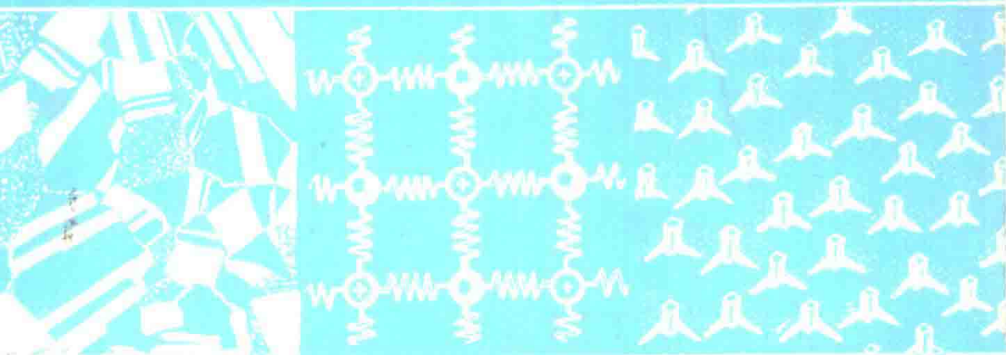
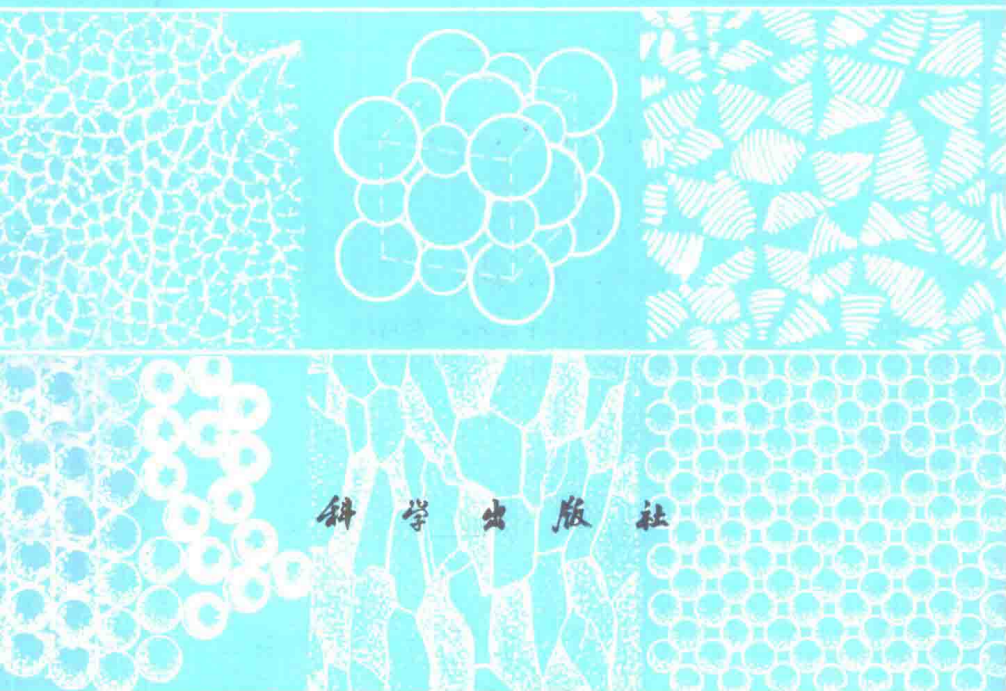


材料科学及测试技术丛书



钢中的非金属夹杂物

李代锺



科学出版社



材料科学及测试技术丛书

钢中的非金属夹杂物

李代锺

科学出版社

1983



内 容 简 介

钢中非金属夹杂物常对钢的质量或性能带来很大影响，但经合理控制，则能得到良好效果。本书是钢中非金属夹杂物研究的一本综合性著作，对夹杂物的来源、形成、转变、固溶、分离、分析、鉴定、控制以及它对钢性能的影响等作了较全面的介绍；阐述了钢中夹杂物研究的发展历程及其主要内容；着重介绍夹杂物形成机制以及夹杂物的类型、形态与钢的性能的关系，热力学在研究夹杂物方面的应用；对某些文献中出现的与事实相矛盾的结论进行了分析。本书可供从事冶金、机械的科研、工程技术人员以及有关高等院校师生参考。

