

坩埚材质对 55SiCr 弹簧钢中夹杂物的影响

李 阳, 陈常勇, 秦国清, 姜周华
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 实验采用 MoSi₂ 炉研究了 MgO, MgO - CaO 两种耐火材料对 55SiCr 弹簧钢中夹杂物的影响。结果表明, MgO, MgO - CaO 两种坩埚冶炼均能使钢种成分控制在目标范围内, 但与 MgO 坩埚相比, MgO - CaO 坩埚净化钢液的效果更好: 一方面, 经 MgO - CaO 坩埚冶炼的 55SiCr 弹簧钢, 钢中 P, S, 酸溶铝 [Al]_s 以及全氧 T. O 质量分数分别降低至 56×10^{-6} , 10×10^{-6} , $\leq 5 \times 10^{-6}$, 以及 4×10^{-6} ; 另一方面, 钢中夹杂物的平均直径由 1.376 μm 降低至 1.222 μm , 夹杂物尺寸 $< 2 \mu\text{m}$ 的比例由 79% 上升至 89%。这主要是因为碱性 MgO - CaO 坩埚兼具脱磷、脱硫、脱氧的作用, 同时 CaO 还能与钢中的 Al₂O₃ 夹杂物发生反应, 生成熔点更低的复合夹杂物, 因此更容易上浮去除, 进一步净化钢液。

关 键 词: 弹簧钢; 55SiCr; 夹杂物; MgO 坩埚; MgO - CaO 坩埚

中图分类号: TF 769.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2020)02-0200-08

Effect of Crucible Material on Inclusions in 55SiCr Spring Steel

LI Yang, CHEN Chang-yong, QIN Guo-qing, JIANG Zhou-hua
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: JIANG Zhou-hua, E-mail: jiangzh@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The effects of MgO and MgO-CaO refractories on inclusions in 55SiCr spring steel were studied in a MoSi₂ furnace. The results indicate that both MgO and MgO-CaO crucibles can adjust the composition of the steel within the aiming range. Moreover, compared with MgO crucible, MgO-CaO crucible is more effective in purifying the molten steel, in which the contents of P, S, [Al]_s and T. O in 55SiCr spring steel smelted by MgO-CaO crucible are reduced to 56×10^{-6} , 10×10^{-6} , $\leq 5 \times 10^{-6}$ and 4×10^{-6} , respectively. The average diameter of inclusions in steel decreases from 1.376 μm to 1.222 μm , and the ratio of the inclusions with the size $< 2 \mu\text{m}$ increased from 79% to 89%. This is mainly because the MgO-CaO crucible has not only the functions of dephosphorization, desulfurization and deoxidization, but also CaO reacts with Al₂O₃ inclusions in steel to form hybrid inclusions with lower melting point, which is easier to float and remove, so that the molten steel is further purified.

Key words: spring steel; 55SiCr; inclusions; MgO crucible; MgO-CaO crucible

弹簧钢在汽车领域中是一种重要的基础零件制造材料。近年来,随着我国汽车行业的快速发展,悬架弹簧向轻量化^[1]、高应力^[2]、高抗疲劳性^[3]、高抗弹减性^[4]的方向发展。随着对弹簧钢的质量要求越来越高,钢中夹杂物的控制变得更加重要^[5]。Al₂O₃, MgO·Al₂O₃ 等大颗粒硬质不变形夹杂物和 CaS 等点状不变形夹杂物是弹簧断裂最主要的原因之一,这些夹杂物作为疲劳裂纹源引发疲劳裂纹扩展,最终导致弹簧断裂,造成弹

簧失效^[6]。

耐火材料对钢液纯净度有重要影响。以往用于冶炼 55SiCr 弹簧钢的耐火材料主要为 MgO 质^[7]和 MgO - C^[8]质坩埚,也有使用 Al₂O₃ 质坩埚的情况^[9];但是, MgO - CaO 质耐火材料冶炼 55SiCr 弹簧钢的研究却鲜有报道。因此,本实验选择 MgO 和 MgO - CaO 两种耐火材料为研究对象,探索其冶炼 55SiCr 弹簧钢的可行性,并分析其对 55SiCr 弹簧钢中夹杂物影响的机理。

1 实验材料和实验方法

1.1 实验材料

55SiCr 弹簧钢的目标成分和各元素的加入量如表 1 所示. 其中,C,Si,Mn,Cr,Ni,V 是以合金的形式在炼钢过程中加入,而 P,S,[Al]_s 是由炼钢用工业纯铁带入.

表 1 实验钢种的目标成分(质量分数)											
Table 1 Aiming composition of experimental steel(mass fraction)										%	
组分	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	[Al] _s	P	S	T. O	N
目标含量	0.55 ~ 0.59	1.40 ~ 1.60	0.60 ~ 0.80	0.60 ~ 0.80	0.20 ~ 0.30	0.08 ~ 0.20	—	≤0.012	≤0.008	≤0.002	≤0.004
加入量	0.59	1.60	0.70	0.70	0.25	0.15	0.003	0.015	0.008	—	—

表 2 坩埚的化学成分(质量分数)							
Table 2 Chemical composition of the selected crucibles(mass fraction)							
坩埚	代号	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	其他
MgO	M	96.15	0.34	2.40			≤0.2
MgO – CaO	MC	67.78	1.1	30.26	0.65		≤0.2

1.2 实验过程

实验所用设备为容量 1.0 kg 的 MoSi₂ 高温电阻炉,如图 1 所示. 实验步骤详见文献[10].

