工程科学学报 第41卷 第6期:763-771 2019年6月

Chinese Journal of Engineering , Vol. 41 , No. 6: 763-771 , June 2019

DOI: 10.13374/j.issn2095-9389.2019.06.008; http://journals.ustb.edu.cn

# 稀土--镁复合处理对 GCr15 轴承钢中夹杂物的影响

# 常立忠<sup>1)</sup>,高 岗<sup>12)</sup>,郑福舟<sup>1)</sup>,施晓芳<sup>1)⊠</sup>

1) 安徽工业大学冶金工程学院,马鞍山 243002
 2) 中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司,马鞍山 243000
 ☑ 通信作者 E-mail: clz1997@163. com

摘 要 为了尽可能的去除钢中大颗粒的夹杂物 在实验条件下通过向 GCr15 轴承钢中添加适量镁、稀土对夹杂物进行改性,并 利用 Aspex 夹杂物自动分析仪和扫描电镜对钢中改性后的夹杂物尺寸、类型、形貌等进行了观察、分析 研究了稀土-镁复合处理 对夹杂物的影响规律.研究结果表明,对轴承钢中加入微量镁处理,可将未进行镁处理钢中的 MnS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnS、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂改性 为以含硫、镁复合夹杂物为主,同时包含少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、镁铝尖晶石夹杂.进一步采用稀土-镁复合处理后,钢中的夹杂物转变为主 要以含 Re-S-O 夹杂物为主,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnS、镁铝尖晶石夹杂逐步消失,且夹杂物成球状分布,绝大多数夹杂物在 5 μm 以下.稀土-镁复合处理轴承钢后,l0 μm 以上的大颗粒夹杂物大大降低,钢中的夹杂物明显得到细化.钢中镁含量不变时,随着稀土含量的 增加,大颗粒夹杂物比例明显下降.而在稀土含量相近的情况下,增加钢中的镁含量也有利于大颗粒夹杂物的去除.稀土-镁的 相互作用进一步促进了夹杂物的细化. 关键词 轴承钢;稀土;镁;夹杂物;洁净钢

Effect of rare earth and magnesium complex treatment on inclusions in GCr15 bearing steel

CHANG Li-zhong<sup>1)</sup>, GAO Gang<sup>1,2)</sup>, ZHENG Fu-zhou<sup>1)</sup>, SHI Xiao-fang<sup>1) 🖂</sup>

1) School of Metallurgy Engineering , Anhui University of Technology , Maanshan 243002 , China

2) Ma'anshan Institute of Mining Research Co. , Ltd. , Sinosteel Corporation , Ma 'anshan 243000 , China

☑ Corresponding author , E-mail: clz1997@163.com

**ABSTRACT** Bearing steel has very strict requirements on the size , shape , and quantity of non-metallic inclusions. Even if the total oxygen content in steel is kept at very low levels , large inclusions are not completely removed. These large inclusions have a decisive effect on the fatigue life of bearing steel. To remove the large inclusions in the bearing steel as much as possible , the effect of rare earth and magnesium duplex treatment on inclusions in GCr15 bearing steel was investigated by adding moderate rare earth and magnesium to liquid steel under experimental conditions. The size , composition , and morphology of the inclusions were observed by combining Aspex inclusion automatic analysis technology and scanning electron microscope. The experimental results show that the inclusions in steel before modification are mainly composed of MnS–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , MnS , and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , and the inclusions are modified to be composed of a large number of compound inclusions containing sulfur and magnesium and a small amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and magnesia alumina spinel after adding trace magnesium to steel. After complex treatment by rare earth and magnesium , the inclusions are mainly composed of Re–O–S. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , MnS , and magnesia alumina spinel vanish gradually. The inclusions are spherically distributed , and most of them have diameter less than 5  $\mu$ m. Inclusions with diameters greater than 10  $\mu$ m are greatly reduced. Thus , the inclusions in GCr15 bearing steel are obviously refined after rare earth and magnesium complex treatment. When the magnesium content in the steel remains unchanged , the proportion of large particle in-

收稿日期: 2018-06-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51574001 51504001);钢铁冶金新技术国家重点实验室开放基金资助项目(KF19-05);安徽省高校优秀青年人才支持计划资助项目(gxyqZD2017034)

clusions decreases with increasing content of rare earth. When the content of rare earth is similar, increasing the magnesium content in steel is beneficial to the removal of large particle inclusions. The interaction of rare earth and magnesium further promotes the refinement of inclusions.

