

# 钢脱氧及非金属 夹杂物的变性处理

〔苏〕 Г.М. 伊茨科维奇 著  
王长林 译  
杜华云 校

## 内 容 提 要

本书系根据苏联冶金出版社1981年出版的Г.М.Ицкович著《Раскисление стали и модификация неметаллических включений》一书翻译的。

本书阐述了有关非金属夹杂物对钢质量和性能的影响的现代概念。列举了钢脱氧和脱硫过程的某些热力学关系和动力学因素。分析了铝强脱氧过程中出现的某些现象。特别着重研究了那些有害于结构钢韧性各向异性和其他性能的夹杂物所具有的成分和形态。探讨了旨在使非金属夹杂物变性改善钢质量的主要原理。系统地讨论了用稀土金属和含钙合金进行变性处理的理论与实践。

本书供科研单位和冶金企业的科研人员和工程技术人员使用，也可供高等院校有关专业师生参阅。

本书有图148幅，表31个，参考书目457项。

## 钢脱氧及非金属夹杂物的变性处理

〔苏〕 Г.М.伊茨科维奇 著

王长林 译

杜华云 校

责任编辑 王华宗

\*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店 北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张 8 1/2"字数 223 千字

1986年3月第一版 1986年3月第一次印刷

印数00,001~2,270册

统一书号：15062·4302 定价2.40元

## 前　　言

提高金属的质量目前已成为国民经济中最重要的课题。

除化学成分均匀性和有害元素含量外，非金属夹杂物的数量也是钢的主要质量参数。它对钢的各向异性、冷脆临界点、焊接性能、时效倾向、工艺塑性和接触强度等等都有影响。

由于用户对钢质量的要求越来越严格，“纯净钢”的问题具有现实意义。根据现代概念，不仅夹杂物的绝对含量，而且其成分、形态、分布以及轧制过程中的变形特性均对金属质量有重大影响。

随着脱氧和脱硫理论与实践的不断发展，对氧、硫、氧化物和硫化物夹杂的行为的认识不断深化，同时还揭示了加入各种元素（变性剂）进行变性处理，使夹杂物成分和形态向有利方面转化的可能性。

本书论述了脱氧、脱硫以及多种来源的氧化物夹杂和硫化物夹杂生成的基本原理；探讨了减少氧化物和硫化物以及旨在提高金属质量，使夹杂物形态改善的各种可能和方法。各种变性剂的物理化学特性、工艺和使用性能的相互关系，是变性剂实际应用的理论基础。

本书作者仅就碳结钢和既具有高强度又具有高塑性的低合金钢进行探讨，并引用了国内外文献中最可靠的资料，对有关的各种问题和论点进行了阐述和详细说明。

H.I.克利沃莎波娃（Кривошапова）对本书原稿的修订给予了很大帮助；技术科学博士И.Н.高里科夫（Голиков）教授提供了宝贵意见。作者在此一并致谢。

# 目 录

## 前言

第一章 关于“纯净钢”和非金属夹杂物的影响	1
一、夹杂物依其尺寸和来源的分类	2
二、非金属夹杂物对钢制品中缺陷形成的影响	4
三、非金属夹杂物部位的应力集中与非金属夹杂物本质和形态的关系	7
四、夹杂物的临界尺寸	11
五、非金属夹杂物对碳素高强钢和低合金高强钢中形成疲劳裂纹的影响	15
第二章 钢脱氧及氧化物夹杂	18
一、钢脱氧过程的热力学基本原理	18
二、脱氧动力学	35
三、脱氧后的钢液与大气接触时的二次氧化	60
四、脱氧后的钢液与耐火材料的相互作用	67
五、脱氧对浇钢水口套眼的影响	70
六、钢锭结晶条件对粗大夹杂物生成的影响	73
七、不同来源的夹杂物的相对数量	77
第三章 脱硫及硫化物夹杂	78
一、硫化物的生成	78
二、在非金属相中的溶解度	79
三、动力学基础	82
四、铁、锰硫化物和氧硫化物的形态	83
五、硫化锰的变形	92
六、硫化物夹杂的行为及其对结构钢韧性和断裂特征的影响	105
第四章 变性处理的基本原理	116
一、非金属夹杂物的变性处理	118
二、硫化物效应	121
第五章 用钛和锆对非金属夹杂物进行变性处理	126
一、钛	126