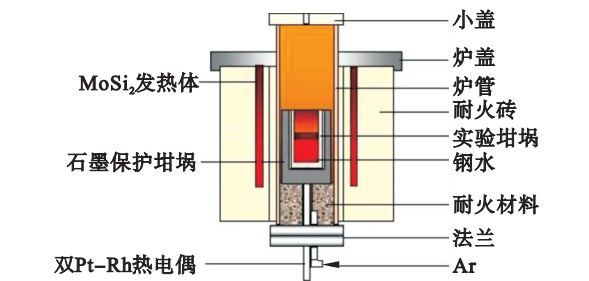


图 1 实验设备 (MoSi₂ 炉)

Fig. 1 Schematic of equipment(MoSi₂ furnace)

1.3 检测方案

从钢锭的 1/2 高度处切取薄圆盘,经粒度为 38 μm 的砂纸打磨后用于直读光谱实验,检测钢中 Mn,Si,Cr 等合金成分;用车床车取一定量的铁屑,用碳硫分析仪分析钢中 C,S 含量;同时,将一定量的铁屑送至东北大学分析测试中心,用 ICP – AES 方法测定钢中[Al]_s,Ca 含量;此外,用线切割切取 3 个规格为 4 mm × 4 mm × 8 mm 的氮氧样,用氧氮分析仪(LECO,圣何塞,密歇根州,美国)分析钢中 T. O 和 N 的质量分数.

用线切割在每个铸锭 1/2 高度、1/2 半径处取 3 个 10 mm × 10 mm × 10 mm 的试样,用于检测钢中夹杂物. 将样品用粒度分别为 38,23,18,13,10,

为了探究坩埚材质对 55SiCr 弹簧钢中夹杂物的影响,实验选用了 MgO 和 MgO – CaO 两种材质的坩埚,其化学成分如表 2 所示. 坩埚的制备工艺如下:先将制备坩埚所用的纯氧化物粉末均匀混合,然后放入模具中用液压机压制成型,压力为 20 MPa,最后将坩埚在 1 500 ℃ 的高温下烧制 3 h. 坩埚内径为 55 mm,高 65 mm.

8,6.5 μm 的砂纸打磨,每换一次砂纸,试样旋转 90°,最后用粒度为 2.5 μm 的金刚石抛光膏抛光. 试样制备好后,用 Olympus 金相显微镜在 500 倍的视场下统计夹杂物的分布情况. 按照 S 形线路拍摄 60 张照片,并在显微镜上进行夹杂物统计分析,得到钢中夹杂物的数量、尺寸和面积分数.

扫描样品制备与金相样品制备过程相同. 样品制备好后,利用扫描电镜并结合能谱仪(Carl Zeiss AG, 尼德萨克森,德国)对夹杂物形貌及成分进行分析. 最后,用 Factsage 7.2 将夹杂物成分在 SiO₂ – (MnO + CaO + MgO) – Al₂O₃ 三元系相图中描点,分析其成分分布.

从冶炼结束后的坩埚 1/2 高度处取样,利用扫描电镜结合能谱仪检测坩埚横截面,分析不同材质的坩埚与钢液作用后其成分与相组成的变化.

2 结 果

2.1 实验钢的化学成分

实验钢的化学成分如表 3 所示. 对比两组钢的化学成分可知,它们均符合表 1 实验钢种目标成分要求,C,Si,Mn,Cr,Ni 和 V 的质量分数差别不大,但是 P,S,Ca 的质量分数有较大差异,如图 2 所示.

2.2 耐火材料对钢中夹杂物的影响

钢中夹杂物数量统计结果见表 4:在相同的视场面积下,相比于 M 钢来说,MC 钢中夹杂物数量更少、密度更小、夹杂物的面积分数更小.

钢中夹杂物尺寸分布统计结果见表 5:M 钢中尺寸小于 2 μm 的夹杂物数量占比 79%,而 MC 钢中则上升至 89%;M 钢中夹杂物的平均直径为 1.376 μm,而 MC 钢中则降低至 1.222 μm.

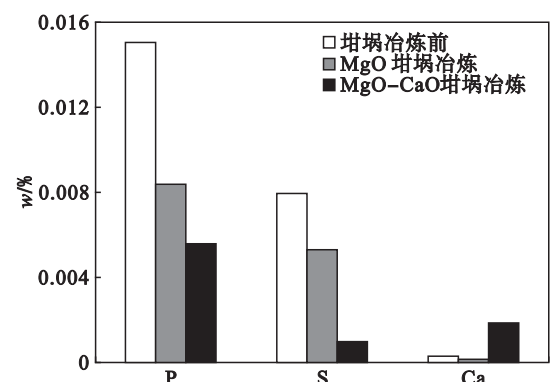


图 2 坩埚材质对 55SiCr 弹簧钢中元素含量的影响
Fig. 2 Effect of crucible material on the chemical composition of 55SiCr spring steel

表 3 55SiCr 弹簧钢的目标成分(质量分数) Table 3 Chemical composition of 55SiCr spring steel (mass fraction)													%
坩埚	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	P	S	[Al] _s	Ca	T. O	N	
M	0.57	1.56	0.70	0.70	0.25	0.15	0.008 4	0.005 3	0.000 05	0.000 4	0.001 3	0.002 9	
MC	0.57	1.60	0.67	0.69	0.25	0.13	0.005 6	0.001 0	≤0.000 3	0.001 9	0.000 4	0.003 2	

表 4 夹杂物数量统计 Table 4 Statistical results of inclusions				
坩埚	夹杂物总数	视场面积	夹杂物密度	面积分数
		mm ²	个·mm ⁻²	%
M	735	14	52.5	0.020
MC	611	14	43.6	0.014

表 5 夹杂物尺寸分布 Table 5 Size distribution of inclusions						%
坩埚	夹杂物尺寸/μm				平均直径/μm	
	<1	1~<2	2~5	>5		
M	41	38	17	4	1.376	
MC	39	50	10	1	1.222	

坩埚材质对 55SiCr 弹簧钢中夹杂物成分分布的影响见图 3:M 钢和 MC 钢中夹杂物成分分布总体都比较分散.其主要差别是 M 钢中夹杂物主要集中在高 SiO₂(质量分数大于 70 %)区,而 MC 钢夹杂物中的 SiO₂ 含量、Al₂O₃ 含量总体更低一些,表现为夹杂物在 SiO₂-(MnO+CaO+MgO)-Al₂O₃ 相图中的分布总体有向左下角方向移动的趋势.

