



GCr15轴承钢冶金生产中非金属夹杂物特性和演变规律

李伟涛¹, 武法普¹, 于光富¹, 王华军², 王凯民², 贾星宇², 唐海燕²

(1 潍坊特钢集团有限公司, 潍坊 261000; 2 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要:为进一步降低和控制某钢厂由BOF→LF→VD→CC工艺流程生产的GCr15轴承钢中的非金属夹杂物,提高产品质量,首先通过全流程系统取样、夹杂物自动分析扫描以及热力学计算等方法对该工艺生产的轴承钢中夹杂物的特性和演变规律进行了研究。结果表明,LF化渣时夹杂物主要为MgO-Al₂O₃和Al₂O₃,LF出站时演变为CaO-MgO-Al₂O₃和CaO-Al₂O₃,尺寸主要分布在1~5 μm;VD软吹后夹杂物主要类型不变,但数密度由LF出站时的16.53个/mm²降低至14.02个/mm²,夹杂物去除率约15.2%;中间包中夹杂物数密度又上升至16.39个/mm²,夹杂物类型仍主要为CaO-MgO-Al₂O₃和CaO-Al₂O₃,其中1~2 μm和>2~5 μm占比分别为62.8%和35.6%。铸坯中CaS复合型夹杂物明显增多。热力学计算解释了以上夹杂物的产生原因,表明,当w[Al]_s为0.02%时,MgO-Al₂O₃稳定存在对应的Mg含量变化区间较大,为0.0003%~0.01%,因而,GCr15轴承钢生产过程中容易生成MgO-Al₂O₃或CaO-MgO-Al₂O₃类夹杂物。LF出站、VD软吹后、中间包钢液的(T. Ca)/(T. O)分别为0.39、1.0、0.62,位于生成五类钙铝酸盐的理论钙氧比范围(0.13~1.25),因此,检测到大量的钙铝酸盐夹杂物。钢液冷却过程中夹杂物发生了转变,液态钙铝酸盐夹杂物消失,而MgO·Al₂O₃和CaS夹杂物明显增多。

关键词:GCr15轴承钢;非金属夹杂物;热力学;凝固;演变

DOI:10.20057/j.1003-8620.2024-00196 **中图分类号:**TF762+4

Characteristics and Evolution of Non-metallic Inclusions in Metallurgical Production of GCr15 Bearing Steel

Li Weitao¹, Wu Fapu¹, Yu Guangfu¹, Wang Huajun², Wang Kaimin², Jia Xingyu², Tang Haiyan²

(1 Weifang Special Steel Group Co., Ltd., Weifang 261000, China; 2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to effectively reduce and control the non-metallic inclusions in a GCr15 bearing steel produced by BOF→LF→VD→CC process and improve its product quality, the characteristics and evolution mechanism of inclusions in bearing steel produced by the whole process were analyzed firstly by methods of systematic sampling, automatic analysis and scanning of inclusions and thermodynamic calculation in the present study. The results show that the inclusions in molten steel are mainly MgO-Al₂O₃ and Al₂O₃ after the slag melting during LF stage, and they are transformed into CaO-MgO-Al₂O₃ and CaO-Al₂O₃ with the size of 1-5 μm in the end of the LF stage. The type of inclusions remains unchanged after VD soft blowing. However, the inclusion density decreases from 16.53 pcs/mm² in the end of the LF stage to 14.02 pcs/mm², resulting in an inclusion removal rate of approximately 15.2%. The number density of inclusions in the tundish increases to 16.39 pcs/mm². The types of inclusions are still mainly CaO-MgO-Al₂O₃ and CaO-Al₂O₃, of which 1-2 μm and > 2-5 μm size accounted for 62.8% and 35.6%, respectively. The number of CaS-containing compound inclusions in the billet increases significantly. Thermodynamic calculation explains the evolution causes of the above inclusions. It is found that when the w[Al]_s is at 0.02%, the stable existence of MgO-Al₂O₃ is associated with a significant variation in Mg content, ranging from 0.0003% to 0.01%, which facilitates the formation of MgO-Al₂O₃ or CaO-MgO-Al₂O₃ type inclusions during the production of GCr15 bearing steel. The T. Ca/T. O ratios of the molten steel in LF ending, VD soft blowing process, and tundish were observed to be 0.39, 1.0, and 0.62, respectively; these values align with the theoretical (T. Ca)/(T. O) ratio range (0.13 to 1.25) conducive to the formation of five distinct types of calcium aluminate. As a result, a substantial quantity of calcium aluminate inclusions was detected. During the cooling process of the molten steel, a transformation of inclusions occurs. The liquid calcium aluminate inclusions diminishes, while the quantities of MgO·Al₂O₃ and CaS inclusions markedly increases.

Key Words: GCr15 Bearing Steel; Non-metallic Inclusions; Thermodynamics; Solidification; Evolution

基金项目: 潍坊市产学研合作创新计划(2023ZJ1166), 校企合作项目

作者简介: 李伟涛(1978—),男,高级工程师; E-mail: 13626362298@163.com; 收稿日期: 2024-08-06

通信作者: 唐海燕(1970—),女,博士,教授; E-mail: tanghaiyan@metall.ustb.edu.cn

轴承钢因具有优异的疲劳寿命、良好的耐磨性和抗冲击性而被广泛应用于机械制造、交通运输、国防军事等领域^[1-2],主要用于制造各类轴承的滚动体和套圈。轴承长期工作在高速、重载以及循环交变应力等恶劣环境中,疲劳破坏和磨损断裂是其失效的主要方式^[3-4],而钢中非金属夹杂是影响轴承钢疲劳寿命的关键因素之一,尤其是大尺寸的D类和DS类夹杂物极易成为疲劳源,从而降低轴承的使用寿命^[5-6]。

