



三七渣电渣重熔对 M50 高温轴承钢中夹杂物的影响

高小勇¹, 张立峰²

(1 燕山大学机械工程学院, 秦皇岛 066004; 2 北方工业大学机械与材料工程学院, 北京 100114)

摘要: 非金属夹杂物是影响高温轴承钢疲劳性能的重要因素。为了提高 M50 高温轴承钢的夹杂物控制水平, 分析了三七渣电渣重熔精炼技术对夹杂物的影响。采用场发射扫描电子显微镜和能谱仪对夹杂物进行了表征, 采用 X 射线荧光光谱仪分析了电渣重熔前后渣料成分的变化。在自耗电电极中, 夹杂物为尺寸较小的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, 其中, $w[\text{SiO}_2]$ 较高 (平均值为 29.3%), 不存在聚集状夹杂物。经过电渣重熔, 夹杂物转变为 Al_2O_3 , 而且存在大尺寸的簇状夹杂物; 渣料中 $w[\text{SiO}_2]$ 从 1.73% 增加到 3.42%, 同时 Al_2O_3 含量发生降低; 钢中 $w[\text{Al}]$ 从 $<0.0005\%$ 显著增加到 0.0207%, $w[\text{Si}]$ 从 0.356% 降低至 0.296%。基于渣-钢反应理论对电渣重熔过程的冶金反应进行了解释。钢液中的溶解 Si 和熔渣中的 Al_2O_3 在钢液和熔渣的界面发生反应, 产物为溶解 Al 和 SiO_2 。随后溶解 Al 扩散进入钢液并与夹杂物中 SiO_2 发生反应, 产物为溶解 Si 和 Al_2O_3 。最终使得钢中夹杂物转变为 Al_2O_3 。提出了控制三七渣电渣重熔 M50 轴承钢中夹杂物的方法。

关键词: 电渣重熔; 高温轴承钢; M50; 夹杂物; 渣-钢反应; 三七渣

DOI: 10.20057/j.1003-8620.2024-00068 **中图分类号:** TF142

Effect of Electroslag Remelting Using 37 Slag on Inclusions in M50 High-temperature Bearing Steel

Gao Xiaoyong¹, Zhang Lifeng²

(1 School of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2 School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

Abstract: Non-metallic inclusion is an important factor affecting the fatigue property of high-temperature bearing steel. The effect of electroslag remelting (ESR) using 37 slag on inclusions of M50 high-temperature bearing steel was investigated in order to improve the level of inclusion control. Inclusions were characterized by field emission scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectrometer. The ingredients of slags before and after ESR was analyzed by X-ray fluorescence method. In the consumable electrode, inclusions were finer $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ with high SiO_2 content (about 29.3% in average value). No inclusions clusters were observed. After ESR, inclusions changed to Al_2O_3 , the clusters inclusions with large size were observed. The content of SiO_2 in the slag increased from 1.73% to 3.42%, and the Al_2O_3 content decreased; The content of Al in the steel increased significantly from $<0.0005\%$ to 0.0207%, and the content of Si in the steel decreased from 0.356% to 0.296%. The metallurgical reaction during ESR was explained based on slag-steel reaction theory. The dissolved Si in the steel reacted with Al_2O_3 of the molten slag at the interface between molten steel and slag, and the products were dissolved Al and SiO_2 . Subsequently, dissolved Al diffused into the molten steel and reacted with SiO_2 of the inclusions, and the products were dissolved Si and Al_2O_3 . In the end, inclusions in the steel were transformed into Al_2O_3 . The methods to control inclusions of M50 bearing steel during ESR using 37 slag were proposed.

Key Words: Electroslag Remelting; High-temperature Bearing Steel; M50; Inclusions; Slag-steel Reaction; 37 Slag

AISI M50 (即 8Cr4Mo4V) 轴承钢是广泛应用于制造航空、航天、航海装备等领域的高温轴承钢^[1-4]。M50 钢不仅具有一般轴承钢所需要的高抗疲劳性能、高硬度、良好的耐磨性和尺寸稳定性等特性, 而且, 具有较好的高温尺寸稳定性、高温硬度、高温接触疲劳性能、低的疲劳裂纹扩展速率等, 最高使用温度可达 310 °C^[5-7]。M50 轴承钢含有较高的 Cr、