KEY WORDS bearing steel; rare earth; magnesium; inclusions; clean steel

洁净钢对非金属夹杂物的尺寸、形态和数量都 有着非常严格的要求<sup>[1]</sup>,尤其是夹杂物的分布和 尺寸.研究表明,钢中夹杂物的尺寸存在一个临界 值,小于临界值时疲劳裂纹将不从夹杂物处产 生<sup>[2-3]</sup>,因此,控制钢中的夹杂物关键在于控制夹 杂物的尺寸.随着现代冶金技术的进步,特别是炉 外精炼的发展,大大降低了钢中的夹杂物数量,比 如轴承钢,经过 LF + RH 炉外精炼处理后,钢中的 全氧质量分数可以达到 5 × 10<sup>-6</sup>,甚至更低.尽管 大颗粒的夹杂物绝大多数都可以被去除,然而仍 然有一些大颗粒夹杂物存在钢中,尽管其总量很 少<sup>[4]</sup>,但这些大颗粒的夹杂物有可能对最终产品 造成灾难性的后果.

研究已表明,采用镁处理可提高钢的洁净度, 有利于大颗粒夹杂物的去除. 王昊等<sup>[5]</sup>对 H13 模 具钢进行镁处理时发现,经过镁处理后,钢中的夹 杂物由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变为 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,1 μm 左右的夹 杂物增多 2 μm 以上的夹杂物减少,随着镁含量的 升高,粒径的变化更明显. 王德永等<sup>[6]</sup>对 Mg 处理 HR60 时发现,经过镁处理后钢中夹杂物平均粒径 减小,数量显著增多,尺寸小于 2 μm 的夹杂物数 量占 60% 以上,细小夹杂物在钢中呈弥散分布. 文献 [7-11]也发现采用含镁合金复合处理有利于 夹杂物的细化.

另外 稀土作为一种强脱氧元素,也逐渐应用在 夹杂物改性、去除上. Liu 等<sup>[12]</sup> 通过扫描电镜研究 了 Ce 对 2Cr13 不锈钢中夹杂物改性及其对冲击韧 性的影响,发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnS 夹杂完全可以被 Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 和 CeS 取代,钢的冲击韧性明显提高. Liu 等<sup>[13]</sup>研究了稀土处理 Q460NH 耐候钢后,钢中的夹 杂物主要由 Re-O-S 和 Al-Re-O-S 组成,且夹杂物 细小. 杨吉春等<sup>[14]</sup>研究了稀土 Ce 在超洁净 IF 钢中 的作用,发现经过 Ce 处理后,钢中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物 会转化为尺寸较小的球状 CeAlO<sub>3</sub> 夹杂物. 宋明明 等<sup>[15]</sup>、习小军等<sup>[16]</sup>、孙昊等<sup>[17]</sup>研究发现,钢中添加 稀土后不仅可使夹杂物转化为细小球状,还会因此 提高钢的力学性能.

以上文献表明,钢中添加微量的 Mg 或稀土均 有利于夹杂物的细化、改善钢的性能.然而稀土--镁 复合处理对夹杂物的影响研究的较少.本文以 GCr15 轴承钢为研究对象,通过向其中添加适量的 稀土、镁,观察并分析其对夹杂物尺寸、分布、形貌及 组成的影响规律.

#### 1 实验

#### 1.1 实验材料

实验材料为工业纯铁、金属铬、金属锰、金属硅、 增碳剂(C质量分数w(C) > 99%)等.由于镁的蒸 气压很高,在炼钢温度下极易汽化,镁的收得率很 低,很难加入钢中,并且在加入过程中钢水喷溅十分 严重,安全性很差,故采用含镁 30%的镍镁合金进 行添加.采用的稀土成分为: $w(Ce) + w(La) \ge$ 99% 其中 Ce/La 质量比 $\ge$ 0.48.