二、 锌 .....	128
<b>第六章 用稀土金属进行变性处理.....</b>	<b>130</b>
一、 稀土元素与其它元素的状态图 .....	131
二、 决定稀土元素行为的某些热力学关系 .....	135
三、 稀土金属的二次氧化对夹杂物形态变化的影响 .....	147
四、 用稀土金属处理后钢中的夹杂物 .....	148
五、 稀土夹杂物排除动力学 .....	155
六、 向钢水中加稀土的方法 .....	161
七、 最佳稀土金属加入剂及其对钢性能的影响 .....	164
<b>第七章 用钙和含钙合金脱氧、脱硫以及使夹杂物变性 ..</b>	<b>182</b>
一、 钙 .....	182
二、 在含钙合金中掺加其他元素以提高钙的效率 .....	196
<b>第八章 喷吹钙合金和含钙化合物.....</b>	<b>212</b>
一、 喷吹钙合金和含钙化合物粉末脱氧和脱硫的动力学模型 .....	212
二、 喷吹含有氧化钙的粉末的研究 .....	217
三、 在工业生产条件下喷吹钙合金和含钙化合物 .....	224
四、 钢包衬的影响 .....	232
<b>第九章 钙合金和含钙化合物对钢性能的影响 .....</b>	<b>235</b>
一、 加入钙合金对钢性能的影响 .....	235
二、 喷吹钙合金和含钙化合物对钢性能的影响 .....	239
<b>参考文献.....</b>	<b>248</b>

# 第一章 关于“纯净钢”和非金属 夹杂物的影响

消除或减弱夹杂物对各种钢制品以及在各种具体介质中钢寿命的有害影响，是冶金行业最复杂的任务之一。夹杂物种类繁多，成分复杂，形态各异，在未找到定量关系之前，钢的某些使用性能与夹杂物之间的因果关系并不很清楚。

多次发现这种情况，即金属的化学成分和组织都相同，但它们的某些机械性能却有很大差别。据此，“纯净钢”的概念是相对的。因为每吨钢中有 $10^{12} \sim 10^{15}$ 个氧化物夹杂，而硫化物和氧硫化物的数量则与此相近或数量级更高些<sup>[1,2]</sup>，所以，应当把夹杂物当作钢的天然的组成部分看待。由此，钢的质量在很大程度上必然决定于钢-夹杂物整个体系的成分和组织组份的最佳化，亦即钢的使用特性最好。从这一观点出发，目前对于夹杂物本质和特征的研究已大大落后于对金属相的研究。

以前认为钢制品的性能（特别是机械性能），与钢中含氧量与含硫量有关，而近期的研究结果表明，氧化物和硫化物的种类、数量、尺寸及其在钢中的分布才具有决定性的意义。目前，高纯钢的生产已获得很大成效，然而，毫无疑问，普通工业用钢肯定含有大量夹杂物。

因此，不必采用代价很高的措施，使夹杂物的总数量降到最低水平，尽力控制夹杂物的成分和形态，则效果最好。这样就可以利用夹杂物的有利特性，并确保夹杂物的有害作用不致构成潜在的危险。

“纯净钢”或“纯净度”这一概念的提出已有二十个年头了。这里所说的纯净度，是指不同成分和不同形态的非金属夹杂物的含量而言。这样一来，古良也夫（Гуляев）<sup>[3]</sup>的论点就会使人感到有些不解。古良也夫的这些论点与流行的概念不同，他

所指的纯净度仅就有无有害元素而言，并且按古德佐夫（Гудц-ов）的分类，这些有害元素系指硫、磷、气体和有色金属。除了非金属夹杂物的影响外，作者认为“不同方法生产出来的钢，其性能上的差别主要由有害元素的含量所决定”〔3,6~7页〕。这一观点与第二相（包括非金属夹杂物）作用的现代概念有矛盾。