钢中的非金属夹杂物

李代雄

责任编辑 顾锦梗

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

朝阳六六七厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年11月第 一 版 开本：787×1092 1/32
1983年11月第一次印刷 印张：12 1/2 插页：1
印数：01—5,000 字数：287,000

统一书号：15031·532

本社书号：3312·15—2

定价：1.95 元

前 言

现代工程技术的发展对于钢材质量提出了日益严格的要求。钢中非金属夹杂物经常给钢材质量带来很大影响。因此，对它进行了广泛和深入的研究。目前钢中的非金属夹杂物研究已逐渐形成一个分支学科。

非金属夹杂物对钢质量的影响是个十分复杂的问题，不仅它的类型，而且组成、形态、含量、尺寸、分布等都能起作用。了解这些因素与钢的性能的关系，进而有目的地加以控制，从而改善钢的质量，这便是研究钢中非金属夹杂物的主要目的。

五十年代以来，公开发行的有关钢中非金属夹杂物的专著和论文集约有三十余部。其中在1964—1968年，英国钢铁学会分三部分出版了Kießling等著的《钢中非金属夹杂物》（最近又出版了第四部分），1970年6月在匈牙利举行国际“洁净钢”会议，于1972年出版了《洁净钢的生产和应用》论文集；1974年日本举行“第24, 26届西山纪念技术讲座”，并出版了《结构钢中的非金属夹杂物》论文集，1974年12月在纽约举行国际“硫化物夹杂”会议，于1975年出版了《钢中的硫化物夹杂》论文集；1977年9月“国际金属评论”杂志发表了《氧化物夹杂》的专题综合评述。所有这些著作不仅进一步探讨了夹杂物的鉴定分析技术，并且论述了夹杂物的生成及其对性能的影响等等，加深了对钢中夹杂物的认识，有力地推动了夹杂物研究的进展。

我国关于钢中非金属夹杂物的研究，在解放前是个空白点，新中国成立后才开始进行。为了总结钢中非金属夹杂物研究工作并促进它的发展，在当前出版一部“钢中的非金属夹杂物”的著作是十分必要的。

本书着重总结了钢中夹杂物研究的主要进展和存在的问题，并且指出了今后需要注重研究的某些方面。本书共分九章。稀土夹杂物，钛的夹杂物，热力学在研究夹杂物方面的应用诸问题在以往发表的专著中很少提到。而稀土和钛生成的夹杂物，在钢的夹杂物的研究中占有重要的位置，所以本书各列一章。热力学在研究夹杂物的生成和转变等方面将是一个有力的工具，并已有所应用，但还有待今后继续开拓，故亦专章分述。夹杂物的分离和分析一章，总结了五十年代以来的进展，注重在电化学法的应用和发展。目前关于夹杂物的鉴定的专著较多，故本书的重点在提出鉴定与理论推断相结合，对鉴定技术只作了简要叙述，但对广泛应用的金相鉴定法介绍较多。氧化物夹杂物，硫化物夹杂物，夹杂物对钢性能的影响各章主要总结了近十余年来的研究工作，有许多内容是前人的专著中未曾提到的。

由于钢中非金属夹杂物涉及范围甚广，所以本书内容也只能包括其中的某些主要方面，同时由于作者知识水平所限，谬误在所难免，尚希读者予以指正。

目 录

前 言

第一章 概论	1
第二章 氧化物夹杂物	10
2.1 钢铁中的氧	10
2.2 常见的脱氧元素所形成的夹杂物	16
2.2.1 锰	16
2.2.2 硅	19
2.2.3 锰-硅	21
2.2.4 铝	23
2.2.5 钙	28
2.2.6 铬	29
2.3 冶炼和出钢过程夹杂物的变化	30
2.3.1 冶炼过程	30
2.3.2 出钢过程	34
2.3.3 在钢包中	36
2.4 尖晶石夹杂物	38
2.5 铝酸钙夹杂物	45
2.6 大颗粒夹杂物	49
2.6.1 概述	49
2.6.2 来源	50
2.6.3 脱氧制度的影响	51
2.6.4 浇注过程的影响	51
2.6.5 改善的措施	52
第三章 硫化物夹杂物	56
3.1 硫在钢铁中的溶解度	56