M 钢中典型夹杂物见图 4:M 钢中夹杂物一个明显的特点是 SiO₂ 含量很高,尺寸较大,其边缘往往包裹着一层 MnS(见图 4a、图 4b),图 5 的面扫结果揭示得更为明显;单相的 MnS 夹杂物尺寸一般较大,呈球形(见图 4c).

MC 钢中典型夹杂物见图 6:MC 钢中夹杂物多为多相复合的,部分尺寸稍大的夹杂物边缘往往包裹着一层 MnS(见图 6a),而尺寸小于 2 μm 的夹杂物边缘往往没有 MnS 包裹(见图 6b),图 7 的面扫结果揭示得更为明显;单相的 MnS 夹杂物尺寸一般小于 2 μm,呈不规则形状(见图 6c).

2.3 与钢液作用后耐火材料的结构和相分析
对冶炼后的 MgO 坩埚进行检测分析.在坩埚 1/2 高度处取样,采用扫描电镜 (SEM) 检测其微观形貌的变化,如图 8 所示.采用能谱仪 (EDS) 检测不同位置处成分的变化,如表 6 所示.箭头指向表示内壁向外壁方向.

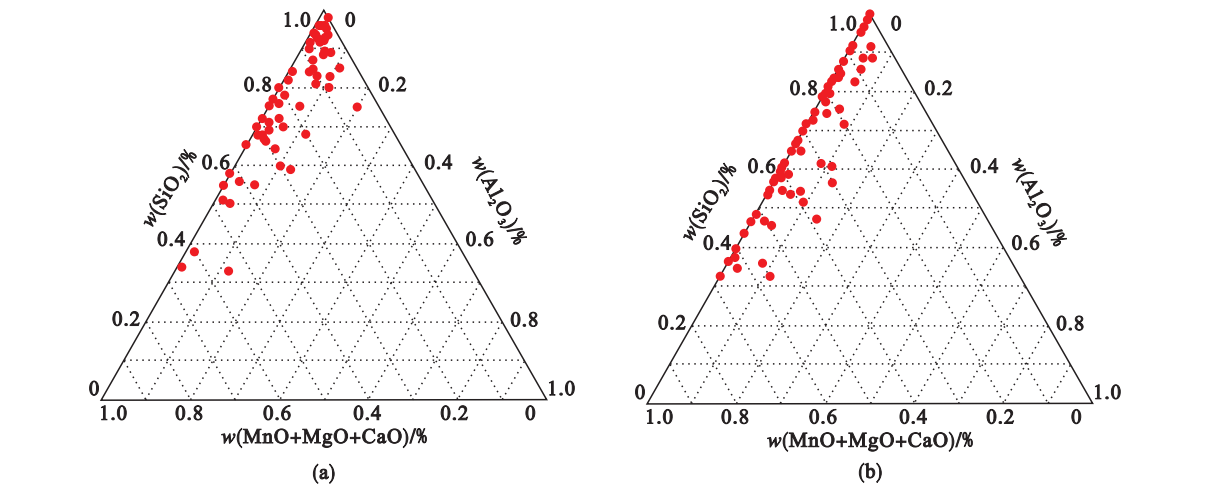


图 3 坩埚材质对夹杂物成分分布的影响
Fig. 3 Effect of crucible material on the distribution of inclusion composition
(a)——M 组; (b)——MC 组.

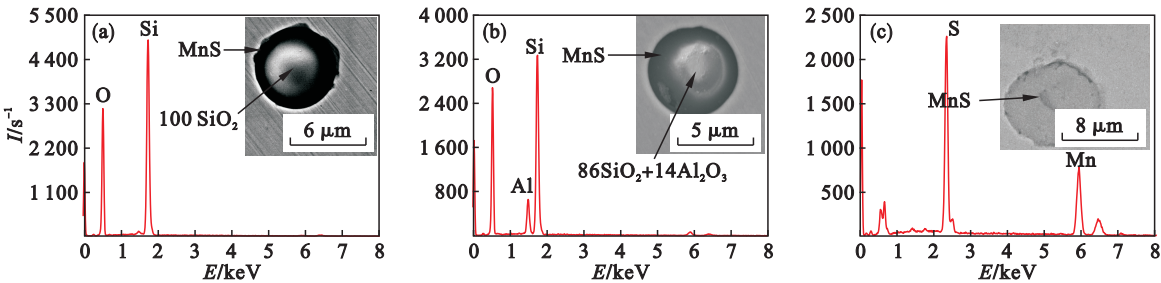


图 4 MgO 坩埚组钢中典型夹杂物的形貌和成分
Fig. 4 Typical inclusions in heated MgO (M) crucible

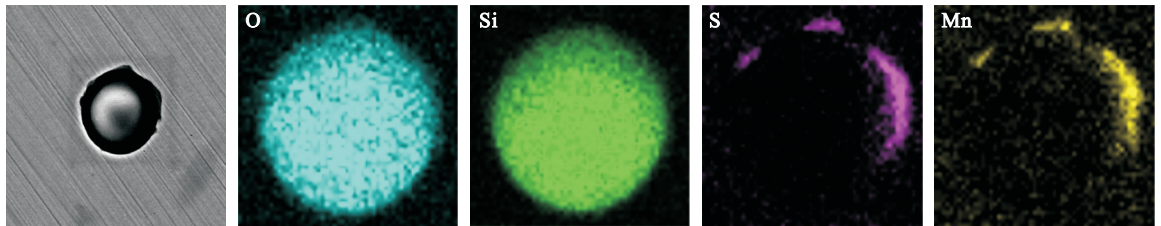


图 5 MgO 坩埚组钢中典型夹杂物的面扫图
Fig. 5 SEM mapping of typical inclusions in heated MgO (M) crucible

