# 镁对 20CrMo 齿轮钢中夹杂物的影响

## 樊 田 杨乾坤 谢剑波 沈 平 付建勋

(上海大学材料科学与工程学院,先进凝固技术中心,上海 200072)

摘 要: 为了探测镁对 20CrMo 齿轮钢中夹杂物的影响 利用实验室高温电阻炉对齿轮钢进行加镁冶炼试验 結合金相显微镜和扫描电子显微镜研究了不同镁含量对齿轮钢中夹杂物形貌及成分的影响 ,并运用热力学理论研究了不同镁含量对钢中夹杂物成分变化的机理。试验结果表明,试验钢中的夹杂物密度在  $40 \sim 65$  个/mm²。当镁含量为  $8 \times 10^{-6}$ 时,夹杂物等效直径由 2.93  $\mu$ m 增至 3.28  $\mu$ m; 当钢中的镁含量为( $21 \sim 38$ )  $\times 10^{-6}$ 时,夹杂物等效直径在  $2.64 \sim 2.67$   $\mu$ m。随着镁含量的增加 单独 MnS 的百分率从 26.3%降至 2.2% 氧化物的比例从 44.8% 增至 84.8%。热力学表明,镁含量在( $2.63 \sim 7.98$ )  $\times 10^{-6}$ 就可完全改质钢中  $Al_2O_3$  为镁铝尖晶石; 当镁含量大于  $7.98 \times 10^{-6}$ 时,钢中就会形成 MgO。综上可得,镁含量在  $8 \times 10^{-6}$ 左右时复合夹杂物比例较大,氧化物夹杂比例较低,可提高钢的性能。

关键词: 齿轮钢; 镁含量; 夹杂物; 热力学

中图分类号: TF822 ,TG142.4 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019) 06-0149-06

**DOI**: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.06.028 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音 聊科研与作者互动

# Effect of Mg on the Inclusions in 20CrMo Gear Steel

Fan Tian ,Yang Qiankun ,Xie Jianbo Shen Ping ,Fu Jianxun

( Center for Advanced Solidification Technology School of Materials Science and Engineering Shanghai University Shanghai 200072 China)

**Abstract**: In order to detect the effect of Mg on the inclusions in 20CrMo gear steel , the smelting experiments of Mg addition to gear steel were carried out by using a high-temperature tube electric resistance furnace. Combined with the methods of SEM and OM , the morphology and composition of inclusions in this steel were characterized. And the change mechanisms of inclusion compositions in the steel were also investigated with thermodynamics under various Mg additions. Experimental results showed that the density of inclusions amount in steel was in range of  $40 \sim 65 \text{ mm}^2$ . With Mg content of  $8 \times 10^{-6}$ , the equivalent diameter of inclusions increased from 2.93 to 3.28  $\mu m$ , whereas , with Mg content of ( $21 \sim 38$ )  $\times 10^{-6}$ , the equivalent diameter of inclusions was in range of  $2.64 \sim 2.67$   $\mu m$ . With raising the Mg content in the steel, the percentage of single MnS inclusion reduced from 26.3% to 2.2%, while the percentage of oxides increased from 44.8% to 84.8%. Thermodynamics calculation indicated that the Mg with content of ( $2.63 \sim 7.98$ )  $\times 10^{-6}$  could completely modify the  $Al_2O_3$  into MgO •  $Al_2O_3$  spinel; when Mg content is above  $7.98 \times 10^{-6}$  MgO inclusions were generated. It is concluded that the proportion of composite inclusions at 8 ppm of Mg content was the maximum , whereas the proportion of oxides was relatively lower , which is beneficial to improving the mechanical properties of gear steel.