## 一、夹杂物依其尺寸和来源的分类

因为大家采用的夹杂物的分类方法和标准不一，所以对钢中出现的夹杂物不可能象对化学成分或强度试验那样，用数字进行记录比较。

很早以前就提出了微观夹杂和宏观夹杂的概念，然而，二者之间的界限仍是极其相对的，并主要根据观测方法予以确定。在瑞典，把1~100毫微米的夹杂叫显微夹杂，大于100毫微米的叫宏观夹杂〔4〕。而苏联则把大于1毫米的叫宏观夹杂，1毫米和小于1毫米的叫显微夹杂〔5,8页〕。文献〔6〕把夹杂物分成三类：超显微夹杂，显微夹杂和大颗粒夹杂，其直径分别为小于1毫微米、1~100毫微米和大于100毫微米。钢中亚显微夹杂物的个数通常为 $10^{11}/\text{厘米}^3$ ；一般认为这种夹杂多半无害，但对于某些钢种，例如硅钢，这种夹杂妨碍晶粒长大，使非取向电工钢的性能恶化。

显微夹杂主要是脱氧产物。众所周知，这种夹杂物影响耐疲劳性和冲击性能，使钢制品过早出现裂纹。显微夹杂的体积、数量和对于钢基体的变形特性，都有很重要的作用。通常，氧化物显微夹杂量与钢中含氧量相对应。在温度一定的条件下，夹杂物的变形特性决定于其化学成分。因此，控制含氧量和选择好脱氧方法乃是控制显微夹杂物数量及其变形特性，以提高钢的机械性能的主要手段。

有时，粗大夹杂物的成分与脱氧产物类似，但是，往往在原钢液纯净度很高的钢锭中，发现其成分与脱氧产物有很大区别的粗大夹杂。这表明其另有来源。粗大夹杂物的数量也不总是与钢锭

含氧量相对应。这种夹杂物所占比例非常小，小于夹杂物总体积的1%。然而，应当看到粗大夹杂对钢制品表面质量和内在性能的有害影响。

显然可以看出，按显微夹杂和宏观夹杂的分类方法，迄今一直与将夹杂物严格按外来的和内生的进行分类的老概念混为一谈。应当力求根据夹杂物的尺寸对金属性能的影响，对夹杂物进行分类。这样做比较合理。

西姆斯（Симс）等<sup>[7]</sup>将夹杂物分成三组：1) 由钢水或正在凝固的钢中析出的内生夹杂（即脱氧产物）；2) 外来夹杂，这是炉衬或其它与钢液接触的材料受机械冲刷或化学腐蚀造成的；3) 钢水在空气中氧化造成的夹杂。颗粒小而数量大的内生夹杂最为典型。

近些年来某些研究人员认为<sup>[9]</sup>，第三组中最好包括外来夹杂物与内生夹杂物之间相互反应的产物，并建议把这一组叫做“相互反应夹杂物”。这一组中可列入尖晶石、某些铝酸盐、硅酸盐和许多其它反应产物。经验表明，工业钢中以此组夹杂物的量为最多。后来，文献<sup>[10]</sup>将“相互反应夹杂物”称之为“外来内生夹杂物”，这是一个复杂的专用名词，但并未明确地反映出这种夹杂物的来源，故未获广泛承认。

有关脱氧产物三氧化二铝也会形成粗大（尺寸可达3毫米）<sup>[11]</sup>夹杂物的确凿资料说明，如果把粗大的夹杂物都看作是外来的，必须提出有力的证据才行。最近很多研究工作证实了这一点。

英国钢铁研究协会研究了几十只钢锭，这些钢锭是用电弧炉冶炼，在钢包中用硅脱氧的。重量为一吨的钢锭中各种尺寸(*d*)的氧化物夹杂总量(*N*)如下：

<i>d</i> , 毫微米	3~10	10~20	20~30	30~40
<i>N</i> , 个	$3.0 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{10}$	$2.4 \times 10^9$	$4.5 \times 10^8$
<i>d</i> , 毫微米	40~60	60~80	$\geq 100$	
<i>N</i> , 个	$1.0 \times 10^8$	$1.0 \times 10^7$	$0.5 \times 10^6$	