近年来,为了进一步控制钢中夹杂物的数量、形态及其尺寸,冶金工作者从脱氧剂种类、精炼渣成分及精炼工艺等方面开展了大量研究。王仲亮等^[7]开发了非铝组合脱氧方式,即打破常规的铝脱氧方式,用硅锰预脱氧配合扩散/沉淀和真空脱氧方式冶炼轴承钢,可将工业大生产中钢液的全氧含量稳定控制在 $5 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$,并大幅提高了连铸的可浇性。刘春伟等^[8]研究了VD过程中精炼渣系碱度对GCr15轴承钢中夹杂物的影响,表明VD采用低碱度渣精炼(碱度1.96)有利于实现轴承钢夹杂物的塑性化控制。王华军^[9]的研究表明,轴承钢精炼渣系碱度在5~7,钙铝比在2.1可获得较好的去除夹杂物效果。吴翔宇等^[10]研究了La-Ce复合稀土对GCr15轴承钢中夹杂物的影响规律,发现加稀土后可降低夹杂物的数量并可将钢中不规则的 Al_2O_3 和MnS夹杂物改质为规则的 RE_2O_3S (RE指La和Ce)+RExSy夹杂物。尽管前人做了很多研究,然而针对不同的轴承钢生产工艺、装备和应用场景,其需要控制的目标和策略有所不同。

本文研究的GCr15轴承钢来自国内某钢厂,其生产工艺为铁水预处理 \rightarrow 120 t BOF \rightarrow 120 t LF \rightarrow VD \rightarrow CC,铸坯断面150 mm \times 150 mm,目前产品主要供中低端用户。为拓展高端应用市场,需进一步提升轴承钢产品质量。为此,首先分析了现有生产工艺条件下影响轴承钢使用性能的重要因素——非金属夹杂物的控制水平。通过全流程取样,系统研究了该钢种冶炼过程中夹杂物的数量、尺寸、形貌及成分的变化行为及规律,并结合热力学计算分析了夹杂物的形成机理,以期为后续轴承钢工艺优化和质量提升提供指导。

1 生产工艺与研究方法

研究的GCr15轴承钢钢液目标化学成分见表1。铁水脱硫预处理后配加总装入量10%的废钢,在转炉中进行吹氧脱C。转炉出钢终点[C]控制在0.10%以上,出钢温度控制为1 630~1 660 °C。出钢过程中加入低氮高碳铬铁、硅铁、金属锰、铝锭、增碳剂进行脱氧合金化,氩站加入精炼预熔渣。LF精炼过程加入石灰、碳化硅、铝粒等造渣剂进行脱硫脱氧,并调整钢液成分至内控范围。VD真空精炼阶段,保证极限真空度小于67 Pa,真空保压时间不低于15 min,破空后喂入少量钙线并进行软吹,软吹时间不低于35 min。连铸环节采用12机12流连铸机全程保护浇注。

试验分别在转炉终点、LF化渣、LF出站、VD软吹后、中间包浇注一半时用自制的吊桶取钢液样,冷却后倒出,切去上下表面,用ARL8860直读光谱仪测定钢液成分,然后用直径5 mm的钻头钻屑,用ICP-6300电感耦合等离子光谱仪测定屑样中[Al]_s、[Ca]、[Mg]的含量。在剩下的样品中切取 $\phi 5$ mm \times 80 mm规格的氧氮棒和15 mm \times 15 mm \times 15 mm的金相样,采用LECO-ONH836氧氮分析仪检测钢中T.O和T.N含量;金相样经打磨、抛光后,采用ZEISS-EVO18扫描电镜统计分析其中非金属夹杂物的形貌、尺寸、成分及数量。试验同时在浇注第一流沿拉坯方向切取100 mm长的铸坯样,之所以选择第一流是由于大生产数据表明第一流对应铸坯的低倍合格率低。依上述方法加工氧氮棒和金相样。试验过程共取了两炉钢,其夹杂物和T.O、T.N含量变化规律相近,因此,以其中的一炉为例进行分析。

2 结果分析与讨论

2.1 冶炼过程钢液成分变化

GCr15轴承钢冶炼过程钢液成分变化见表2。可以看出,在LF精炼阶段,在高碱度还原性炉渣作用下,钢中 $w[S]$ 由LF化渣时的0.005%降至LF出站时的0.003%;LF出站到中间包,钢中Al_s呈下降趋势,说明此过程钢液发生了不同程度的氧化,消耗了Al;钢液中的 $w[T.Mg]$ 由LF的0.000 4%增加至

表1 GCr15轴承钢化学成分(质量分数)

Table 1 The chemical composition of bearing steel GCr15

C	Si	Mn	Cr	P	S	Al	Ti	T.O
0.96~1.02	0.15~0.25	0.25~0.35	1.42~1.58	≤0.02	≤0.008	0.000 7~0.024 0	≤0.003	≤0.001 2

VD 软吹后的 0.000 6%, 这主要是由于 VD 真空过程会加重钢液对钢包内壁的冲刷侵蚀, 从而使耐材中的 Mg 进入钢液造成增 Mg; LF 出站钢中的 $w[\text{T.Ca}]$ 约为 0.000 7%, VD 软吹后增加至 0.001 6%, 这是由于 VD 破空后喂入了少量 Ca 线以避免小断面连铸出现水口结瘤。需要说明的是, 国内大多数钢厂轴承钢生产不进行 Ca 处理, 原因是担心 Ca 处理后形成的点状不变形钙铝酸盐夹杂物影响轴承的疲劳寿命, 但国标中并未明确规定轴承钢不能进行微钙处理, 实践中往往依据钢的用途和用户要求而定。轴承钢即使不进行钙处理, 由于钢与渣的界面作用钙铝酸盐夹杂物也会形成^[11-13], 而使用了钙处理如果控制得当, 同样可以消除钙铝酸盐对轴承服役性能的危害。本研究由于使用的是小断面连铸(铸坯断面 150 mm×150 mm), 极易出现水口结瘤现象, 因而个别炉次进行了微钙处理。

表 2 不同工位 GCr15 钢液化学成分(质量分数)

