

真空渣-钢反应均质化稀土处理的物理化学机理

刘昱*, 李腾飞, 张蓬朝, 李光强*

武汉科技大学材料与冶金学院, 武汉 430081

Mechanism on Homogenization La Treatment For Vacuum Electroslag Remelting

Liu Yu*, Li Tengfei, Zhang Pengzhao, Li Guangqiang*

School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, 430081, China

1. 前言

GCr15 轴承钢广泛应用于航空航天、军事、机械制造等领域^[1]。随着对高性能轴承钢的需求不断增加,对钢的洁净度提出了更严格的要求。适量稀土处理在钢中能起到净化钢液、改性夹杂与微合金化的作用^[2]。由于二次氧化、与耐火材料的作用以及添加的不均匀,稀土处理钢的生产是不稳定的^[3]。通过电渣重熔的方法稍好,在使用稀土氧化物渣进行电渣重熔过程中,使用硅钙合金作为还原剂,可以将稀土氧化物还原至钢液中^[3,4]。然而,由于添加方法的限制,电渣重熔锭稀土的分布不均匀,稀土含量最高的部位可以达到最低部位的 5 倍^[4]。相关研究考虑了稀土氧化物在渣中的分解反应,但钢中溶解的稀土含量极低^[5]。相对而言, Babenko 等通过热力学建模计算发现,在含有 15%Al₂O₃ 和 8%MgO 的 CaO-SiO₂-Ce₂O₃ 渣中,还原稀土氧化物的反应可以使钢中的稀土含量达到 0.055 到 16ppm^[6]。碳在特定条件下可以作为“万能还原剂”。从氧化物的氧势图来看,碳氧反应形成 CO 的氧势线是向下的,这意味着如果反应温度足够高,碳可以还原稀土氧化物。因此,如果通过真空条件降低 CO 分压,就可以大大提高碳的还原能力,并且可以降低碳的还原温度。理论上讲,碳在真空下可以依靠渣钢间的反应还原稀土氧化物并均匀化稀土处理。本课题组通过实验室实验探讨了氩气和真空条件下含 La₂O₃ 渣与钢的相互作用及对钢液净化和稀土合金化的影响。

2. 实验材料和步骤

在本工作中,采用 GCr15 轴承钢进行实验,原始 GCr15 轴承钢的成分如表 1。在高频真空感应炉中进行了两次实验,其中一次在氩气条件下进行,用 T1 表示,另一次在真空条件下进行,以 T2 表示。实验渣的成分为 30.6 wt% CaF₂-30.7 wt% CaO-30.7 wt% Al₂O₃-8wt% La₂O₃。实验在氧化镁坩埚中进行,使用 45g 渣以及 120g 的轴承钢。实验首先需通入高纯氩气以去除炉膛内的气体,随后加热至 1873K 并保温 5 分钟,然后冷至室温。应注意的是,保温时间设计为 5 分钟,因为保温时间越长,渣对氧化镁坩埚的腐蚀越严重。真空条件下的实验过程基本与上述过程一致,只是在引入氩气后需要抽真空至 0.5kPa。

表 1 实验用钢的成分 (质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of the steel used in present experiment (wt %).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	O
0.98	0.24	0.31	0.013	0.003	1.42	0.02	0.01	0.0017

实验后,通过 ICP-AES 分析 La 含量,用 C-S 分析仪和 O-N 分析仪测定两种实验钢的 C、S 和 O 含量。通过 SEM-EDS 观测了钢中夹杂物的形态、尺寸和成分。夹杂物的数量和尺寸通过 Image Pro Plus 进行分析。为了观察样品微观结构的差异,进行了金相观察,并研究了碳化物的三维形态。