即使是最大的夹杂（直径250~300毫微米）也是普通的脱氧产物，而不是落入钢液中的炉衬或炉渣颗粒。此数据与其它类似钢种所得数值相近<sup>[1,2]</sup>。文献[13]使用La<sup>140</sup>和Ba<sup>140</sup>进行的研究指出，炉渣和钢包衬砖造成的夹杂物数量微不足道。科恩（Kohn）等人<sup>[14]</sup>用同位素Ce<sup>141</sup>进行的研究确定，渣流带入的夹杂极少，且实际上没有硅酸盐夹杂。夹杂物的类型非常复杂，这表明脱氧剂或脱氧产物与周围介质（炉渣或耐火材料）可能发生了反应。文献[15]~[18]既提到了外来夹杂的性质，也提到了内生夹杂的特点。

根据已完成的研究工作，外来夹杂的概念还可以再广一些。不管怎样，有一点是清楚的，即它不只是钢中的“耐火砖块或渣粒”。小块耐火砖和炉渣进入钢水熔池后立即参予反应，并且成分和形态都发生很大变化。

此外，一些研究人员过高地估计了某些夹杂，而又明显地低估了钢中其它一些夹杂的影响。与早已确定的概念出入很大的原因，在很大程度上是实验技术和研究方法不够完善。通过已经凝固的金属试样来研究夹杂物在金属熔池中形成的机理是很困难的。除此之外，如果在非真空系统中研究脱氧动力学和夹杂物的形成（很多研究工作正是这样做的），其因果关系被许多其它因素所掩盖，并且导致错误的结论。

## 二、非金属夹杂物对钢制品中缺陷形成的影响

这是一个非常复杂的问题，涉及面也很广，所以我们只能研究一小部分与此有关的现象，和对钢性能起关键作用的某些参数。巴依科夫（Байков）指出，夹杂物引起内应力，使金属断裂<sup>[19,206页]</sup>。由于高强度、高韧性钢，尤其是在北方条件下使用的钢材产量增加很快，所以对导致材料断裂的因素更加重视。

众所周知，强度性能（或结构强度）不仅决定于某些代表金属在载荷下强度状态的参数，而且也决定于其可靠性。一般情况下，结构强度很高的材料，其连续性遭到破坏（即形成裂纹）的可

能性非常小，且即使产生裂纹，其断裂过程的扩展速度也是很慢的。采用带有尖底缺口（裂纹型应力集中点）的试样研究其断裂机理，是从客观上确定结构强度值的理论根据。材料的断裂乃是一复杂的动力学过程，由以下几个阶段组成：断裂的形成阶段（产生裂纹）；裂纹稳定扩展阶段（直到临界长度）；裂纹的不稳定（自我）扩展阶段<sup>[20]</sup>。这里引用一个应力强度因子 $K$ 作为准数。理论上获得了在因平面应力（ $K_c$ ）和平面应变（ $K_{Ic}$ ）状态而产生准脆性断裂的条件下，裂纹外缘处临界平衡的分析表达法。裂纹顶端发生极大的宏观流动时，采用形变参数——裂纹的临界扩展，作为断裂韧性的特性值<sup>[21]</sup>。