Table 2 Chemical compositions of GCr15 molten steel at different working stations

工位	C	Si	Mn	P	S	Cr	Als	T.Mg	T.Ca
LF 化渣	0.93	0.12	0.28	0.009	0.005	1.39	0.018	0.0004	0.0001
LF 出站	0.95	0.20	0.31	0.009	0.003	1.45	0.020	0.0004	0.0007
VD 软吹后	0.99	0.21	0.30	0.009	0.003	1.48	0.015	0.0006	0.0016
中间包	0.98	0.20	0.30	0.008	0.003	1.45	0.011	0.0005	0.0008

钢中的 T.O 和 T.N 是衡量钢液质量的重要指标^[14]。全流程各工位平均氧氮含量变化如图 1 所示。可以看出, T.O 含量总体上呈下降趋势。由于转炉出钢时加入了铝锭进行沉淀脱氧, 同时 LF 进站后造高碱度还原性炉渣进行扩散脱氧, 因此, 钢中 $w[\text{T.O}]$ 由转炉出钢时的 238×10^{-6} 迅速下降至 LF 化渣后的 15×10^{-6} , LF 出站 $w[\text{T.O}]$ 含量回升至 18×10^{-6} , 这可能是由于 LF 出站前喂 Al 线时造成了液面裸露和钢液氧化; VD 软吹后钢中 $w[\text{T.O}]$ 降低至 16×10^{-6} , 这是由于钢液中的部分夹杂物在软吹过程中被炉渣吸附去除; 中间包浇注过程钢中 $w[\text{T.O}]$ 进一步降低至 13×10^{-6} , 说明中间包具有一定去除夹杂物的效果。最终铸坯中的 $w[\text{T.O}]$ 稳定在 12×10^{-6} 左右。

对于钢中 T.N 含量, 由于 LF 电极加热过程中电弧放电电离空气中的 N_2 , 造成钢液增氮, 因此, 从转炉出钢到 LF 出站, 钢液中的 $w[\text{T.N}]$ 由 11×10^{-6} 增加到 28×10^{-6} 。在 VD 真空和软吹后钢中的 $w[\text{T.N}]$ 变化不大, 仍为 28×10^{-6} , 说明真空对低 N 含量下钢液的

脱氮效果并不明显, 这一结果与何云龙的研究一致^[15]。中间包浇注过程钢中的 $w[\text{T.N}]$ 升至 30×10^{-6} , 说明在浇注过程中存在着少量的二次氧化现象。铸坯中 $w[\text{T.N}]$ 最终稳定在 29×10^{-6} 。

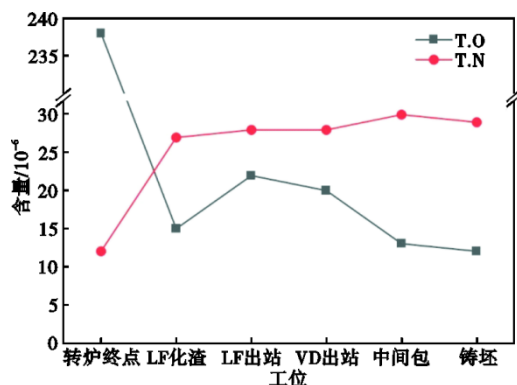


图 1 冶炼过程总氧和氮含量变化

Fig. 1 Variation of total oxygen and nitrogen content during smelting process

2.2 冶炼过程钢中夹杂物变化

2.2.1 冶炼过程夹杂物类型及形貌

由扫描电镜观察发现冶炼各阶段钢中夹杂物类型相近, 主要有 Al_2O_3 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-(MgO)-Al}_2\text{O}_3$ 以及 MnS 、 CaS 与氧化物形成的复合包裹型夹杂物, 其典型形貌如图 2 所示。有研究表明, MnS 主要是在钢液凝固时析出^[16-17], 其对轴承服役性能的危害也比较小, 因此, 后续重点分析氧化物的演变规律。在冶炼的不同阶段, 各类夹杂物的占比有所不同。如图 3 所示, LF 化渣阶段夹杂物主要为 Al_2O_3 和 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, 随着精炼的进行, LF 出站时钢中 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂数量明显增加, 同时出现了少量的 CaS 复合夹杂。经 VD 真空和软吹后, 夹杂物类型与 LF 出站相似, 仍以 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂为主, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 数量占比从 20% 上升至 28%, 同时, CaS 复合夹杂由 7% 增加至 24%, 这是由于 VD 破空后进行了微钙处理, 钢液中的 Ca 含量增加, 其与钢中 S 元素结合形成 CaS , 与 Mg、Al 等元素结合形成 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 。到中间包中 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂数量继续增加, 铸坯中 CaS 包裹型夹杂占比急剧升高至 46%, 其原因将在后面的热力学计算中分析。

2.2.2 冶炼过程夹杂物数量及尺寸变化

利用夹杂物自动分析扫描仪对金相样 25 mm² 面积上的夹杂物进行检测, 并对 $>1 \mu\text{m}$ 的夹杂物进行统计。冶炼过程夹杂物的数密度、单位扫描面积