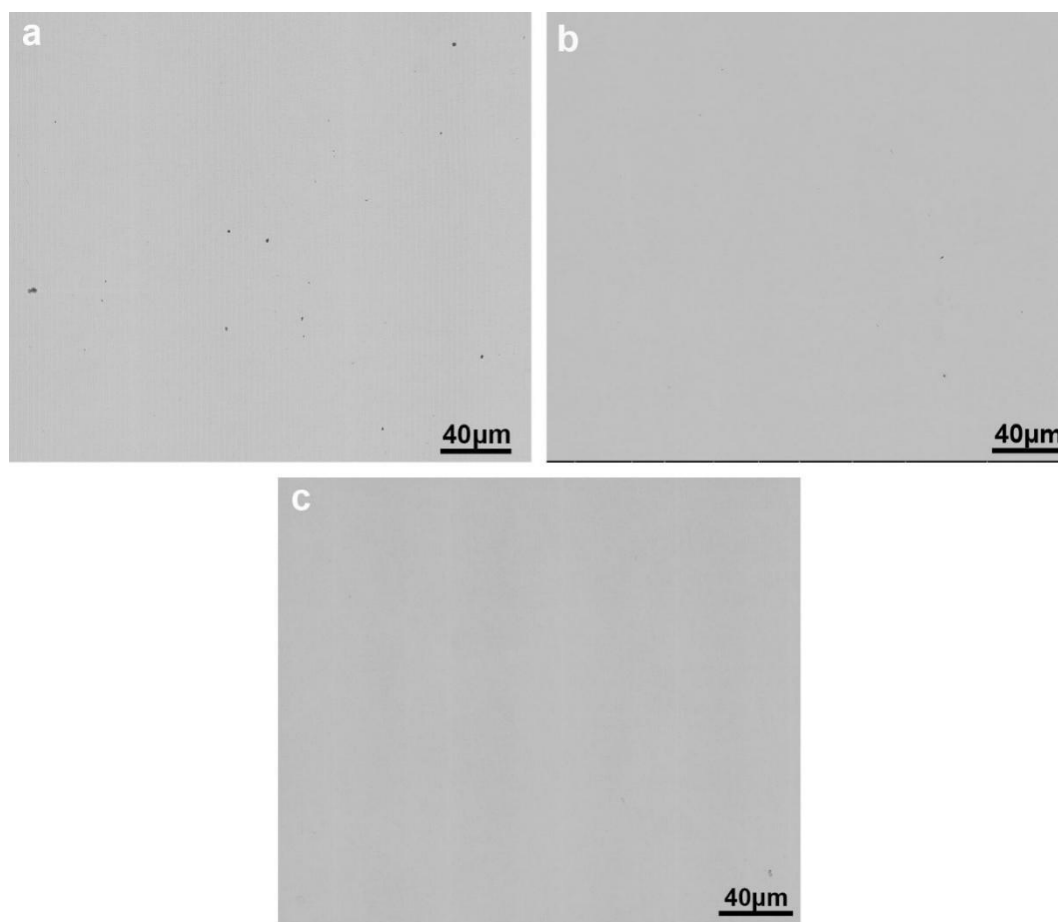
表 2 钢中 C、S、O 和 La 含量（质量分数,%）

Table 2 Carbon, sulfur oxygen and La content in steel (wt %).

Sample	C	S	O	La
original	0.98	0.0030	0.0017	-
T1	0.931	0.0017	0.0024	-
T2	0.921	0.0015	0.0011	0.0022

3. 结果与分析

3.1. 夹杂物特征



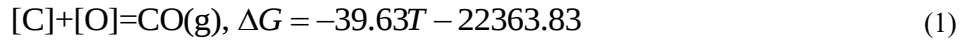
(a)原始 GCr15 轴承钢, (b)试样 T1, (c)试样 T2

图 1 三种钢夹杂物的 SEM 图像

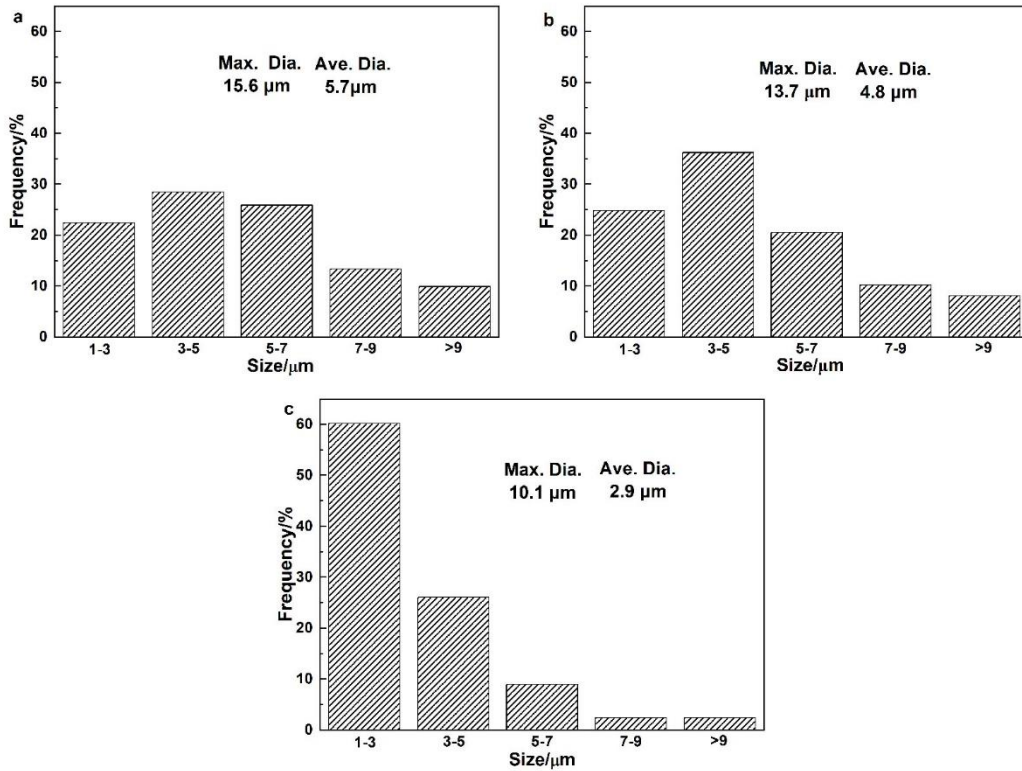
Fig.1 SEM images of inclusions in three steels