一般结构件通常都是在有裂纹状态下使用的。可见，它们能承受的应力大小和可靠性，由其裂纹扩展过程的能量容量所决定。因此，在有裂纹存在的条件下，金属的韧性是有一定限度的；韧性就是一种减小裂纹顶端应力集中的性能，能使裂纹扩展减缓或完全停滞，也就是说，韧性是阻止裂纹扩展的能力。既然金属中裂纹的扩展总是伴有塑性变形，所以纯粹的脆性变形是不存在的，故而金属总是具有某种程度的韧性；脆性断裂的抗力就是韧性的表现<sup>[22,26页]</sup>。实际上，金属的韧性是根据弯曲冲击试验的结果判定的。结构材料的可靠性取决于其对裂纹扩展的抗力大小。因此，可靠性应理解为抵抗韧性断裂（以 $a_p$ 值表示）和避免脆性断裂的可能性（ $a_p = 0$ 时则为脆性断裂）。脆性断裂的抗力以冷脆临界点来描述<sup>[23]</sup>。韧性断裂扩展功（ $a_p$ ）高和冷脆临界点低，则金属的可靠性好。

非金属夹杂物是一种应力集中点，它加速裂纹的生成和扩展，通常对变性抗力无影响，但对韧性断裂的影响却很大。韧性断裂的特点是在其整个过程的各个阶段都有较大的塑性变形。如应力超过计算屈服极限，韧性断裂的扩展速度比较小。在拉力试验时韧性断口的形成为三个阶段<sup>[24]</sup>：1) 形成缩颈，缩颈中出现大量空洞；2) 空洞数量增多，连成一片形成裂纹，向试样轴线垂直方向扩展；3) 裂纹暴露于试样表面，与试样轴线大约

成45度角。空洞通常出现于夹杂物附近或塑性流动较大的区域内<sup>[25]</sup>。由于空洞之间的薄壁破裂，使裂纹扩展，结果形成了所谓的“杯形”（Чашечный）或“窝形”（Ямочный）韧性断口（图1）。目前，把韧性断裂过程分成两个主要阶段：裂纹的生成和裂纹的扩展（图2）。



图1 合金韧性断裂表面形状<sup>[22]</sup>（电子显微镜照片）

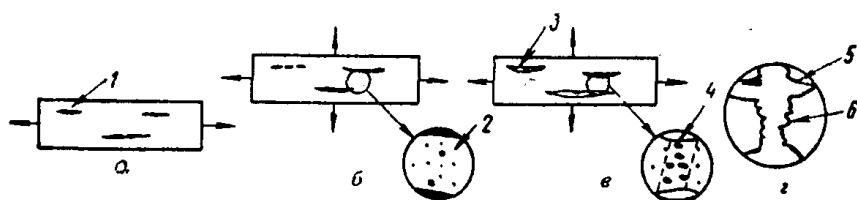


图2 两阶段韧性断裂机理示意图

a—缩颈形成前；b—缩颈形成后；c—断裂；d—断裂后；  
1—延伸变形后的夹杂物；2—细小球形夹杂物；3—轴向裂纹；  
4—显微空洞；5—大的空洞；6—小的空洞

试样的破坏功总值 ( $A_{\text{总}}$ ) 通常由裂纹生成功 ( $A_{\text{生}}$ ) 和在机械力作用下裂纹的韧性扩展（直到裂纹临界值）功 ( $A_{\text{扩}}$ ) 以及裂纹脆性扩展功 ( $A_{\text{脆}}$ ) 所组成：

$$\dot{A}_{\text{总}} = \dot{A}_{\text{生}} + \dot{A}_{\text{塑}}^{\text{初}} + \dot{A}_{\text{塑}}^{\text{后}}$$