3.2	硫化物的形态和形态控制	65
3.3	硫化物的生成规律	75
3.4	其他硫化物在硫化锰中的固溶度	80
3.5	热处理对硫化物的影响	91
3.6	硫化物的塑性	96
3.7	硫化物对钢的过热和过烧的影响	99
第四章	稀土夹杂物	109
4.1	稀土夹杂物的形成规律	109
4.2	稀土对钢中夹杂物含量和形态的影响	119
4.3	稀土对夹杂物分布的影响	124
4.4	用稀土控制夹杂物的类型和形态	133
4.5	稀土在钢中所形成物相的问题	140
4.5.1	稀土氮化物	141
4.5.2	稀土碳化物	143
4.5.3	稀土金属间化合物	145
4.5.4	稀土氢化物	148
第五章	钛的夹杂物	155
5.1	钛的氧化物	155
5.2	钛的硫化物和硫碳化物	158
5.3	氮化物	163
5.4	对钢质量的影响	166
第六章	夹杂物对钢性能的影响	170
6.1	强度	170
6.2	延性	176
6.3	韧性	185
6.4	对板材厚度方向性能和焊接结构件层状撕裂的影响	192
6.5	疲劳	199
6.6	点蚀	211
6.6.1	钢的点蚀和夹杂物对点蚀的影响	211
6.6.2	研究铁素体不锈钢点蚀的例子	214

第七章 夹杂物的鉴定	227
7.1 鉴定方法概述	227
7.2 夹杂物类型的推断	234
7.3 金相鉴定	242
7.3.1 金相试样磨制	242
7.3.2 金相鉴定概述	243
7.3.3 硫化物的鉴定	251
7.3.4 稀土夹杂物的鉴定	261
附录 混合稀土化合物的X射线衍射数据	270
7.3.5 夹杂物类型的鉴定	277
7.4 综合鉴定	283
7.4.1 各种物理方法的综合鉴定	284
7.4.2 鉴定钢材和钢坯因夹杂物产生的质量问题	285
7.4.3 确定轴承钢中夹杂物的性质和起源	286
第八章 夹杂物的分离和测定	291
8.1 化学法分离	291
8.1.1 概述	291
8.1.2 酸溶法	291
8.1.3 置换法	298
8.1.4 卤素法	299
8.2 电化学法分离	313
8.2.1 概述	313
8.2.2 电解装置	313
8.2.3 电解液	318
8.2.4 电流密度	325
8.2.5 恒电位电解	326
8.2.6 电解过程对夹杂物的影响	331
8.2.7 电解后阳极沉淀的处理	339
8.3 硫化物的分离	343
8.3.1 电解分离	343

8.3.2	电解阳极沉淀的处理	346
8.4	夹杂物的测定	349
8.4.1	夹杂物的定量分析	349
8.4.2	硫化物的定量分析	353
8.4.3	夹杂物的间接测定	354
	附录 钢中夹杂物组成的化学分析方法	356
第九章	热力学在夹杂物研究中的若干实例	366
9.1	概述	366
9.2	钢中不存在的两种夹杂物的证明	367
9.2.1	镍的硫化物—— Ni_3S_2	367
9.2.2	自由 MnO	370
9.3	钢中 FeS 和 MnS 两种夹杂的分离的判断	372
9.4	钨在 RE_2O_3 夹杂物中和铈在 RES 夹杂物中 富集的证明	375
9.5	钢中生成不同类型稀土夹杂物的主要影响因 素的推断	377
附录	钢铁中可能形成的一些夹杂物的中英名词对照和 熔点简表	387
致谢		394