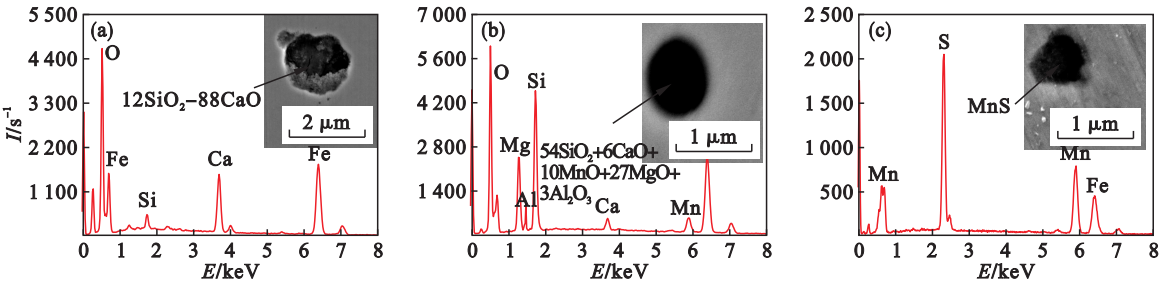


图 6 MgO - CaO 坩埚组钢中典型夹杂物的形貌和成分
Fig. 6 Typical inclusions in heated MgO-CaO (MC) crucible

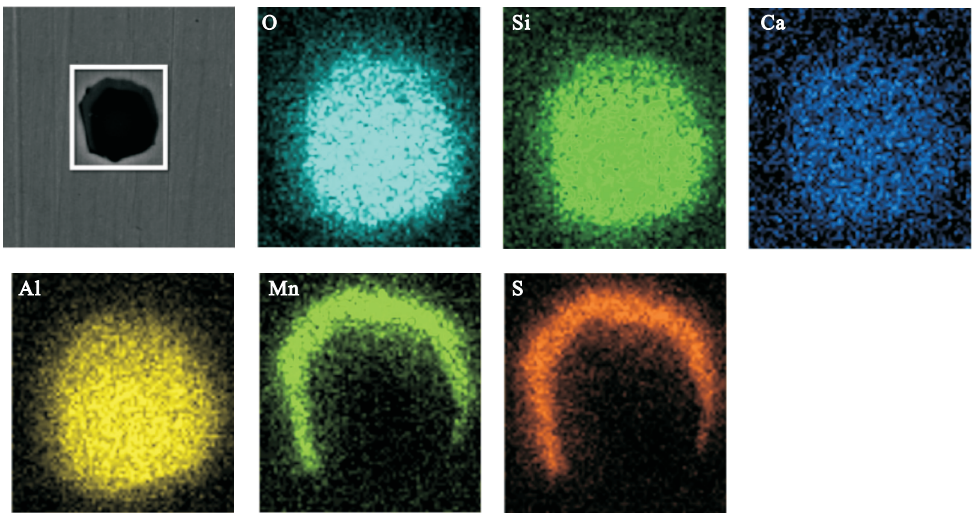


图 7 MgO - CaO 坩埚组钢中典型夹杂物的面扫图
Fig. 7 SEM mapping of typical inclusions in heated MgO-CaO (MC) crucible

从图 8 中可以看出,距离内表面较远的坩埚壁呈灰黑色,将其命名为“原砖层”(original brick layer),在 A 点处对其打点进行能谱分析,可知其几乎完全为 MgO,说明此处未与钢液发生作用。与钢液直接接触的坩埚内壁在扫描电镜下呈灰白色,将其命名为“反应层”(reaction layer),在 B 点

处对其打点进行能谱分析,可知 *B* 点处 Si, Mn 和 Ca 含量显著升高. 此外,反应层上明显有很多白色物质,在 *C* 点处对其打点进行能谱分析,可知白色物质为凝固后的钢液液滴.

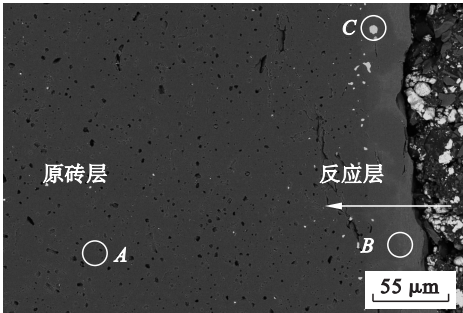


图 8 MgO 坩埚与钢液作用后 1/2 高度处的显微结构
Fig. 8 Microstructure of MgO crucible at the 1/2 height after interacted with molten steel

表 6 <i>A, B, C</i> 三点的 EDS 分析 (质量分数)						
Table 6 EDS analysis of <i>A, B</i> and <i>C</i> points (mass fraction)						
打点处	O	Mg	Fe	Si	Mn	Ca
<i>A</i>	40.8	57.4	0.6		1.2	
<i>B</i>	38.5	18.2		23.3	17.4	2.6
<i>C</i>			100			

为了更加精确地表征坩埚与钢液作用后其成分的变化情况,对坩埚的内壁边界层进行线扫描分析,如图 9 所示. 可以看出:相对灰黑色的原砖层来说,灰白色的反应层中 Mg 元素的质量分数明显降低;而 Si, Mn, Al 元素的质量分数却显著增加. 这是因为,一方面炼钢过程中钢液会通过坩埚壁的微孔渗透进入坩埚壁,另一方面坩埚材质在炼钢高温下同时发生相组成的改变,这两者同时作用使得各元素含量发生改变.