由图 3 可看出从韧性断裂向脆性断裂的过渡过程。在塑性为零的温度下，断裂几乎是脆性的，试样表面只有微小的剪断台阶。台阶的宽度随试验温度的提高而增大。

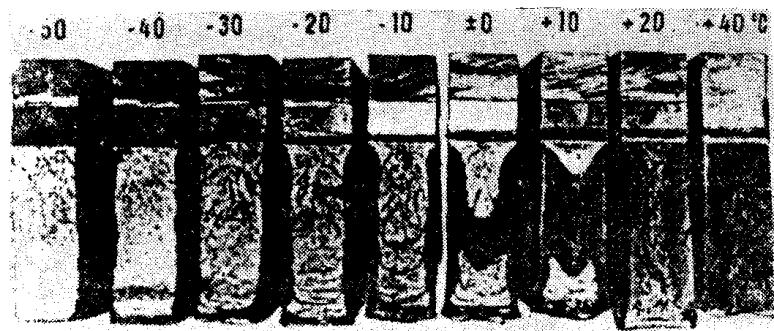


图 3 断裂表面（随温度的降低由韧性断裂向脆性断裂的过渡过程）

### 三、非金属夹杂物部位的应力集中与 非金属夹杂物本质和形态的关系

夹杂物的影响程度与其种类，也就是与其相对于周围金属基体而言的各种性能有关。这里所说的主要性能包括：1) 各种温度下夹杂物的弹性模量和塑性变形能力；2) 由于相应夹杂物与基体热压缩和展宽量不同而在钢中夹杂物周围产生的应力集中。

#### 1. 夹杂物的塑性变形特性

夹杂物的塑性变形性决定着它们在外力作用下形状的总变化，因此，对应力集中的大小也有重大的影响。这种塑性变形特性在金属热变形、冷变形、冷拔和机加工过程中有着重要的作用，也决定着钢制品中夹杂物的有害程度。夹杂物的延伸与钢变形制度和变形程度以及夹杂物本身的类型和形态有关<sup>[27~29]</sup>。

如果钢中夹杂物在一定温度下会变脆而碎裂，则这种夹杂物使整个制品断裂的危险性增大。例如，观测表明，很多硅酸盐夹

杂在高温下易于变形，而低温下是脆性的。文献〔2〕指出，提高硅酸盐夹杂物中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 或 $\text{FeO}$ 含量，其转变成塑性的温度则上升；而提高其 $\text{MnO}$ 含量，则效果相反。夹杂物的熔点与其转变成塑性的温度之间几乎成直线关系。

文献〔27〕(30~32页)指出，用变形特性指数 $\nu = E_b/E_s$ 当作塑性大小的度量是可取的。其中 $E_b$ 和 $E_s$ 分别为夹杂物和基体的真实变形量。如直径为 $a$ 的球形夹杂变成椭圆形，则变形特性指数为〔27〕

$$\nu = 2/3(\lg \lambda / \lg H) \quad (1)$$

式中  $\lambda$ ——变形后椭圆长短轴之比 $b/a$ ；

$H = h_1/h_2$ 是变形前后基体厚度的比值(轧制总压下量)。

在外部应力作用下，于穿透钢板的圆形和椭圆形孔洞边缘处形成的应力集中，可按弹性法测定。如果“孔”(夹杂物)的弹性模量与钢板的弹性模量相应地变化，就可计算出各种夹杂物在钢制品中所产生的影响。埃什尔比(Eshelby)〔33〕粗略地研究了椭圆形夹杂物。文献〔34〕综合了埃什尔比的计算指出，细小夹杂对金属基体也有影响。基斯林(Kiessling)〔35〕运用这一指数将夹杂物分成五类：

- 1) 三氧化二铝和铝酸钙——钢生产过程中任一温度下都不变形；
- 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -尖晶石型双相氧化物——在现有的钢热加工温度范围内不变形；
- 3) 硅酸盐——室温下不变形，但随着温度的升高而急剧变形，变形程度与其化学成分有关；
- 4)  $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 和 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ ——室温下仍具有塑性，但高于400℃后塑性逐渐消失；
- 5)  $\text{MnS}$ ——温度低于1000℃时，变形性能很好，但高于1000℃塑性变差(有例外，但属罕见情况)。

#### (1) 氧化物夹杂

某些氧化物—— $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量很高的铝酸钙或尖晶石，可认为是不变形的夹杂物，因而，热加工过程中在这类夹杂物周围的裂纹或空洞，与温度有很大关系；温度越高，形成裂纹或空洞的可能性越小。

硅酸盐和氧化钙含量较高的铝酸钙，高温下具有很好的塑性〔27~29〕，与钢近似。因此，形成了极长的夹杂物。塑性随温度的降低而急剧变差，夹杂物不变形而破碎。在控制轧制过程中，由于金属的温度下降，导致夹杂物丧失其塑性。

