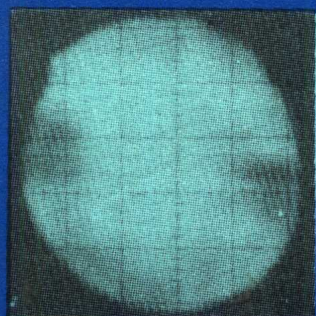
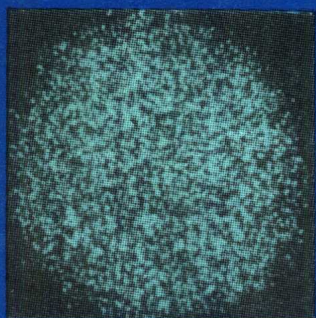


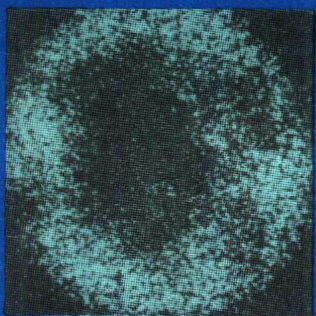
SWEDISH SYMPOSIUM on
Non-Metallic Inclusions
In Steel



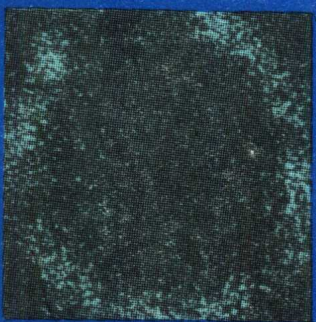
Al



Ca



S



钢中非金属夹杂物控制

—瑞典学术讨论会—

齐齐哈尔钢厂研究所
东北工学院三传教研室

翻 译 出 版 前 言

本文集是根据一九八一年四月在瑞典举行的“钢中非金属夹杂物”学术讨论会汇编的论文集《Swedish Symposium on Non-Metallic Inclusions in Steel》翻译出版的。

这次讨论会是在瑞典举行的有关钢中非金属夹杂物控制的一次重要的学术讨论会。会上发表的论文比较广泛和深入地介绍了瑞典冶金研究工作者近十几年来，在钢中非金属夹杂物的研究方面所取得的进展和成就。内容主要包括：非金属夹杂物的冶金学控制、夹杂物的现代检测分析技术、夹杂物对材料性能的影响，以及有关夹杂物研究工作的动态等。它们反映了因炉外精炼（特别是钢包喷射冶金）技术的发展而发展着的夹杂物冶金控制技术的现状，以及因应用 QTM 和 PASEM 等最新手段而大大改进了的夹杂物检测技术的水平。这些文献对我国许多钢铁生产和研究部门目前通过改进冶炼工艺、发展炉外精炼技术，以提高钢材质量、扩大品种的工作，是有参考价值的。

本文集由齐齐哈尔钢厂研究所和东北工学院三传教研室共同组织出版。由王忠信、李静媛、马廷温、李洁、吴建国、王鹤、李云祖、刘耀儒、郑才翔、李仁古、盛援义等译校。全集由肖泽强总校。李洁、栾志琴任责任编辑。

因翻译、出版时间仓促，错误之处在所难免，欢迎批评指正。

编译者

一九八二年八月

前 言

最近十年来，瑞典学者对钢中夹杂物进行了广泛的研究。其中一些研究课题是对那些用新冶炼工艺，如喷射冶金所产钢中夹杂物形态和分布的控制问题进行研究。所采用的方法是利用现代光学仪器或自动控制的电子仪器来检验夹杂物的特性，同时分析夹杂物对钢性能的影响。这一次学术讨论会的目的，是聚集这一领域内的研究工作者并交流和讨论他们从冶炼过程到最终产品各个方面所取得的研究成果。

瑞典在这一方面的工作中，是有很高水平的。1936年出版的 Benedicks 等著“铁和钢中的夹渣”和 1964~1977年间由 Kiessling 编著的“钢中非金属夹杂物”两本书，对此作出了重要贡献。从历史上讲，瑞典科学工作者对钢中夹杂物感兴趣的一个原因，是因为他们认为，“瑞典钢”一词本身就是一个质量标志。达到这样水平的主要原因，除采用优质原材料外，另一点是瑞典冶金过程的控制是建立在冶金工作者对钢中夹杂物形成原因及其影响具有丰富知识和实践经验的基础上的。

1981年3月

编者 H. Norberg
R. Sandström

目 录

前 言

评 述

“洁净钢”——一个有争议的概念…………… (1)

