

## SiCaBa 合金对 55SiCr 弹簧钢的脱氧脱硫及夹杂物控制研究

刘锦文 铁占鹏 郭路召 张 硕 张家泉 唐海燕

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京,100083)

**摘 要** 针对服役条件要求苛刻的 55SiCr 气门弹簧钢,采用高温管式炉试验研究了低氧条件下向钢中加入 SiCaBa 合金的脱氧、脱硫及夹杂物控制规律。结果表明, SiCaBa 合金有进一步深脱氧、深脱硫的效果,并可细化夹杂物尺寸;在钢中加入 0.48 kg/t<sub>钢</sub> 的 SiCaBa 合金(49.8% Si-25.6% Ca-11.1% Ba)和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量低于 1% 的精炼渣能使 T[O]和[S]分别降至  $11 \times 10^{-6}$  和  $8 \times 10^{-6}$ 。

**关键词** SiCaBa 合金 55SiCr 弹簧钢 脱氧 脱硫 夹杂物控制

## Study on Deoxidation, Desulfurization and Inclusion Control of SiCaBa Alloy on Spring Steel 55SiCr

Liu Jinwen, Tie Zhanpeng, Guo Luzhao, Zhang Shuo, Zhang Jiaquan and Tang Haiyan  
(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

**Abstract** For the 55SiCr valve spring steel with strict service condition, its deoxidation, desulfurization and inclusion change are studied by laboratory experiments under a low oxygen condition by adding SiCaBa alloy into the molten steel. The results show that SiCaBa alloy has the effect of deep deoxidation and desulfurization, as well as refining the inclusion size. By adding 0.48 kg/t steel of SiCaBa alloy with 49.8% Si-25.6% Ca-11.1% Ba and a proper amount of refining slag with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content less than 1%, the T[O] and [S] can respectively decrease to  $11 \times 10^{-6}$  and  $8 \times 10^{-6}$ .

**Material Index** SiCaBa Alloy, 55SiCr Spring Steel, Deoxidation, Desulfurization, Inclusion Control

55SiCr 高应力弹簧钢目前主要应用于高级别汽车的气门阀门弹簧,能满足汽车发动机对该型弹簧的苛刻服役条件<sup>[1-2]</sup>。冶炼过程中 Al 脱氧产生的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 类夹杂物会影响弹簧的疲劳寿命,因此国内外目前主要采用 Si-Mn 脱氧的冶炼工艺<sup>[3]</sup>。用该工艺虽可得到塑性夹杂物,但由于 Si-Mn 脱氧能力弱,导致钢中的总氧含量高、不利于脱硫,并且夹杂物数量也多,同样会影响钢的抗疲劳性能。

采用 SiCaBa 合金脱氧,不仅可利用 Ca、Ba 的强脱氧能力降低钢中总氧量,还可对钢液中的 S 进行脱除<sup>[4]</sup>。其脱氧后产生的夹杂物也多呈细小球状。尽管此类夹杂熔点较高,但由于其尺寸较小且是圆球状,对钢的抗疲劳性能影响较小。因此, SiCaBa 脱氧工艺是一种能综合 Si-Mn 脱氧和 Al 脱氧的优点,改进其不足的工艺。目前, SiCaBa 合金脱氧工艺已应用于重轨钢、奥氏体不锈钢及 J55 级油井钢等对 Al 脱氧敏感的钢种,并取得良好的效果<sup>[5-7]</sup>。

为探究 SiCaBa 合金在 55SiCr 弹簧钢中的应用

效果,本文将经 Si-Mn 脱氧工艺生产的工业铸坯,在实验室高温管式炉中熔化后加入 SiCaBa 合金,研究加入合金后钢中氧含量、硫含量与夹杂物的变化,并对比观察了加精炼渣后它们的变化规律。试验共进行了三个炉次。