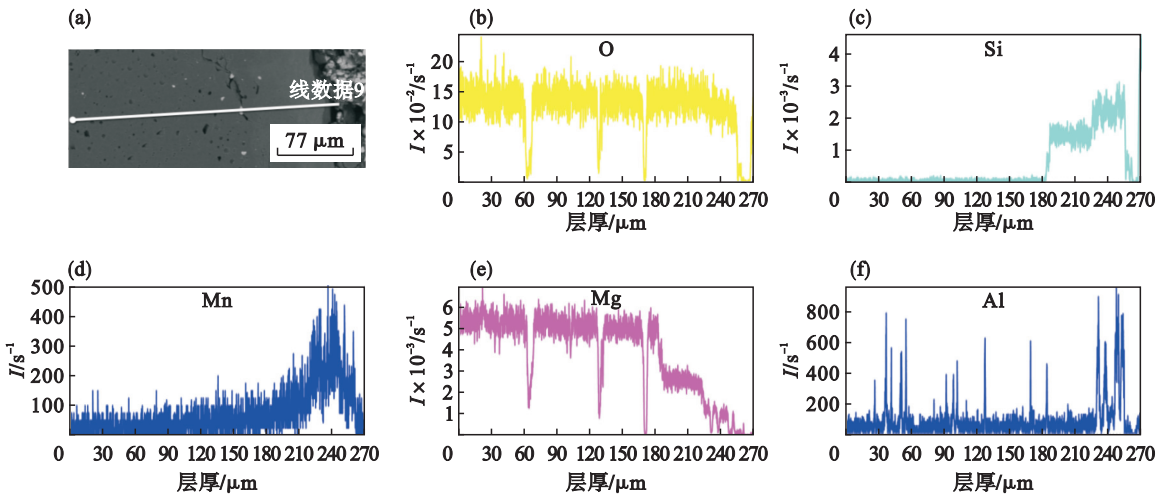


图 9 MgO 坩埚侵蚀界面线扫描图
Fig. 9 Line scan results of erosion interface in MgO crucible

(a)—线扫描图; (b)—O Kα1; (c)—Si Kα1; (d)—Mn Kα1; (e)—Mg Kα1₂; (f)—Al Kα1.

对冶炼后的 MgO – CaO 坩埚采取相同的方法进行检测分析,结果如图 10 所示: MgO – CaO 坩埚的反应层与原砖层在扫描电镜下没有明显的不同. 为此,再对其进行面扫描分析,结果如图 11 所示. 从图 11 中可知, Ca 含量的变化最明显;从坩埚壁原砖层向反应层方向, Ca 含量逐渐降低. 这主要是因为钢液通过坩埚壁的微孔渗透进入内壁之后, 钢液与坩埚材质发生化学反应, 消耗了 CaO.

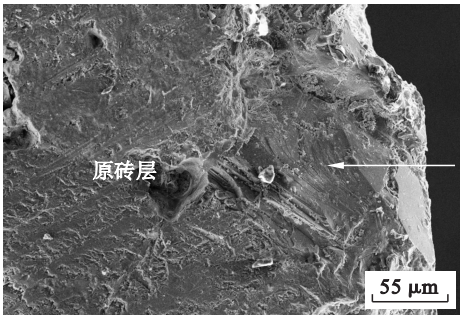


图 10 MgO – CaO 坩埚与钢液作用后 1/2 高度处的显微结构
Fig. 10 Microstructure of MgO-CaO crucible at the 1/2 height after interacted with molten steel

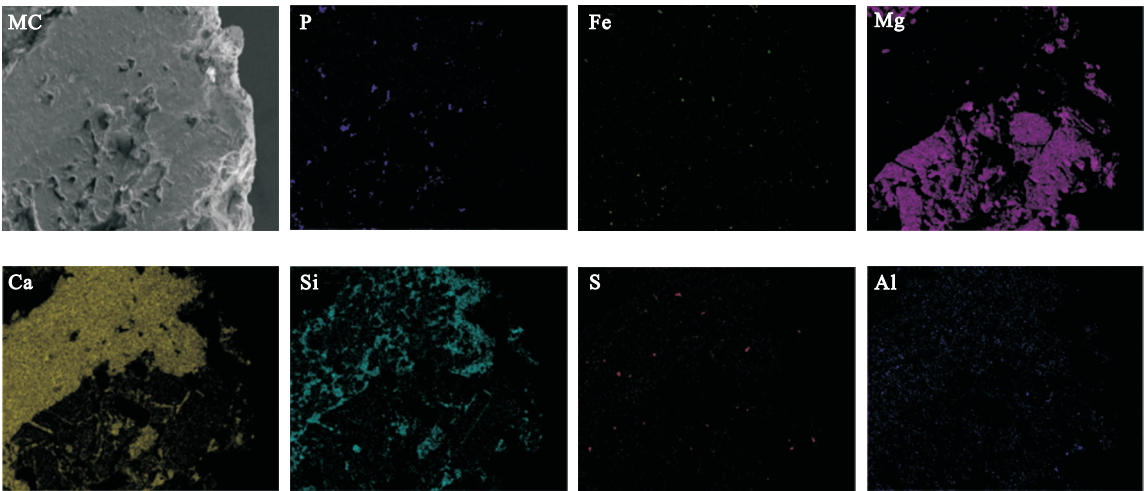


图 11 MgO – CaO 坩埚内表面的面扫描图
Fig. 11 Surface scanning images of inner surface in MgO-CaO crucible

3 讨 论

文献[10]的研究表明,炼钢过程中,钢液与耐火材料通过三种方式相互作用:①坩埚在炼钢高温下发生分解反应而进入钢液,或因热震发生机械性破碎、脱落而进入钢液;②钢液通过坩埚壁的微孔渗透进入坩埚壁;③坩埚和钢液发生化学反应.