Mo、V 和 C 元素, 组织为回火马氏体、少量残余奥氏体和复杂碳化物^[8-9]。为了保证高温轴承钢的纯净度和组织均匀性, 国外高温轴承钢多采用真空感应熔炼 (VIM) 加真空自耗重熔 (VAR) 的双真空熔炼工艺路线^[10-11]。国内高温轴承钢的生产主要包括“真空感应熔炼+电渣重熔”和双真空熔炼两种冶炼工艺路线^[12-13]。研究表明, 电渣重熔在去除夹杂物方

基金项目: 国家重点研发计划 (项目号 2023YFB3709900); 国家自然科学基金 (项目号 U22A20171, 52274398)

作者简介: 高小勇 (1984—), 男, 博士, 讲师; **E-mail:** ga Xiaoyong@ysu.edu.cn; **收稿日期:** 2024-03-22

面的效果优于真空自耗重熔。关于夹杂物与轴承钢的组织 and 疲劳寿命的关系研究较多^[11],但是对夹杂物在电渣重熔过程的演变规律研究很少。本文以国内特钢厂生产的 AISI M50 高温轴承钢为对象,研究真空感应熔炼-电渣重熔过程夹杂物的演变规律。

1 实验材料及方法

AISI M50 高温轴承钢的生产工艺路线为: 500 kg 级真空感应熔炼→1 000 kg 级电渣重熔→锻造。真空感应熔炼的真空度为 7~8 Pa;熔炼结束采用氩气保护浇注和倾斜浇注;最终制备的电极直径为 $\phi 200$ mm,长度为 1 700 mm;自耗电极化学成分见表 1。电渣重熔采用 1 t 保护气氛电渣重熔炉,水冷铜结晶器的内径为 300 mm。电渣重熔所用渣料为预熔渣,成分为 23.7% Al_2O_3 和 73.8% CaF_2 ,此外,还含有 SiO_2 等不可避免的杂质。电渣重熔后,渣帽直径为 $\phi 300$ mm,高度约为 150 mm,重量约为 26 kg。利用 800 t 液压机对电渣锭沿轴向进行 4 组拔长锻造试验。在自耗电极顶部中心位置和电渣锭顶部中心位置切取金相样品进行夹杂物分析,并钻屑进行化学成分分析;在渣帽的顶部、底部和中心位置进行取样,采用 X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线荧光光谱分析仪(XRF)分析电渣重熔前后渣料的成分。首先对金相试样进行热镶制样,然后使用丹麦斯特尔 Te-gramin-25 型自动磨样机进行自动磨样和抛光,并立即用无水乙醇冲洗并吹干,放入真空干燥箱中干燥处理。在蔡司 Sigma-300 场发射扫描电镜下观察钢中夹杂物的形貌,并用 Oxford 能谱进行成

分分析。使用 ICP 法分析钢中 Al、Ti 含量,使用 Leco 分析仪分析钢中的总氧和总氮含量,使用碳硫分析仪分析硫含量。

表 1 AISI M50 高温轴承钢化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of AISI M50 high-temperature bearing steel									
%									
C	Cr	Mo	V	Si	Mn	S	P	Ti	Fe
0.874	4.14	4.35	1.04	0.263	0.299	0.0086	0.0073	0.002	余量

2 实验结果与讨论

2.1 夹杂物形貌和成分

在自耗电极中,夹杂物为球形或近球形,如图 1(a)~(d)所示。图 2(a)为夹杂物的元素分布图。夹杂物主要成分为 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ (平均值 68.8%)和 $w[\text{SiO}_2]$ (平均值 29.3%),此外,还含有少量的 $w[\text{MgO}]$ (平均值 0.13%)、 $w[\text{CaS}]$ (平均值 0.07%)和 $w[\text{MnO}]$ (平均值 1.7%)。部分夹杂物被 MnS 包裹,形成复合夹杂物。

经过电渣重熔,夹杂物的成分和形貌发生了显著的变化,如图 1(e)~(h)所示。夹杂物中 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 增加至 98.3%, $w[\text{SiO}_2]$ 降低至 0.77%。夹杂物几乎全部转变为 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ (平均值 99.5%)。此外,还含有少量的 $w[\text{MgO}]$ (平均值 0.01%)、 $w[\text{CaS}]$ (平均值 0.03%)和 $w[\text{SiO}_2]$ (平均值 0.46%)。更重要的是,出现聚集状夹杂物,如图 1(e)~(g)所示。图 2(b)为夹杂物的元素分布图。这与炼钢过程中 Al_2O_3 发生聚合的性质有关, Al_2O_3 容易发生聚集^[14]。部分夹杂物被 MnS 包裹,形成复合夹杂物。MnS 具有高温溶解、凝固析出的特点。经过 JMatPro 热力学计算,

