

Ca 和 Ti 含量对 55SiCr 弹簧钢中夹杂物特性的影响

张同生^{1*}, 李人升², 王万林², 杨健¹

1. 上海大学材料科学与工程学院省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444
2. 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083

Effect of Ca and Ti contents on inclusion characteristics of 55SiCr spring steel

Tongsheng Zhang^{1*}, Rensheng Li², Wanlin Wang², Jian Yang¹

1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel(Shanghai University), Shanghai 200444, China.
2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China.

1. 前言

弹簧钢作为特种钢材, 广泛应用于机械制造、车辆工程、高速铁路、电子元器件等领域。近年来, 汽车工业和高速铁路的高速发展, 对弹簧钢的抗疲劳性能、弹性、韧性提出了更高的要求^[1]。硬质夹杂物是导致弹簧钢疲劳抗力降低的主要原因^[2]。钢中的钛元素可以提高塑性和韧性, 但产生的 TiO_x 夹杂物, 不仅引起抗疲劳性能下降, 还会在连铸过程中引起喷嘴堵塞问题^[3-4]。因此, 研究含 Ti 和 Ca 含量变化对弹簧钢中夹杂物特征的影响具有重要价值。一方面阐明了夹杂物随钛含量变化的演化规律, 另一方面研究了钙处理后夹杂物在不同 Ti/Al 比钢水中的转变行为。本研究采用场发射扫描电子显微镜和能谱仪(EDS)对熔体中的夹杂物进行检测和分析。研究结果为 Ti-Ca 复合处理的工业应用和解决弹簧钢生产中的夹杂物控制问题提供了理论依据。

2. 实验材料和步骤

2.1. 实验材料

共冶炼 3 炉初始氧质量分数分别为 0.02 wt% (熔体 1)、0.02 wt% (熔体 2)、0.021 wt% (熔体 3) 的弹簧钢。本实验采用电解铁(99.99% Fe, 中国沈阳嘉贝商贸有限公司)、电解锰(99.98% Mn, 中国中冶新盾合金有限公司)、铬颗粒(99.99% Cr, 中国清河冠泰材料有限公司)、高纯硅(99.99% Si, 中国中冶新盾合金有限公司)、Fe₂O₃ 粉末(中国天津科梅尔化学试剂有限公司)分别置于高纯氧化铝坩埚。实验中保持氩气气氛。气体流量由气体流量计保持在 1L/min。

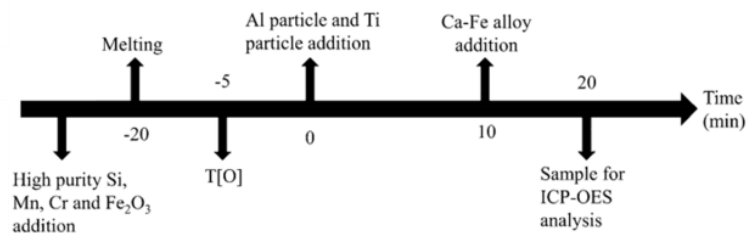


图 1 熔炼过程中的总体操作方案

Fig. 1 The general operation scheme in melting process

2.2. 实验步骤

高温实验进行如图 1 所示。首先，以设计的总氧含量预熔化电解铁、硅、铬颗粒、锰和 Fe_2O_3 粉末。在熔体完全变成液体后，将熔体在 1550°C 下保持 20 分钟以进行均质。然后，将不同质量的高纯 Al 和 Ti 颗粒加入熔体中。反应 10 min 后，加入 Ca-Fe 丝进行钙处理。同时，将熔化的熔体用装有泵的玻璃管取出，迅速放入水中淬火。

3. 结果与分析

按上述实验方案进行操作得到的 3 炉弹簧钢实验钢的化学成分如表 1 所示。实验熔体根据钛、钙含量可分为低钛低钙熔体(熔体 1)、高钛低钙熔体(熔体 2)和高钛高钙熔体(熔体 3)三种类型。

表 1 实验钢的化学成分（质量分数，%）

Table 1 Chemical composition of experimental steels (mass fraction, %)

No.	Si	Cr	Mn	Al	Ti	Ca
1	1.41	0.62	0.63	0.0056	0.0052	0.001
2	1.38	0.64	0.66	0.0061	0.153	0.0009
3	1.4	0.65	0.65	0.0058	0.151	0.0024