3.1 坩埚材质的溶解平衡热力学

本实验所用的两种耐火材料的主要成分都是氧化物,其溶解反应式^[11]如下:

$$\text{MgO(s)} = [\text{Mg}]_{1\%} + [\text{O}]_{1\%} \quad 484\,720 - 147.41T, \quad (1)$$

$$\text{CaO(s)} = [\text{Ca}]_{1\%} + [\text{O}]_{1\%} \quad 622\,240 - 138.42T, \quad (2)$$

$$\text{M}_x\text{O}_y(\text{s}) = x[\text{M}] + y[\text{O}], \quad (3)$$

$$\Delta G_T^\ominus = -RT\ln K^\ominus = -RT\ln(a_{[\text{M}]}^x \times a_{[\text{O}]}^y). \quad (4)$$

在炼钢温度 1 873 K (1 600 ℃) 下,经计算得出 MgO 与 CaO 的溶解平衡浓度积 $a_{[\text{M}]}^x \times a_{[\text{O}]}^y$ 分别为 1.52×10^{-6} 和 7.53×10^{-11} ,说明炼钢温度下 CaO 的稳定性远高于 MgO.

3.2 坩埚材质的化学稳定性

利用 FactSage 软件的 Equilib 模块计算不同材质耐火材料的化学稳定性,结果如图 12 所示.

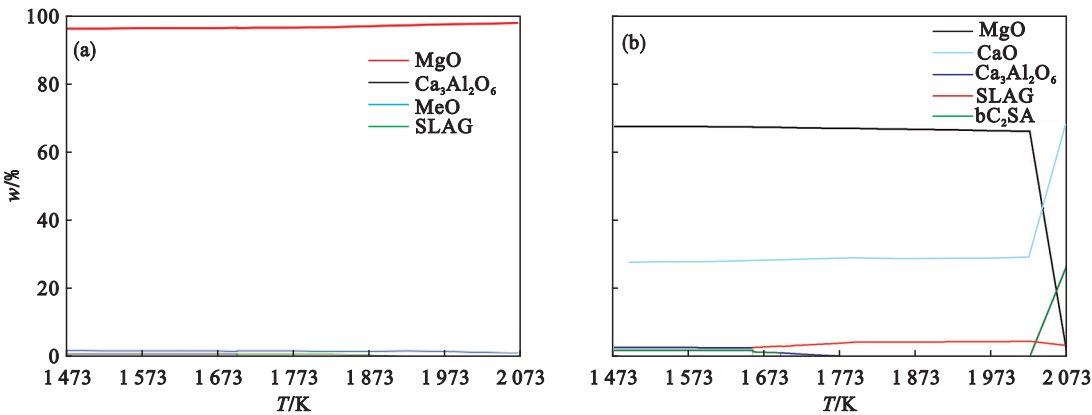


图 12 温度对耐火材料相组成变化的影响
Fig. 12 Effect of temperature on phase composition of different refractories
(a)—MgO 坩埚; (b)—MgO – CaO 坩埚.

由图 12 可知,对于 MgO 坩埚而言,在炼钢温度 1 873 K 下,绝大部分为 MgO,只存在少量的 Al_2O_3 和 CaO,以及少量的液相;因此,在图 8 点 B 处检测到 Ca 元素的含量略高于深色区域,见表 6.

对于 MgO – CaO 坩埚而言,在炼钢温度 1 873 K 下,只存在 MgO, CaO 和极少量的液相.

在炼钢温度 1 873 K 下,两种坩埚壁中形成的液相含量很少,但是其对坩埚的稳定性影响不

可忽视.一方面,这些液相的生成容易弱化坩埚的热震性,导致坩埚因局部发生机械性破碎、脱落而进入钢液成为外来夹杂物,污染钢液.另一方面,坩埚内表面处的材料生成的液相容易与钢液发生直接接触,既加剧钢液与坩埚的化学反应,也会促进钢液向坩埚壁渗透.

3.3 坩埚与钢液间的化学反应

在 MgO 坩埚实验组中,坩埚与钢液作用时主要发生的化学反应如式(5)^[12-13]所示.炼钢过程中,钢液中的 [P], [O] 与 MgO 反应生成 Mg₃(PO₄)₂ 夹杂物而被脱除.因此,钢中 P 的质量分数从最初的 150 × 10⁻⁶ 降低到 84 × 10⁻⁶, T. O 的质量分数降低至 12 × 10⁻⁶.

$$\begin{aligned} 2[\text{P}] + 5[\text{O}] + 3\text{MgO}(\text{s})_{\text{crucible}} &= \\ \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ inclusions}; \\ \Delta G^\ominus &= -284\,600 + 142.45\,T(\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (5)$$

在 MgO - CaO 坩埚实验组中,坩埚兼具 MgO 的作用和 CaO 的作用.以往研究表明,CaO 同时具有脱 P、脱 S 和去除 Al₂O₃ 夹杂物的作用. MgO - CaO 坩埚与钢液作用时脱 P 反应如式(6)~式(9)^[12-13]所示.