**Key words**: gear steel Mg treatment inclusions thermodynamics

收稿日期: 2019-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(51874195&51671124)。

# 0 引言

20CrMo 齿轮钢是一种高品质汽车用齿轮钢 ,主要用于制造重卡车齿轮 ,服役期间承受大弯曲应力、接触应力和冲击应力 <sup>[1]</sup> ,因此对其生产要求非常严格。然而 ,20CrMo 齿轮钢是铝脱氧镇静钢 ,通常钢中存在大量高熔点硬质 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物 ,这些夹杂物在轧制时割伤钢基体 ,导致形成应力集中源 ,降低了钢的疲劳寿命 <sup>[2]</sup>。同时 ,钢中硫化物因轧制变形而形成长条 II 类危害硫化物 ,降低了钢的冲击性能 <sup>[1]</sup>。目前 ,国内外学者提出在炼钢期间用镁处理钢中氧化铝以及硫化物的方法 ,有效改变钢中夹杂物形貌和组成 ,形成 "外软内硬"的复合夹杂物 <sup>[1 3-6]</sup> ,提高了钢的力学性能 ,此方法对提高 20CrMo 齿轮钢性能具有重要意义。

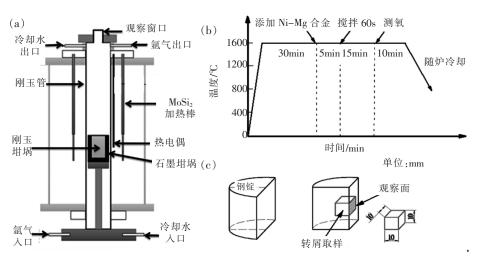
Wang 等 $^{[7]}$  研究表明镁处理能把钢中不规则和簇状的  $Al_2O_3$  夹杂物转变为  $MgO \cdot Al_2O_3$  ,并以  $MgO \cdot Al_2O_3$  为核心 ,外部包裹 MnS 的复合夹杂物。 Du 等 $^{[8]}$  研究表明镁处理可有效阻止  $Al_2O_3$  颗粒的碰撞、团聚和长大 形成细小弥散分布的  $MgO \cdot Al_2O_3$  夹杂物 从而提高钢铁材料的性能。Tsunekage 等 $^{[1,9]}$  分别讨论了镁一钙处理对含硫钢力学性能以及硫化物形貌的影响 发现形成了纺锤形的( Mn ,Ca) S 和 ( Mn ,Mg) S 夹杂物 同时较大地提高了钢的横向冲击性能。

Ohta 等<sup>[10]</sup>分别讨论了 Ni-Mg 合金对含低硫 Fe-10% (质量分数) Ni 熔体夹杂物性能影响 ,发现加入合金后细小 MgO 粒子里层复合包裹 MgS 和( Mg ,Mn) S 夹杂物。肖国华等<sup>[11]</sup> 研究表明了镁处理使硫化物由II 类向III类和I类转变 ,改善了硫化物的分布 ,但尺寸有所增大。田俊等<sup>[12]</sup> 研究表明了镁处理有利于钢中形成更加细小的 Mg-Al-O 氧化物夹杂质点 ,在钢液凝固过程中 ,这些夹杂作为 MnS 析出的形核核心 ,减少了 MnS 沿晶界析出的数量。然而 ,目前很少有关于镁处理对 20CrMo 齿轮钢夹杂物变质效果的研究。

因此 笔者利用实验室高温电阻炉对 20CrMo 齿轮钢进行加镁冶炼试验 结合金相显微镜和扫描电子显微镜研究不同镁含量对 20CrMo 齿轮钢中夹杂物形貌及成分的影响 ,并运用热力学理论研究了不同镁含量对 20CrMo 齿轮钢中夹杂物成分的变化机理 ,为提升 20CrMo 齿轮钢性能提供理论基础。

## 1 试验材料与研究方法

采用高温井式硅钼棒电阻炉开展 20CrMo 齿轮钢镁改质的实验室冶炼 如图 1(a) 所示。试验原料为铸坯材料 其成分如表 1 所示。试验所用的合金添加剂为 Ni-Mg(3:1) 合金 耗材包括高纯刚玉坩埚、高纯石英管、钼棒(99.9%)、纯铁皮(99.99%)。试验钢的成分见表 1。