夹杂物的冶金过程控制

喷射冶金和夹杂物控制……………	(20)
Ca 处理钢中夹杂物的形态及来源……………	(29)
应用 CaO 基粉剂改善铝镇静钢的夹杂物形态及机械性能……………	(48)
夹杂物的冶金过程控制……………	(60)
Z 厚板生产过程中硫化物形态的控制……………	(71)
Fe-50%Ni 合金用铝和稀土混合金属脱氧下的夹杂物控制……………	(84)
钢包喷粉处理的不锈钢中夹杂物的形态……………	(105)

定 量 金 相 学

如何定量钢的清洁度……………	(122)
PASEM 在研究钢中非金属夹杂物方面的应用……………	(129)
把二维夹杂物尺寸分布转换为三维……………	(135)
显微组织在体视学分析中的计算机合成……………	(145)

夹杂物对钢材性能的影响

非金属夹杂物对钢的性能的影响……………	(154)
在拉伸试验及金属加工过程中夹杂物质点怎样控制塑性断裂……………	(181)
缺口和非金属夹杂物对高强度钢疲劳性能的影响……………	(193)
钙处理对钢的切削性能的影响……………	(216)
夹杂物与可抛光性……………	(223)

“洁净钢”——一个有争议的概念

R. Kiessling

“洁净钢”这一术语，是一个相对的概念，它的确切含义一直是变动的。可以说，钢的“洁净度”，就像“美丽”这个名词一样，在很大的程度上，取决于观察者的眼光。昨天的洁净钢，今天就不一定是洁净的了，对于某一特定用途来说是洁净钢，但对于另一用途来说，就不一定是了。比如说，含有 1ppm 杂质的铁，对大多数用户讲，是十分洁净的材料，但是在物理冶金学者的眼中，它就不是十分干净的。这是因为一克这样的铁，将含有 10^{16} 个其他元素的分子，即使采取各种高级的分离手段，残余下来的杂质数目仍然很大。多数钢材消费部门并不需要十分洁净的材料，因为这种材料的抗张强度很低。

物理冶金的进展，扩展了我们对钢材洁净度与材料性能之间关系的认识。现在，炼钢技术和分析技术，仍在继续发展中，因此这方面的认识仍在不断变化。本文所作的评述，只能是对目前进展状况的一个描述。但是，有理由相信，由于妨碍我们了解和克服困难的各方面的障碍正在逐步去除，在今后几年内，我们很可能大大增加对这一领域的认识。

一、洁净钢和炼钢方法

近些年来，炼钢方法的改进，使得钢中有害元素的含量不断减少。不断改进原材料的质量，曾起了重要作用，但是，在这一点上，情况是比较复杂的，因为一些新炼钢法出现的目的，就是为了要采用廉价的质量较差的材料。由于有关各种元素对钢材性质影响的知识不断丰富，因此有可能利用低质原料配合先进冶炼工艺来生产既便宜又洁净的钢。

过去，有关钢的洁净度的讨论，集中在氧、硫、磷和氢等元素上，因此，发展新炼钢法也是为了降低这些有害元素的含量¹⁾。

钢中氧和硫分别以氧化物和硫化物夹杂形式存在。很早以前就发现，钢的洁净度取决于上述氧化物和硫化物夹杂，这些夹杂物的尺寸和出现频率对钢的质量有强烈影响。夹杂物作为钢的组成部分，它们在冶炼过程中形成。它们的尺寸和出现频率有可能减小，形状也可能进行控制，但是，夹杂物总是会出现的。本评述的一部分内容将涉及研究非金属夹杂物的重要课题。

对于磷和氢的作用，已有相当完整的了解，有详尽综述可供参考^{2,3)}。对于多数洁净钢来说，磷的含量为 0.035% 或再低一些，氢的含量为若干 ppm。一般来说，现有的磷和氢对钢性能影响的知识，可以使我们根据这两个元素的含量来鉴定钢的洁净程度，如果已知这些钢材的计划用途的话。磷的含量可以用氧化法或精选原料来降低，目前正在研究脱磷的精炼技术。钢中氢含量可以利用真空处理或惰性气体搅拌法来减少。因此，拟定这两个元素含量标准就变成了一个经济问题，这就要看用户为控制这两个元素的含量能付多少钱。本评述将不再详细讨论这个问题。