### 1 试验方法

以 C1 方案为例的试验过程是取工业铸坯 445 g,打磨去除氧化层后放入 MgO 坩埚,连同保护坩埚一起置于如图 1 所示的管式炉中。待钢液熔化后在 1 600 °C 保温一段时间,加合金前取 1# 样立即水冷,后加入 SiCaBa 合金 0.4 g,加入合金 10 min 后取 2# 样立即水冷,随后在 2 min 内加入精炼初渣 40 g。为保证加入的精炼渣能尽可能多地熔化,加渣后将温度升至 1 650 °C,保温 40 min 后取 3# 样水冷,断电冷却至 1 400 °C 时取出坩埚水冷,操作过程如图 2 所示。操作全程采用氩气(99.99%)以 200 L/h 的流量进行保护,取样时增大氩气流量,取样装置是注射器+石英管。其他两组的试验过程同上,仅合金

通讯作者:唐海燕,教授,博士生导师,北京科技大学冶金与生态工程学院。

E-mail: tanghaiyan@metall.ustb.edu.cn

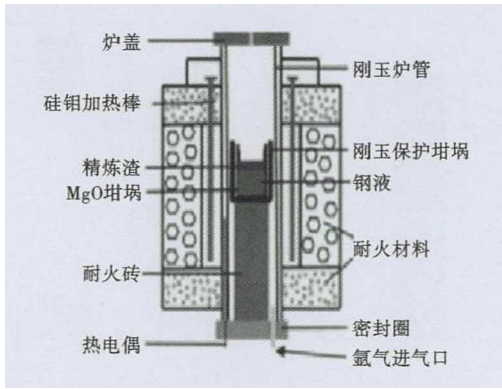


图1 实验装置示意图(管式高温 MoSi<sub>2</sub> 电阻炉)

Fig. 1 Schematics of experimental device ( tubular high-temperature MoSi<sub>2</sub> resistance furnace)

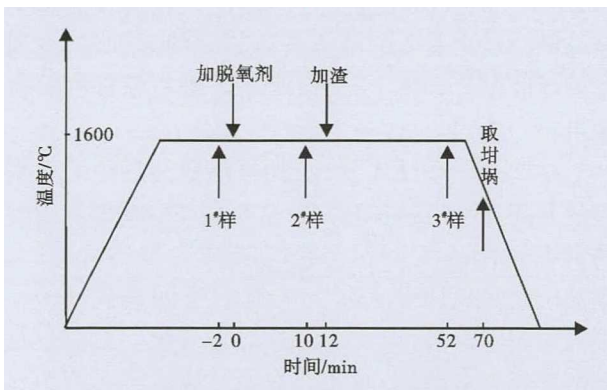


图2 试验操作过程示意图

Fig. 2 Schematic of experimental operation process

表1 55SiCr 弹簧钢的母钢和冶炼后化学成分

Table 1 Chemical composition of parent steel and after smelting for 55SiCr spring steel

类别	母钢用量/g	化学成分/%						Fe
		C	Si	Mn	Cr	S	O	
母钢		0.56	1.46	0.67	0.69	0.005 0	0.001 0	余量
C1 终钢	445	0.54	1.38	0.66	0.67	0.000 7	0.001 9	余量
C2 终钢	420					0.000 8	0.001 1	
C3 终钢	424					0.000 7	0.001 4	

表2 SiCaBa 合金的加入量、化学成分及加合金后钢中 T[O]、[S]

Table 2 Amount and chemical composition of SiCaBa alloy and the contents of T[O], [S] in the steel after alloying

类别	加入量/g	合金成分/%				合金在钢中占比/%	加合金后钢中 T[O]/%	加合金后钢中[S]/%
		Si	Ca	Ba	Fe			
C1 方案的脱氧合金	0.40	51.0	13.9	19.0	16.1	0.090	0.000 7	0.005 2
C2 方案的脱氧合金	0.20	49.8	25.6	11.1	13.5	0.048	0.000 8	0.004 7
C3 方案的脱氧合金	0.16	50.9	31.5	11.2	6.4	0.038	0.001 1	0.004 7

