

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2020.02.009

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].

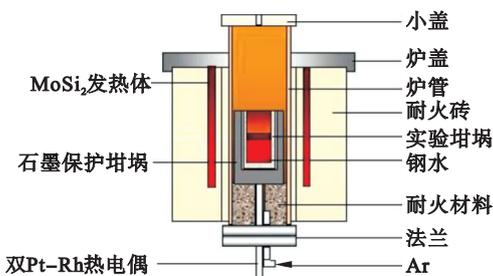


图 1 实验设备(MoSi₂ 炉)

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 °C 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.

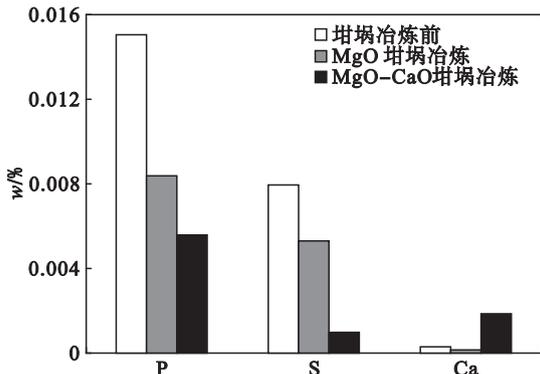


图 2 坩埚材质对 55SiCr 弹簧钢中元素含量的影响
Fig. 2 Effect of crucible material on the chemical composition of 55SiCr spring steel

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.

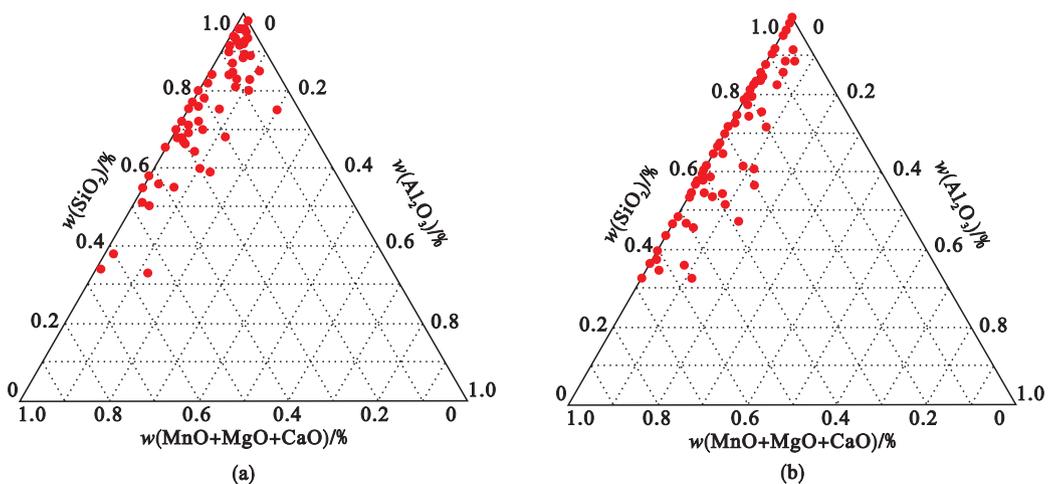


图 3 坩埚材质对夹杂物成分分布的影响

Fig. 3 Effect of crucible material on the distribution of inclusion composition

(a) — M 组; (b) — MC 组.