(a)-高温电阻炉;(b)-试验操作细节;(c)-扫描及金相取样位置

图 1 试验流程 Fig.1 Flow chart of experiments

将断面尺寸为 425 mm×320 mm 的铸坯切割为 长方体钢块,去掉表面氧化层后,酒精冲洗并吹干。 试验时 将每炉大约 500 g 的钢锭放入刚玉坩埚内, 然后将刚玉坩埚放入石墨坩埚内,以使刚玉坩埚受

0%

热均匀,炉内采用氩气(99.999 %)保护,氩气流量为 1 L/min。炉子温度控制曲线如图 1 (b) 所示,设定升温至 1 600 ℃时,保温 30 min 以使钢样熔清,然后加入纯铁皮包裹的 Ni-Mg 合金,加合金后保温 5 min 再用石英管搅拌约 1 min 后,保温 5 min 烧炼试样随炉冷却至室温。本试验分为  $5 \text{ 组 } 1^{\text{#}}$  为原始钢熔炼; $2^{\text{#}} \sim 5^{\text{#}}$  为不同加镁量熔炼。

Table 1

试验后 在钢样( $\emptyset$  = 53 mm) 中心部位切取 10 mm×10 mm×10 mm 的金相和扫描样 并在对应位置钻屑 如图 1(e) 所示。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES) 检测钻屑中镁元素含量。金相样抛光后在蔡司(Axio-Image A2M) 光学显微镜下观察钢中夹杂物分布及形态 同时采用 Phenom 背散射扫描电镜观察分析钢中夹杂物的形貌和组分。

表 1 原料的化学成分

Chemical compositions of raw materials

Table 1 Chemical compositions of faw materials							<i>,,</i> ,				
类型	С	Si	Mn	P	s	Mo	$\operatorname{Cr}$	Al	Ca	Ni	Mg
20CrMo	0.19	0.25	0.79	0.006 3	0.002 5	0.195	1.036	0.023 7	0.001 5		
Ni-Mg 合金	0.56	0.11								74.19	24.29

# 2 结果与讨论

### 2.1 镁含量对夹杂物数量及大小的影响

试验后 在不同冶炼钢锭的中心部位 分别用钻床取屑约  $2\sim3$  g 后 ,送由国家钢铁材料测试中心 ,使用感应耦合等离子光学发射谱仪测量的钢中镁含量 ,其检测结果如表 2 所示。表明试验钢锭中镁含量在( $8\sim38$ )× $10^{-6}$ 的范围 ,实际上 Ni-Mg 合金添加量较多 ,而收得率较低 ,主要是由于 Mg 化学性质活泼 ,沸点低(1024 °C) ,高温下挥发严重。当 Ni-Mg 合金放入高温熔体中时 ,镁剧烈喷溅 ,收得率降低 ,一般维持在  $2\%\sim4\%^{[1]}$  。

采用金相显微镜观察钢中的夹杂物,金相照片如图 2 所示。从图 2 看出,20CrMo 齿轮钢原样

中的夹杂物数量和尺寸较小。随着钢中镁含量的增加 ,夹杂物数量增加。为进一步分析夹杂物形态和镁含量之间的关系 ,采用 Image-Pro-Plus 软件对金相照片进行统计 ,其结果如图 3 所示。其中 , $N_A$  为钢中夹杂物密度 ,个 $/mm^2$ ;  $d_A$  为钢中夹杂物等效直径 , $\mu m$ 。

表 2 实验室冶炼镁含量检测结果
Table 2 Results for Mg content in smelting steel ingots after determinations