#### 1.2 实验过程

以刚玉坩埚盛装工业纯铁,外套石墨坩埚保护 放入井式高温炉中进行熔化,通入质量分数为 99.9%的氩气进行气氛保护.纯铁熔化后,加入Si、 Mn、Cr、C进行合金化,合金熔化完成后,采用不锈 钢箔(0.05 mm厚)包裹镍镁合金,并捆绑于石英管 上直接插入钢液中.如果采用稀土、镁复合处理,则 将稀土和镍镁合金混合,采用不锈钢箔包裹,再由石 英管送入钢液中深处.静止2 min 后,将钢水连同坩 埚取出,放置冷却.实验装置简图如图1所示.





#### 1.3 分析方法

化学成分检测: 在钢样的侧部利用 ARL 直读光 谱仪分析钢中 C、Si、Mn、Cr 等元素含量. 由于钢样 中稀土、镁含量较低, 故稀土、Mg 采用电感耦合等离

#### 子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测.

夹杂物分析: 在钢锭靠上部同一位置取一个
15 mm×15 mm×3 mm 的试样,对其进行镶嵌、打磨、
抛光处理后,利用美国 Aspex 夹杂物自动分析仪对
选定面积(约30 mm<sup>2</sup>)内3.5 μm 以上的夹杂物进行

扫描统计,分析不同尺寸、不同类别的夹杂物分布情况.采用JSM-6510LV型扫描电镜进一步观察夹杂物的形貌、分析其组成.

稀土─镁处理后钢中各元素的检测结果如表 1 所示.

	Table 1         Chemical composition of bearing steel containing different rare earth and magnesium contents						%	
试样编号	С	Si	Mn	Cr	Се	La	稀土	w( Mg) /10 $^{-6}$
1#	0.96	0. 261	0.337	1.436	0.019	0.0047	0. 0237	10
2#	0.95	0. 294	0.364	1.468	0.037	0.0050	0.0424	16
3#	0. 98	0. 251	0.329	1.467	0.011	0.0060	0.0170	17
4#	0.95	0. 332	0.371	1.462	0.057	0.0097	0.0667	25
5#	0.95	0. 266	0.315	1.484	0.023	0.0171	0.0401	31
6#	0. 98	0. 301	0.340	1.416	0.069	0. 0218	0.0908	34
7#	1.01	0. 291	0.380	1.555				7
8#	1.01	0. 266	0.354	1.449				34

表1	稀土-镁处理轴承钢的化学成分(质量分数)

# 2 结果分析与讨论

#### 2.1 稀土-镁处理钢中夹杂物尺寸的变化规律

不同镁含量的 GCr15 钢中不同尺寸的夹杂物 所占比例如表 2 及图 2 所示.

 Table 2
 Statistical results of different size inclusions in the rare earth and magnesium treatment sample
 %

试样编号	3 ~ 5 µm	$5 \sim 10 \ \mu m$	>10 µm
1#	68.16	31.31	0. 53
2#	73.66	25.35	0.99
3#	71.60	27.50	0.90
4#	73. 17	26.37	0.46
5#	84. 53	15.12	0.35
6#	90.35	9.41	0.18
7#	63.28	30.77	5.95
8#	79.57	17.43	3.00

由表 2 及图 2 中可以看出,当钢中的镁含量相 近时,随着稀土含量的增加夹杂物更加细小,大颗粒 夹杂物明显下降.如图 2(a)所示,当钢中的镁质量 分数为 7 × 10<sup>-6</sup> ~ 1 × 10<sup>-5</sup>时,钢中不含稀土夹杂物 时  $3.5 ~ 5 \mu$ m的夹杂物占总量的比例为 63.28%, 大于 10  $\mu$ m 的较大尺寸夹杂物比例为 5.95%.当 钢中添加 0.0237%的稀土时,钢中 3.5 ~ 5  $\mu$ m 的夹 杂物比例增加至 68.16%,而 10  $\mu$ m 的夹杂物则降 至 0.53%,降幅高达 90%以上.当钢中的镁为 1.6×10<sup>-5</sup>~1.7×10<sup>-5</sup>,稀土由 0.0170%增加至 0.0424%时,夹杂物分布变化不大(图2(b)).但是 与不含稀土相比( $w(Mg) = 7 \times 10^{-6}$ ),夹杂物仍然 得到了细化,特别是大于 10 µm 的大颗粒夹杂物降 幅仍在83%以上.而镁增加至3.1 × 10<sup>-5</sup> ~ 3.4 × 10<sup>-5</sup>,随着稀土含量的增加,夹杂物得到细化 (图2(c)).如不含稀土时大于10 µm 的大颗粒夹杂 物占3%稀土增加至0.0401%时,降至0.35%;进 一步增加至0.0908%时,降至0.18%.