第一章 概 论

非金属夹杂物在有的文献资料中曾称为“夹渣”，或称为“炉渣夹杂”，这两个名称似不适合。因为夹渣或炉渣夹杂意味着渣子卷入钢液，未被排除而残留于钢中。这类情况比较少见，非金属夹杂物主要来源是由于钢液冷凝过程中，氧、硫、氮与钢液的平衡随着温度降低而移动，导致氧、硫、氮的各种化合物的平衡常数相应增大，因此而形成各种非金属化合物。在国内文献中还有称夹杂物为“夹灰”的，这个名称也不妥当。所以比较确切的名称应为非金属夹杂物，简称为夹杂物。

非金属夹杂物通常指氧化物、硫化物和一些高熔点氮化物，以及硒化物、碲化物、磷化物。有的文献还将碳化物或金属间相也包括在内。其实，碳化物是钢的基体中的组分，而不应属于夹杂物。但是，有些碳氮硫化物（如 $M_x(C_xN_y)_2S_z$ ，M为Ti或Zr， $x+y=1$ ^[1]），硫碳化物（如 $Zr_4C_2S_2$ ，(Ti, Mn, Fe) $_4C_2S_2$ ^[2]），碳氮化物（如Ti(CN)，Zr(CN)）等，碳原子也参加形成夹杂物。氮化物中如TiN，ZrN等，通称为夹杂物，这些氮化物的溶解和析出与一般热处理无明显关系，但是CrN，AlN等氮化物则受到热处理的影响。所以，概括而言，非金属夹杂物是指其存在状态不受一般热处理的显著影响的非金属化合物。

钢中非金属夹杂物的来源如下：（1）脱氧，脱硫产物，特别是一些比重大的产物没有及时排除。（2）随着钢液温

度降低，硫、氧、氮等杂质元素的溶解度相应下降，于是这些不溶解的杂质元素就呈非金属化合物在钢中沉淀。（3）带入钢液中的炉渣，熔渣或耐火材料。（4）钢液被大气氧化所形成氧化物。通常将前两类夹杂物称为内生夹杂物，后两类夹杂物称为外来夹杂物。

外来夹杂物系偶然产生，通常颗粒大，呈多角形，为成分复杂的氧化物，分布也没有规律。但是，这仅是外来夹杂物所表现的一个方面；而另一个方面是外来夹杂物与钢液发生交互作用，从而使其成分、形态都发生变化；此外，还有内生夹杂物以外来夹杂物为核心沉淀其上，例如碱性电弧炉所生产的高碳含铬轴承钢中常含有铝酸钙和铝镁尖晶石夹杂物，并且多生长在一起。已经证明这种铝酸钙起源于用铝和硅钙的终脱氧，而尖晶石是炉衬和氧化铝或铝酸盐反应的产物^[3,4]。由此可见，不能简单地把外来夹杂物看作是钢液中机械的悬浮物，实际上它们与钢液及内生夹杂物产生相互作用。示踪法的许多测量结果表明，外来夹杂物在钢中的含量通常只占夹杂物总含量的很小一部分，有时甚至难以测定。

内生夹杂物的类型和组成取决于冶炼的脱氧制度和钢的成分。对碳素钢而言，夹杂物的类型和组成取决于冶炼和脱氧方法；对一些合金钢，特别是对含有与氧、硫、氮亲合力很强的合金元素的合金钢而言，钢的成分的变化对夹杂物的影响十分突出。例如含锆、钛等合金元素的钢与不含这些元素的钢比较，夹杂物的类型与组成等的差别很大。通常铝对氧，锰对硫都是亲合力很强的元素，它们在钢中的存在与否，对其中氧化物与硫化物的影响很大。但由于在大多数镇静钢与合金钢中总含有一定量的铝和锰，且铝、锰含量往往高于与钢中氧和硫结合的需要量，所以当与氧、硫亲合力较弱的