众所周知,钢中的非金属夹杂物会破坏钢基体的连续性,导致应力集中,从而降低轴承钢的服役能力。原始 GCr15 轴承钢和其他两种实验钢的 SEM 图像如图 1 所示。从图 1 大致可以推断出,钢的夹杂物经过渣钢反应之后变得更小,分布更均匀。从图 2 可以看出,渣钢反应之后,夹杂物的最大和平均尺寸及大夹

杂物的比例都有所下降。与氩气下的渣钢反应相比，真空下钢的夹杂物尺寸更小、更均匀（图 2c），氧含量更低（表 2）。这意味着真空有利于提高钢的洁净度。真空下碳氧反应如下：



碳氧反应的产物是气体，因此它可以降低钢中的氧含量的同时不产生夹杂物，实现更高的洁净度^[7]。



(a)原始 GCr15 轴承钢, (b)试样 T1, (c)试样 T2

图 2 钢中夹杂物的尺寸分布

Fig.2 Size distribution of inclusions observed in steels

图 3 显示了 GCr15 轴承钢中的典型夹杂物，图 4 显示了原始 GCr15 轴承钢典型夹杂物的 SEM 图像和元素分布。钢中存在单一的 Al-Mg 氧化物、Al-Ca 氧化物、(Ti, V)N 和 CaS。在夹杂物的组成中，除了主要的氧化物（Al₂O₃ 或 Al-Mg-O）外，边缘还存在硫化物(Ca-Mn-S)和氮化物(Ti-V-N)。

图 5 显示了氩气和真空条件下实验钢的典型夹杂物。T2 实验钢中典型夹杂物的 SEM 图像和元素分布如图 6 所示。渣钢反应后，钢中的夹杂物主要为 Al-Mg 氧化物，未观察到硫化物。硫含量的变化（表 2）表明渣钢反应去除了一定量的硫，脱硫反应如下：



渣与溶解在钢液中的硫反应生成 S²⁻进入液渣中，这与图 5 的结果符合的很好。由于氧含量较低，真空下实验钢的硫含量低于氩气下的硫含量，同时，真空下 C-O 反应生成的 CO 气体会加速钢水的流动，促进传质。