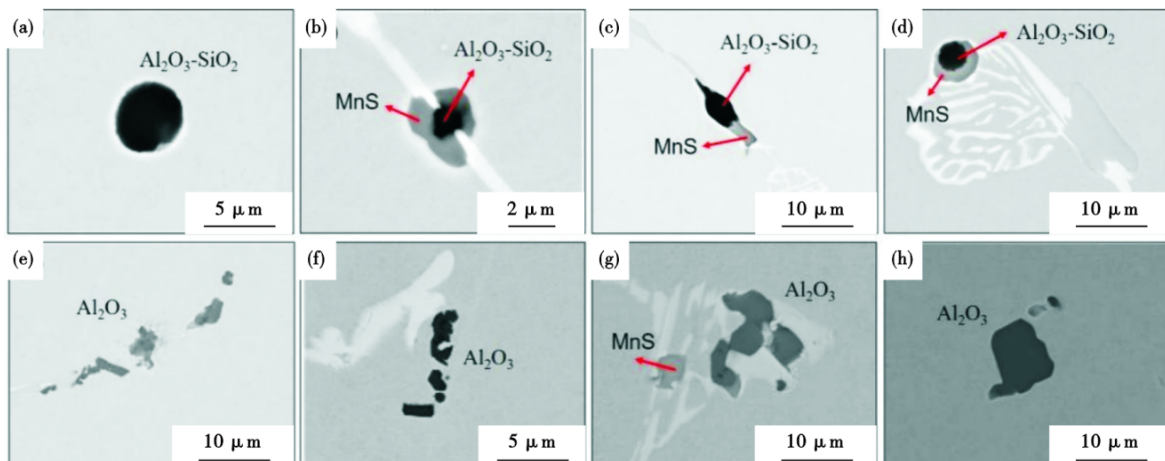


图 1 典型氧化物夹杂物形貌:(a)~(d) 真空感应熔炼自耗电极;(e)~(h) 电渣锭

Fig. 1 Typical oxide inclusion morphology: (a)~(d) VIM consumable electrode; (e)~(h) electroslag ingot

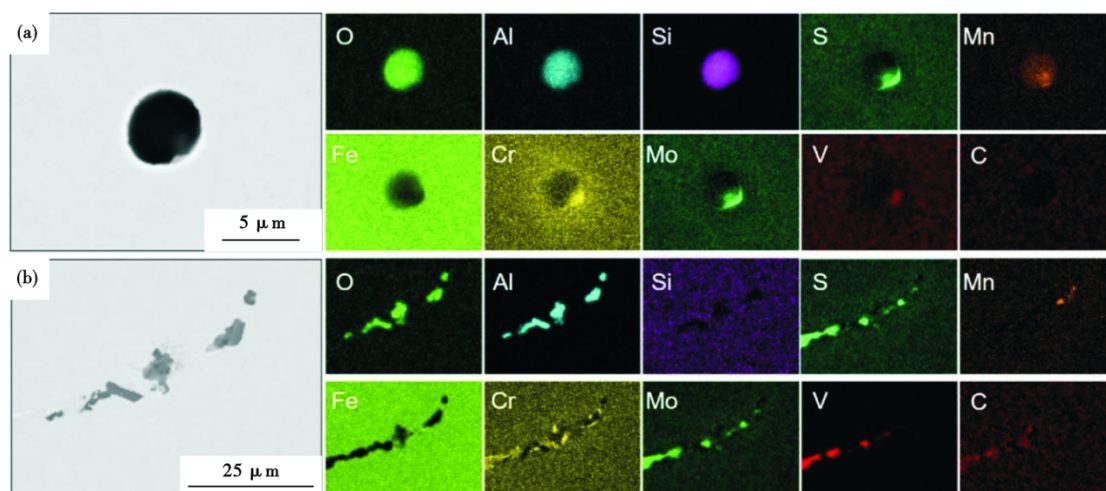


图2 典型夹杂物元素分布图:(a) 真空感应熔炼自耗电极,(b) 电渣锭

Fig. 2 Typical inclusion element distribution diagram: (a) VIM consumable electrode, (b) electroslag ingot