表3 精炼渣的化学成分/%

Table 3 Chemical composition of refining slag/%

类别	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
初渣	52.0	21.9	10.7	4.8	9.4	1.1	0.010
C1 终渣	54.5	22.8	11.5	4.6	5.3	1.0	0.025
C2 终渣	53.5	22.8	11.9	4.1	5.5	1.1	0.024
C3 终渣	54.5	22.8	11.7	4.4	5.5	1.2	0.020

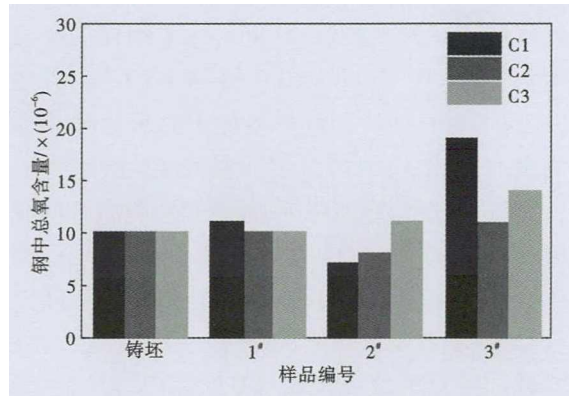


图3 55SiCr 钢中总氧含量的变化

Fig. 3 Changes of total oxygen content in steel 55SiCr

用量是依铸坯质量通过计算后加入。

本试验采用的钢基体材料取自于钢厂经 Si-Mn 脱氧生产的 55SiCr 弹簧钢工业铸坯,铸坯及每组试验最终获得的钢样中(3#样品)的化学成分如表 1 所示,合金成分及加入合金后钢中(2#样品)的 O 和 S 含量如表 2 所示(合金成分依前期热力学计算所得<sup>[8]</sup>),精炼渣试验前后的成分如表 3 所示。

将方案 C1、C2 和 C3 取出的样品加工并检测。用氧氮分析仪测定 1#、2# 和 3# 样的总氧和氮含量,采用碳硫分析仪测定 1#、2#、3# 样的 S 含量。用 ICP-发射光谱仪测定方案 C1 终点钢的其他成分(之所以未测定方案 C2 和 C3 是因为 C1 的测定值表明此方法可以将钢成分控制在目标成分范围内)。用 XRF 检测初渣和终渣成分。另切取三组试样的金相样经镶嵌和抛光后利用飞纳(Phenom Prox)SEM-EDS 系统观察钢中夹杂物的形态、成分,配合 Image Pro Plus 6 软件统计夹杂物的尺寸和数密度。

## 2 试验结果与分析讨论

### 2.1 钢中氧含量变化

三组试验方案全过程钢中的总氧变化规律如图 3 所示。

作为母钢的初始铸坯中的氧含量经检测为  $10 \times 10^{-6}$ 。

由图 3 可知,C1、C2 和 C3 试验组加入脱氧合金前 1# 钢样实测的氧含量分别为  $11 \times 10^{-6}$ 、 $10 \times 10^{-6}$  和  $10 \times 10^{-6}$ ;加入 SiCaBa 合金 10 min 后 2# 钢样的实测值分别为  $7 \times 10^{-6}$ 、 $8 \times 10^{-6}$  和  $11 \times 10^{-6}$ ;

加入精炼渣并升温精炼 40 min 后 3<sup>#</sup>钢样的实测值分别为:  $19 \times 10^{-6}$ 、 $11 \times 10^{-6}$  和  $14 \times 10^{-6}$ 。对比可见, 1<sup>#</sup>钢样中的总氧含量与铸坯中总氧含量相等或略有增加; 2<sup>#</sup>钢样中的总氧含量除 C3 组略有上升外, C1 和 C2 组均有所降低, 原因可能与合金的脱氧效果有关; 3<sup>#</sup>样中的总氧含量均较 2<sup>#</sup>样增加, 这似乎与传统的炼钢学原理不符。传统的炼钢学理论认为: 精炼渣具有脱氧功能, 钢水经渣精炼后氧含量应该降低。针对本试验现象, 以方案 C1 为例原因解释如下。