同理 .在稀土含量相近的情况下 .增加钢中的镁 含量也有利于大颗粒夹杂物的改善 ,如图 3 所示 ,在 稀土质量分数为 0. 04% 左右( $2^*$ 试样和  $5^*$ 试样) 时 , 镁从 1. 6 × 10<sup>-5</sup>增加至 3. 1 × 10<sup>-5</sup>时 3. 5 ~ 5 µm 的 夹杂物比例增加 15% ,而大于 10 µm 的大颗粒夹杂 物则降低 65%.

在钢铁材料中,引起寿命降低或失效的主要原 因不在于夹杂物的多少,而在于夹杂物的尺寸及分 布.夹杂物尺寸越大,对钢的影响越大;特别是当基 体中出现大量夹杂物聚集时,即使单个夹杂物的尺 寸极小,但是其聚集的效果甚至超过大型的夹杂物, 这些现象已在相关文献中得到了证实<sup>[18]</sup>.

日本山阳特殊钢公司<sup>[19]</sup>和瑞典 SKF 公司<sup>[20]</sup> 对 轴承钢疲劳寿命与氧含量的关系,做过大量的开发 研究工作,发现随着氧含量的降低,轴承钢的疲劳寿 命也提高.但是,应当指出的是,氧含量与疲劳寿命 的关系是辩证的关系,不是绝对的,因为氧含量对钢 的质量是一个有用的但不完整的标志,钢中氧含量 的高低,实际上只能代表钢中氧化物夹杂的数量大 小,不能代表夹杂物的性质、形态、尺寸和分布.通



图 2 镁质量分数相近、不同稀土含量时夹杂物的分布. (a)  $w(Mg) = (7 \sim 10) \times 10^{-6}$ ; (b)  $w(Mg) = (16 \sim 17) \times 10^{-6}$ ; (c)  $w(Mg) = (31 \sim 34) \times 10^{-6}$ 

**Fig.2** Distribution of inclusions in steel containing different mass fractions of rare earth: (a)  $w(Mg) = (7 \sim 10) \times 10^{-6}$ ; (b)  $w(Mg) = (16 \sim 17) \times 10^{-6}$ ; (c)  $w(Mg) = (31 \sim 34) \times 10^{-6}$ 





sium with  $w(\text{Re}) \approx 0.04\%$ 

常,一个轴承件的破坏,往往是由许多夹杂物中的一 个大型夹杂物引起,这个意义上说,夹杂的尺寸和 分布对疲劳寿命影响最大.

因此,在钢铁冶炼过程中,控制钢中大颗粒夹杂物的数量、避免夹杂物的聚集更加重要.从上述分

析可以看出,在钢中镁含量相近时,随着稀土含量的 增加,夹杂物得以细化,特别是大颗粒的夹杂物含量 明显降低,这对改善轴承钢的疲劳寿命至关重要,即 使基体中存在大量的微小夹杂物.同理,在稀土含 量相近的情况下,增加钢中的镁含量也有利于大颗 粒碳化物的改善.从已进行的8组实验结果可以发 现,钢中镁质量分数为3.4×10<sup>-5</sup>、稀土为0.0908% 时,夹杂物改善效果最佳,然而夹杂物是否随着镁、 稀土含量的增加进一步细化则有待于更深入的 研究.