MnS的析出温度为1 256.5 °C,此时,钢液中固相分数为96.3%。因此,心部氧化物成分的变化可以证明电渣重熔过程的渣-钢反应。

2.2 钢中杂质元素含量

电渣重熔前后M50轴承钢中杂质元素含量变化见表2。自耗电极中的 $w[\text{O}]$ 为0.003 4%,电渣重熔后降低至0.003 1%。这是因为电渣重熔的液态渣料具有吸附氧化物夹杂物的作用。自耗电极中的 $w[\text{N}]$ 为0.007 4%,电渣重熔后增加至0.010 1%。原因可能是氩气保护效果有限,空气中氮气进入钢液并发生溶解。自耗电极中的 $w[\text{S}]$ 为0.008 6%,电渣重熔后降低至0.006 5%。表明电渣重熔具有较好的脱硫能力。电渣重熔后,Al含量增加较多, $w[\text{Al}]$ 从<0.005%增加至0.020 7%;Ti含量降低。与Al含量的变化规律相反,电渣重熔后Si含量发生降低, $w[\text{Si}]$ 从0.356%降低至0.296%。这是因为电渣重熔过程采用了三七渣预熔渣。熔渣中的 Al_2O_3 和钢液中的Si发生了氧化还原反应。反应机理将在后续部分详细讨论。

表2 电渣重熔前后杂质元素的化学成分(质量分数)

Table 2 Chemical composition of impurities before and after electroslag remelting

试验钢	O	S	N	Ti	Al	Si
自耗电极	0.003 4	0.008 6	0.007 4	0.002 0	<0.000 5	0.356
电渣锭	0.003 1	0.006 5	0.010 1	0.001 7	0.020 7	0.296

2.3 电渣重熔前后渣料成分变化

电渣重熔采用三七渣预熔渣,名义成分为30% Al_2O_3 -70% CaF_2 (工业界称“三七渣”^[15])。三七

渣是工业中广泛应用的一种二元渣系,具有较好的综合工艺性能及一定的脱硫、去除夹杂物的能力^[16]。尽管 Al_2O_3 成本较高,但是使用 Al_2O_3 能够提高渣的电阻,增加熔炼速度,降低比电耗,因此,三七渣广泛应用于轴承钢、高速钢、工具钢和耐热钢等^[17]。此外,渣料中含有不可避免的杂质,如 SiO_2 、 MgO 等,其中 $w[\text{SiO}_2]$ 为1.73%。

经过电渣重熔,渣料的成分发生变化。图3为电渣重熔后渣帽及取样位置。渣帽直径为300 mm,高度约为150 mm。采用XRF对渣料的成分进行了分析,结果见表3。其中,变化最大的是 SiO_2 含量。电渣重熔后 $w[\text{SiO}_2]$ 增加至3.3%~3.4%。原因是钢液中的Si元素和熔渣中的 Al_2O_3 发生化学反应。由于温度高,该反应的热力学和动力学条件都很充分。反应产物为溶解Al和 SiO_2 。从而使得钢中的Al含量增加,渣料中的 SiO_2 含量增加。这与赵俊学等^[17]的研究结果相似。采用三七渣进行电渣重熔制备MC5钢时,渣料中 SiO_2 含量增加。此外,渣料中的 SO_2 含量增加。结合钢中S元素的变化,可以证明该渣料具有脱硫作用。渣料中 Cr_2O_3 、 V_2O_5 含量均有增加。原因可能是氩气保护效果有限,钢液发生了二次氧化。电渣重熔前后 TiO_2 含量均较低,而且保持稳定。由于Ti元素对高温轴承钢的疲劳寿命影响很大,因此,控制渣料中的Ti含量非常重要。

2.4 电渣重熔过程“渣-钢-夹杂物反应”