C1 中, 1<sup>#</sup>样较铸坯样氧含量升高  $1 \times 10^{-6}$  的原因主要是: 工业生产的铸坯中, 钢液中的氧元素分布相对均匀, 且大部分钢液与耐火材料接触少; 而实验室熔化铸坯时, 是用 MgO 质陶瓷坩埚熔炼, 铸坯熔化后会长时间和坩埚接触, 此过程钢液会溶解部分 MgO, 导致总氧含量略有上升; 另外也可能是测量误差。加入 SiCaBa 合金 10 min 后的 2<sup>#</sup>样中, 总氧含量降低至  $7 \times 10^{-6}$ , 说明该合金具有深脱氧能力。加精炼渣精炼 40 min 后的 3<sup>#</sup>样中, 钢中总氧含量不但没有降低反而升高, 分析其原因可能是二次氧化、精炼渣中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  向钢液传氧或坩埚的长时间溶解导致。

为排除取样过程中二次氧化的可能, 测定了 1<sup>#</sup>样和 3<sup>#</sup>样中的 N 含量, 分别为  $30 \times 10^{-6}$  和  $25 \times 10^{-6}$ , 3<sup>#</sup>样较 1<sup>#</sup>样 N 含量降低, 说明冶炼过程中电阻炉的密封性好, 取样过程未发生二次氧化。由此可推断增氧的原因可能是渣中加入  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  所致。对比表 3 中 C1 初渣和终渣的成分发现, 终渣的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量略有下降, 假设降低的这部分量完全溶解进入钢液中, 则会使钢液中的总氧大幅增加。C1 方案中若渣中降低的 0.1% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  完全进入钢液中, 则理论上会使钢液增氧  $27 \times 10^{-6}$ 。因此, 控制渣中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量是非常必要的。C2 和 C3 方案终渣中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  没有增加, 则总氧的增加可能来源于坩埚的溶解。

## 2.2 钢中 S 含量变化

为探究 SiCaBa 合金对脱硫的影响, 分别测定了 C1、C2、C3 组在整个冶炼过程钢中 S 含量的变化, 如图 4 所示。

由图 4 可知, 初始铸坯和加入合金前的 1<sup>#</sup>样中 S 含量均为  $50 \times 10^{-6}$ , 2<sup>#</sup>样 S 含量分别为  $52 \times 10^{-6}$ 、 $47 \times 10^{-6}$ 、 $47 \times 10^{-6}$ , 3<sup>#</sup>样分别为  $7 \times 10^{-6}$ 、 $8 \times 10^{-6}$ 、

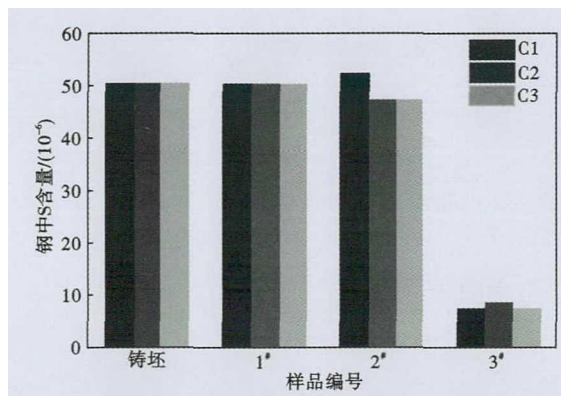
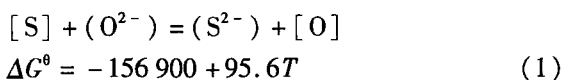


图 4 55SiCr 钢中 S 含量的变化

Fig. 4 Changes of S content in steel 55SiCr

$7 \times 10^{-6}$ 。加入精炼渣后的 3<sup>#</sup>样比 2<sup>#</sup>样的 S 含量明显降低。对比表 3 中精炼前后渣中的 S 含量, 发现精炼后渣中 S 含量上升, 说明精炼渣有很好的脱硫效果。