2.2 稀土-镁处理后夹杂物成分的变化规律

在稀土─镁处理后,钢中的小尺寸夹杂物占比 明显增大,并且钢中夹杂物的类别也有明显改变,对 钢中不同种类的夹杂所占比进行统计,如表3、表4 所示.

图 4 为钢中稀土、镁含量不同时所形成的不同 种类的夹杂物变化.

从图 4 可以看出,当仅采用 Mg 处理时,夹杂物 主要是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnS、MnS-MgS 及 Al-Mg-Mn-S-O 0.48

8#

0.60

		0	<b>1</b>	e	1	
试样编号	Al-Mg-S-Mn-O	MnS	MnS-MgS	Ce-La-S-Mg-O	Ce-La-S-Mn-O	Ce-La-S-O
1#	23.97	55. 81	0.54	2.33	12.34	0.89
2#	17.23	20.79	4.95	14.46	25.15	10. 10
6#	0. 67	0	0	0. 88	10.90	87.33

表3 稀土-镁处理后钢中各类夹杂物所占比

Table 3 Percentage of various types of inclusions with rare earth and magnesium complex treatment

表4 镁处理钢中各类夹杂物所占比

 Table 4
 Percentage of various types of inclusions using magnesium complex treatment

 试样编号
 Al-O
 Al-Mg-O
 Al-Mn-S-O
 Al-Mg-O-Mn-S
 MnS
 MnS-MgS

 7#
 0.73
 1.45
 26.99
 44.85
 24.53
 0.44

2.64

54.98

16.69



图 4 钢中不同 Re、Mg 含量对夹杂物性质的影响. (a) w(Re) = 0; (b)  $w(Mg) = 34 \times 10^{-6}$ Fig. 4 Influence of Re and Mg contents on inclusion composition in steel: (a) w(Re) = 0; (b)  $w(Mg) = 34 \times 10^{-6}$ 

等复合夹杂物. 其中  $Al_2O_3$ 、镁铝尖晶石夹杂较少, 夹杂物主要以含硫、镁夹杂物为主; 且随着 Mg 质量 分数的增加(从7×10<sup>-6</sup>增加至3.4×10<sup>-5</sup>),MgS-MnS 复合夹杂快速增加. 当 Mg 为 3.4×10<sup>-5</sup>并复 合稀土处理时,钢中的夹杂物主要以含 Re-S-O 夹 杂物为主, $Al_2O_3$ 、MnS、镁铝尖晶石类夹杂消失.

2.3 稀土-镁处理钢中典型夹杂物形貌

稀土--镁复合处理后钢中主要夹杂物的 Aspex 扫描电镜图片如图 5 所示.

结合表 2 和图 5 可以看出,当采用镁处理后,尽 管夹杂物尺寸降低,但是仍然含有较多的大于 10 μm 的夹杂物(图 5(a)),当镁从 7 × 10<sup>-6</sup>增加至 3.4×10<sup>-5</sup>时,大颗粒的夹杂物减少(图 5(b)).采 用镁处理的同时采用稀土复合处理时,夹杂物尺寸 进一步降低(图 5(c));随着镁、稀土含量的同时增 加,大颗粒夹杂物更加细小,且夹杂物以含稀土复合 夹杂物为主.

为进一步验证钢中夹杂物的成分及具体形貌 等,通过扫描电镜对钢中典型夹杂物进行观察,利用 能谱确定钢中夹杂物元素分布,其典型夹杂物形貌 如图 6~7 所示.

从图 6、图 7 中可以看出,Mg 处理后夹杂物确 实以 MnS、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn 及 MgO-MnS-MgS 为主,而经过 Re-Mg 复合处理后,主要以 含稀土的夹杂物为主,且尺寸较小,外形呈球状.