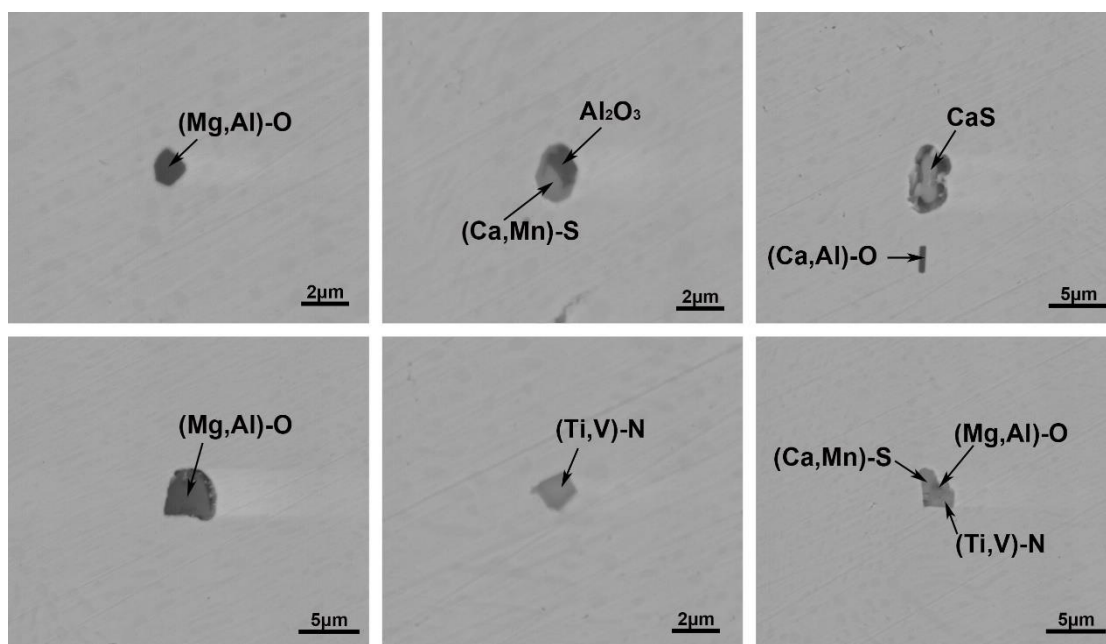


图 3 原始 GCr15 轴承钢中观察到的典型夹杂物的 SEM 图像

Fig.3 SEM image of typical inclusions observed in original GCr15 steel sample

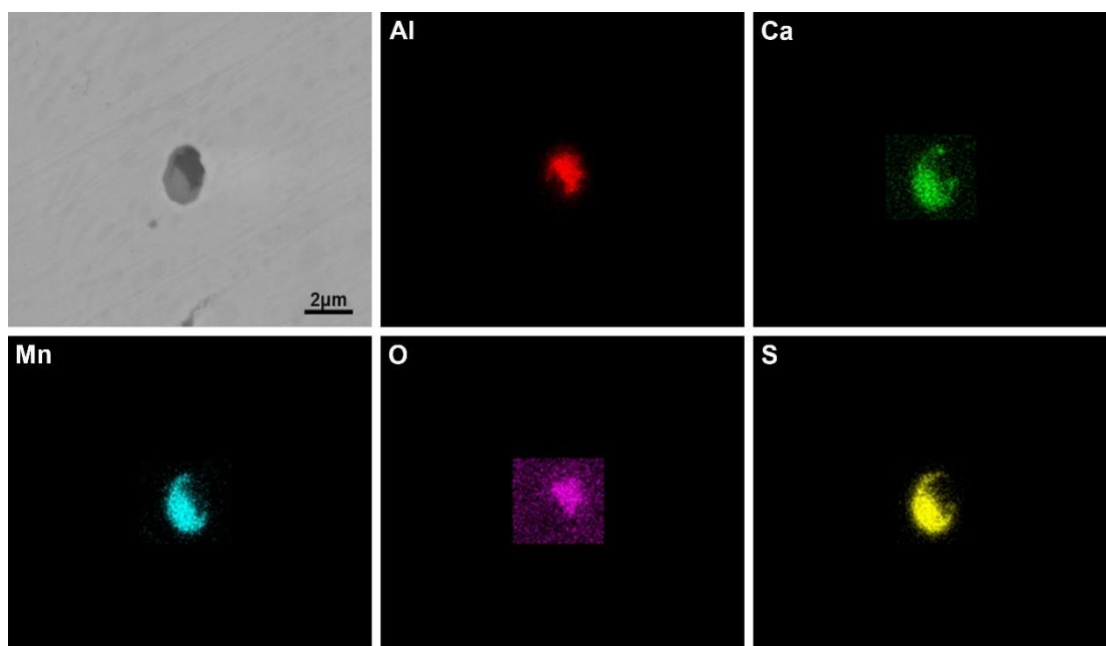
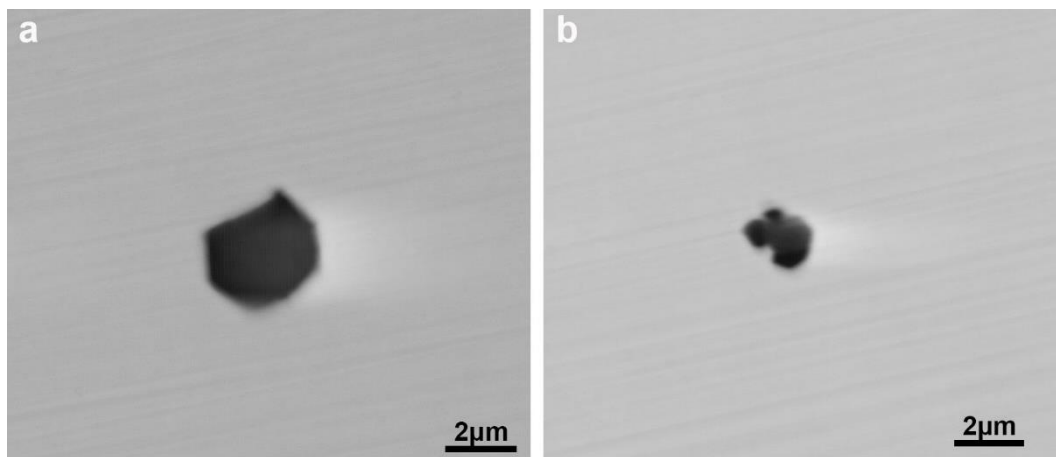