近几年来，开始注意研究氧、硫以外的其他微量元素的存在。迄今所获得知识，多来自对高镍合金的研究。特殊钢和高镍合金之间的界线尚不太清楚，但是各种微量元素对这两个类型的合金的影响是相似的。因此作者同时由高镍合金和钢选择示例来说明微量元素的影响。这些微量元素在常规分析中是不进行检验的，它们或者以固溶体形式存在于钢中，或者以沉积物形式存在于某些部位，如晶界上。这些微量元素的含量往往为 0.01% 或更低，但是由于它们局部地富集，因此它们对钢材性能的影响远比按平均含量所估量的要大得多。今后，有关微量元素存在于钢中的课题将不断增多。随着原料储备日益枯竭，冶金工业将不得不越来越多地应用次等原料和废钢来炼钢。与此同时，对钢材质量的要求又愈来愈严，要求限制有害痕迹元素的含量。像 AOD 法的各种新炼钢工艺，可以充分去除上述有害元素，它们为生产杂质含量不超过几 ppm 的洁净钢提供了条件。本文将综述对上述痕迹元素作用的研究结果。

二、非金属夹杂物

商业用钢通常总是含有一定数量的来自冶炼过程的氧和硫。各类元素可溶解在钢液中，氧和硫的浓度通常用物料分析来确定。这时，所谓钢的洁净是指钢中非所需元素的含量而言，讨论钢的净化问题时，往往集中在如何减少这些元素的含量。从过去的情况看，每一种新的炼钢工艺，都使氧、硫含量有所降低。按这种洁净度，即用钢中非需元素含量来标志，各种不同冶炼方法所能达到的水平列入表 1。

虽然钢中氧和硫的总量，可以一般地反映出钢的洁净程度，但是并不完整。氧和硫在钢中的溶解度很低，它们可以以不同氧化物和硫化物的夹杂物形式存在于钢中。这些氧化物和硫化物要影响钢的性质。夹杂物也可以从一些外来源，如炉渣或炉衬进入钢中。夹杂物的数量、尺寸、尺寸分布以及它在钢中的位置，具有十分重要意义。表 2 给出一种含氧 100 ppm 钢中 Al_2O_3 夹杂物尺寸与个数的关系。图 1 所示为不同含硫量下不同尺寸的夹杂物的数目，假定所有夹杂物呈球形且尺寸相等。已经证实，除钢中氧、硫含量以外，氧化物和硫化物夹杂的尺寸，也是决定钢的洁净度的重要因素。

任何一种商业用钢中，可以存在各种尺寸的夹杂物。1962 年，Bergh⁴⁾对一种含氧量为 100ppm 的硅脱氧钢锭中的氧化物夹杂的尺寸分布进行了研究。图 2 示出夹杂物的尺寸分布，图 3 示出各种尺寸范围内夹杂物中氧的含量。在这支 6 吨重的钢锭中，夹杂物的总个数为 3×10^{13} 。其中 98% 的尺寸小于 0.2 μ m，而这些小于 0.2 μ m 的夹杂物中

不同冶炼工艺钢中氧、硫大致含量

表 1

炼钢工艺	氧 ppm	硫 ppm
不锈钢		
感应电炉	100~150	50~200*
电弧炉	60~100	50~200
AOD	50~60	25~150
ESR	20~30	10~30
VAR	10~20	50~200*
高碳钢		
电弧炉	30~50	50~150
电弧炉+DH	25~35	50~150
酸性电弧炉	25~35	100~150*
ESR	20~30	10~30
OBM+RH	15~25	50~200
VAR	10~20	50~150*

* 未脱硫

氧化物夹杂尺寸的影响

钢中氧 100ppm, Al_2O_3 夹杂物呈球形, 尺寸相等

表 2

夹杂物直径 μm	每吨钢夹杂物 数目 个/吨	每个夹杂物所对 应 钢 量	平均夹杂物间的距离
10^3	10^6	$1.3cm^3$	1.1cm
10^2	10^8	$1.3mm^3$	1.1mm
10^1	10^{11}	$1.3 \times 10^6 \mu m^3$	110 μm
10^0	10^{14}	$1300 \mu m^3$	11 μm
10^{-1}	10^{17}	$1.3 \mu m^3$	1.1 μm
10^{-2}	10^{20}	$1.3 \times 10^{-3} \mu m^3$	0.11 μm
10^{-3}	10^{23}	1.3×10^{-6}	110 \AA

只含 1~2% 的氧。显然，不可能将所有氧化物夹杂排除干净。一种只含 1ppm 氧和硫的钢，也将含有 $10^{10} \sim 10^{12}$ 个/吨夹杂物，大多数的尺寸非常小，难于利用光学显微镜观察。为了实现各种炼钢工艺的一个目的，即净化钢液，除开降低氧、