根据电渣重熔前后钢中夹杂物的特征变化、钢中元素成分变化和渣料成分变化,分析认为夹杂物的变化是由电渣重熔过程的渣-钢反应导致的。反

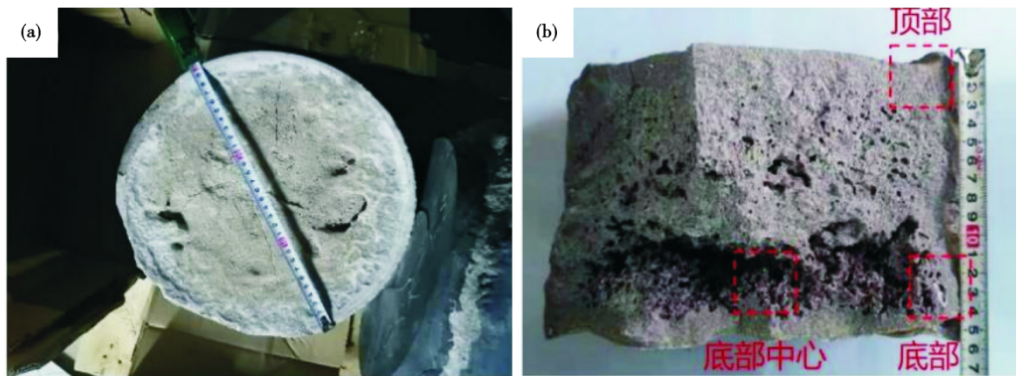


图3 渣帽尺寸及取样位置:(a)顶部形貌及尺寸,(b)取样位置
Fig. 3 Slag cap size and sampling position : (a) top morphology and size, (b) sampling position

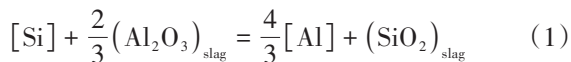
表 2 电渣重熔前后渣料化学成分(质量分数)

Table 2 Ingredients of slags before and after ESR

样品部位	CaF ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	BaO	V ₂ O ₅	%
重熔前	73.8	23.7	1.73	0.40	0.14	0.08	0.05	0.03	0.03	0.02	0	0	0	
渣帽顶部	72.2	23.0	3.37	0.48	0.16	0.18	0	0.11	0.04	0.17	0.15	0.07	0.07	
渣帽底部	76.6	18.9	3.33	0.39	0.18	0.05	0	0.11	0.03	0.18	0.16	0.06	0.05	
渣帽底部心部	77.0	18.1	3.42	0.47	0.19	0.16	0.01	0.12	0.03	0.18	0.14	0.05	0.09	

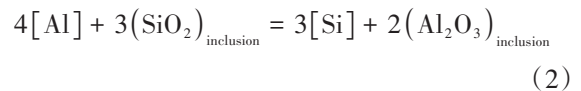
应机理如公式(1)所示^[18]。电渣重熔过程的渣-钢反应分为两个步骤(对应两个反应)。反应一为钢液和熔渣界面的“渣-钢反应”,反应二为钢液和夹杂物界面的“钢-夹杂物反应”。

首先,钢液中的溶解Si和熔渣中的Al₂O₃在钢液和熔渣的界面发生反应,产物为溶解Al和SiO₂。具体反应如公式(1)所示。该反应使得熔渣中Al₂O₃含量降低、钢液中Si含量降低。同时,产物SiO₂扩散进入熔渣并被溶解,使得熔渣中的SiO₂含量增加;产物Al扩散进入钢液,使得钢液中Al含量增加。这与赵鸿雁等的研究结果相似。在采用“三七渣”进行电渣重熔制备低Al钢时, $w[Al]$ 增加0.01%~0.03%^[19]。



然后,进入钢液中的Al由于具有比Si更强的与氧结合的能力,从而与钢液中的夹杂物(Al₂O₃-SiO₂)发生氧化还原反应,产物为溶解Si和Al₂O₃,具体反应如公式(2)所示。由于原始夹杂物的尺寸很小(平均尺寸和最大尺寸分别为1.61、5.34 μm),因此,反应进行的比较彻底,不存在未反应核^[20]。最终夹杂物转变为Al₂O₃。而且,Al₂O₃的特点是容易聚集,从而形成大尺寸的团聚状。工艺改进措施为:渣料中加入一定含量的SiO₂,抑制反应(1)的进行,使得

夹杂物仍然保持为细小的Al₂O₃-SiO₂型。在此基础上,还可以向渣中加入少量的MgO、CaO等,进一步提高渣料的脱硫和去除夹杂物能力,并且细化夹杂物。



3 结论

(1)三七渣电渣重熔使得M50高温轴承钢夹杂物发生较大变化。在自耗电极中,夹杂物为Al₂O₃-SiO₂, $w[SiO_2]$ 较高(平均含量29.3%)。电渣重熔后,夹杂物转变为Al₂O₃。原因是钢液中的溶解Si和熔渣中的Al₂O₃在钢液和熔渣的界面发生氧化还原反应,产物为溶解Al和SiO₂。

(2)当 $w[Al]$ 从<0.005%增加至0.0207%, $w[Si]$ 从0.356%降低至0.296%。使溶解Al与夹杂物中SiO₂发生反应,产物为溶解Si和Al₂O₃。最终使得钢中夹杂物转变为Al₂O₃。