图 4 原始 GCr15 轴承钢中观察到的典型夹杂物的 SEM 图像和元素分布

Fig.4 SEM image and element mappings of typical inclusion in original GCr15 steel sample



(a)T1; (b)T2

图 5 实验钢中观察到的典型夹杂物 (Al-Mg 氧化物)

Fig.5 SEM images of typical inclusions (Mg-Al-O) observed in tested steels

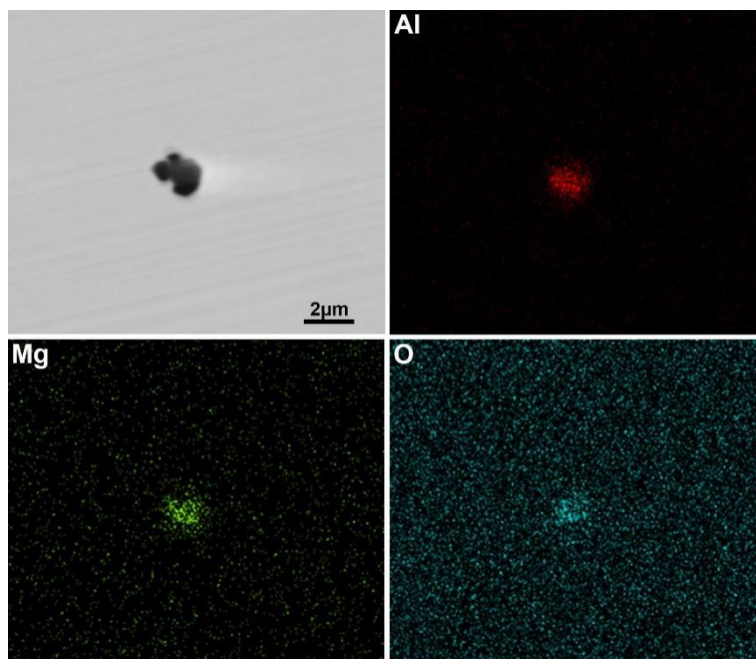
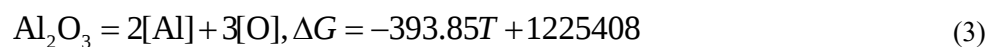


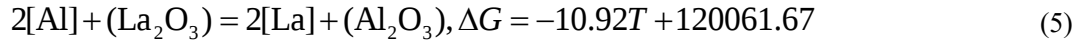
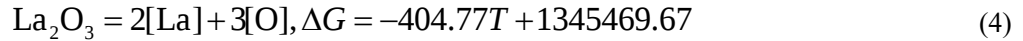
图 6 T2 钢中典型夹杂物 的 SEM 图像及元素分布

Fig.6 SEM image and element mappings of typical inclusion in T2 tested steel

3.2. 渣钢反应还原 La

有趣的是，在 T2 钢中发现了稀土夹杂物，如图 7 所示。图 7 中夹杂物的 La 的原子比达到了 13.76%，这表明一定量的溶解 La 与钢液中的溶解氧反应形成了稀土氧化物。T2 钢中的稀土 La 含量为 0.0022 wt%（表 2）。原始钢中不含稀土元素，因此稀土的唯一来源是含 La_2O_3 的渣。先前的研究表明，钢液和含稀土氧化物的渣之间的反应可以还原微量稀土，可能的反应和相应的热力学数据如下：





$$K_5 = \frac{a_{[\text{La}]}^2 \cdot a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}}{a_{[\text{Al}]}^2 \cdot a_{(\text{La}_2\text{O}_3)}} \quad (6)$$

其中 K_5 是反应(5)的平衡常数, $a_{(i)}$ 表示组分的活度。为了从热力学角度更好的理解反应(5), 测量了钢中的铝含量, 结果为 0.0128 wt%。钢液中元素的活度系数可以由 Wagner 方程推出:

$$\log f_i = e_i^j [\%i] + e_i^j [\%j] + \dots \quad (7)$$

其中 f_i 是溶解元素的活度系数, e_i^j 表示所研究元素与钢液中其他元素之间的活度相互作用系数, 相应的值如表 3 所示。渣中各成分的活度可以由离子分子共存理论(IMCT)得到。