### 2.4 分析与讨论

在未经镁处理的钢中, MnS 主要以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为核 心析出,另一部分以单独的 MnS 存在,还有大量的 单个 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂存在,如图 8 所示.微量的镁加入 到钢中后,会与钢中的溶解氧结合,形成 MgO,进而 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成 MgO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂,而镁铝尖晶石的尺 寸较 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比要小很多,部分 MnS 会以此作为核

0%

%

20.76

MnS	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnS	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnS	Al-Mg-O-Mn-S	Al-Mg-O-Mn-S	MnS-MgS
(a)	4	ľ,	E	R	er\$
MnS	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnS	Al-Mg-O-Mn-S	MnS-MgS	MnS-MgS	MnS
-	•	"	٠	•	•
(b)					
Re-Al-Mg-S-O	Re-Mn-S-O	Re-Al-Mg-S-O	Re-Mg-Al-Mn-S-O	Re-Mg-Al-Mn-S-O	Re-Mn-S-O
٠	•	æ		•	
(C)	D. M. C.O.	D M CO	D.C.O.	D.C.O.	D.M.M.CO
Re-Mg-5-O	Re-Mg-S-O	Re-Mn-S-O	Ke-S-0	Re-5-0	Re-Mg-Mn-S-O
	-	•	•	•	2
(d)					

图 5 稀土-镁复合处理后的夹杂物形貌.(a)  $w(Mg) = 7 \times 10^{-6}$ ; (b)  $w(Mg) = 3.4 \times 10^{-5}$ ; (c) w(Re) = 0.0237%,  $w(Mg) = 1.0 \times 10^{-5}$ ; (d) w(Re) = 0.0401%  $w(Mg) = 3.1 \times 10^{-5}$ 

**Fig. 5** Morphology of typical inclusions in steel with rare earth and magnesium complex treatment: (a)  $w(Mg) = 7 \times 10^{-6}$ ; (b)  $w(Mg) = 3.4 \times 10^{-5}$ ; (c) w(Re) = 0.0237%,  $w(Mg) = 1.0 \times 10^{-5}$ ; (d) w(Re) = 0.0401%,  $w(Mg) = 3.1 \times 10^{-5}$ 

心形核. 由于 MgS 的稳定性很高,在形成 MnS 的同 时 S 也会与 Mg 发生反应形成 MgS 夹杂,从而形成 Al-Mg-O-Mn-S 复合夹杂,如图 6 所示. 所以在含 镁 7 × 10<sup>-6</sup>的钢中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂占比仅为 0.73%,而 Al-Mg-O-Mn-S 夹杂物含量最多,为 44.85% (表4).随着镁含量的进一步增加,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂继续 降低,Al-Mg-O-Mn-S 夹杂进一步增加.比如在镁 含量  $3.4 \times 10^{-5}$ 的钢中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂占比为 0.6%, Al-Mg-O-Mn-S 夹杂占比为 54.98%.

而当稀土(以 Ce 为例)加入到镁处理钢中时, 主要发生如下几个反应<sup>[12,21]</sup>:

2 [Ce] + 3 [O] = Ce<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub>  

$$\Delta G^{\ominus} = -1428760 + 359.39T$$
 (1)

$$2 [Ce] + 2 [O] + [S] = Ce_2 O_2 S_{(s)}$$
$$\Delta C^{\ominus} = -1351400 + 331_{\circ} 05T \qquad (2)$$

$$\Delta G^{\odot} = -731400 + 239.68T \tag{3}$$

联合式(1)和(3)可得:

 $2 [Ce] + 3MgO = Ce_2O_{3(s)} + 3 [Mg]$ 

 $\Delta G^{\ominus} = 765440 - 359.65T \qquad (4)$   $\lg K = \frac{39976.7}{T} + 18.78 = \frac{\alpha_{Ce_2O_3} \cdot f_{Mg}^3 \cdot [\% \text{ Mg}]^3}{f_{Ce}^2 \cdot [\% \text{ Ce}]^2 \cdot \alpha_{Mg0}^3}$   $\exists \mathbf{r} \ K \ \mathbf{5} \mathbf{T} \ \mathbf{f} \ \mathbf{5} \ \mathbf{f} \ \mathbf{5} \ \mathbf{K} \ \mathbf{5} \ \mathbf{K} \ \mathbf{K} \ \mathbf{5} \ \mathbf{5} \ \mathbf{K} \ \mathbf{K} \ \mathbf{5} \ \mathbf{5} \ \mathbf{5} \ \mathbf{K} \ \mathbf{5} \ \mathbf{5}$ 

由上述计算结果可知,当 Mg 质量分数为3.0×  $10^{-5}$ 时,只需 0.003%的 Ce 反应(4)就可以发生. 因此在钢中加入少量稀土后,钢中含镁氧化物夹杂 数量变少稀土加入量增大之后,钢中几乎不存在没 有稀土的含镁氧化物夹杂,如表 3 所示.当钢中的 稀土为 0.0908%, Mg 为 3.4×10<sup>-5</sup>时,Al-Mg-S-Mn-O 夹杂物仅为 0.67%,其余的均为稀土夹杂物.