(3)采用三七渣进行电渣重熔制备M50高温轴承钢时,钢中出现团聚状Al₂O₃夹杂物,该渣系需要进一步优化。适当提高渣料中SiO₂含量,抑制钢液和熔渣的界面反应,减少和避免大尺寸团聚状Al₂O₃夹杂物的产生,使得夹杂物仍然保持为细小的Al₂O₃-SiO₂型。

参考文献

- [1] 侯志远, 刘威峰, 徐斌, 等. M50轴承钢热变形过程中孔洞形成及演化机制[J]. 金属学报, 2024, 60(1): 57-68.
- [2] 徐亮, 李涛, 马永强, 等. 退火工艺对高温轴承钢M50钢材晶粒度的影响[J]. 特殊钢, 2022, 43(6): 50-53.
- [3] Rescalvo J A, Averbach B L. Fracture and fatigue in M-50 and 18-4-1 high speed steels[J]. Metallurgical Transactions A, 1979, 10(9): 1265-1271.
- [4] 邓朝辉, 陈云, 巩桐兆, 等. 高纯稀土对M50钢液析碳化物的影响[J]. 材料研究学报, 2023, 37(12): 915-923.
- [5] Bhadeshia H K D H. Steels for bearings[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(2): 268-435.
- [6] Wei W T, Ke J Z, Liu Z, et al. Understanding the microstructural evolution and fretting wear behaviors of M50 bearing steel heat treated at different temperatures[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 6661-6671.
- [7] Wei P, Bai P P, Yue L, et al. Comparing friction behavior and mechanism of three generation bearing steel (GCr15, M50, CSS-42 L) paired silicon nitride under ester oil lubrication from room temperature to 350 °C[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 30(2): 1354-1367.
- [8] Zeng Q F, Zheng C J, Wei X K. Study of the corrosion behaviors of M50 steel in brine-contaminated lubricating oil[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2024, 19(6): 100572.
- [9] 崔毅, 张云飞, 俞峰, 等. 高温轴承钢M50连续冷却转变曲线的测定与分析[J]. 特殊钢, 2022, 43(3): 85-90.
- [10] Guan J, Liu D R, Cao Y F, et al. Macro and micro segregations and prediction of carbide equivalent size in vacuum arc remelting of M50 steel via simulations and experiments[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2024, 55(4): 1081-1097.
- [11] Butterfield F A III, McNelley T R. Porosity associated with insoluble carbides in VIM-VAR AISI M-50 steel and its probable effects on rolling contact fatigue[J]. Journal of Tribology, 1986, 108(3): 352-357.
- [12] 张云飞, 崔毅, 赵英利, 等. 热加工对GCr4Mo4V钢显微组织及疲劳性能的影响规律[J]. 热加工工艺, 2023. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20221972.
- [13] Yang L Q, Xue W H, Cao Y F, et al. Investigation on butterfly white etching area formation mechanism and crack source at different stages in M50 bearing steel[J]. Tribology International, 2024, 193: 109429.
- [14] Liu C, Revilla R I, Zhang D W, et al. Role of Al_2O_3 inclusions on the localized corrosion of Q460NH weathering steel in marine environment[J]. Corrosion Science, 2018, 138: 96-104.
- [15] 王冰杰, 王宇, 项淼苗, 等. 低频电渣重熔过程电流强度对电渣锭洁净度的影响[J]. 特殊钢, 2024, 45(4): 1-6.
- [16] 张家雯, 李正邦, 杨海森, 等. 无氟渣电渣重熔及铸锭的凝固组织[J]. 钢铁研究学报, 1990, 2(2): 1-8.
- [17] 赵俊学, 李永波, 张振强, 等. 电渣重熔过程ANF-6渣 Al_2O_3 选分结晶对渣皮成分和组织的影响[J]. 特殊钢, 2014, 35(6): 9-11.
- [18] Wang Q, Wang L J, Zhai J, et al. Evolution of inclusions in Fe-13Cr treated by CaO-SiO₂-Al₂O₃-based top slag[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(1): 564-572.
- [19] 赵鸿燕, 刘承志, 杜晓建. 电渣重熔低Al钢过程中渣系对Al含量的影响[J]. 铸造技术, 2021, 42(10): 835-838.
- [20] Okuyama G, Yamaguchi K, Takeuchi S, et al. Effect of slag composition on the kinetics of formation of Al_2O_3 MgO inclusions in aluminum killed ferritic stainless steel[J]. ISIJ International, 2000, 40(2): 121-128.