元素的含量变化不太大时，对氧化物和硫化物夹杂就没有明显影响。有些微量元素的存在与否对夹杂物没有明显影响，例如硼；而有些微量元素，例如稀土与钙，它们的存在与否对夹杂物的影响就十分突出。由此可见，冶炼方法和钢的成分固然影响夹杂物的类型、组成和形态等，但是影响夹杂物的根本因素是与氧、硫、氮亲合力强的元素的含量。这些元素含量的变化，将对夹杂物的类型、组成和形态等产生强烈影响；与氧、硫、氮亲合力弱的元素，特别是比铁更弱的元素，例如镍、钴等，即使它们的含量变化很大，对夹杂物也不产生明显影响。

钢中非金属夹杂物通常被认为是有害的，所以需要通过各种措施，使其含量尽可能降低。但是，不管炼钢技术怎样改进，钢中总还含有一定量非金属夹杂物。现代工程技术的发展对钢材质量的要求日益严格，有时即使钢中杂质元素的含量已经很低，但所形成的夹杂物仍然影响钢的性能。例如18%Ni-7%Co-5%Mo的高强度钢，即使经过两次真空熔炼，C降低到 $\sim 0.003\%$ ，S降低到 $\sim 0.004\%$ ，但仍有硫碳化钛夹杂物存在；这种夹杂物对钢的断裂韧性和腐蚀疲劳均有危害^[6]。因此，虽然可以采用尽量降低氧、硫等形成非金属夹杂物的含量的办法来提高钢的质量，但是，一方面由于工艺上的困难，经济上不允许，另一方面并不能无限制地降低非金属杂质含量，所以，首先应该了解夹杂物的变化及其与钢性能的关系，从而科学地安排钢中夹杂物的类型、含量、分布、形态等等，最终达到提高钢质量的目的，在这方面现在已经获得了许多知识。已经知道夹杂物在钢中以某种形式或状态存在是有害的，通过改变为另一种存在形式或状态便是无害的。例如：

(1) 铝镇静钢在连注时,有时由于高熔点 Al_2O_3 夹杂物粘结在中间包的水口上,造成钢流不能正常浇注;但是通过改变脱氧制度使在钢液中为固态的 Al_2O_3 夹杂物变为液态的铝酸钙,就可避免夹杂物在水口上的粘结^[6]。

(2) 低碳钢中 AlN 使奥氏体区高温延性显著降低,用钛处理使氮与钛结合生成氮化钛,就可消除 AlN 的这种影响^[7]。

(3) 硫呈 FeS 在奥氏体晶界沉淀时使钢在热加工时产生热脆;当钢中含有足够的锰使硫形成硫化锰时,则可避免热脆的产生^[8,9,10]。

(4) 硫在含钛的奥氏体不锈钢中,即使含量甚低有时仍能形成 $(Ti, M)_2(S, C)$ 夹杂物(M 为 Cr, Fe, Ni, Mo),这种夹杂物与钛形成低熔点共晶存在于晶界,由此降低晶界强度,在焊接时易形成显微裂纹^[11]。钢板的焊接热影响区存在的硫化锰,有时在焊接中熔化,也能导致焊缝附近产生裂纹^[12]。当用稀土处理,使硫转变为高熔点的稀土硫化物或稀土硫氧化物,就可避免在焊接中出现这种缺陷。

(5) 钢中的 Al_2O_3 或铝酸盐、尖晶石夹杂物对拖拉机齿轮的疲劳寿命有不良影响;当钢中添加适量稀土使之转变为 $RE-Al$ 氧化物后,就可改善其疲劳寿命^[13]。

(6) 热加工后的带状硫化物对横向冷弯和横向冲击有明显危害;但如果使加工后的硫化物仍呈球状,则能改善横向性能,甚至达到纵向性能水平^[2,14]。

(7) 一般冶炼所形成的夹杂物不明显影响钢的拉伸强度;然而当用特殊工艺加入颗粒小到一定尺寸的夹杂物,就能改变钢的强度^[15,16]。

(8) 颗粒大而集中的夹杂物对钢的性能很有危害;当夹

杂物的分布适当和颗粒小到一定尺寸,对某些性能的危害就能消除。比如已知钢中的 MnS 小于一定尺寸,在热加工中不产生形变^[17];夹杂物对不同强度级的钢的断裂韧性影响有其相应的临界尺寸^[18]。