对比图 3 和图 4 发现, 加精炼渣后钢中的总氧含量升高, 而硫含量却降低, 这与以往一些学者得到的钢中氧含量高不利于脱硫的结论是不符的<sup>[9]</sup>。钢液中脱硫反应如式(1), 方程右边的氧代表的是钢液中的溶解氧, 本文测定的都是总氧。总氧包括溶解氧和夹杂物氧, 而夹杂物氧对脱硫不会有明显影响, 或者说夹杂物氧相当于方程左边的 ( $\text{O}^{2-}$ ), 有利于脱硫。样品中总氧含量增高有可能是钢中夹杂物氧增高所致, 因此该结果仍符合脱硫的热力学原理。



## 2.3 钢中夹杂物变化

在 C1、C2 和 C3 方案中, 分别在母钢铸坯熔化、加入相应合金和加渣精炼后抽取样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>, 分别磨抛后在飞纳电镜下观察夹杂物。

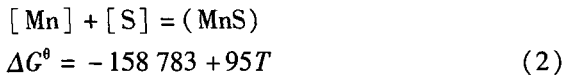
### 2.3.1 钢中典型夹杂物变化

C1、C2 和 C3 三个炉次中加入的合金虽然元素配比和加入量不同, 但加入的都是硅钙钡合金, 观察后发现三个炉次的夹杂物类型和演变规律类似。铸坯熔化后未加合金时主要是 O-Si-Al-Ca-Mg 夹杂和以该类夹杂为核心外层包裹 MnS 的复合夹杂; 加入合金 10 min 后, 夹杂物主要是 MgO、CaS、铸坯残余的 O-Ca-Si-Al 及其相互碰撞形成的夹杂物; 加渣 40 min 后的夹杂物主要是以 MgO 为核心外层包裹 O-Ca-Si-Al 的复合夹杂物和成分分布均匀的 O-Si-Al-Ca-Mg 类夹杂物。

对 C1 炉次中的典型夹杂物的形成原因进行分

析。

1#样品的典型夹杂物主要有两类:一类是成分均匀的 O-Si-Al-Ca-Mg 夹杂,另一类是中心 O-Si-Al 均匀分布、外层包裹 MnS 的包裹型夹杂。前者主要来源于原始铸坯中残留的夹杂物,后者则是冷却过程中 MnS 在原始夹杂物的外层包裹析出。由于此时钢液中的 S 含量较高,且该钢种本身 Mn 含量高,因此在温度降低的过程中会析出 MnS,其反应式如式(2)。



2#样品中的典型夹杂物主要有四类:第一类是由多个 MgO 和 CaS 颗粒碰撞形成的复合夹杂;第二类内部是 Si-Ca-O 和 MgO 的碰撞产物、外部附着一层 CaS,尺寸较大;第三类是成分均匀的 O-Si-Al-Ca-Mg 夹杂物;第四类是 CaS 附着部分 O-Si-Ca 的夹杂。第一类是由于钢液与 MgO 坩埚的接触使部分 MgO 溶解于钢液,导致钢液中有小颗粒 MgO,加入合金后使钢液局部的 Ca 含量升高。由于是在低氧条件下,而钢中 S 含量较高,因此形成了 CaS 与 MgO 相间交错的复合夹杂物。第二类是溶解于钢中的 MgO 与铸坯中原始存在或加入合金后形成的 Si-Ca-O 液态夹杂物碰撞并附着黏合在一起后,又有 CaS 附着沉淀在外层,形成了尺寸较大的复合包裹型夹杂物。第三类是铸坯中残留的一部分夹杂物,主要依据是该类型夹杂物与原始铸坯中检测到的一样。第四类是由于钢中局部的 Ca 和 S 含量都比较高,形成了纯 CaS 夹杂物,它们从钢液分离上浮的过程中会与其他夹杂物碰撞。

加渣精炼 40 min 后的 3#样品中的典型夹杂物主要有两类:第一类是均匀的 O-Ca-Al-Si 包裹多个

MgO 颗粒的复合夹杂物,另一类是成分均匀的 O-Ca-Al-Si-Mg 夹杂物。第一类是钢中溶解的 MgO 与其他液态夹杂物碰撞在一起形成复合夹杂物,可以明显观察到该类型的夹杂物中有小颗粒的 MgO,而其他元素则呈分布相对均匀的圆球状。另一类可能是原始铸坯遗留的夹杂。