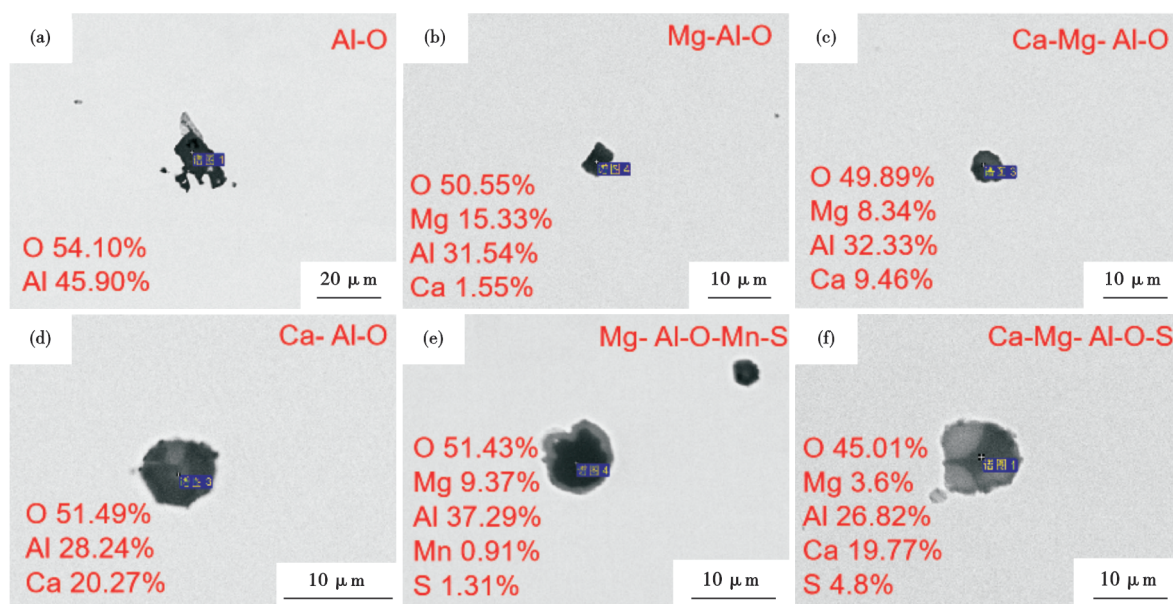


图2 钢中夹杂物典型形貌: (a) Al_2O_3 , (b) $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, (e) $\text{MnS-MgO-Al}_2\text{O}_3$, (f) $\text{CaS-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 2 Typical morphology of inclusions in steel: (a) Al_2O_3 , (b) $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, (e) $\text{MnS-MgO-Al}_2\text{O}_3$, (f) $\text{CaS-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$

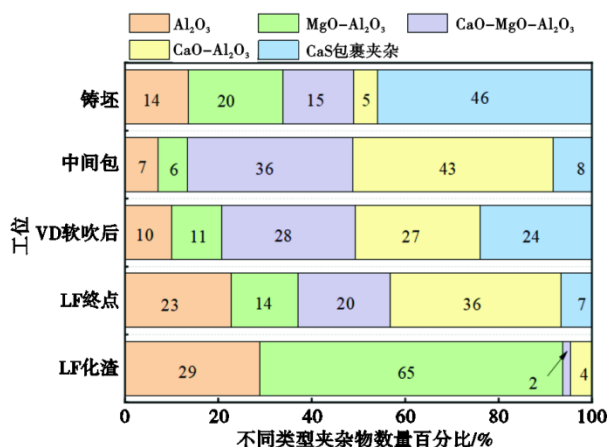


图3 冶炼过程中不同类型夹杂物数量占比

Fig. 3 Proportion of different types of inclusions during the smelting process

上夹杂物的总面积(后续简称为夹杂物面积)以及尺寸分布如图4所示。由图4可知,夹杂物数密度和夹杂物面积均呈上升-下降-上升的变化趋势。LF化渣时夹杂物数密度为9.02个/ mm^2 ,夹杂物面积为34.4 $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$,夹杂物尺寸主要分布在1~5 μm 。LF出站夹杂物数密度上升至16.53个/ mm^2 ,同时,夹杂物面积也增加至53.95 $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$,8 μm 以上的夹杂物占比0.2%。经钙处理软吹后夹杂物数密度降低,8 μm 以上的夹杂物占比与LF出站一致,说明目前的Ca处理工艺并未增加大尺寸夹杂物的比例。铸

坯中夹杂物密度较中间包中有所增加,达到了18.82个/ mm^2 ,夹杂物面积也升高至69.6 $\mu\text{m}^2/\text{mm}^2$,这是由于铸坯冷却速率快,使夹杂物迅速析出。大于8 μm 的夹杂物也仅占0.1%。研究表明,13 μm 以上的点状DS类夹杂物可能对轴承的疲劳性能产生不利影响^[18],在铸坯样品中共检测到夹杂物574个,其中,大于8 μm 的夹杂物仅为1个,其尺寸为8.02 μm 。从结果来看,轴承钢进行微钙处理并未增加13 μm 以上的DS类夹杂物的数量。

2.2.3 冶炼过程夹杂物成分变化

冶炼过程各阶段夹杂物成分在 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$ 相图中的投影如图5所示,夹杂物平均成分变化如图6所示。由图5(a)可知,LF化渣时夹杂物主要为高 Al_2O_3 含量的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$,其形成热力学将在后面讨论。这类夹杂物中 Al_2O_3 、 MgO 的平均质量分数分别约为86.74%、14.67%。随着精炼的进行,LF出站时生成了大量的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂,这是由于 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 不稳定,少量的Ca即可将其变性为 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ^[19],而这个过程的炉渣中含有大量的CaO,通过渣金反应可以满足其变性要求,另外也可能有炉渣卷入到钢液中与 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 发生了反应。此时夹杂物中CaO平均质量分数从0.53%增至11.48%(图6),相应地, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图中夹杂物从高 Al_2O_3