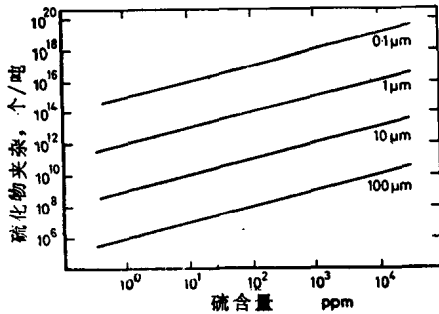


图 1 钢中硫含量、夹杂物尺寸不同时，MnS 夹杂物的数目
假定钢中夹杂物呈球形，尺寸相等

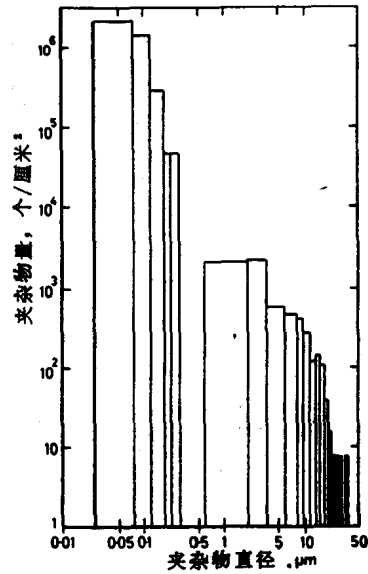


图 2 硅脱氧钢锭中氧化物夹杂的尺寸分布，图中 0.5μm 附近的缺口是由于观察技术造成的⁸⁾

硫含量以外，同时应考虑夹杂物尺寸分布的影响，特别是必须努力避免出现那些对钢材性能影响最严重的大颗粒夹杂物。用几种不同工艺熔炼的 316 号钢中氧化物和硫化物夹杂的尺寸分布见图 4。

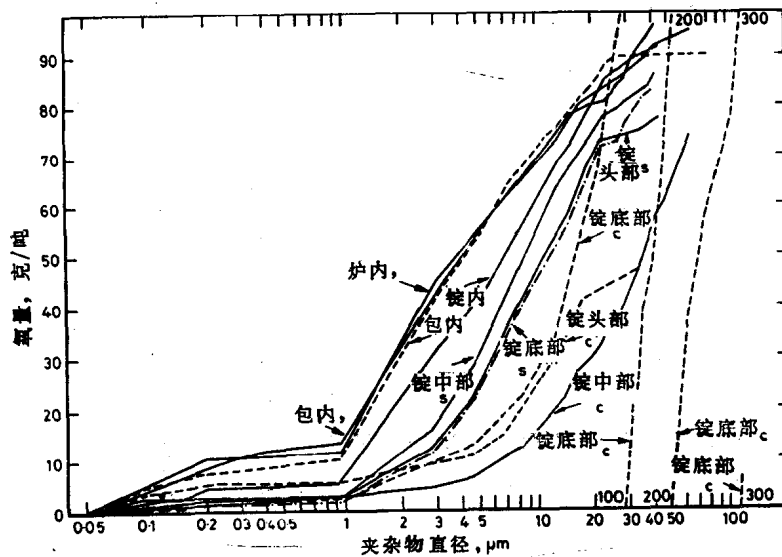


图 3 硅脱氧钢锭中不同夹杂物尺寸范围和不同部位的氧累计含量⁸⁾

当前存在的一个问题是尚不清楚多大尺寸的夹杂物才对钢的性质带来危害。如果能定义出一个夹杂物的临界尺寸，这在描述钢的洁净度方面，将迈出十分重要的一步。这就意味着，对于钢材某一性质，只有那些尺寸大于临界值的夹杂物才起重要影响。凡是夹杂物尺寸大于此临界值的钢，就认为是非洁净钢，凡钢中夹杂物尺寸均小于此临界值，就可以认为这种钢为洁净钢。而夹杂物总量只作为一个次要的参数。因此，氧、硫含量通常是表示钢的一般洁净水平的重要参数，但是对于洁净特征来讲，它们还是不充分的。

夹杂物及夹杂物对钢材性能的影响，已经从多方面进行过研究。第一份重要的总结是三十年代初完成的。Benedicks 等利用显微镜，鉴别了各种不同的夹杂物⁶⁾，Portevin 等也作了重要的总结。主要结论是：存在有两类夹杂物，外来的和内在的，分别来自外来污染源和液体钢或钢凝固时的反应产物。外来夹杂物总是有害的，因此要尽量避免。研究夹杂物的后一个阶段，是 60 年代电子探针分析技术被采用以后。利用这一分析技术，我们可以确定夹杂物的化学组成，鉴别出氧化物和硫化物夹杂系统。这一工作已经由 Kiessling 等汇编在一份夹杂物图册中，这一图册已经经过增补并再版发行⁸⁾。原则上，现在有可能鉴别出差差不多所有的单个夹杂物，弄清楚它们的来源，了解它们在冶金过程中的动态。同时，也积累了一些夹杂物与钢材性质之间关系的知识。