$$\begin{aligned} 2[\text{P}] + 5[\text{O}] + 3\text{MgO}(\text{s})_{\text{crucible}} &= \\ \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ inclusions}; \\ \Delta G^\ominus &= -284\,600 + 142.45\,T(\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (6)$$

$$\lg K_{\text{Mg}} = 62\,210/T - 31.14. \quad (7)$$

$$\begin{aligned} 2[\text{P}] + 5[\text{O}] + 4\text{CaO}(\text{s})_{\text{crucible}} &= \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \text{ inclusions}; \\ \Delta G^\ominus &= -343\,000 + 143.35\,T(\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (8)$$

$$\lg K_{\text{Ca}} = 74\,970/T - 31.33. \quad (9)$$

在相同的氧势下,联立式(7)和式(9)得

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{Mg}} - \lg K_{\text{Ca}} &= 21\lg[\text{P}\%]_{\text{CaO}}/[\text{P}\%]_{\text{MgO}} = \\ &= -12\,760/T + 0.19. \end{aligned} \quad (10)$$

在炼钢温度 1 873 K (1 600℃) 下,得

$$\lg[\text{P}]_{\text{Ca}}/\lg[\text{P}]_{\text{Mg}} = -3.3113; \quad (11)$$

$$[\text{P}]_{\text{Ca}}/[\text{P}]_{\text{Mg}} = 5 \times 10^{-4}. \quad (12)$$

式中 [P%] 表示 P 的质量分数.

由此可知,在炼钢温度 1 873 K 下,钢液与 Ca₄P₂O₉ 平衡的 P 含量比它同 Mg₃(PO₄)₂ 平衡的 P 含量低 4 个数量级;简言之,CaO 的脱磷效果远强于 MgO.因此,经 MgO - CaO 坩埚冶炼的钢,P 和 T. O 的质量分数均更低,分别降低至 56 × 10⁻⁶ 和 4 × 10⁻⁶.

MgO - CaO 坩埚与钢液作用时的脱 S 反应

如式(13)^[14]所示,去除 Al₂O₃ 夹杂物的作用如式(14)^[14],式(15)~(18)^[15]所示.随着炼钢过程的进行,钢液中 S 的质量分数最终降低至 10 × 10⁻⁶, [Al]_s 的质量分数降低至 ≤ 5 × 10⁻⁶, [Ca] 的质量分数升高至 19 × 10⁻⁶, T. O 的质量分数降低至 4 × 10⁻⁶.

因此,对钢中夹杂物而言,与 M 钢相比,MC 钢中夹杂物的数量更少,尺寸更小.同时夹杂物中的 Al₂O₃ 含量更低,表现为夹杂物在图 3 的 SiO₂ - (MnO + CaO + MgO) - Al₂O₃ 相图中落点时总体向左下角移动,绝大部分夹杂物中 Al₂O₃ 质量分数低于 10.0 %.

$$\begin{aligned} 3\text{CaO}(\text{s})_{\text{crucible}} + 3\text{S} + 2[\text{Al}] &= \\ 3\text{CaS}(\text{s})_{\text{inclusions}} + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})_{\text{inclusion}}; \\ \Delta G^\ominus &= -879\,760 + 298.73\,T(\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{CaO}(\text{s})_{\text{crucible}} + 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})_{\text{inclusions}} &= \\ \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})_{\text{inclusions}}; \\ \Delta G^\ominus &= -16\,380 - 37.58\,T(\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{CaO}(\text{s})_{\text{crucible}} + 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})_{\text{inclusions}} &= \\ \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})_{\text{inclusions}}; \\ \Delta G^\ominus &= -15\,650 - 25.82\,T(\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{CaO}(\text{s})_{\text{crucible}} + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})_{\text{inclusions}} &= \\ \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(1)_{\text{inclusions}}; \\ \Delta G^\ominus &= -19\,246 - 18\,T(\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} 12\text{CaO}(\text{s})_{\text{crucible}} + 7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})_{\text{inclusions}} &= \\ 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3(1)_{\text{inclusions}}; \\ \Delta G^\ominus &= 617\,977 - 612\,T(\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} 3\text{CaO}(\text{s})_{\text{crucible}} + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})_{\text{inclusions}} &= \\ 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(1)_{\text{inclusions}}; \\ \Delta G^\ominus &= -11\,790 - 28.27\,T(\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (18)$$

综上所述,钢液与坩埚之间的 3 种作用可概括如图 13 所示:

- ① 坩埚在炼钢温度下发生物相转变,生成的少量液态物质向钢液中溶解,如图 13a 上方红线所示;
 - ② 钢液通过坩埚壁的微孔渗透进入到坩埚壁中,如图 13a 下方红线所示;
 - ③ 钢液与坩埚发生化学反应,在坩埚表面形成一层反应层,如图 13b 所示.
- 以上 3 种作用并非独立存在,而是相互促进,相互影响,如图 13c 所示.

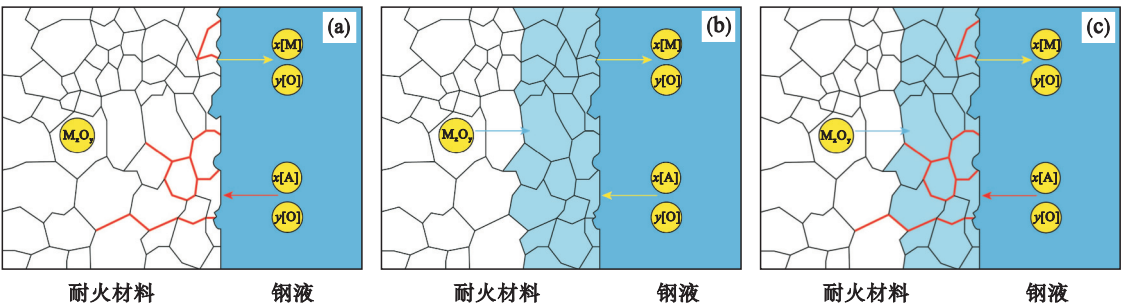


图 13 钢液与耐火材料相互作用的 3 种方式
Fig. 13 Three modes of interactions between molten steel and refractory
(a)—溶解和渗透；(b)—反应；(c)—溶解、渗透和反应同时发生。