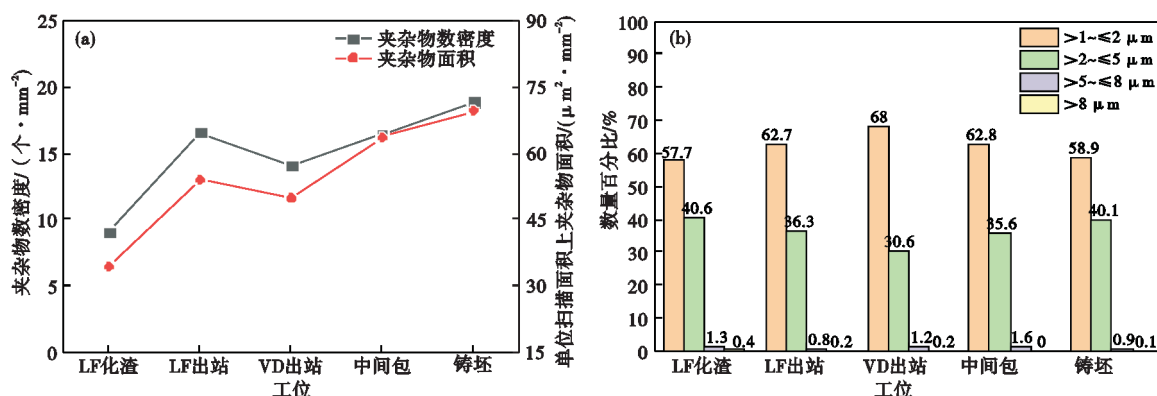


图 4 冶炼过程夹杂物数密度和面积变化及尺寸分布:(a)夹杂物数密度和面积变化,(b)夹杂物尺寸分布

Fig. 4 Variations of inclusion number density and inclusion area during smelting process: (a) change of inclusion number density and area, (b) distribution of inclusion size

含量的尖晶石区域向 1 600 °C 的低熔点区域移动。软吹后夹杂物仍然为 CaO-MgO-Al₂O₃ 和 CaO-Al₂O₃ 夹杂,同时出现了大量 CaS 复合夹杂,这与软吹前喂入了少量钙线有关,夹杂物中 CaS 平均质量分数也由 3.89% 增加至 10.37%。由于 VD 软吹过程中钢液对包壁的冲刷侵蚀,夹杂物中 MgO 平均质量分数从 7.37% 增加至 10.32%,三元相图中夹杂物进一步向

1 600 °C 的液相区移动。中间包阶段夹杂物种类基本不变,与 VD 软吹后相近,夹杂物中 CaO 含量由 13.22% 增加至 19.31%,MgO 和 CaS 含量分别降低至 8.14% 和 4.37%。铸坯夹杂物中 CaS 平均质量分数由 4.37% 升高至 18.85%,而 CaO 平均质量分数由 19.31% 降低至 3.93%,这是由于凝固过程中 CaO 转变为 CaS。

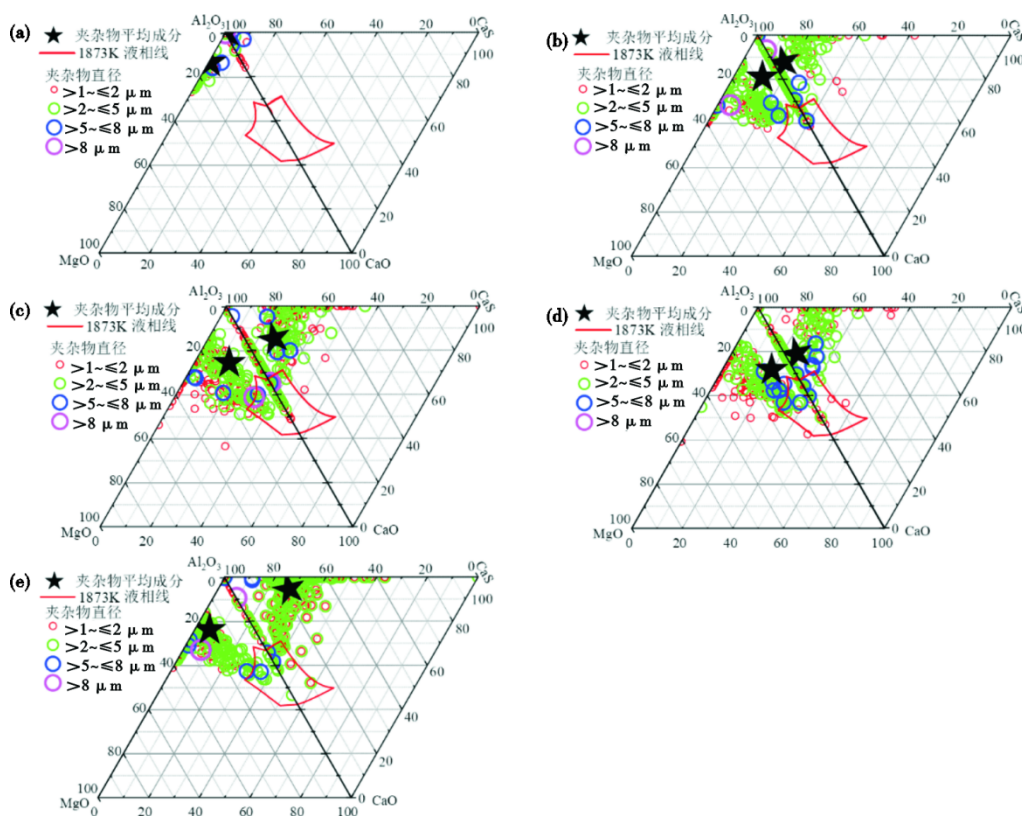


图 5 冶炼过程夹杂物成分分布:(a)LF 化渣,(b)LF 出站,(c)VD 软吹后,(d)中间包,(e)铸坯

Fig. 5 Composition distribution of inclusions during smelting process: (a) LF slag melting, (b) LF ending, (c) after VD soft stirring, (d) tundish, (e) casting billet