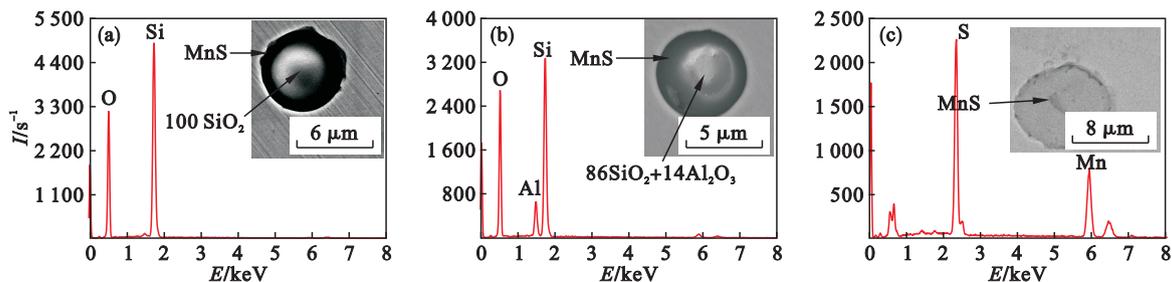


图 4 MgO 坩埚组钢中典型夹杂物的形貌和成分
Fig. 4 Typical inclusions in heated MgO (M) crucible

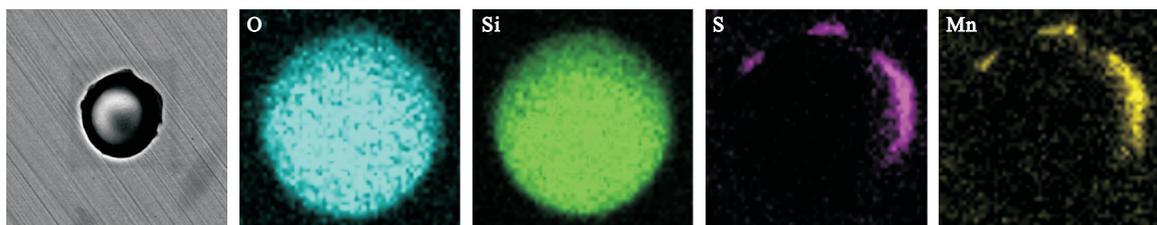


图 5 MgO 坩埚组钢中典型夹杂物的面扫图
Fig. 5 SEM mapping of typical inclusions in heated MgO (M) crucible

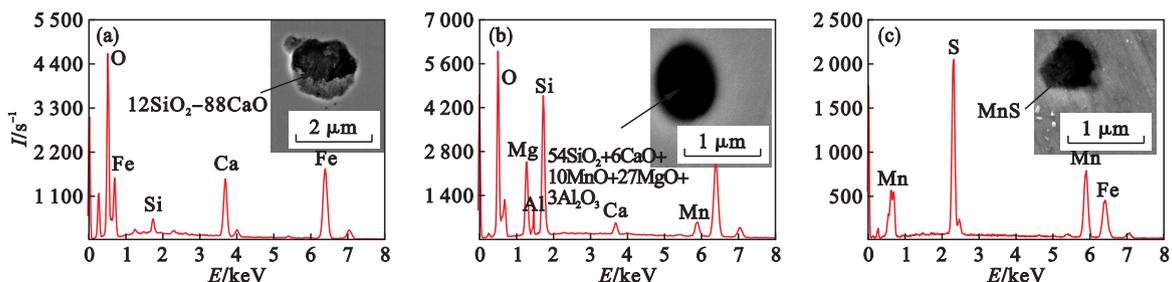


图 6 MgO - CaO 坩埚组钢中典型夹杂物的形貌和成分
Fig. 6 Typical inclusions in heated MgO-CaO (MC) crucible

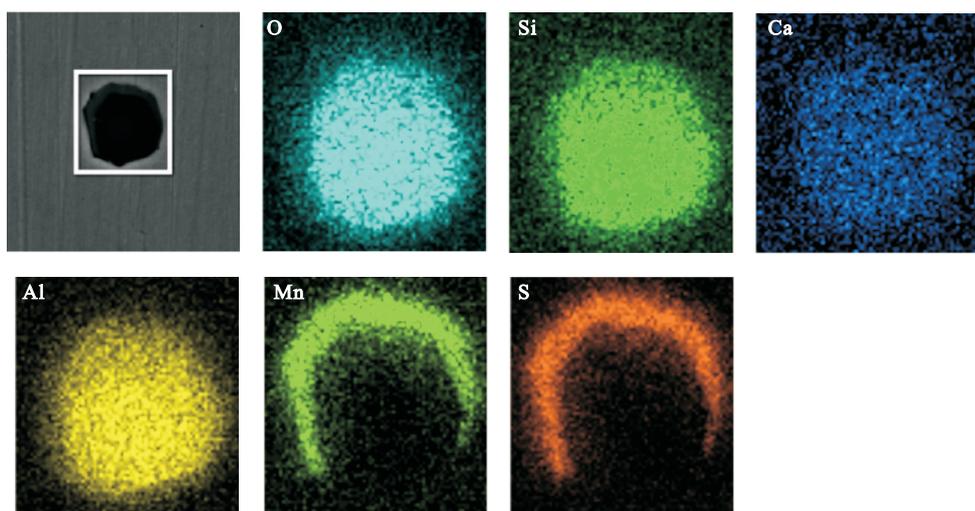


图 7 MgO - CaO 坩埚组钢中典型夹杂物的面扫图
Fig. 7 SEM mapping of typical inclusions in heated MgO-CaO (MC) crucible

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.