## （2）硫化物夹杂

硫化物与硅酸盐不同，它们不会由塑性的变成脆性的。随着轧钢温度的提高，硫化物的塑性有明显下降的趋势。因此，在较高温下轧制，硫化物夹杂的长度比较短。可利用这种现象使易切钢具有所谓最佳硫化物形态。

图4是硫化物、氧化物和钢的变形抗力与变形温度的关系。在任何情况下变形抗力都随温度的提高而降低。但是，硫化物的变形抗力下降得比钢慢些。因此，高温下硫化物变形比钢要小。与此相反，硅酸盐夹杂物的变形抗力随温度提高下降得比基体要快，因此，钢中氧化物在低温下变形小，高温下变形大。

## 2. 热膨胀系数差值的影响

布鲁克斯班克（Brooksbank）和安德鲁斯（Andrews）〔36〕指出，由于基体与夹杂物的热膨胀系数不同，可在钢中夹杂物周围引起应力集中，结果在某些类型夹杂物周围形成了复杂的应力场或无负荷（Безнагрузочный）应力场〔37〕。根据他们的模型可作如下结论：1) 夹杂物相与钢基体的膨胀系数不一样（表1），冷却过程中在钢基体内那些膨胀系数比钢小的夹杂物（如三氧化二铝、铝酸钙，尖晶石）的周围，可能形成机械应力场。热膨胀系数大的夹杂物（ $\text{MnS}$ ,  $\text{MnSe}$ ①）的周围形成空洞，而热膨胀系数与钢相等的夹杂（如 $\text{MnO}$ 、 $\text{ZnO}_2$ ）对基体无影响；2) 从夹

① 原文如此，可能系 $\text{CaS}$ 之误。——译者

杂质中心算起，半径为 $4r$ 的范围内是基体受夹杂物影响的区域（ $r$ 是球形夹杂物的半径），而基体受圆柱形夹杂和椭圆形夹杂的影响范围，在体积上与此相同。

表 1 列出基体和各种夹杂物的热膨胀系数和泊松比<sup>[36]</sup>。

根据文献[38]的资料，在夹杂物区域范围内，由于膨胀系数的差别而形成了一种所谓预破坏区，这对断裂的发生和发展，有着决定性作用。

表 1 0~800°C范围内各种夹杂物的热膨胀系数( $\alpha$ )

夹杂物类型	成 分	$\alpha \times 10^{-6}$ 1/°C	泊松比 $\mu$
基体	—	12.5	0.290
硫化物	MnS	18.1	0.300
	CaS	14.7	—
铝酸钙	$\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$	8.8	—
	$\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$	5.0	0.234
	$\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)$	6.5	—
	$(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$	7.6	—
	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$	10.0	—
尖晶石	$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	8.4	0.260
	$\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—
	$\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—
刚玉	$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.0	0.250
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	7.9	—
硅酸铝	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{SiO}_2)_2$ <sup>①</sup>	5.0	0.240
	$(\text{MnO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{SiO}_2)_6$ <sup>②</sup>	~2.0	—
氮化物	TiN	9.4	0.192
其它氧化物	MnO	14.1	0.306
	MgO	13.5	0.178
	CaO	13.5	0.210
	FeO	14.2	—
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	12.2	—
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	15.3	0.260

