS析出温度曲线

Fig. 7 Precipitation temperature curve of Al_2O_3 and MnS

从图7中可以看出,GCr15轴承钢中 Al_2O_3 夹杂物的析出温度为 1625°C ,实验中La-Ce是在 1600°C 的温度下添加的,故会直接与钢液中已经存在的 Al_2O_3 发生反应。而MnS的析出温度为 1258°C ,钢液处于基本凝固的状态,La-Ce很难与MnS直接反应,因此,La-Ce应该是在MnS形成之前,直接与钢中处于游离态的S发生反应,从而使S含量降低,当温度降低至 1251°C 时,已经无法满足MnS析出的热力学条件,所以添加La-Ce后MnS的数量得到了显著降低。

通过对GCr15轴承钢中夹杂物的析出行为分析可知,La-Ce会与 Al_2O_3 和MnS发生反应,为了探究

相关反应的热力学条件,采用FactSage7.3中的Phase Diagram模块来计算不同温度下La-Ce对GCr15轴承钢中夹杂物的影响。虽然实验中采用的是La-Ce混合稀土,但形成的夹杂物从本质上可以看成是由含Ce的夹杂物与含La的夹杂物共同形成的复合稀土夹杂物,因此,为了更深入的探讨改质机理,首先需要分别研究Ce、La对夹杂物的影响。由于数据库中缺乏最关键的 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 以及 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ 的热力学数据,而从之前的夹杂物类型分析可知,添加稀土的GCr15轴承钢中存在较多La-Ce-O-S夹杂物,因此,本文基于相关文献提供的 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ 的热力学数据,将其添加到软件的额外数据库中进行计算,补充的热力学数据见表4。

表4 补充的 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ 的热力学数据^[20]

Table 4 Supplementary thermodynamic data of $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ ^[20]

化合物	$\Delta H_{298}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{298}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$	-1 696 600	130.5
$\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$	-1 720 850	274.8

计算得到不同温度下GCr15轴承钢中夹杂物类型随Ce含量的变化如图8所示。可以看出,在 1600°C 下Ce的含量达到 7×10^{-6} 时,就会将 Al_2O_3 完全改质为 CeAlO_3 。随着Ce含量的继续提高, CeAlO_3 开始改质为 Ce_2O_3 夹杂物, 1600°C 下当Ce含量达到 42×10^{-6} 时, CeAlO_3 被完全改质。而随着Ce含量的进一步提高, Ce_2O_3 与溶解态的S开始发生反应形成 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$,直至将 Ce_2O_3 完全改质,此后若再次提高Ce的含量,会直接与溶解态的S反应形成 Ce_2S_3 。

同样,计算得到不同温度下GCr15轴承钢中夹

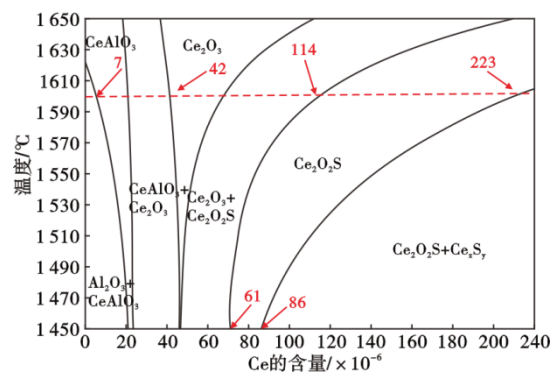


图8 不同温度下GCr15轴承钢中夹杂物类型随Ce含量的变化

Fig. 8 Variation of inclusion type with Ce content in GCr15 bearing steel at different temperature

杂物类型随 La 含量的变化如图 9 所示。La 对夹杂物的整体改质效果与 Ce 相似,夹杂物的整体转变规律为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_x\text{S}_y$ 。但略微不同的是 La 添加到钢中后会直接与 O 和 S 形成 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$,跳过了 LaAlO_3 以及 La_2O_3 的形成阶段。因此,1600 °C 下进行 La-Ce 复合添加时,随着 La-Ce 含量的提高,GCr15 轴承钢中夹杂物的整体转变路径为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{REAlO}_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3\text{S} \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3\text{S} + \text{RE}_x\text{S}_y \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3\text{S} + \text{RE}_x\text{S}_y + \text{RE-P-As}$ (RE 为 La-Ce)。