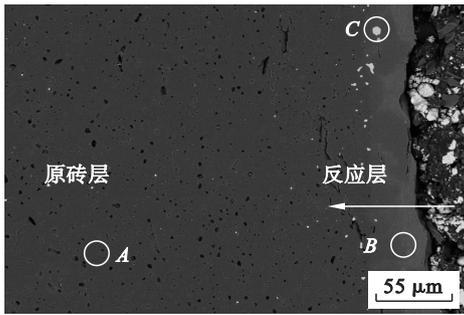


图 8 MgO 坩埚与钢液作用后 1/2 高度处的显微结构
Fig. 8 Microstructure of MgO crucible at the 1/2 height after interacted with molten steel

表 6 *A, B, C* 三点的 EDS 分析(质量分数)
Table 6 EDS analysis of *A, B* and *C* 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.

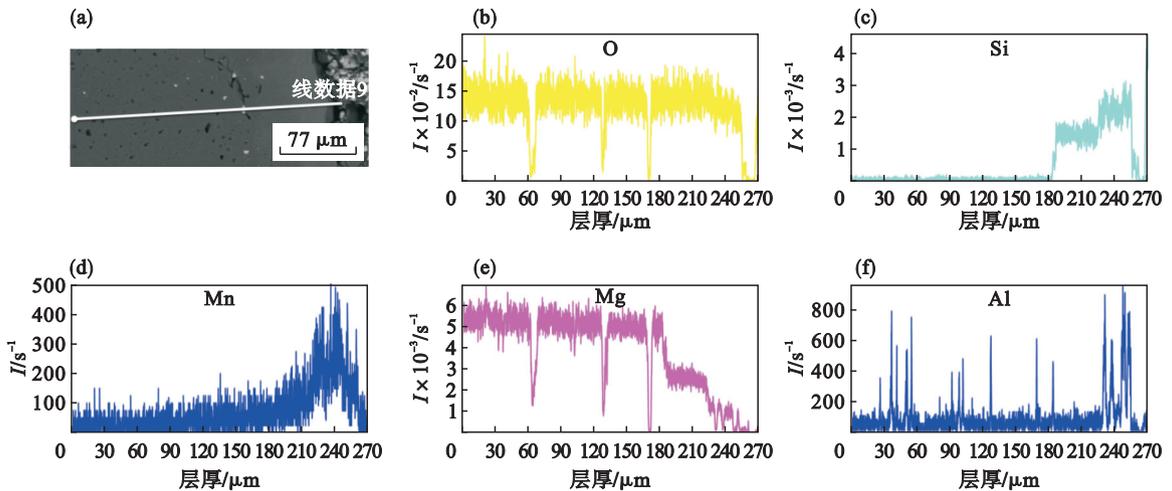


图 9 MgO 坩埚侵蚀界面线扫描图

Fig. 9 Line scan results of erosion interface in MgO crucible

(a)—线扫描图; (b)—O $K\alpha_1$; (c)—Si $K\alpha_1$; (d)—Mn $K\alpha_1$; (e)—Mg $K\alpha_1_2$; (f)—Al $K\alpha_1$.

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.

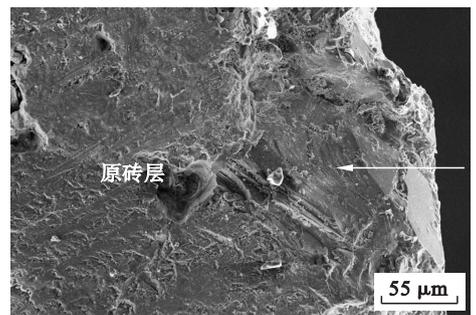


图 10 MgO - CaO 坩埚与钢液作用后 1/2 高度处的显微结构

Fig. 10 Microstructure of MgO-CaO crucible at the 1/2 height after interacted with molten steel