### 2.3.2 夹杂物成分变化

采用 SEM-EDS 观察 C1, C2, C3 方案中每个样品中约 40 个夹杂物,获得整个试验过程中夹杂物的平均成分变化规律,如图 5 所示。

针对三组方案,1#样中含有 MnO,而 2#和 3#样中这类夹杂物消失,这是由于其被加入的合金元素 Si、Ca 还原成 SiO<sub>2</sub> 和 CaO。2#样较 1#样 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量降低,CaO 和 CaS 升高,是由于加入合金后,溶解在钢液中的 Ca 将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原,且 Ca 与 S、O 结合形成 CaS 和 CaO。3#样是加精炼渣 40 min 后的样品,其平均成分与 2#样相比,CaO、MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量上升,CaS 含量下降,SiO<sub>2</sub> 含量变化较小。加渣精炼后,精炼渣会改性夹杂物,使夹杂物的成分向精炼渣成分靠近,因而 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加。MgO 是由于坩埚侵蚀造成的。3#样中 MnS 几乎消失,是由于精炼渣将钢中的 S 降到  $8 \times 10^{-6}$  以下,其与 Mn 的活度积低于 MnS 析出的平衡活度积。

### 2.3.3 夹杂物数密度与尺寸变化

分别在三组方案中,将试验抽取的 1#、2#和 3#样品,采用 SEM-EDS 系统在 1450 放大倍数下各统计 90 个视场,并采用 IPP6 软件处理后获得整个试验过程中夹杂物的数密度与平均尺寸变化,如图 6 所示。

可以看出,三个方案中均是 2#样较 1#样夹杂物数密度增加,3#样中夹杂物数密度最小。这是由于

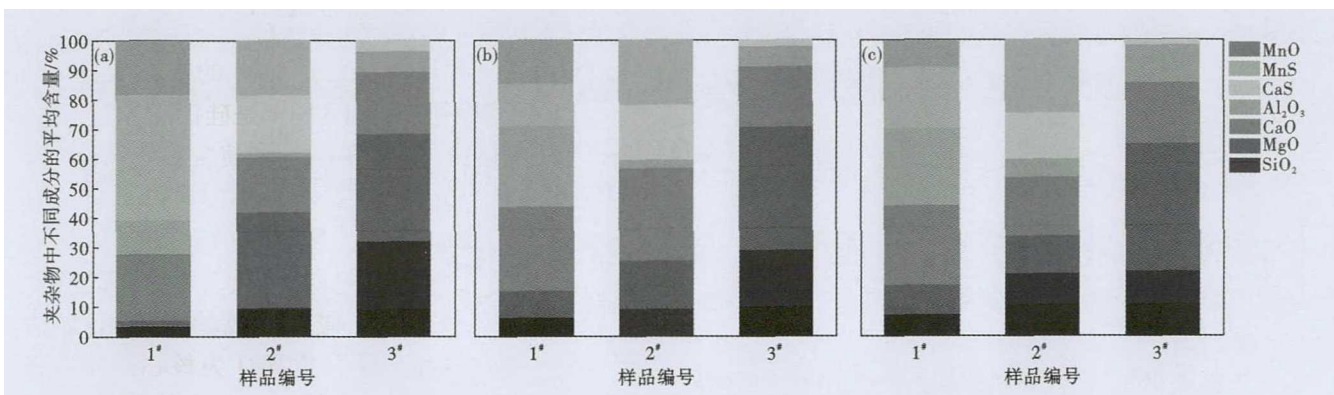


图 5 55SiCr 钢中夹杂物平均成分变化:脱氧工艺 C1 (a),C2 (b)和 C3 (c)

Fig. 5 Variation of average composition of inclusions in steel 55SiCr;deoxidation process C1 (a),C2 (b) and C3 (c)