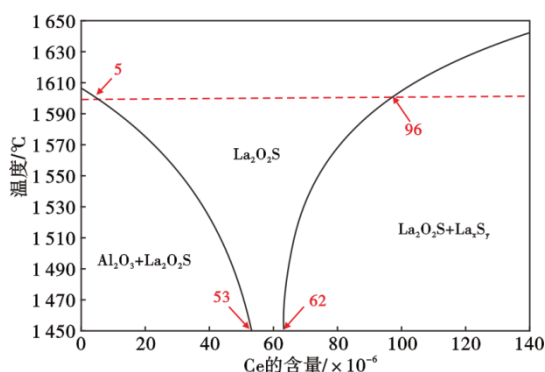


图 9 不同温度下 GCr15 轴承钢中夹杂物类型随 La 含量的变化

Fig. 9 Variation of inclusions with La content in GCr15 bearing steel at different temperature

2.4 La-Ce 稀土夹杂物类型的确定

上述分析解析了 GCr15 轴承钢中稀土夹杂物的整体转变规律,而稀土夹杂物的具体组成需要进一步进行分析,将继续采用 FactSage 7.3 软件对整个冶炼过程中不同 La-Ce 含量下夹杂物的具体成分进行解析。由于 La-Ce 含量达到 191×10^{-6} 时,会与空气中的 O 以及刚玉坩埚发生反应,导致新的稀土夹杂物进入钢中,因此,为了更为准确的研究不同 La-Ce 添加量下夹杂物的具体类型并分析其含量的变化,将选取前 4 炉钢,即 La-Ce 含量分别为 0 、 32×10^{-6} 、 56×10^{-6} 、 96×10^{-6} 时,计算整个冶炼过程中夹杂物析出类型与析出量的变化情况,得到的结果如图 10 所示。

从图 10(a)中可以看出,未添加 La-Ce 时,GCr15 轴承钢中夹杂物为 Al_2O_3 和 MnS ,这与扫描电镜的能谱分析结果是一致的。当 La-Ce 含量为 32×10^{-6} 时,典型夹杂物为黑白相间的类球状 RE-O-Al-S ,能谱白色区域夹杂物的主要成分为 RE、O、Al 和 S,结合图 10(b)分析可知,其主要由 REAlO_3 以及 RE_xS_y 组成,其中 REAlO_3 是由 La-Ce 与部分 Al_2O_3 发生式(1)的反应形成的,而 RE_xS_y 组则是由 La-Ce 直接与 [S]

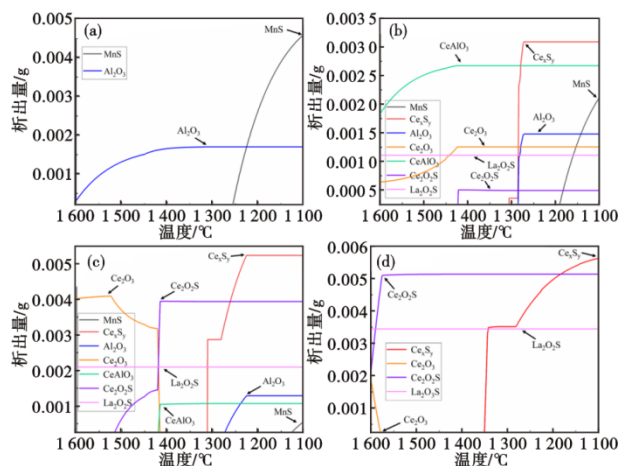
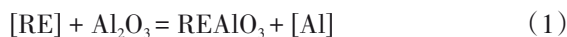


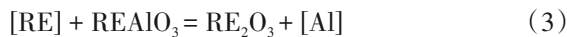
图 10 不同 La-Ce 含量下 GCr15 轴承钢中夹杂物的析出曲线: (a) 0 [La-Ce], (b) 32×10^{-6} [La-Ce], (c) 56×10^{-6} [La-Ce], (d) 96×10^{-6} [La-Ce]

Fig. 10 Precipitation curve of Inclusions in GCr15 bearing steel with different La-Ce content: (a) 0 [La-Ce], (b) 32×10^{-6} [La-Ce], (c) 56×10^{-6} [La-Ce], (d) 96×10^{-6} [La-Ce]

发生式(2)的反应形成的。由于 RE_xS_y 是在凝固过程中 RE 直接与 S 结合形成的,只是受异质形核的影响附着在 REAlO_3 的表面,故 RE_xS_y 并不会对夹杂物的形貌产生明显影响,所以,La-Ce 将 Al_2O_3 改质为 REAlO_3 是导致夹杂物由不规则状向球状转变的根本原因。



当 La-Ce 含量为 56×10^{-6} 时,典型夹杂物依旧为黑白色的 RE-O-Al-S ,整体形貌也更加趋于球形,但白色区域所占面积更大,此时白色区域内夹杂物的主要成分为 RE、O、S,而 Al 则消失不见,结合图 10(c)分析可知,其主要由 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ 以及 RE_xS_y 组成。RE 先将 Al_2O_3 改质为 REAlO_3 后,再发生式(3)的反应,形成 RE_2O_3 后再与 [S] 发生式(4)的反应而形成 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ 。当 La-Ce 含量为 96×10^{-6} 时,典型夹杂物已经完全呈白色,结合图 10(d)分析可知,此时 GCr15 轴承钢中的 Al_2O_3 已经被完全改质,所以其形貌也完全呈球状。