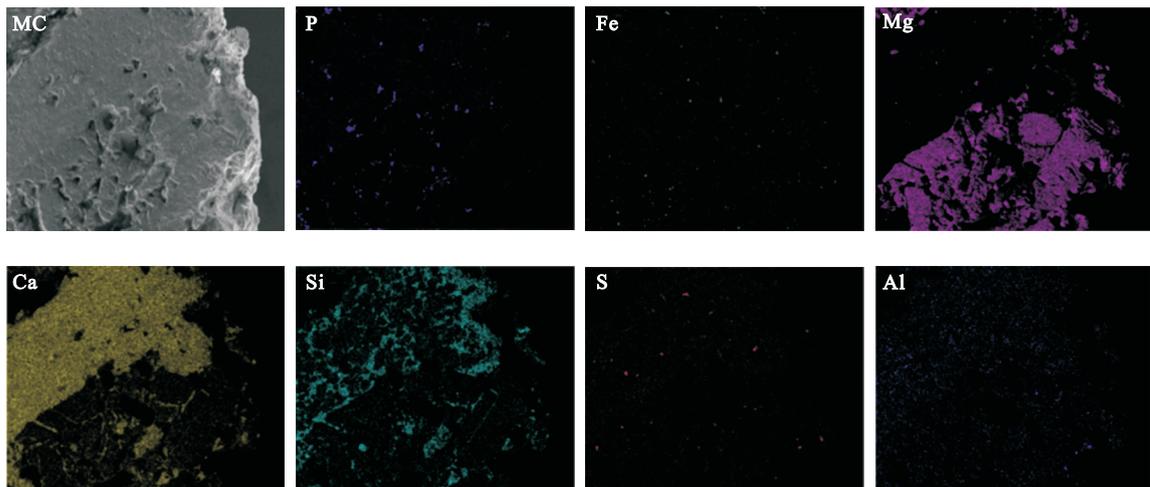


图 11 MgO - CaO 坩埚内表面的面扫描图

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:

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

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

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

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

在炼钢温度 1 873 K (1 600 °C) 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。

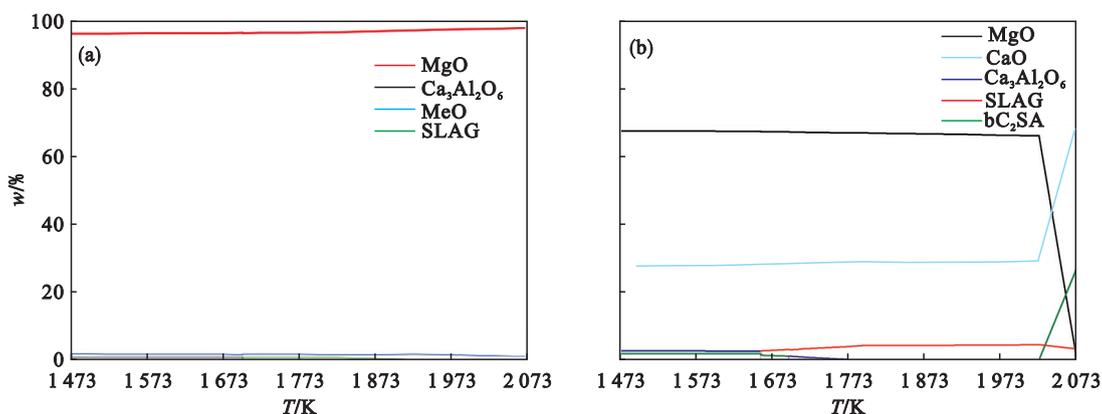


图 12 温度对耐火材料相组成变化的影响

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。

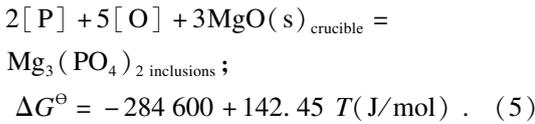
对于 MgO - CaO 坩埚而言,在炼钢温度 1 873 K 下,只存在 MgO, CaO 和极少量的液相。

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

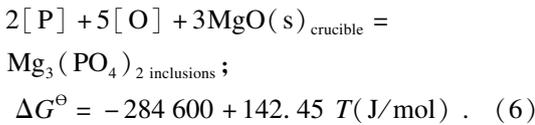
可忽视.一方面,这些液相的生成容易弱化坩埚的热震性,导致坩埚因局部发生机械性破碎、脱落而进入钢液成为外来夹杂物,污染钢液.另一方面,坩埚内表面处的材料生成的液相容易与钢液发生直接接触,既加剧钢液与坩埚的化学反应,也会促进钢液向坩埚壁渗透.