曾经利用断裂韧性计算法来推算影响钢材机械强度的夹杂物临界尺寸⁹⁾。在这些计算中，将夹杂物当作一个伤痕，利用已发表的 K_{Ic} 值，求出静应力下伤痕的临界尺寸¹⁰⁾。对于一种杂质含量不同的高强度钢的计算结果，示于表 3。由表 3 可见，即使对于脆性较大的高强度钢，对于夹杂物来讲，算出的临界伤痕尺寸也太大了(50~100mm)，因此，不可能应用线性弹性力学的方法来近似分析塑性变形的钢。此外，也有人利用热加工时空隙生成原理来计算夹杂物的临界尺寸^{11,12)}。这些结果与实验数据(2.5~3.5 μm)符合得相当良好，当夹杂物为 2.5~3.5 μm 时，开始引起显微裂缝，但是有关理论上的解释尚未完成。

看来，可以预期在几年以后，由于观察技术的发展，可以获得有关夹杂物数目、形状、和尺寸分布的更可靠的统计数据，这种技术还有可能直接提供夹杂物各项参数和钢材机械性能的影响。其基本想法是钢材缺陷应决定于大于某一临界尺寸的夹杂物出现的可能性。这里有两个重要因素，一是取样方法，另一个是在给定试样上观测夹杂物数目、形状和尺寸的方法。

大家知道，夹杂物在钢中不是均匀分布的，分布状况与冶炼工艺有关。图 5 所示为

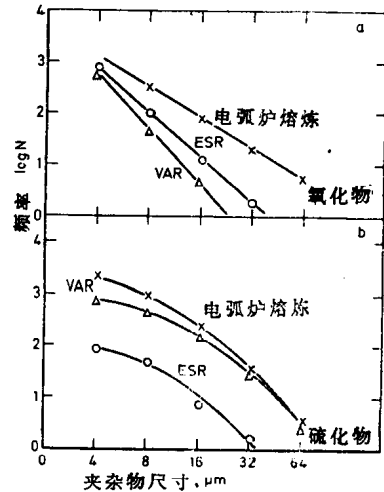


图 4 不同方法冶炼的 316 号钢中氧化物硫化物夹杂尺寸分布的对比

加入物量对低合金钢临界伤痕尺寸的影响*

表 3

加 入 物	临 界 伤 痕 尺 寸 mm			
	A	B	C	D
不加	25	10	10.7	4.8
0.015S	5.2	2.1	2.2	1.0
0.016P	21	8.5	9.0	4.0
0.102Cu	22	8.8	9.4	4.0
0.09Sn	13	5.1	5.4	2.4
0.13As	15	5.9	6.3	2.8
0.014S+0.017P	6.5	2.6	2.7	1.2
0.014S+0.094Cu	19	3.8	4.1	1.8
0.014S+0.104As	1.7	0.7	0.7	0.3
0.016P+0.11Cu	15	6.3	5.9	2.8
0.015P+0.11Sn	5.9	2.3	2.5	1.1
0.015P+0.13As	7.3	2.9	3.1	1.4
0.12Cu+0.12Sn	14	5.6	6.0	2.7
0.12Cu+0.12As	15	5.9	6.3	2.8
0.11Sn+0.12As	4.0	1.7	1.6	0.8