(9) 钢液中有同样的氧、硫含量时,对小型铸件,冷却速度大,夹杂物的颗粒小,分布均匀,对性能将不会影响;然而对大型铸件,冷却速度慢,夹杂物产生偏析,颗粒粗大,对性能就有危害。

(10) 同属 MnS 夹杂物,在铸钢中形成球状硫化锰,对机械性能危害很小;但形成共晶或沿晶界分布的硫化锰,对机械性能就危害很大。

(11) 为了保证钢的质量,通常要求夹杂物含量尽可能降低;但是采用特殊工艺向钢液中加入一定量的高熔点的弥散氧化物,却能提高钢的强度,而不明显降低其延性^[16]。

(12) 夹杂物存在于钢中的部位不同,对钢性能的影响也不一样。如夹杂物对疲劳寿命的影响,在部件表面的夹杂物就比内部的夹杂物危害大;存在于表面所能允许的临界尺寸就比内部要小得多^[19]。

上面所举各例中,(1)~(6)例是改变夹杂物的类别,(7)、(8)例是改变其颗粒尺寸,(9)例是改变其颗粒尺寸和分布,(10)例是改变其形状和分布,(11)例是改变其颗粒尺寸和含量,(12)例是指按不同的部位来改变其颗粒尺寸,总的目的是通过适当措施改变夹杂物的有关参量,从而使对性能有害的夹杂物转变为无害的夹杂物。

此外,有的夹杂物在这种使用条件下是有害的,而在另一种使用条件下却是无害的,或者是有利的。例如:

(13) 热加工后的带状硫化物明显降低横向和厚度方向

的延性和韧性。所以要求钢中的硫含量尽可能低；但是对轴承钢的疲劳性能^[20-27]和断裂韧性^[28]而言，硫化物并没有危害；在有的条件下，对疲劳寿命还有改善的效果^[20,22,24-28]。

(14) 不锈钢中的锰铬铁矿夹杂物 ($\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) 对表面抛光有不良影响；但是它对 NaCl 溶液腐蚀性能和弯曲性能却没有影响。为了避免氧化铝夹杂物的生成，需使铝量尽可能低，并且提高 $\frac{\text{Mn}}{\text{Si}}$ 的比值，使钢中的残留氧形成 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 夹杂物，而不形成含氧化铝的夹杂物^[29]。

(15) 钢中加钙时所形成的含钙硫化物是点蚀的起源^[29]；但是所形成的含钙夹杂物对改善横向延性和低温韧性却是有利的^[30]。

(16) 硫在一般钢中是有害杂质，要求含量低；但是作为含硫易切削钢的硫含量远远超过一般钢水平；这就是利用硫化物来改善钢的切削性能，因而它是有利的夹杂物。

(17) 硫化锰在一般钢中是有害的夹杂物，然而在电工硅钢中弥散的硫化锰，能在初次再结晶退火时阻止硅钢正常晶粒长大，而在第二次再结晶退火时使硅钢晶粒按一定取向长大^[31,32]。

上面所述，仅属一些例子。夹杂物的变化对钢性能的影响，还有很丰富的内容。总括而言，提高钢的质量或性能，不仅在于降低非金属夹杂物的含量，更重要的是采取下列措施：

——使残留在钢中的夹杂物具有适宜的分布，尺寸，形态或组成等，降低或消除它对性能或质量的不利影响。

——根据不同的使用性能或受力状态来要求夹杂物的有关参量。

——根据不同钢种和不同受力状态时夹杂物对性能无害的临界尺寸或部位来控制夹杂物的形成。

——充分利用夹杂物对钢的性能的有利方面。钢中非金属夹杂物的研究是随着钢铁工业和工程技术的发展而兴起的，这二十年来进展更为显著。其主要进展约可归纳为如下几方面：

(1) 应用电子探针进行鉴定分析，能方便地了解夹杂物的微观组成，从而有利于了解夹杂物的形成和变化。应用图象分析仪测定除了组成以外的有关参量，如各种形状和尺寸夹杂物的数量，夹杂物之间的距离等等，对了解夹杂物与钢性能的关系就大为便利。