表 3 1873K 下钢液中元素的活度相互作用系数

Table 3 The activity interaction parameters of elements in liquid steel at 1873 K.

e_i^j	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	La	S	O	Al
i										
Al	0.091	0.0056	0.035	0.012	-0.017	-	-	0.03	-6.6	0.045
La	-0.024	-	-	-	-	-	-0.008	-4.8	-5	-
C	0.14	0.08	-0.012	-0.024	0.012	-0.0083	-	0.046	-0.34	0.043

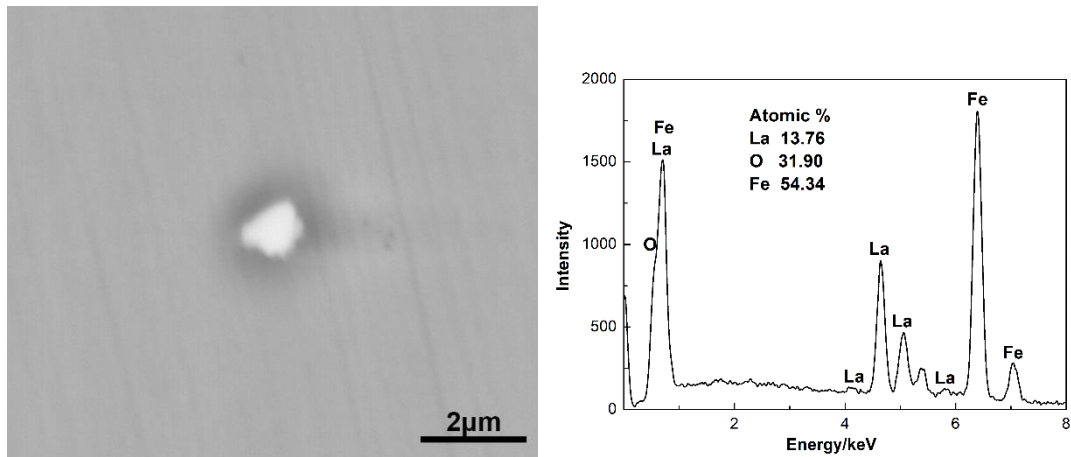
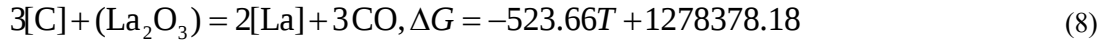


图 7 T2 钢中观察到的稀土夹杂物的 SEM 图像

Fig.7 SEM image of rare earth inclusion observed in steel T2

计算得到的 Al-La 平衡曲线如图 8(a)所示。结果表明, 与 Al 含量平衡的钢液中的溶解 La 含量仅为 0.00015 wt%。计算出的平衡含量与之前的研究符合的很好^[6]。然而, 测得的稀土 La 含量为 0.0022 wt%, 是与 Al 平衡的 La 含量的十倍以上。很明显, 渣中溶解的铝和稀土氧化物之间的反应不能达到如此高的稀土含量。在真空下, 渣中稀土氧化物的还原还有另一种可能的反应, 如下所示:



$$K_8 = \frac{a_{[\text{La}]}^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0} \right)^3}{a_{[\text{C}]}^3 \cdot a_{(\text{La}_2\text{O}_3)}}$$
(9)

其中 p_{CO} 为 CO 的分压, p^0 为标准大气压。计算得到的 C-La 平衡曲线如图 8(b) 所示。结果表明, 钢液中与 C 含量(0.921 wt%)平衡的稀土 La 含量为 0.0065 wt%。因此, 溶解在钢中的碳还原渣中的稀土氧化物的反应可以在真空下发生, 且计算结果与实验结果相符。此外, 还对氩气下的反应(8)进行了相应的计算, 结果表明该反应不能自发进行。