* 表中数据是按 Cottrell 等¹⁰⁾ 文章图 11、图 16 的资料计算的。

A——内部圆形伤痕 B——内部椭圆形伤痕 C——表面半圆形伤痕 D——表面椭圆形伤痕

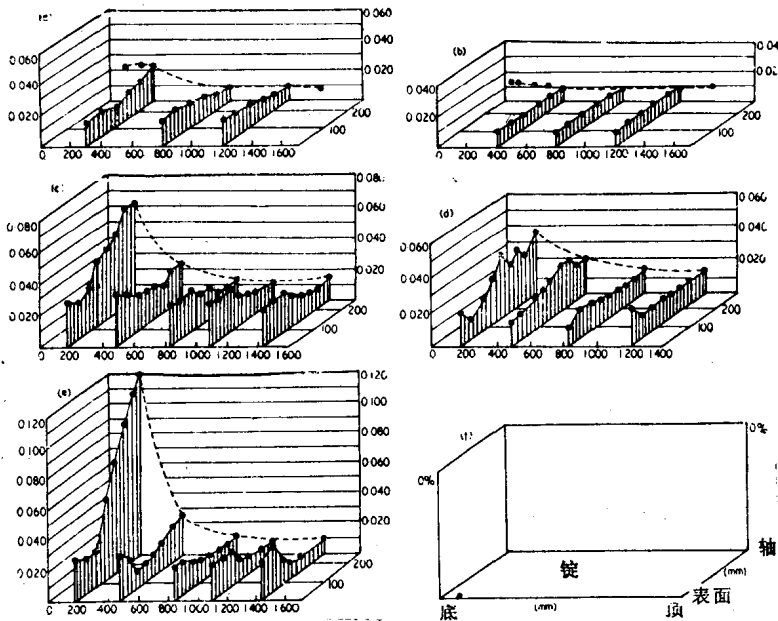


图 5 不同脱氧方法的平炉碳钢锭中氧化物夹杂的体积分布
 a—Fe-Si 半镇静钢, b—钢包 Al 脱氧半镇静钢, c—包内 Al-Si (各 40%) 脱氧半镇静钢,
 d—包内 Al-Si (51%Al27%Si) 脱氧半镇静钢, e—Fe-Ti 脱氧半镇静钢。

平炉钢用不同方式脱氧后氧化物夹杂的分布情况¹³⁾。一般，在钢锭底部的中心部位，夹杂物比其他部位多，而且，这种不均匀分布的状况，从冶炼到制成最终产品，都一直是存在的。因此，如果各部位取样不具有代表性，则得出有关钢的洁净程度，将是波动的。从整个制造流程上取出有代表性的试样也是很重要的。当产品的生产流程建立后或流程中炼钢这一环节有改变以后，有必要对正确取出的试样进行完整分析¹⁴⁾。冶炼工艺应该保证夹杂物在钢锭中的分布尽可能均匀。

夹杂物分析中的一个主要问题，不是测定钢中夹杂物的平均含量，而是确定那些对钢材有害的夹杂物数量。这就是说，测定那些超过一定尺寸的夹杂物的数量。图 6 给出了两个夹杂物计数统计的曲线。钢材 A 中夹杂物平均含量比钢材 B 少，但是，钢材 B 要洁净得多，其原因是钢材 B 中大夹杂物数目比钢材 A 少。由图 3 可见，大夹杂物比较稀少，这表明需要进行大量和耗时的取样。在这种情况下，定量金相是很有意义的，最近发表了一些试验测定夹杂物量的很重要的图象分析文献。利用线性分析或数点法的旧定量显微镜分析法和电视扫描图象分析的主要差别是分析速度以及对观测到的参数，如形状和尺寸的记录。因此，利用扫描技术，可以对广泛得多的夹杂物试样，进行夹杂物尺寸、形状和分布的定量检视。依据可靠的统计数据，可以建立有关关系式。有两种电视扫描系统，一种是用于高级研究工作的 PASEM¹⁵⁾，另一类为常规质量控制应用的 QTM 360¹⁶⁾。前者十分灵活，可以选择测量参数，但是速度较慢。后者配备设备少一些，但速度较快。例如，用常规的显微镜检测夹杂物时，若采用 JK（瑞典钢铁协会）标样对比法，每 100 个视场约需 15 分钟，每个视场为 0.5mm^2 ，总面积为 50mm^2 。而标准的自动分析系统(QTM360)只需 50 秒就可将 500 个视场，每个视场为 0.32mm^2 ，总共 160mm^2 试样上，氧化物和硫化物夹杂的面积分率计算并打印出来。人工计数的速度为 10 个/分左右，自动图象分析仪利用相同时间可以计数出几千个夹杂物。

夹杂物颗粒尺寸的分布曲线，是决定钢洁净度的一个重要依据。但是，有两个引起误差的因素。由于光学系统分辨力的限制，在尺寸分布曲线上最小的颗粒无法测出，大夹杂物则要影响分布的曲线的上部。因此，只有处于分布曲线中段的夹杂物的观测结果是准确的。目前，根据分布曲线中段的记录资料推算全曲线分布的工作已取得进展¹⁷⁾。例如，由图 7 可以看出如何将图象分析结果进行外推，并与机械加工表面低倍夹杂物肉眼观测结果相联系。