3.3 坩埚与钢液间的化学反应

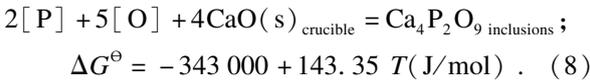
在 MgO 坩埚实验组中,坩埚与钢液作用时主要发生的化学反应如式(5)^[12-13]所示.炼钢过程中,钢液中的 [P], [O] 与 MgO 反应生成 $Mg_3(PO_4)_2$ 夹杂物而被脱除.因此,钢中 P 的质量分数从最初的 150×10^{-6} 降低到 84×10^{-6} , T. O 的质量分数降低至 12×10^{-6} .



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 Al_2O_3 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.



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



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

在相同的氧势下,联立式(7)和式(9)得

$$\lg K_{Mg} - \lg K_{Ca} = 2 \lg [P\%]_{CaO} / [P\%]_{MgO} = -12\,760/T + 0.19. \quad (10)$$

在炼钢温度 1 873 K (1 600°C) 下,得

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

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

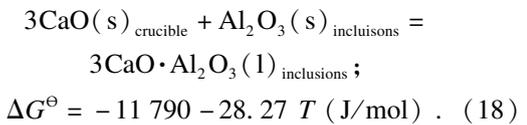
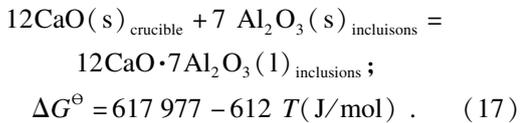
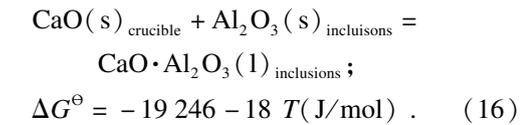
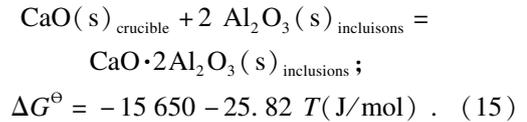
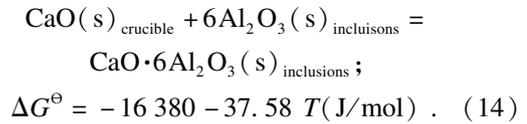
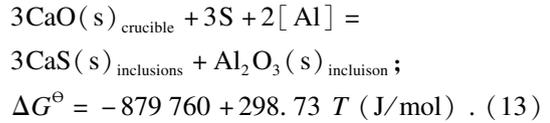
式中 [P%] 表示 P 的质量分数.

由此可知,在炼钢温度 1 873 K 下,钢液与 $Ca_4P_2O_9$ 平衡的 P 含量比它同 $Mg_3(PO_4)_2$ 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 Al_2O_3 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 $\leq 5 \times 10^{-6}$, [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 Al_2O_3 含量更低,表现为夹杂物在图 3 的 $SiO_2 - (MnO + CaO + MgO) - Al_2O_3$ 相图中落点时总体向左下角移动,绝大部分夹杂物中 Al_2O_3 质量分数低于 10.0%.



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.

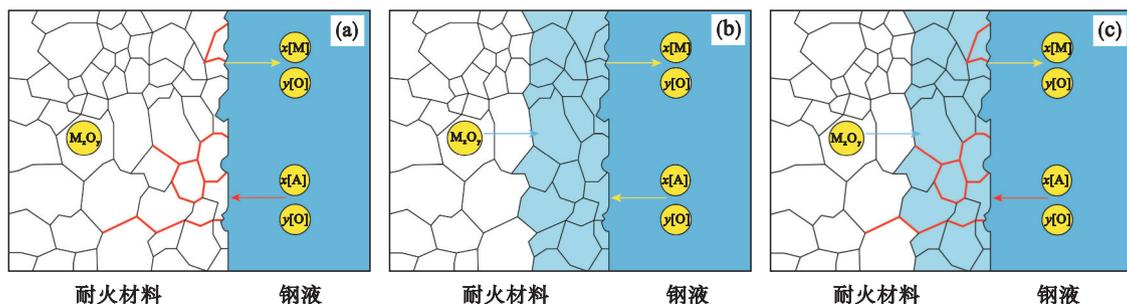


图 13 钢液与耐火材料相互作用的 3 种方式

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 $1.376 \mu\text{m}$ 降低至 $1.222 \mu\text{m}$, 夹杂物尺寸 $< 2 \mu\text{m}$ 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.)