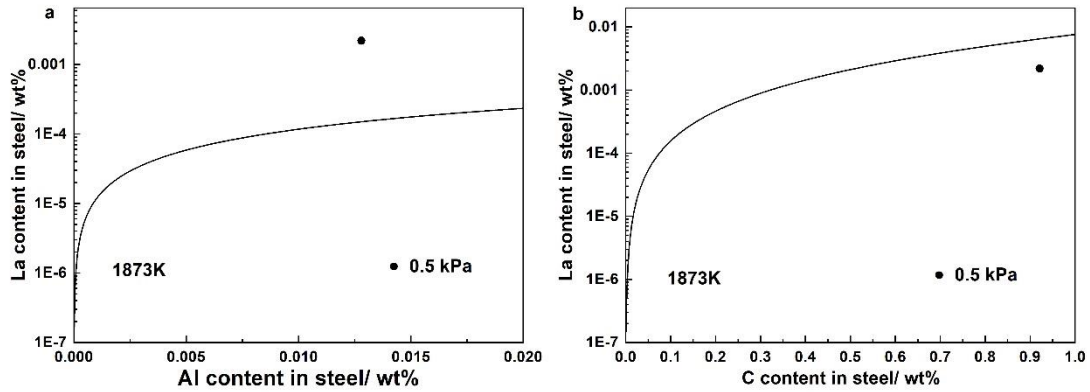
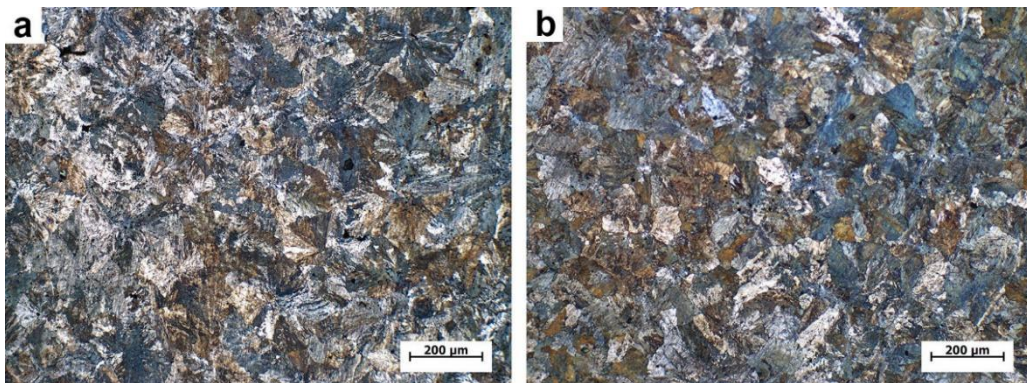


图 8 1873K 真空下钢液中的 Al-La(a)和 C-La(b)平衡曲线

Fig.8 The Al-La (a) and C-La (b) equilibrium curve in liquid steel at 1873 K under vacuum

3.3. 微观结构

图 9 显示 100 倍放大倍数下的两种实验钢的微观结构。结果表明, 实验钢在真空下的微观结构是细化的, 这表明渣钢在真空下的反应有利于钢凝固组织的细化。在钢的凝固过程中, 钢液中形成的稀土夹杂物可以有效促进 δ -Fe 和 γ -Fe 的形核, 有利于细化凝固组织。同时, 图 11 显示了两种实验钢中初次碳化物的三维形态, 含 0.0022 wt%La 的钢中的初次碳化物较小, 与之前的研究符合的很好^[8]。