4 结 论

- 1) 与 MgO 坩埚相比,MgO – CaO 坩埚的脱 P 能力更强,且在脱 P 的同时还发挥脱 O 的作用,最终使得实验钢中的 P,T.O 质量分数更低,分别为 56×10^{-6} , 4×10^{-6} .
- 2) MgO – CaO 坩埚具有深脱 S 作用,钢中最终 S 质量分数仅为 10×10^{-6} ,使得钢中 MnS 夹杂物数量更少,尺寸更小.
- 3) MgO – CaO 坩埚能与钢中的 Al_2O_3 夹杂物发生反应,生成熔点更低的复合夹杂物,更容易上浮去除,进一步净化钢液.
- 因此,经 MgO – CaO 坩埚冶炼的 55SiCr 弹簧钢,钢中夹杂物数量更少,尺寸更小. 夹杂物的平均直径由 $1.376 \mu m$ 降低至 $1.222 \mu m$,夹杂物尺寸 $<2 \mu m$ 的比例由 79% 上升至 89% .

参考文献：

[1] 李正邦,薛正良,张家雯. 弹簧钢夹杂物形态控制[J]. 钢铁,1999,34(4):20 – 23.
(Li Zheng-bang, Xue Zheng-liang, Zhang Jia-wen. Inclusion modification in spring steel production[J]. *Iron and Steel*, 1999,34(4):20 – 23.)

[2] 申勇,申斌,吴静,等. 弹簧钢的技术发展及生产工艺现状[J]. 金属制品,2009,35(3):22 – 25.
(Shen Yong, Shen Bin, Wu Jing, et al. Technology development and production process situation of spring steel [J]. *Metal Products*,2009,35(3):22 – 25.)

[3] 殷瑞钰. 钢的质量现代进展[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:184.
(Yin Rui-yu. Recent advances in steel quality[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1995:184.)

[4] 钢铁材料手册总编辑委员会. 钢铁材料手册:第 8 卷,弹簧钢[M]. 北京:中国标准出版社,2004.
(Steel Materials Handbook Editorial Council. Steel materials handbook; the eighth volume, spring steel [M]. Beijing: China Standard Press,2004.)

[5] 李海波,王新华,张玮,等. 超低氧含量弹簧钢中非金属夹杂物的控制[J]. 炼钢,2008,24(5):19 – 22.
(Li Hai-bo, Wang Xin-hua, Zhang Wei, et al. Control of non-

metal inclusion in ultra-low oxygen spring steel [J]. *Steelmaking*,2008,24(5):19 – 22.)

[6] 齐江华,吴超,罗德信,等. 弱脱氧弹簧钢夹杂物形态控制研究[J]. 北京科技大学学报,2014,36(sup1):173 – 176.
(Qi Jiang-hua, Wu Chao, Luo De-xin, et al. Inclusion morphology control of soft-killed deoxidation spring steel [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*,2014,36(sup1):173 – 176.)

[7] Chen L J,Chen W Q,Yan W,et al. Inclusion modification in Al-killed valve spring steel by Na_2CO_3 addition [J]. *Ironmaking & Steelmaking*,2018,45(5):397 – 405.

[8] Lyu S, Ma X D, Wang G, et al. Critical analysis of non-metallic inclusions in Al- and Si-deoxidized spring steel [C]//7th International Congress on Science and Technology of Steelmaking. Venice,2018:812 – 821.

[9] 周刚,梁健,王向红,等. 不同碱度低氧化铝精炼渣对弹簧钢夹杂物成分的影响[J]. 钢铁研究学报,2017,29(8):626 – 636.
(Zhou Li, Liang Jian, Wang Xiang-hong, et al. Effect of refining slag with content on inclusion different basicities and low alumina composition of spring steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*,2017,29(8):626 – 636.)

[10] Mantovani M C, Moraes L R, Leandro da Silva R, et al. Interaction between molten steel and different kinds of MgO based tundish linings[J]. *Ironmaking & Steelmaking*,2013,40(5):319 – 325.

[11] 秦国清. 耐火材料对弹簧钢和切割丝用钢中夹杂物影响的研究[D]. 沈阳:东北大学,2018.
(Qin Guo-qing. Research on the effect of refractory on inclusions of spring steel and saw wire steel[D]. Shenyang: Northeastern University,2018.)

[12] 汪大洲. 钢铁生产中的脱磷[M]. 北京:冶金工业出版社,1986.
(Wang Da-zhou. Dephosphorization in iron and steel production[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,1986.)

[13] 李楠,匡加才. 碱性耐火材料脱磷作用的研究[J]. 耐火材料,2000,34(5):249 – 251.
(Li Nan, Kuang Jia-cai. Study on dephosphorization of alkaline refractories [J]. *Refractories*, 2000, 34 (5): 249 – 251.)

[14] Ye G Z, Jönsson P, Lund T. Thermodynamics and kinetics of the modification of Al_2O_3 inclusions[J]. *ISIJ International*, 1996,36(sup1):105 – 108.

[15] 杨俊,杜江,陈波涛,等. 超低氧精炼时钙处理对氧化物夹杂的影响[J]. 钢铁,2015,50(1):19 – 26.
(Yang Jun, Du Jiang, Chen Bo-tao. Influence of calcium treatment on oxide inclusions in ultra-low oxygen refining process[J]. *Iron and Steel*,2015,50(1):19 – 26.)