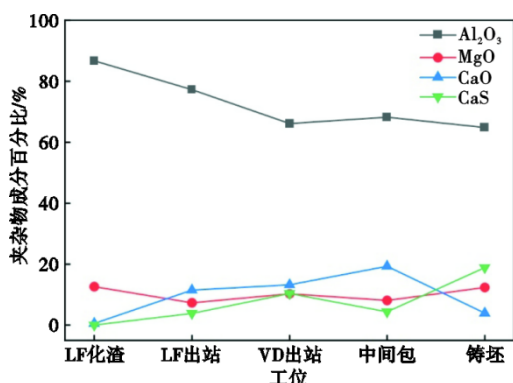


图6 冶炼过程夹杂物平均成分变化

Fig. 6 Variation of each component of inclusions during smelting process

2.3 夹杂物生成热力学分析

2.3.1 镁铝尖晶石生成机理

为进一步揭示轴承钢冶炼过程中夹杂物的生成规律,结合热力学计算研究了 MgO-Al₂O₃ 和 CaO-Al₂O₃ 夹杂物的生成条件。Mg-Al-O 体系涉及的相关反应见式(1)~式(6), 1 873 K 下钢液中各元素的一阶相互作用系数见表 3^[20-22]。

$$[Al] + \frac{3}{2}(MgO) = \frac{1}{2}(Al_2O_3) + \frac{3}{2}[Mg] \quad (1)$$

$$3[Mg] + 4(Al_2O_3) = 3(MgO \cdot Al_2O_3) + 2[Al] \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{a_{[Al]}^2 \cdot a_{(MgO \cdot Al_2O_3)}^3}{a_{[Mg]}^3 \cdot a_{(Al_2O_3)}^4} \quad (3)$$

$$\lg K_1 = 34.37 - \frac{46\,950}{T} \quad (4)$$

$$3[Mg] + (MgO \cdot Al_2O_3) = 4(MgO) + 2[Al] \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{a_{[Al]}^2 \cdot a_{(MgO)}^4}{a_{[Mg]}^3 \cdot a_{(MgO \cdot Al_2O_3)}} \quad (6)$$

$$\lg K_2 = 33.09 - \frac{50\,880}{T} \quad (7)$$

式中, K 为化学反应的平衡常数; T 为温度, K。

钢液中 Al, Mg 以 1% 浓度作为标准态, 则活度可表示为 $a_i = f_i w[i]_{\%}$,

其中的活度系数可由式(8)所示的 Wagner 模型计算得出。

$$\lg f_i = \sum (e_i^j w[j]) \quad (8)$$

式中, $w[j]$ 为钢液中元素 j 的质量分数, f_i 为钢中元素 i 的活度系数, e_i^j 为钢中元素 j 对元素 i 的一阶相互作用系数。

由上式计算得到的 1 600 °C 时 MgO/MgO-Al₂O₃/Al₂O₃ 的优势区图如图 7 所示。其中, 式(3)中 MgO-Al₂O₃ 的活度依据 Fujii 等^[23] 的研究取 0.8, 式(6)中 MgO-Al₂O₃ 的活度取 0.47。MgO 和 Al₂O₃ 在饱和时相互间的溶解度很小, 可以忽略, 故计算时活度均取 1。

将试验测得的各阶段的 $[Mg]$ 和 $[Al]_{\%}$ 含量(表 2)投影到图 7 中, 可以看到, 不管在冶炼的哪个阶段, 理论上均会生成 MgO-Al₂O₃, 这和试验检测结果一致。图中也可看到当 $w[Al]_{\%}$ 为 0.02% 时, MgO-Al₂O₃ 稳定存在对应的 Mg 含量变化区间较大, 为 0.000 3% ~ 0.010 0%, 说明 GCr15 轴承钢生产过程中容易生成 MgO-Al₂O₃ 尖晶石。

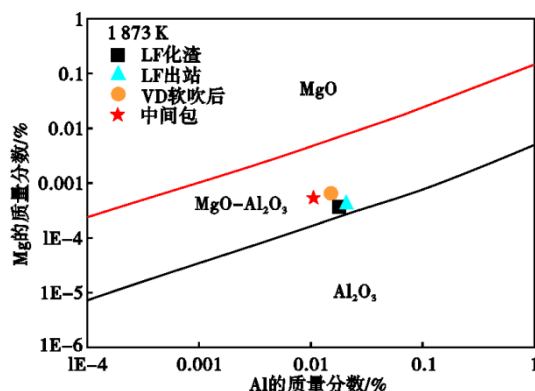


图7 MgO / MgO-Al₂O₃ / Al₂O₃ 稳定相图

Fig. 7 Phase stability diagram of MgO, MgO-Al₂O₃ and Al₂O₃

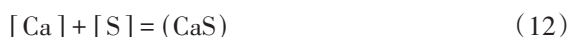
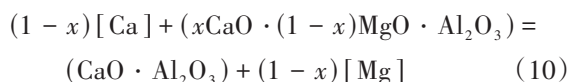
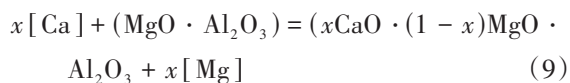
2.3.2 钙铝酸盐生成机理

在轴承钢各个工位均检测到了钙铝酸盐夹杂物, 它主要来自钢中的 $[Ca]$ 与 Al₂O₃ 或 MgO-Al₂O₃ 的反应, 如式(9)~式(11)所示^[16]。赵晓磊等^[24] 的研究表明, 钢中 $[Ca]$ 大于 1×10^{-6} 时就会产生钙铝酸盐, 随着钢中 $[Ca]$ 含量增加钙铝酸盐的演变路径为: Al₂O₃ → CaO · 6Al₂O₃ → CaO · 2Al₂O₃ → CaO · Al₂O₃ → 12CaO · 7Al₂O₃ → 3CaO · Al₂O₃ → CaO, 此外当钢中

表3 1 873 K 下钢中各元素一阶相互作用系数
Table 3 First-order interaction coefficient of each element in steel at 1 873 K

e_i^j	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ca	Mg	O
Al	0.091	0.005 6	0.035	0.033	0.03	0.045	0.012	-0.047	-0.13	-6.6
Mg	-0.250	-0.088 0	-	-	-1.38	-0.120	0.047	-	-	-460