在采用新技术时，试样的制备就非常重要了。在普通的定量金相分析中，肉眼可以将夹杂物和假象区分开来，但是扫描和其他利用光学反射能力的测量装置则不具备这一能力。因为它们对于那些满足给定灰色度的任何信号，例如来自划痕、凹斑、瑕疵以及非金属夹杂物等，都一律记录下来。能够替代肉眼来观测出满意图象

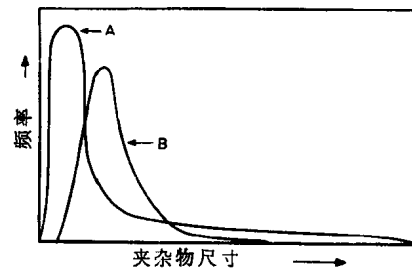


图 6 钢材 A 和 B 中夹杂物尺寸的分布曲线
曲线表明确定钢材洁净度的困难，钢材 A 中夹杂物平均含量比 B 中低，因此按多数分析法 A 比 B 洁净。但是 A 中大夹杂物比 B 中多，因此对大多数来讲，B 比 A 洁净一些

的自动方法尚未解决。最后一个问题是如何将不同形状的二维结构与三维分布联系起来，正在研究的转换方法已有几种¹⁸⁾。

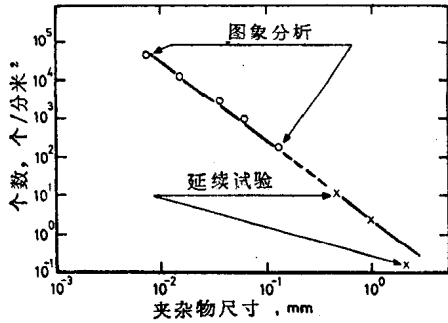


图 7 钢中可变形夹杂物的尺寸分布
图象分析及延续试验结果，如果冶炼过程正常取样准确，外推法是可用的

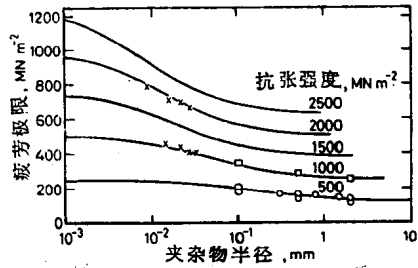


图 8 不同强度和夹杂物尺寸的钢材疲劳极限实验值和计算值的比较

在钢的洁净度以及它和钢中夹杂物关系的研究中，取得新的进展的一个例子，是 Nordberg 最近用统计理论所作的工作¹⁹⁾。他提出一种模型，从夹杂物的分布曲线来预示钢的疲劳极限，他考虑了钢样中临界部位区临界尺寸的夹杂物的出现几率。这个模型的重要性在于按概率论的方法来处理夹杂物问题，而不是单单把它看作为一些单个夹杂物与周围材质的反应。模型是通过一系列步骤建立的。

第一步，曾经发现，对于不同尺寸的夹杂物，实测和计算的疲劳极限之间有一定的关系（图 8）。在一定抗张强度下，材料的疲劳极限只决定于夹杂物的尺寸（已将各种形状的夹杂物换算成球形），而与材料的化学组成和物理性质无关。因此，得出的一个重要结论是，一个夹杂物可以被看作为一个相同尺寸的切口。

第二步，利用自动图象分析技术，确定氧化物夹杂的尺寸分布（图 9）。

第三步，进行给定夹杂物尺寸的断裂几率计算，计算时根据疲劳试样中出现给定尺寸夹杂物的几率，以及在一定应力条件下，这些试样因夹杂物存在而断裂的几率。

第四步，根据累计断裂几率计算疲劳极限及标准偏差（疲劳极限定义为引起 50% 累计断裂率的那个应力值）。用这一理论预测两炉马氏体高强度带钢的疲劳值与实测值相符甚好（图 10）。

这一个模型尚未完成，但是它是在钢材洁净度的研究工作中取得新进展的一个例子。这一模型是建立在这样的基础上的，即钢中始终会存在大量夹杂物的，对于最洁净的钢也是如此，此外，对于夹杂物的存在，应根据概率理论进行统计分析。电视图象分析技术，提供了直接计数夹杂物并按正确的统计方法处理数据的条件。

另一项研究是对为数不多、但尺寸大的夹杂物对钢材洁净度影响的工作，是 Simpson 等人完成的²⁰⁾，他们研究了不同夹杂物对层裂的影响。他们发现，只有长度大于 70 μm 的夹杂物（单个存在或呈簇状）才对钢材厚度方向的韧性（与层裂有关）产生影响。