如反应式(2) 所示,稀土与S也极易形成化合物 因此当钢中加入稀土时,会形成大量的 Re-S-O 的复合夹杂物.如表3 所示,稀土质量分数从0.237%→0.0424%→0.0908%,Ce-La-S-O 夹杂物的比例为0.89%→10.10%→87.33%,且夹杂物的尺寸更加细小.



图 6 镁处理钢中典型夹杂物形貌 Fig. 6 Morphology of typical inclusions in magnesium treated steel

3 结论

(1)稀土-镁复合处理轴承钢后,钢中的夹杂物明显得到细化.当钢中镁含量不变时,随着稀土含量的增加,大颗粒夹杂物比例明显下降.而在稀土含量相近的情况下,增加钢中的镁含量也有利于大颗粒夹杂物的去除.

(2) 未采用镁处理时,钢中包括大量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

MnS、MnS¬Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合夹杂,且尺寸较大;采用镁处 理轴承钢时,夹杂物种类包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnS、MnS¬MgS 及 Al¬Mg¬Mn¬S¬O,其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、镁铝尖晶石夹杂较 少,夹杂物主要以含硫、镁夹杂物为主.

(3)稀土-镁进一步复合处理时,钢中的夹杂物主要以含 Re-S-O 夹杂物为主,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnS、镁铝 尖晶石夹杂逐步消失,且夹杂物成球状分布,绝大多数夹杂物在5μm以下.



图 7 稀土─镁处理钢中典型夹杂物形貌







## 参考文献

[1] Liu Z Z , Cai K K. Purity steel production technology. Iron Steel ,

2000,35(2):64 (刘中柱,蔡开科. 纯净钢生产技术. 钢铁,2000,35(2): 64)

[2] Li Y D , Yang Z G , Li S X , et al. Correlations between very high cycle fatigue properties and inclusions of GCr15 bearing steel. Acta Metall Sin , 2008 , 44(8): 968

(李永德,杨振国,李守新,等.GCr15轴承钢超高周疲劳性能与夹杂物相关性.金属学报,2008,44(8):968)

[3] Zhang J M , Zhang J F , Yang Z G , et al. Estimation of maximum inclusion size and fatigue strength in high strength steel. Acta Metall Sin , 2004 , 40(8): 846

(张继明,张建锋,杨振国,等.高强钢中最大夹杂物的尺寸 估计与疲劳强度预测.金属学报,2004,40(8):846)

[4] Chang L Z , Shi X F , Wang J J , et al. Effect of ultrasonic power on distribution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions in ESR ingots. *Chin J Process Eng* , 2015 , 15(1): 79

(常立忠,施晓芳,王建军,等.超声波功率对电渣钢锭中氧 化铝夹杂物分布的影响.过程工程学报,2015,15(1):79)

- [5] Wang H, Li J, Wang L L. Inclusion modification of magnesium treatment in H13 die steel. *China Sciencepaper*, 2014, 9(2): 175 (王昊,李晶,王亮亮. 镁对 H13 模具钢中夹杂物变性的影响. 中国科技论文, 2014, 9(2): 175)
- [6] Wand DY, Xu Z, Qu T P. Effect of Mg addition on inclusions and solidification structure in low carbon microalloy steels. *Steel-making*, 2017, 33(5): 12 (王德永,徐周,屈天鹏. 镁处理对低碳微合金钢中夹杂物和 凝固组织的影响. 炼钢, 2017, 33(5): 12)
- [7] Zheng W , Liu L , Li G Q , et al. Refinement mechanisms of inclusions in steel by Ti–Mg complex deoxidation. Chin J Eng , 2015 , 37(7):873