为了研究不同熔体中的夹杂物特征，采用 FE-SEM 和 EDS 对其氧化物组成进行了分析。需要注意的是，由于在检测中发现了复合相夹杂物，因此在本研究统计夹杂物成分时，将不同相区域百分比乘以相应区域的元素含量，然后通过求和得到每个夹杂物的平均成分。然后将组成转化为 Ti_3O_5 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MnO 、 CaO 的质量百分比，放入 Al_2O_3 - SiO_2 - Ti_3O_5 - CaO -10%MnO 的相图中(如图 2)。红线代表液相区域，相图中的每个点代表一个夹杂物，红星代表熔体中典型夹杂物成分。熔体 1 中夹杂物主要落在液相区，典型夹杂物呈球形，如图 2a 所示。熔体 2 中的夹杂物主要分布在假硼岩区和液相区，如图 2b 所示。熔体 3 中夹杂物分布在液相区、假硼岩区和钙钛矿相区(图 2c)。此外，还清楚地发现在熔体 2 和熔体 3 中白色物质与黑色基体共存。为了探究白色物质，在熔体 3 中夹杂物的两个区域分别进行 EDS 点测，结果显示白色物质与 TiO_x 密切相关。

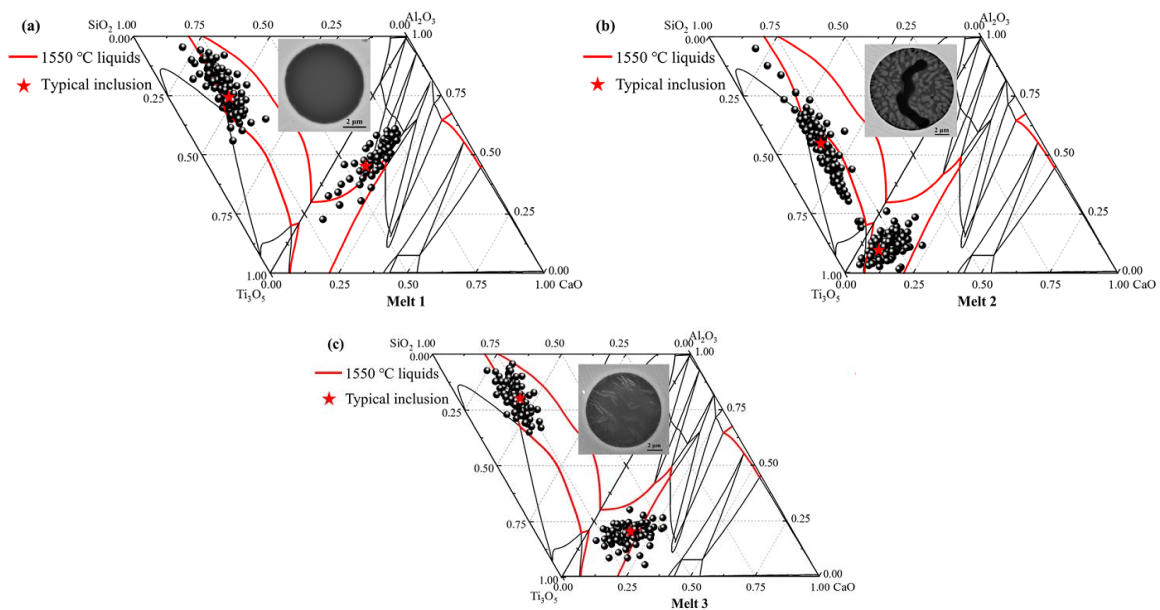


图 2 典型夹杂物形态及组成

Fig. 2 Morphology of typical inclusions and inclusions compositions in phase diagram

为探索 Fe-Si-Mn-Cr-Al-Ti-Ca-O 熔体中白色物质的形成机制，对典型夹杂物进行面分析分析，如图 3 所示。在熔体 1 中的夹杂物内层主要为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ，外层为 TiO_x 聚集，如图 3a 所示。结合表 1 中熔体组成可以看出，熔体中 Ti 含量越高， TiO_x 聚集越多，夹杂物中 TiO_x 由外向内分布越多(图 3b)。此外，与熔体 2 相比，图 3c 中 Ca 含量越高， TiO_x 越低。