[Ca]含量过高时,易与钢中的S结合生成高熔点的CaS,反应见式(12)。



目前工业上常用 $w[\text{Ca}]/w[\text{Al}]$ 作为钙铝酸盐生成的依据,但钢中溶解[Ca]的准确测量还存在困难,无法有效指导生产实践。此外由于有关钙的热力学数据的差异,导致钙铝酸盐生成热力学的计算结果偏差较大,也无法为工业生产提供有力的理论支撑。近年来有学者^[25-26]提出可以通过T.Ca/T.O值来判断钙铝酸盐的生成情况,其不仅可以规避溶解[Ca]的测量,而且与热力学参数的取值无关。 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 这五种钙铝酸盐中的T.Ca/T.O分别为0.13、0.36、0.63、0.91、1.25。本文LF化渣、LF出站、VD软吹后、中间包钢液实测 $w[\text{T.Ca}]$ 分别为0.000 1%、0.000 7%、0.001 6%、0.000 8%, $w[\text{T.O}]$ 分别为0.001 5%、0.001 8%、0.001 6%、0.001 3%,因此,T.Ca/T.O分别为0.067、0.39、1、0.62。其中,0.067不在生成这五种钙铝酸盐的范围内(0.13~1.25),因此,LF化渣时实际检测到的此类夹杂物很少,如图3和图5(a)所示,而其余三个工位的T.Ca/T.O在0.13~1.25,因此,均检测到大量的钙铝酸盐夹杂物,如图5(b~d)。

2.4 凝固过程夹杂物演变

在钢液冷却凝固过程中,非金属夹杂物不仅会发生相转变,而且还会与钢液发生化学反应导致夹

杂物的类型和成分发生变化。因此,为了进一步分析GCr15钢液冷却凝固过程中夹杂物的生成规律,采用FactSage8.2热力学软件的Equilib模块,对中间包钢液凝固过程中夹杂物的生成情况进行了计算,结果如图8所示。由图8(a)可以看出,1550℃时,夹杂物主要以液相形式存在;当温度降至1432℃时, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂开始析出;当温度继续降至1424℃开始有新相CaS和MnS析出,此时液相夹杂物急剧减少。当温度降至1423℃时,液相夹杂物完全消失, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和CaS夹杂含量明显增加;当温度降至1219℃时, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量略有降低,同时开始析出新相 $\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 。此后,随着温度的继续降低,夹杂物种类保持不变。图8(b)为不考虑MnS归一化后的凝固过程夹杂物平均成分变化。由图可知,随着温度降低,夹杂物中CaO含量显著降低,而CaS含量大幅度升高,这主要是由于温度降低,CaO转变为CaS,这与图6中间包到铸坯夹杂物中CaO和CaS变化趋势一致,但实际夹杂物成分的数值与理论计算存在一定差异,这可能与冷却过程夹杂物转变不完全有关。

需要说明的是,本文仅是对轴承钢在当前生产工艺条件下钢中夹杂物特性和演变规律、演变机理的研究,其工艺改进措施和效果将进行进一步研究和报道。针对本文的研究结果,提出以下工业改进方向:LF出站时夹杂物数量较LF化渣时明显增加,可能是由于精炼过程中存在卷渣或钢液面裸露现象,因此,可优化精炼过程气体搅拌工艺,降低钢液搅拌强度。VD软吹后夹杂物中MgO含量和钢液中的Mg含量均有所增加,说明真空和软吹过程耐材侵蚀加剧,建议进一步优化软吹时间。相关研究表明^[27],钢液的软吹时间存在一个合理范围,太短或

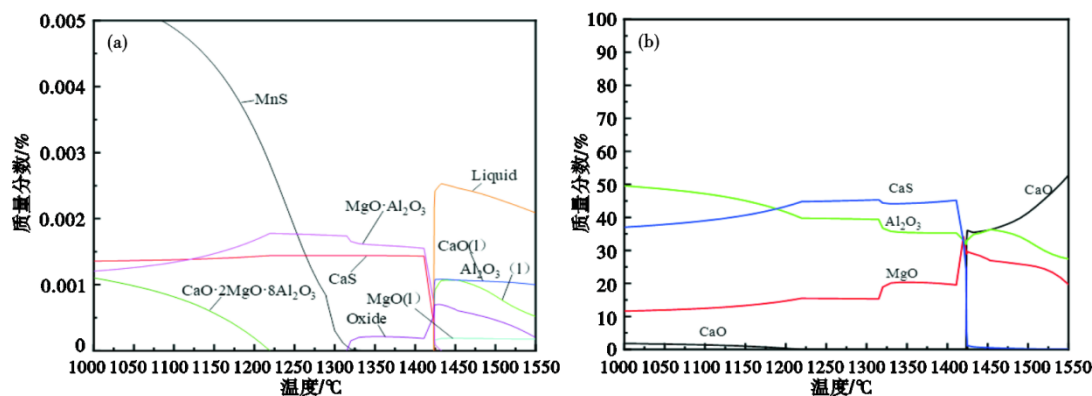


图8 钢液凝固冷却过程夹杂物转变:(a)物相转变,(b)成分转变

Fig. 8 Transformation of inclusions in steel during solidification process: (a) phase transformation, (b) composition transformation

太长均不利于夹杂物的去除。此外,上述研究表明,中间包浇注过程中夹杂物数密度增加,说明浇注过程中存在二次氧化,建议加强保护浇注。

3 结论

(1)转炉出钢时加入铝脱氧,生成了大量 Al_2O_3 夹杂。随着渣钢反应的进行, Al_2O_3 的主要转变路径为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 。

(2)LF 出站时夹杂物主要为 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, 夹杂物数密度为 16.53 个/ mm^2 , 尺寸主要分布在 1~5 μm ; VD 软吹后夹杂物数密度降到 14.02 个/ mm^2 , 尺寸仍主要分布在 1~5 μm ; 中间包及铸坯阶段夹杂物数密度略有增加, 分别为 16.39 个/ mm^2 、18.82 个/ mm^2 , 此时, 大于 8 μm 的夹杂物基本去除。

(3)热力学计算表明,在 1 550 $^\circ\text{C}$ 时, GCr15 钢液中的夹杂物主要以液相形式存在。当温度降至 1 423 $^\circ\text{C}$ 时,液相夹杂物完全消失, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 CaS 夹杂含量明显增加。随着温度的继续降低,会有 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物出现。凝固过程夹杂物中的 CaO 含量减少, CaS 含量增加。