(郑万,刘磊,李光强,等. Ti-Mg 复合脱氧钢中夹杂物细化 机制. 工程科学学报,2015,37(7):873)

[8] Zheng W , Wu Z H , Li G Q , et al. Effects of Ti-Mg complex deoxidation and sulfur content on the characteristics of inclusions and the precipitation behavior of MnS. *Chin J Eng* , 2015 , 37 (3): 292

(郑万,吴振华,李光强,等. Ti-Mg 复合脱氧和硫含量对钢 中夹杂物特征及 MnS 析出行为的影响. 工程科学学报,2015, 37(3): 292)

[9] Zhang T S, Wang D Y, Zhang Y Q, et al. Dynamic evolution of inclusions in Al-Mg deoxidation melts. J Northeast Univ Nat Sci, 2014, 35(9): 1270
(张同生,王德永,张永启,等. 铝、镁脱氧钢中夹杂物的动态演 变规律. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(9): 1270)

[10] Chen B , Bao S R N , Jiang M , et al. Cleanliness ofmolten steel

improved by Mg. *J Iron Steel Res*, 2008, 20(6): 14 (陈斌,包萨日娜,姜敏,等. 镁提高钢水纯净度的研究. 钢 铁研究学报, 2008, 20(6): 14)

- [11] Yang J, Xu L Y, Zhu K, et al. Improvement of HAZ toughness of steel plate for high heat input welding by inclusion control with Mg deoxidation. *Steel Res Int*, 2015, 86(6): 619
- [12] Liu X, Yang J C, Yang L, et al. Effect of Ce oninclusions and impact oroperty of 2Cr13 stainless steel. J Iron Steel Res Int, 2010, 17(12): 59
- [13] Liu C , Revilla R I , Liu Z Y , et al. Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce , La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel. *Corros Sci* , 2017 , 129: 82
- [14] Yang J C , Li H W , Zhou L , et al. Mechanism of trace cerium in ultra-clean IF steel. *Iron Steel*, 2015, 50(11): 81
  (杨吉春,栗宏伟,周莉,等. 微量稀土铈在超洁净 IF 钢中的作用.钢铁, 2015, 50(11): 81)
- [15] Song M M, Song B, Yang Z B, et al. Microstructure and inclusion evolution in rare earth treated C-Mn steel. *Chin J Eng*, 2015, 37(12): 1564
  (宋明明,宋波,杨占兵,等. 稀土处理 C-Mn 钢显微组织和 夹杂物演化. 工程科学学报,2015,37(12): 1564)
- [16] Xi X J, Lai C B, Li J S, et al. Effect of Y-base rare earth on the microstructure and impact toughness of E36 steel plate. *Chin J Eng*, 2017, 39(2): 244
  (习小军,赖朝彬,李京社,等. 钇基稀土对E36 钢板显微组 织及冲击性能的影响. 工程科学学报, 2017, 39(2): 244)
- [17] Sun H, Ji Y P, Chen L. Effect ofrare earth Ce on microstructure and properties of X65 pipeline steels. *Chin J Process Eng*, 2010, 10(2): 240
  (孙昊, 计云萍,陈林. 稀土 Ce 对 X65 管线钢组织和性能的 影响. 过程工程学报, 2010, 10(2): 240)
- [18] Lu L T, Li W, Zhang J W, et al. Analysis of rotary bending gigacycle fatigue properties of bearing steel GCr15. Acta Metall Sin, 2009, 45(1): 73
  (鲁连涛,李伟,张继旺,等. GCr15 钢旋转弯曲超长寿命疲劳性能分析. 金属学报,2009,45(1): 73)
- [19] Uesugi T. Recent development of bearing steel in Japan. Tetsuto-Hagane, 1988, 74(10): 1889
- [20] Akesson J. SKFrolling bearing steels-properties and processes. Ball Bear J , 1983 , 217: 32
- [21] Ohta H , Suito H. Activities in CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags and deoxidation equilibria of Al , Mg , and Ca. ISIJ Int , 1996 , 36(8): 983