3 结论

(1) La-Ce 可以有效降低 GCr15 轴承钢中夹杂物的数量并改善其形态,当 La-Ce 含量为 96×10^{-6} 时,钢中夹杂物的数量显著下降,密度由未改质时的 30 个/ mm^2 降至 18 个/ mm^2 ,夹杂物形貌得到明显改善,

平均长宽比由1.6降为1.2,但过量添加La-Ce会导致其与空气中的O及坩埚发生反应,从而导致夹杂物的数量上升,并形成显著恶化性能的大尺寸夹杂物。

(2)随着La-Ce含量的增加,1 600 ℃下钢中夹杂物的转化规律为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{REAlO}_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow$

$\text{RE}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_2\text{S} + \text{RE}_x\text{S}_y$ (RE为La-Ce)

(3)随着La-Ce含量的提高,GCr15轴承钢中典型夹杂物类型转变为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnS} \rightarrow \text{REAlO}_3 + \text{RE}_x\text{S}_y \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_2\text{S} + \text{RE}_x\text{S}_y$,在转变过程中夹杂物的整体形貌越来越趋近于球形。

参考文献

- [1] 尹 啸,雷书伟,徐 曦,等.改善高碳铬轴承钢碳化物均匀性研究[J].上海金属,2022,44(6):78-85+91.
- [2] 刘耀中,范崇惠.高碳铬轴承钢滚动轴承零件热处理技术与展望[J].金属热处理,2014,39(1):53-57.
- [3] 邹 涛,王 鹏,董艳伍,等.Ce-Mg合金加入对GCr15轴承钢夹杂物和凝固组织的影响[J].特殊钢,2022,43(6):1-7.
- [4] Hashimoto K, Fujimatsu T, 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.
- [5] 蒋鲤平,徐建飞,王昆鹏,等.高碳铬GCr15轴承钢中镁铝夹杂物形成与控制工艺实践[J].特殊钢,2022,43(4):41-45.
- [6] Mayer H, Haydn W, Schuller R, et al. Very high cycle fatigue properties of bainitic high carbon - chromium steel[J]. International Journal of Fatigue, 2009, 31(2): 242-249.
- [7] 尉 政,任 英,任 强,等.镁对GCr15轴承钢中夹杂物及奥氏体晶粒的影响[J].钢铁,2023,58(7):133-143.
- [8] 屈志东,杨 博,孟晓玲,等.钢液Ca含量控制对Ds夹杂物的影响研究[J].炼钢,2023,39(3):79-85.
- [9] Pan F, Zhang J, Chen H L, et al. Thermodynamic calculation among cerium, oxygen, and sulfur in liquid iron[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 35843.
- [10] Wang H P, Xiong L, Zhang L, et al. Investigation of RE-O-S-As inclusions in high carbon steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(6): 2849-2858.
- [11] Bohlen J, Yi S, Letzig D, et al. Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium - manganese alloys during extrusion[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(26): 7092-7098.
- [12] Li H, Yu Y C, Ren X, et al. Evolution of Al_2O_3 inclusions by cerium treatment in low carbon high manganese steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2017, 24(9): 925-934.
- [13] Ren Q, Zhang L F. Effect of cerium content on inclusions in an ultra-low-carbon aluminum-killed steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(2): 589-600.
- [14] 刘 鑫,朱林林.稀土对GCr15轴承钢超高周疲劳性能的影响[J].特钢技术,2023,29(2):7-10.
- [15] 杨超云,栾义坤,李殿中,等.稀土元素对高洁净度轴承钢中夹杂物的影响研究[J].炼钢,2016,32(4):54-59+72.
- [16] 高金柱.稀土处理电炉H13钢的组织与性能研究[D].合肥:中国科技大学,2015.
- [17] 杨超云.稀土对高碳铬轴承钢夹杂物-组织-性能的影响机理研究[D].合肥:中国科技大学,2020.
- [18] 董大西,杨超云,胡云生,等.高洁净轴承钢中稀土变质夹杂物行为分析[J].中国冶金,2020,30(6):30-38.
- [19] 王 承.稀土镧和镁对典型特殊钢洁净度和性能的影响[D].沈阳:东北大学,2017.
- [20] Knacke O, Kubaschewski O, Hesselmann K. Thermochemical properties of inorganic substances [A]. Springer-Verlag.