(4)研究表明,对轴承钢进行微钙处理后铸坯样品中 8 μm 以上的夹杂物数量仅占总夹杂物的 0.1%, 意味着对轴承钢进行微钙处理后合理控制夹杂物的去除效果并不会大量出现对轴承疲劳性能产生危害的 DS 类夹杂物。在本研究的铸坯样中只检测到一个 8 μm 以上的夹杂物,当然这也许与铸坯取样位置有关,下一步将扩大取样面积并进行轴承钢微钙处理和非钙处理的工艺对比。

参考文献

- [1] 王 坤, 胡 锋, 周 雯, 等. 轴承钢研究现状及发展趋势[J]. 中国冶金, 2020, 30(9): 119-128.
- [2] 李昭昆, 雷建中, 徐海峰, 等. 国内外轴承钢的现状与发展趋势[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(3): 1-12.
- [3] 车晓健, 杨卯生, 唐海燕, 等. 高性能 GCr15 轴承钢中夹杂物控制与疲劳性能[J]. 钢铁, 2018, 53(5): 76-85.
- [4] 俞 峰, 陈兴品, 徐海峰, 等. 滚动轴承钢冶金质量与疲劳性能现状及高端轴承钢发展方向[J]. 金属学报, 2020, 56(4): 513-522.
- [5] 吕子宇, 顾 超, 包燕平. 轴承钢中不同成分钙铝酸盐类夹杂物对疲劳性能的影响[J]. 现代交通与冶金材料, 2022, 2(3): 36-40, 50.
- [6] Wang P, Wang B, Liu Y, et al. Effects of inclusion types on the high-cycle fatigue properties of high-strength steel[J]. Scripta Materialia, 2022, 206: 114232.
- [7] 王仲亮, 包燕平, 顾 超, 等. 基于非铝脱氧工艺的 GCr15 轴承钢中 Ds 类夹杂物控制[J]. 特殊钢, 2022, 43(6): 8-12.
- [8] 刘春伟, 张 昊, 曹 磊, 等. VD 低碱度渣对 GCr15 轴承钢夹杂物的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(6): 78-82.
- [9] 王华军. GCr15 轴承钢中夹杂物形成机理与控制[D]. 北京: 北京科技大学, 2024.
- [10] 吴翔宇, 董丙成, 王梓菲, 等. La-Ce 对 GCr15 轴承钢中夹杂物的改质效果及机理[J]. 特殊钢, 2024, 45(2): 39-45.
- [11] 王昆鹏, 王 郢, 徐建飞, 等. 轴承钢二次精炼过程夹杂物演变规律[J]. 钢铁, 2022, 57(6): 42-49.
- [12] 李 明, 王新成, 段加恒, 等. 轴承钢中 D 类夹杂物的形成与控制[J]. 工程科学学报, 2018, 40(S1): 31-35.
- [13] Wu H J, Li Q Q, Wei C Y, et al. Study on the behaviour of DS-Class inclusions in advanced bearing steel[J]. Metallurgical Research & Technology, 2019, 116(2): 223.
- [14] 王章印, 姜 敏, 王新华. Q345D 钢精炼过程夹杂物生成及演变行为[J]. 钢铁, 2022, 57(2): 63-72.
- [15] 何云龙, 孙 维, 金友林, 等. RH 精炼工艺脱氮的影响因素[J]. 中国冶金, 2015, 25(2): 47-50.
- [16] 李国胜, 战东平, 方宇荣, 等. BOF-LF-VD-CC 过程 35MnB 钢中夹杂物的演变分析[J]. 钢铁研究学报, 2023, 35(5): 568-577.
- [17] 房孟婷, 袁华志, 谢 鑫, 等. 重轨铸坯中 MnS 夹杂物的析出与长大[J]. 钢铁, 2023, 58(5): 59-69.
- [18] 孙飞龙, 耿 克, 俞 峰, 等. 超洁净轴承钢中夹杂物与滚动接触疲劳寿命的关系[J]. 金属学报, 2020, 56(5): 693-703.
- [19] 王康豪, 姜 敏, 王新华, 等. GCr15 轴承钢 BOF-LF-RH-CC 流程夹杂物的生成及演变[J]. 钢铁, 2022, 57(10): 64-72.
- [20] Suito H, Inoue R. Thermodynamics on control of inclusions composition in ultra-clean steels[J]. ISIJ International, 1996, 36(5): 528-536.
- [21] Ohta H, Suito H. Activities in $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ slags and deoxidation equilibria of Al, Mg, and Ca[J]. ISIJ International, 1996, 36(8): 983-990.
- [22] Geng R M, Li J, Shi C B. Evolution of calcium aluminate inclusions by cerium treatment in Al-killed steel during ruhrstahl - heraeus refining process[J]. Steel Research International, 2020, 91(9): 32-38.
- [23] Fujii K, Nagasaka T, Hino M. Activities of the constituents in spinel solid solution and free energies of formation of MgO , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ [J]. ISIJ International, 2000, 40(11): 1059-1066.
- [24] 赵晓磊, 成 功, 杨华峰, 等. GCr15 轴承钢脱氧过程中非金属夹杂物生成热力学及工业实践[J]. 炼钢, 2020, 36(2): 22-28.
- [25] Choudhary S K, Ghosh A. Thermodynamic evaluation of formation of oxide-sulfide duplex inclusions in steel[J]. ISIJ International, 2008, 48(11): 1552-1559.
- [26] 邓志银, 朱苗勇. 洁净钢精炼钙处理技术探析[J]. 钢铁, 2023, 58(9): 104-115+147.
- [27] 杨光维, 陈兆平, 柳向椿, 等. VD 镇静时间对齿轮钢大颗粒夹杂物的影响[J]. 炼钢, 2019, 35(6): 31-34.