编号	镁含量×10 <sup>6</sup>
1#	0
2#	8
3#	21
4#	30
5#	30 38

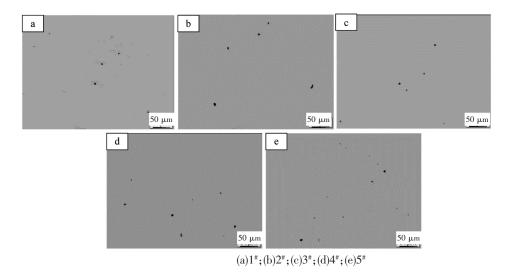


图 2 不同含量的镁试样金相

Fig.2 Metallographic images of 5 schemes under various Mg additions

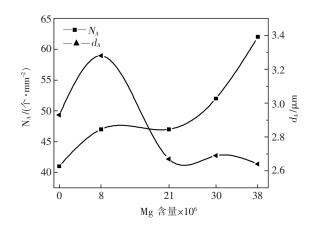


图 3 不同镁含量试样中夹杂物统计结果 Fig. 3 Statistics for inclusions of 5 schemes under various Mg additions

从统计结果图 3 可知 20CrMo 齿轮钢中的夹杂物密度在  $40 \sim 65$  个/mm²。随着钢中镁含量的增加 ,夹杂物密度逐渐增加 ,镁含量为  $38 \times 10^{-6}$  ,夹杂物密度为 62 个/mm² 增加了约 50% ,这说明镁处理增加了齿轮钢中的夹杂物数量。另外 ,随着镁含量的增加 ,夹杂物平均等效直径先增加后减小 ,当镁含量为  $8 \times 10^{-6}$  时 ,夹杂物等效直径由 2.93  $\mu$ m 增加到了 3.28  $\mu$ m; 随着镁含量的进一步增加至  $21 \times 10^{-6}$  时 ,夹杂物等效直径开始减小; 当钢中的镁含量为

 $(21~38) \times 10^{-6}$ 时,夹杂物等效直径在 2.64~2.67 μm 范围。

为进一步分析不同等效直径夹杂物与镁含量之 间的变化关系 统计了不同夹杂物等效直径比例的 关系 如表 3 所示。从表 3 可以看出 随着镁含量的 增加 / 等效直径为 0~1.5 µm 的夹杂物百分含量先 减小后增加; 当镁含量为 8×10<sup>-6</sup>时 ,等效直径为 0~ 1.5 µm 的夹杂物所占的比例由 41%降至 22% ,当镁 含量达到 21×10<sup>-6</sup>时 增加到了 36% 随着镁含量的 进一步增加 此等效直径区间夹杂物比例变化不大。 等效直径为 1.5~3.0 µm 的夹杂物百分含量随着镁 含量的增加而增加。夹杂物等效直径在3.0~6.0 μm 的百分含量随着镁含量的增加 ,其所占的比例 先增加后减小。当镁含量为 8×10<sup>-6</sup>时 ,夹杂物等效 直径比例由 24% 增至 34% ,然而当镁含量为 38× 10-6时,夹杂物比例降低到了20%。随着镁含量的 增加 夹杂物等效直径在 6.0~10 μm 的所占的比 例 同样呈现出先增后减再增加的趋势。当镁含量 为 8×10<sup>-6</sup>时 ,夹杂物比例由 10%增至 13% ,此后随 着镁含量的增加,此类夹杂物比例先减小到21× 10<sup>-6</sup>的 5% 随后又增加到 31×10<sup>-6</sup>的 9%。等效直径 大于 10 µm 的夹杂物所占比例很小,小于 2%,仅出 现在 2 # 和 4 # 。

表 3 镁处理后钢中不同等效直径夹杂物的比例

Table 3 Percentages of inclusions under different equivalent diameters and Mg additions

编号	比例/%							
	0~1.5 μm	1.5~3.0 μm	3.0~6.0 µm	6.0~10 μm	>10 µm			
1#	41	23	24	10	2			
2#	22	30	34	13	1			
3#	36	31	29	5	0			
4#	33	34	24	9	1			
5#	37	35	20	8	0			

由表 3 可以看出,镁处理对小尺寸夹杂物改质效果尤为显著,同时镁处理后,夹杂物尺寸更加集中,可以减弱大尺寸非金属夹杂所产生的负面影响。当镁含量较高时,钢中等效直径小于 3 μm 的夹杂物比例增加 / 等效直径在 3~10 μm 的夹杂物比例减小,这说明当钢中镁超过一定量时 / 整体夹杂物尺寸有向小尺寸集中的趋势。