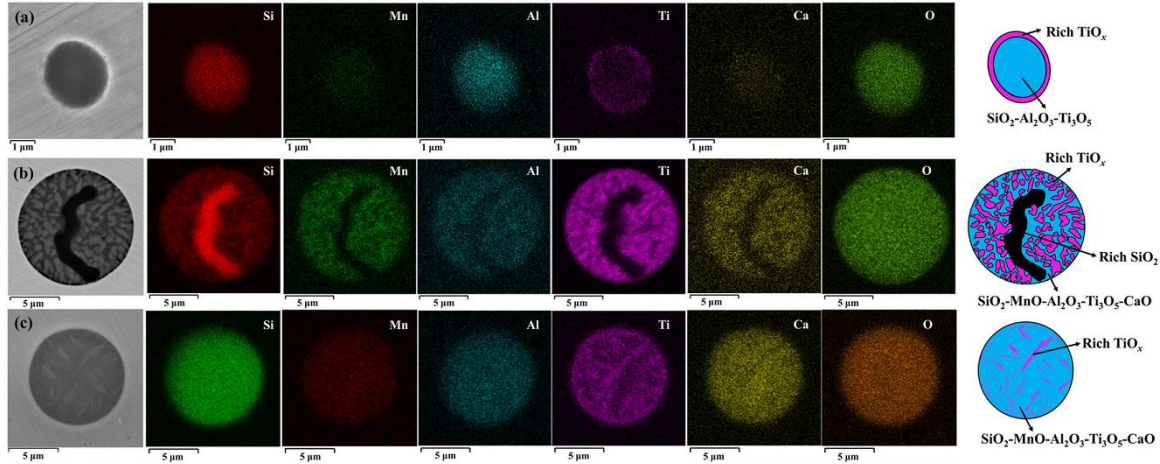


图 3 典型夹杂物的元素扫描 (a 熔体 1; b 熔体 2; c 熔体 3)

Fig. 3 Elemental mapping of typical inclusions (a Melt 1; b melt 2; c melt 3)

表 2 本研究中涉及到反应和自由能数据^[5-6]

Table 2 Reaction and free energy data are involved in this study

反应方程	$\Delta G^0/(\text{J mol}^{-1})$
$[\text{Si}]+2[\text{O}]=(\text{SiO}_2)(\text{s})$	-576,440+218.2 T
$[\text{Mn}]+[\text{O}]=(\text{MnO})(\text{s})$	-284,900+127.64 T
$2[\text{Al}]+3[\text{O}]=(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{s})$	-1,225,000 + 393.8 T
$[\text{Ti}]+2[\text{O}]=(\text{TiO}_2)(\text{s})$	-554,340+174.26 T
$2[\text{Ti}]+3[\text{O}]=(\text{Ti}_2\text{O}_3)(\text{s})$	-845,928+248.6 T
$3[\text{Ti}]+5[\text{O}]=(\text{Ti}_3\text{O}_5)(\text{s})$	-1,392,344+407.7 T
$[\text{Ca}]+[\text{O}]=(\text{CaO})(\text{s})$	-138,240-63.0 T

表 3 本研究中涉及到相互作用系数数据^[7-8]

Table 3 The interaction coefficient data are involved in this study

	Si	Cr	Mn	Al	Ti	Ca	O
Si	0.113	-0.0003	0.0021	0.0596	-	-0.0688	-0.2363
Mn	0.4007	0.0037	0	0.072	0.0195	-	-0.0853
Al	0.0058	0.0257	0.0123	0.0462	0.072	-0.0483	-6.781
Ti	0.0514	0.0565	-	0.1233	0.0134	-	-1.8494
Ca	-0.0997	0.0205	-0.016	-0.074	-	-0.0021	-696.596
O	-0.135	-0.0411	-0.0216	-4.007	-0.6165	-278.433	-0.2055

此外，本文针对白色物质的形成机理进行了热力学计算。首先计算熔体中夹杂物的平均成分，结合典型的夹杂物形貌，发现当 Ti_3O_5 的成分高于 Al_2O_3 时，夹杂物中会出现白色物质。此外，结合表 1 中的熔体成分，Ti 和 Ca 含量与图 3 中白色物质的含量密切相关。借助表 2 和表 3 的数据，计算得出化学反应吉布