(a)T1; (b)T2

图 9 实验钢的光学显微结构

Fig.9 Optical micrographs of tested steels

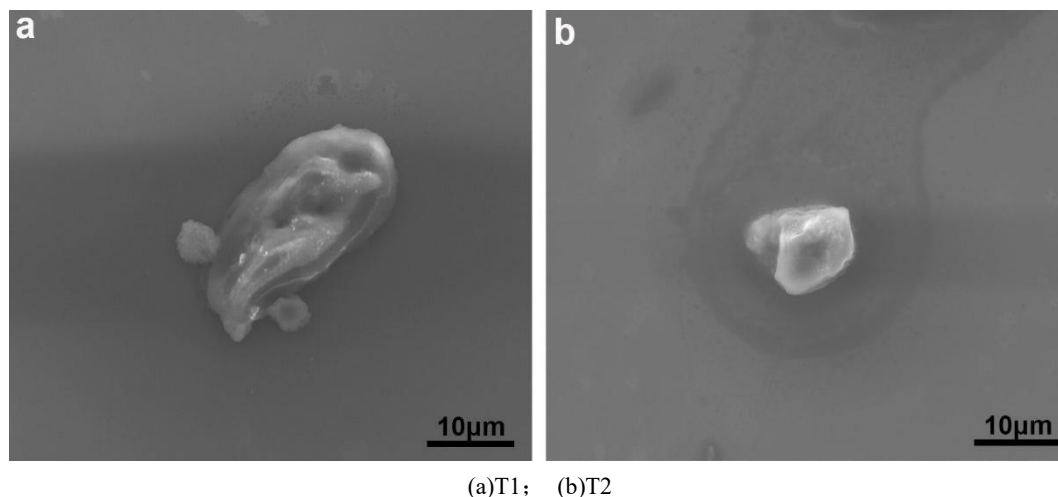


图 10 不同钢中初次碳化物的三维形态

Figure 10. Three-dimensional morphology of primary carbides in various steels

3.4. 实际意义

为了提高钢的性能，在钢中添加稀土以生产稀土钢已被广泛应用^[9]。使用含稀土氧化物的渣和还原剂（硅钙合金）通过电渣重熔添加稀土被认为是更好的办法^[3]。由于添加的还原剂在渣中的分布不均匀，稀土元素很难达到均匀分布。本研究证明，在真空条件下，含 La_2O_3 的渣与钢中溶解的 C 的相互作用对 GCr15 钢进行稀土 La 处理是可行的。同时，由于 La_2O_3 在渣中的分布以及钢中溶解 C 的分布是均匀的，得到的溶解 La 的分布也将是均匀的。根据 1 吨钢中需要约 100gLa 来计算，渣中需要还原约 117g La_2O_3 ，而 1 吨钢材需要约 45kg 电渣，还原的 La_2O_3 约占总渣量的 0.26%。因此，在真空下，通过渣钢相互作用将少量稀土 La 还原至钢中，并不会导致电渣成分的巨大变化。本文为 GCr15 轴承钢的真空电渣重熔均匀化稀土处理提供了一种新的方法，有望以此制备高端轴承钢。

4. 结论

(1)渣钢反应后，夹杂物的最大和平均尺寸以及大夹杂物的比例都有所下降。与氩气下的试验相比，真空下的试验中钢的夹杂物尺寸更小、更均匀，这是因为真空促进了钢液中 C 和 O 的反应，形成 CO。

(2)在真空下用含 La_2O_3 的渣进行渣钢反应的钢中，La 含量从 0 增至 0.0022 wt%。这表明在真空下 GCr15 钢中的溶解 C 可以还原渣中的 La_2O_3 从而进行均匀化稀土处理。

(3)真空 La 处理有助于钢中形成细化的微观结构和细小的初次碳化物。在真空电渣重熔过程中，通过含 La_2O_3 的渣钢反应进行均匀化稀土 La 处理，有望制备高端轴承钢。

致谢

感谢国家自然科学基金（项目号：52004189），湖北省自然科学基金（项目号：2022CFB051），中国博士后科学基金（项目号：2022M721109）的支持。

参考文献

- [1] F. C. Zhang, Z. N. Yang, Development of and perspective on high-performance nanostructured bainitic bearing steel, *Engineering*, 2019, 5: 319-328.
- [2] X. Y. Wu, B. B. Liu, Q. R. Tian, J. B. Xie, J. X. Fu, Effect of lanthanum and cerium on inclusions in GCr15 bearing steel, *T. India I. Metals*, 2022, 75: 2031-2039.
- [3] 王常珍, 张怡波, 稀土在钢中作用机理及含稀土渣电渣重熔冶炼含稀土钢, *中国稀土学报*, 2012, 30: 530-537.
- [4] X. J. Wang, G. Q. Li, Y. F. Chen, Q. Wang, Y. Liu, Industrial trials on preparation of cerium-treated H13 steel by electros slag remelting with cerium-oxide containing slag, *Steel Res. Int.* 2023, 2200786.
- [5] X. H. Yang, H. Long, G. G. Cheng, C. C. Wu, B. Wu, Effect of refining slag containing Ce₂O₃ on steel cleanliness, *J. Rare Earth*, 2011, 29: 1079-1083.
- [6] A. A. Babenko, L. A. Smirnov, A. G. Upolovnikova, R. R. Shartdinov, Study of possibility of cerium reduction from slag of CaO-SiO₂-Ce₂O₃-15%Al₂O₃-8%MgO system, 15th International Conference on Industrial Manufacturing and Metallurgy, Nizhny Tagil, IOP publishing, 2020.
- [7] Y. Liu, X. J. Wang, G. Q. Li, X. C. Huang, Q. Wang, B. K. Li, Cleanliness improvement and microstructure refinement of ingot processed by vacuum electros slag remelting, *J. Mater. Res. Technol.* 2020, 9: 1619-1630.
- [8] X. J. Wang, G. Q. Li, Y. Liu, F. Wang, Q. Wang, Cerium addition effect on modification of inclusions, primary carbides and microstructure refinement of H13 Die Steel, *ISIJ Int.* 2021, 61: 1850-1859.
- [9] D. Z. Li, Pei Wang, X. Q. Chen, P. X. Fu, Y. K. Luan, X. Q. Hu, H. W. Liu, M. Y. Sun, Y. Chen, Y. F. Cao, L. G. Zheng, J. Z. Gao, Y. T. Zhou, L. Zhang, X. L. Ma, C. L. Dai, C. Y. Yang, Z. H. Jiang, Y. Liu, Y. Y. Li, Low-oxygen rare earth steel, *Nat. Mater.* 2022, 21: 1137-1143.