① 多铝红柱石。

② 锰堇青石。

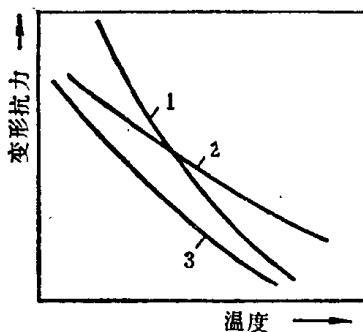


图 4 氧化物、硫化物和钢的变形抗力与温度之关系<sup>[232]</sup>

1—氧化物（硅酸盐夹杂）；2—硫化物；3—钢

#### 四、夹杂物的临界尺寸

基斯林和诺德伯格 (Nordberg)<sup>[4]</sup> 认为，应结合钢制品的性能将夹杂物划分为显微夹杂和宏观夹杂两类。这两位作者引用了夹杂物“临界值”这一概念，并建议将那些因本身尺寸大而对钢的任一性能产生有害影响的夹杂物叫做宏观夹杂，小于此值的叫做显微夹杂。因为钢中不可能完全没有夹杂物，所以他们认为必须定量地确定夹杂物的害处。文献[39]介绍，夹杂物是否应叫做宏观夹杂，与钢的质量和品种有关。例如，通常把铝脱氧的厚钢板中的尺寸大于200毫微米的夹杂物，叫做宏观夹杂。但是，用于生产钢丝、滚动轴承等产品的钢材，尺寸为10毫微米的夹杂也是有害的，也应将其叫做宏观夹杂。如果针对钢的不同性能对各类夹杂物都能确定一个临界尺寸值的话，对于生产厂和用户都会有很大的好处。临界尺寸是无害夹杂和有潜在危险夹杂的界限。近年来，这些意见受到了很大重视。

表2是在一种含氧0.01%而且球形三氧化二铝（密度4.0）均匀分布的假想钢中，夹杂物尺寸因素的影响。

如果氧以直径1000毫微米的夹杂物状态存在于钢中，则钢中即充满许多危险因素。但是，若同样数量的氧以直径0.1毫微米的夹杂物状态存在于钢中，就很难发现，因此，含氧量相同的

钢，根据其夹杂物的尺寸不同，有的可判合格，有的可判废。

在外力的作用下，夹杂物周围同样也可能形成应力集中。众所周知，相同体积的基体都在施加应力方向上受影响。因而，当钢材受力或形成复杂应力时，夹杂物周围的基体与其它部分的基体处于不同的状态（图5）。

**表 2 氯化物夹杂的尺寸及其分布对钢中形成缺陷的影响**

夹杂物尺寸 毫微米	每吨钢中的夹杂 物数量	一个夹杂物所占 之钢的体积 毫微米 <sup>3</sup>	夹杂物之间的平 均距离 毫微米
1000	$10^5$	$1.3^①$	$1.1 \times 10^8$
100	$10^8$	$1.3^②$	$1.1 \times 10^6$
10	$10^{11}$	$1.3 \times 10^6$	110
1	$10^{14}$	1300	11
$10^{-1}$	$10^{17}$	1.3	1.1
$10^{-2}$	$10^{20}$	$1.3 \times 10^{-3}$	0.11
$10^{-3}$	$10^{23}$	$1.3 \times 10^{-6}$	0.01

① 单位为厘米<sup>3</sup>；

② 单位为毫米<sup>3</sup>。

计算夹杂物的临界尺寸时，首先假设夹杂物是类似于裂纹的缺陷〔4, 12〕。利用 $K_{IC}$ 值确定临界尺寸。对于施加外力 $\sigma_0$ 作用下基体中夹杂物的切线应力 $\sigma_1 = \beta\sigma_0$ ，式中 $\beta$ 是与弹性模量比值 $E_b/E_s$ 有关的应力集中系数。按埃什尔比的资料〔33〕， $E_b = 0.5 \sim 2.0 E_s$ ；在此范围内 $\beta = 2E_s/(E_s + E_b)$ 。

### （1）混杂应力

根据文献〔36〕，热膨胀系数 $\alpha_b < \alpha_s$ 的球形夹杂物，其边界的混杂切线应力为

$$\sigma_2 = E_s E_b (\alpha_b - \alpha_s) \Delta T / [E_b (1 + \mu_s) + 2E_s (1 - 2\mu_s)]$$

$$\sigma_2 = 2E_s \sigma_0 / [1.3E_b + E_s]$$

### （2）总应力

两种应力之和为

$$\sigma_y = \sigma_1 + \sigma_2 = 2\sigma_0 \left( \frac{E_s}{E_s + E_b} + \frac{E_b}{E_s + 1.3E_b} \right) = 2\sigma_0 \gamma$$