(2) 以夹杂物的热力学性质为理论根据，有目的地控制夹杂物的生成。其中在应用稀土、钙、镁、钛等与硫、氧亲和力很强的元素来控制夹杂物的形态和类型方面，已取得很好的效果。

(3) 应用热力学、相图及其他知识推断夹杂物的形成。初步解释夹杂物的物理性质、受力状态与裂纹的萌生和传播的关系等。从而使钢中夹杂物的研究逐渐摆脱以经验为主的情况。

(4) 夹杂物的变化与钢性能的联系有了许多了解，在将有害的夹杂物改变成为无害的夹杂物方面已有不少措施。夹杂物对钢性能有利的某些方面也得到一些利用。

(5) 了解了因夹杂物所引起的某些质量问题，从而找出改善钢质量的一些措施。

非金属夹杂物从它的形成而言，与炼钢学、冶金过程物理化学、结晶学、热处理、金属学等有其密切关系；就其对性能的影响而言，则与压力加工、金属学、弹性力学和断裂力

学等有关；就其检验而言，就需要应用金相、电子光学、电化学、物理及化学等分析方法。所以有关非金属夹杂物的研究是与上述学科密切相关的一门边缘分支学科。

参 考 文 献

- [1] K. Narita, *Trans. Iron and Steel Inst. Japan*, 1976, 16, No. 4, 208.
- [2] L. Luyckx et al., *Met. Trans.*, 1970, 1, No. 12, 3341.
- [3] Z. Bojarski et al., *Iron and Steel*, 1967, 40, No. 8, 304.
- [4] W. J. M. Salter, F. B. Pickering, *J. Iron and Steel Inst.*, 1969, 207, No. 7, 992.
- [5] T. J. Baker, *J. Iron and Steel Inst.*, 1972, 210, No. 10, 793.
- [6] S. K. Saxena, H. Sandberg et al., *Scand. J. Met.*, 1978, 7, No. 3, 126.
- [7] G. D. Funnell, R. J. Davies, *Metals Tech.*, 1978, 5, No. 5, 150.
- [8] C. T. Anderson et al., *Trans. AIME*, 1954, 200, 835.
- [9] A. Josefsson et al., *J. Iron and Steel Inst.*, 1959, 191, 240.
- [10] G. S. Mann, L. H. V. Vlack, *Met. Trans.*, 1976, 7B, Sept., 469.
- [11] N. G. Persson, "Clean steel", Vol. 1, 142, Soviet-Swedish Symposium, March, 1971, Swedish Contributions, IVA, 1971.
- [12] W. R. Wilson, *Welding Journal*, 1971, Jan., 22.
- [13] W. G. Wilson et al., *Metal Progress*, 1973, 104, No. 7, 75.
- [14] 小指军夫, 铁と钢 1975, 61, No. 14, 2998.
- [15] G. Pomey, B. Trentini, *Revue de metallurgie*, 1971, 68, No. 10, 603.
- [16] 长谷川正义, 竹下一彦, 日本金属学会会报, 1976, 15, No. 7, 462.
- [17] A. Segal et al., *Metals Tech.*, 1977, 4, No. 4, 177.
- [18] R. Kiessling, H. Nordberg, "Clean Steel", Vol. 1, 159, IVA, 1971.
- [19] W. E. Duckworth, E. Ineson, "Clean Steel", ISI Spec. Rep., No. 77, 87, London, 1963.
- [20] R. F. Johnson, J. F. Sewell, *JISI*, 1960, 196, 414.
- [21] L. C. Uhrus, "Clean Steel", ISI Spec. Rep., No. 77, 104, London, 1963.
- [22] D. Brooksbank, *JISI*, 1970, 203, 495.
- [23] S. Baekstrom, "Clean Steel", Vol. 1, 170, IVA, 1971.
- [24] S. Énekes, "Production and Application of Clean Steel", p. 215,