## 2.2 镁含量对夹杂物成分的影响

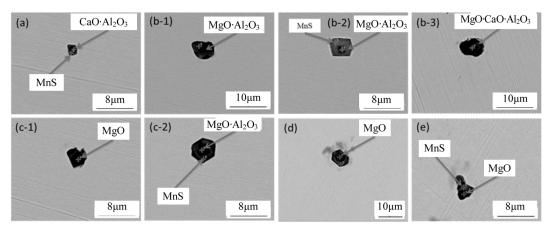
为了分析镁处理后夹杂物成分的变化,采用带能谱的扫描电镜对夹杂物进行逐个分析,并利用能谱确定夹杂物的类型,镁改质后钢中典型夹杂物形

貌如图 4 所示。

从图 4 可以看出 ,铸坯原样熔炼后 ,钢中夹杂物主要为 MnS、钙铝酸盐和氧化物与 MnS 形成的复合夹杂物; 当镁含量为  $8\times10^{-6}$  时 ,夹杂物已经向 MgO •  $Al_2O_3$  转化 ,此时钢中的夹杂物主要为 MgO •  $Al_2O_3$  与 MnS 形成的复合夹杂物; 随着镁含量的进一步增加 ,镁铝钙氧复合夹杂物消失; 当镁含量为  $21\times10^{-6}$  时 ,钢中夹杂物转变为 MgO •  $Al_2O_3$  、MgO •  $Al_2O_3$  与 MnS 形成的复合夹杂物和 MgO; 当镁含量分别为  $31\times10^{-6}$  和  $38\times10^{-6}$  时 ,钢中夹杂物主要为 MgO、MgO 与 MnS 形成的复合

夹杂物和少  $MgO \cdot Al_2O_3$ 。 因此 ,増加钢中镁含量 , 夹杂物转变为:  $CaO \cdot Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \rightarrow MgO \cdot Al_2O_3 \rightarrow MgO$ 。

为了进一步分析镁处理后钢中夹杂物的变化 对 镁处理后试样中的夹杂物进行统计 在扫描电镜下 每 个试样随机观察 100 个夹杂物 统计每类夹杂物个数 并计算所占比例 结果表明: 随着镁含量的增加 钢中 氧化物与 MnS 形成的复合夹杂物比例先增加后减小 单独 MnS 的比例下降 ,氧化物的比例增加。 $1^{\#}\sim 5^{\#}$ 样所对应带核心的复合硫化物比例 ,分别为: 28.9%、27.8%、40.5%、32.3%、13.0%; 单独 MnS 的百分率分别为: 26.3%、16.7%、5.4%、6.5%、2.2%; 氧化物的比例分别为: 44.8%、55.5%、54.1%、61.3%、84.8%。



(a)1 $^{\#}$ ; (b-1)2 $^{\#}$ -1; (b-2)2 $^{\#}$ -2; (b-3)2 $^{\#}$ -3; (c-1)3 $^{\#}$ -1; (c-2)3 $^{\#}$ -2; (d)4 $^{\#}$ ; (c)5 $^{\#}$ 