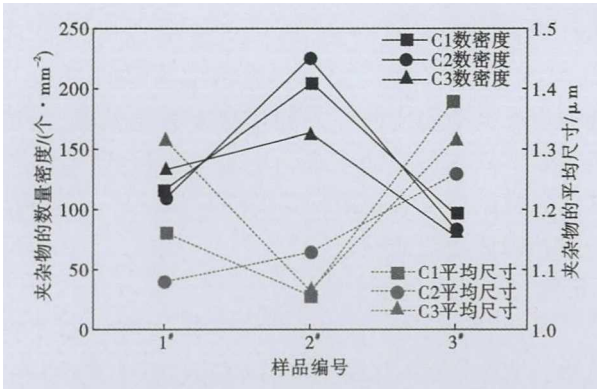


图 6 55SiCr 钢中夹杂物数量密度和平均尺寸

Fig. 6 Inclusion number density and average size in steel 55SiCr

合金中强脱氧元素与氧的结合能力强,形成了大量细小的夹杂物颗粒,因而数量增加。而加渣精炼后夹杂物被渣吸附,使钢中夹杂物数量减少。从夹杂物平均尺寸来看,C1 和 C3 方案在加合金后尺寸都降低,而加渣精炼后尺寸增加,可能是由于精炼过程中夹杂物碰撞长大而未及时上浮去除,也有一部分来自于耐材侵蚀。综合来看,C2 方案精炼后夹杂物数量和尺寸都比较小。

### 3 结论

(1)低氧条件下加入 SiCaBa 合金还可进一步深脱氧,总氧最低可降低至  $7 \times 10^{-6}$ 。

(2)低氧条件下加入 SiCaBa 合金可深度脱硫,但需要合适的精炼渣能及时将脱硫产物吸附,该实验条件下可将钢中硫降至  $7 \times 10^{-6}$ 。

(3)低氧条件下加入 SiCaBa 合金能细化夹杂物颗粒,加渣精炼后能降低夹杂物的数密度。

(4)420 kg 钢中加入 0.2 kg (即 0.48 kg/t<sub>钢</sub>) 49.8% Si-25.6% Ca-11.1% Ba 的 SiCaBa 合金和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量低于 1% 的精炼渣其脱氧脱硫的效果较好。

国家自然科学基金资助项目 (51874033, U1860111);北京市自然科学基金资助项目 (2182038)

### 参考文献

- [1]卢俊,曾渝,张弛,等.汽车发动机气门弹簧用钢研究进展[J].钢铁研究学报,2008,20(11):1-5.
- [2]孟耀青,郑永瑞,赵昊乾.汽车用弹簧线材夹杂物的控制[J].钢铁研究学报,2015,27(8):1-6.
- [3]Hu Y,Chen W,Wan C,et al. Effect of Deoxidation Process on Inclusion and Fatigue Performance of Spring Steel for Automobile Suspension[J]. Metallurgical and Materials Transactions B. 2018, 49 (2): 569-580.
- [4]李阳,姜周华,刘杨,等.用含钡合金对不锈钢脱氧、脱硫和还原脱磷[J].钢铁研究学报,2006,18(8):14-18.
- [5]尉利敏,刘平,罗海炯.硅钙钡脱氧剂在炼钢中的应用[J].包钢科技,2010,36(5):5-6.
- [6]茅卫东.SUS304 不锈钢表面抛光缺陷原因分析及改进措施[J].上海金属,2011,33(2):58-62.
- [7]龙云鑫.Si-Ca-Ba 复合脱氧剂在炼钢生产中的应用与研究[J].炼钢,2005, 21(2):19-21.
- [8]唐海燕,郭路召,聂日新,等. Si-Ca-Ba 复合脱氧剂成分设计与脱氧能力的热力学研究[J].钢铁研究学报,2018, 30(12):963-969.
- [9]郭汉杰.冶金物理化学教程[M].北京:冶金工业出版社,2004. 283-286.

刘锦文(1993-),男,硕士研究生,太原理工大学(本科)毕业,特殊钢冶炼及连铸研究。E-mail:834745586@qq.com

收稿日期:2019-12-25

**欢迎全国冶金、机械、耐材及相关  
行业在《特殊钢》杂志上刊登工艺设备  
和技术、产品研发宣传广告**