斯自由能势图,如图 4 所示。从图 4a 可以看出,当溶解铝(简称[Al])含量低于 0.0006 wt.%时,钛还原 Al_2O_3 比 SiO_2 更容易。从图 4b 可以看出,不同[O]含量的钙还原 Ti_3O_5 所需的[Ca]含量是不同的。当钢中[O]含量低于 0.0003 wt.%时,只需添加 0.0003 wt.%的[Ca],即可实现 Ti_3O_5 的还原。这就解释了为什么熔体 3 中 Ca 含量越高,夹杂物中 Ti_3O_5 的比例越低

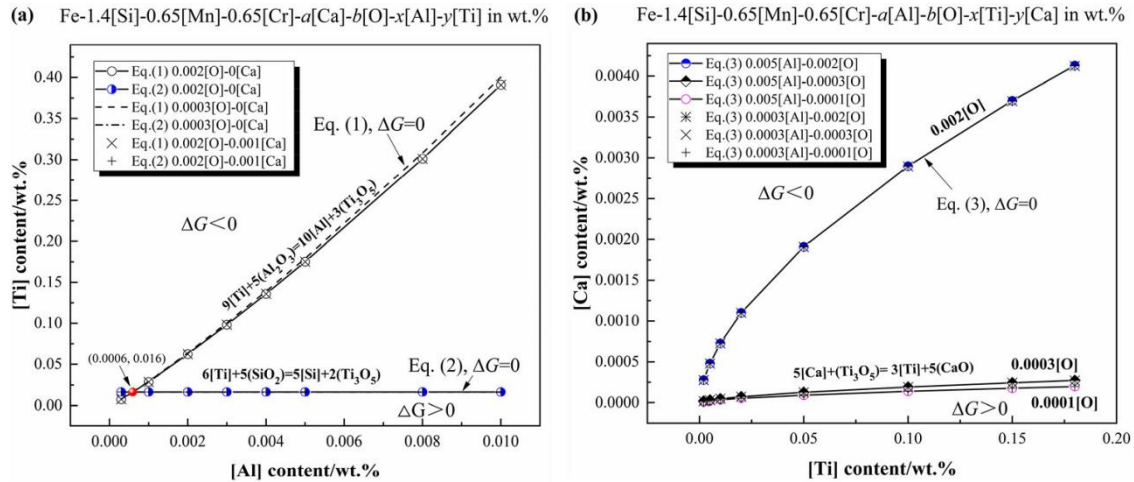


图 4 计算得到的化学反应吉布斯自由能势图。

Fig. 4 Chemical reaction Gibbs free energy potential diagram

4. 结论

(1) 熔体中的夹杂物为含有适当 Ti 和 Ca 含量的液态夹杂物。在不同 Al 含量的钢中, Ti 含量应保持在 Ti/Al 比值小于 1, 因为高钛含量会导致高 Ti_3O_5 的生成。热力学计算表明, 在低 Al 含量熔体中, 夹杂物中的 SiO_2 优先被[Ti]还原, 而不是被 Al_2O_3 还原。

(2) 此外, [Ca]含量越高, TiO_x 在夹杂物中的聚集程度越低, 其浓度应控制在 0.0015~0.0025 wt.%. 热力学计算的夹杂物类型与实验结果吻合较好, TiO_x 的聚集行为与含 Ti_2O_3 的析出相一致。

致谢

感谢国家自然科学基金项目(项目号: 51904346)的支持。

参考文献

- [1] Cai X, Bao Y, Lin L, et al. Steel Res. Int. 87 (2016)1168–1178.
- [2] Chen L, Chen W, Hu Y, et al. Steel Res.Int. 88 (2017) 374-376.
- [3] Byun J. S., Shim J. H., Cho Y. W., et al. Acta Mater. 51(2003) 1593–1606.
- [4] Kivio M, Holappa L, Metall. Mater. Trans. B 43 (2012)233–240.
- [5] The Japan Society for the Promotion of Science, Steelmaking Data Sourcebook[M], New York: The 19th Committee on Steelmaking Gordon and Breach Science Publishers, 1988.
- [6] Itoh H, Hino M, Ban-ya S, Tetsu-to-Hagane 83 (1997)695–700.
- [7] Chen J. Manual of data and charts used in steelmaking, 2nd ed.[M], Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- [8] Park J.H., Todoroki H., ISIJ Int. 50 (2010) 1333–1346.