#### 图 4 镁改质后典型夹杂物照片

Fig.4 Typical SEM images of 5 schemes under various Mg additions

随着钢中镁含量的增加,氧化物夹杂所占的 比例逐渐增加 其原因是钢中形成了大量的MgO· Al,O,,当镁含量较高时,还会形成 MgO 夹杂物, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 MgO 的形成 ,导致了钢中氧化物夹 杂所占的比例逐渐增加[1]。 MnS 包裹氧化物形成 的复合夹杂物比例呈现出先增加后减小的趋势, 单独 MnS 夹杂物则呈现出逐渐减小的趋势。在镁 含量较低时,加入钢中的镁与钙铝酸盐反应,将钢 中的夹杂物改质为 MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和钙镁铝氧复合 夹杂物,由于 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能更好的作为 MnS 析出 的形核质点 ,导致了钢中氧化物与 MnS 形成的复 合夹杂物比例增加,单独 MnS 夹杂物比例减小。 当镁含量较高时,钢中会形成大量的 MgO • Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,甚至形成 MgO ,这些 MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 弥散分布于钢中,促使更多的 MnS 夹杂物依附于 这些氧化物析出,则单独 MnS 夹杂物比例进一步 减小,同时由于钢中硫含量较低,所以氧化物与 MnS 形成的复合夹杂物增加速率,没有 MgO • Al,O,和 MgO 夹杂物的速率高,这就导致了 MgO 与 MnS 形成的复合夹杂物比例降低。综合分析可 得 20CrMo 齿轮钢中镁含量在 8×10<sup>-6</sup>左右较合

适,此时复合夹杂物比例较大,氧化物夹杂比例较低,可以提高钢的综合性能。

#### 2.3 热力学分析镁对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 变性的影响

在钢中加入镍一镁合金后,部分镁溶解在钢液中与凝固过程中形成的  $Al_2O_3$  反应,形成 MgO•  $Al_2O_3$  如表 4 所示。镁处理时,钢中的  $Al_2O_3$  夹杂物会与 [Mg] 发生反应,生成镁铝尖晶石,由于镁铝尖晶石不易聚集,在钢中弥散分布,能够显著改善钢的抗疲劳性能和冲击韧性。根据 20CrMo 齿轮钢的成分,采用 FactSage 软件计算镁处理过程中,夹杂物热力学优势区域,如图 5 所示,图中 Spinel 表示镁铝尖晶石。

表 4 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 尖晶石形成反应<sup>[13]</sup>
Table 4 Reactions in MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel formation<sup>[13]</sup>

反应方程式	$\lg K$
$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3(s)$	-11.62+45 300/T
[Mg] + [O] = MgO(s)	4.28+4700/T
$MgO(s) + Al_2O_3(s) = MgO \cdot Al_2O_3(s)$	0.60+1~083/T
$2[Al]+4[O]+[Mg]=MgO \cdot Al_2O_3(s)$	6.736+51 080/T
$2[Al] + 3[O] + MgO(s) = MgO \cdot Al_2O_3(s)$	-11.02+46 384/T
$[Mg] + [O] + Al_2O_3(s) = MgO \cdot Al_2O_3(s)$	4.89+5 874/T

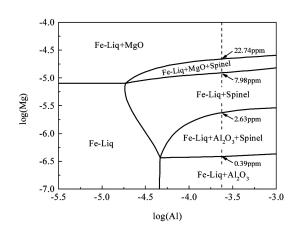


图 5 热力学分析镁处理对夹杂物稳定区域的影响 Fig.5 Effect of Mg treatment on steady-state region of inclusions with thermodynamics

从图 5 可以看出 ,只需要镁含量大于  $0.39 \times 10^{-6}$  就可以把钢中的  $Al_2O_3$  夹杂物改质为镁铝尖晶石 ,并且当镁含量大于  $2.63 \times 10^{-6}$ 时 ,理论上可以

把  $Al_2O_3$  夹杂物完全改质为镁铝尖晶石 ,当镁含量大于  $7.98\times10^{-6}$ 时 ,钢中就会形成 MgO 夹杂物。

基于以上热力学及试验分析可知 ,20CrMo 齿轮 钢镁处理时  $,钢中镁含量在(2.63~7.98)\times10^{-6}$ 就可完全改质钢中的 ,203 夹杂物。

## 3 结论

- 1) 随着 20 MnCr 齿轮钢中镁含量的增加 ,夹杂物密度逐渐增加 ,夹杂物等效直径先增加后降低。其等效直径为  $0 \sim 1.5~\mu\text{m}$  的夹杂物先减小后增加  $3 \sim 6~\mu\text{m}$  的夹杂物先增加后减小。
- 2) 随着镁含量的增加 钢中的复合夹杂物比例先增加后降低 氧化物夹杂比例增加 20CrMo 齿轮钢中较适镁含量为 8×10<sup>-6</sup>左右 此时钢的夹杂物形态较好。
- 3) 热力学计算表明 20 MnCr 齿轮钢镁处理时 , 只要保证镁含量在( $2.63 \sim 7.98$ )× $10^{-6}$ 就可达到全部 改质  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热力学条件。

#### 参考文献

- [1] Xie J B Zhang D Yang Q K et al. Exploration of morphology evolution of the inclusions in Mg-treated 16MnCrS5 steel [J]. Iron-making Steelmaking 2019 6(46): 564-573.
- [2] Guo Dengyang ,Wu Xiaodong ,Chen Ruilong ,et al. Research on precipitation of inclusions in calcium-treated sulfur-containing 20CrMo gear steel [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2012 ,33(6):69-73.

  (郭登仰 吴晓东 陈瑞泷 等.钙处理含硫 20CrMo 齿轮钢夹杂物析出研究 [J].钢铁钒钛 2012 ,33(6):69-73.)
- [3] Zhang T S ,Wang D Y ,Liu C W et al. Modification of inclusions in liquid iron by Mg treatment [J]. Journal of Iron and Steel Research International 2014 21(s1): 99-103.
- [4] Jiang Z H Zhang Y Yang L I et al. Effect of modification treatment on inclusions in 430 stainless steel by Mg-Al alloys [J]. Journal of Iron and Steel Research International 2013 20: 6-10.
- [5] Zhang T S ,Wang D Y ,Jiang M F.Effect of magnesium on evolution of oxide and sulfide in liquid iron at 1 873 K[J]. Journal of Iron and Steel Research International 2014 21: 1073-1080.
- [6] Ai Kenan Xie Jianbo Zeng Zhiqi *et al*. Effect of Mg on microstructure and sulfide in non-quenched and tempered steel [J]. Journal of Iron and Steel Research International 2019 36(4): 361-367.
  (艾克南 湖剑波 .曾志崎 .等.镁对非调质钢中组织及硫化物的影响[J].钢铁研究学报 2019 36(4): 361-367.)
- [7] Wang H Li J Shi C B et al. Evolution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions by magnesium treatment in H13 hot work die steel [J]. Ironmaking Steelmaking 2016 44(2): 128–133.
- [8] Du G Li J Wang Z B et al. Effect of magnesium addition on behavior of collision and agglomeration between solid inclusion particles on H13 steel melts [J]. Steel Research International 2016 88(3): 1–9.
- [9] Tsunekage N ,Tsubakino H.Effects of sulfur content and sulfide forming elements addition on impact properties of ferrite pearlitic micro-alloyed steels [J].ISIJ International 2007 ,41:498-505.
- [10] Fujii K Nagasaka T ,Hino M.Activities of the constituents in spinel solid solution and free energies of formation of MgO ,MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J].ISIJ International 2007 ,40: 1059–1066.
- [11] Xiao Guohua ,Dong Han ,Wang Maoqiu ,et al. Effect of Mg/Ca-treatment on morphology of sulfide in non-quenched and tempered steel [J].Iron & Steel 2011 A6(4):65-69.

  ( 肖国华 董瀚 ,王毛球 等.镁和镁钙处理对非调质钢中硫化物形态的影响[J].钢铁 2011 A6(4):65-69.)
- [12] Tian Jun ,Wang Deyong ,Qu Tianpeng ,et al. Role and distinction of Ca and Mg to sulfide modification for sulfur steel [J]. Iron & Steel 2017 52(11): 32-36.

  (田俊 ,王德勇 屈天鹏 ,等. 钱在含硫钢中硫化物变性过程中的作用 [J]. 钢铁 2017 52(11): 32-36.)
- [13] Chen P J Zhu C Y Li G Q *et al*. Effect of sulfur concentration on precipitation behaviors of MnS-containing inclusions in GCr15 bearing steels after LF refining [J]. ISIJ International 2017 57: 1019–1028.