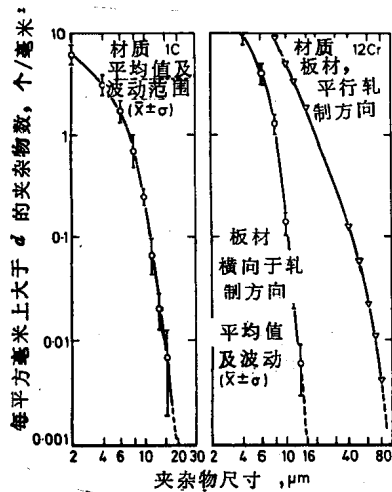


图 9 钢(1%C,12%Cr)中氧化物夹杂的尺寸分布¹⁹⁾

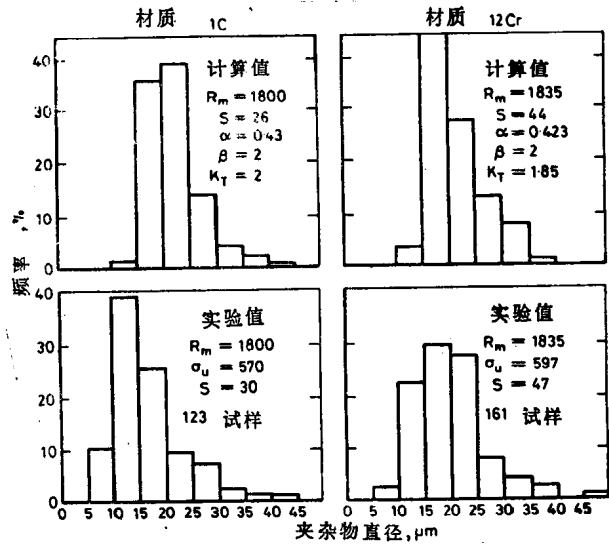


图 10 引起图 9 钢材断裂的夹杂物尺寸分布, 断裂试验计算值(上图)和实验值(下图)的比较

概 述

1. 钢中氧含量要尽可能降低。低氧含量可以减少不希望出现的大颗粒氧化物夹杂出现的可能性。最先进的炼钢工艺, 可以按不同钢种要求, 将氧含量控制在 30 ppm 左右。

2. 钢中硫含量也应该低, 但是值得怀疑的是, 是否有必要用一种极低硫 (10ppm 或更低) 钢代替含硫相当低 (20~150ppm) 的钢, 因为硫可能对钢材的疲劳和变形性有好的影响。有关硫的影响的文献可参考^{21,22)}。

3. 氧(和硫)的含量, 对钢的洁净程度是一个有用的但不完整的标志。夹杂物的尺寸及尺寸分布是很重要的。对于钢的各种机械性能, 存在某种夹杂物的临界尺寸, 不应该超过这一尺寸。电视自动图象分析技术可以根据精确的统计分析, 将夹杂物分布按一个概率论问题来处理。但是, 仍然存在一些重大问题。通常, 一个钢件的损坏, 往往由许多夹杂物 ($10^{10} \sim 10^{12}$ 个/吨) 中的一个夹杂物所引起。那么, 有什么办法通过统计分析将这个夹杂物的出现几率预测出来呢?

4. 与化学和物理性质相比, 夹杂物的形状及其在钢材中的位置, 对钢的机械性能的影响更大一些, 当然化学和物理性质要影响夹杂物的形状及冶金行为。

5. 钢的其他一些特性, 如腐蚀性和加工性, 则与夹杂物化学和物理性质很有关系。这方面问题的研究范围很广, 已有许多研究结果发表出来。最新研究情况在文献〔8〕已有综述。

三、微量元素

钢中常常含有一些微量元素，其总量约在 0.01% 左右。它们通常不是有意加入的，而是由各种原材料(矿石、耐火材料、合金和废钢)带入炼钢过程。这些元素可能被视为杂质，也可能是微量合金元素，在通常的分析检验中是不作分析的。用来表示这些微量元素的术语有：

1) 杂质元素：这个术语表明，这些元素是不希望存在的，不是有意加入的，对钢的性质有不利影响。

2) 残余元素：ASTM 建议，所谓残余元素是那些由原材料、耐火材料或空气带入而不是有意加入的元素，对它们有的作出含量规定也有的不作规定。这一术语主要是用来表示那些因热力学条件所限在有铁存在时不被氧化，因而不能由炼钢过程排除或蒸发的内在残余元素。这类元素中，最重要的一种是铜，由于废钢的循环应用，铜在多数钢中逐渐增多。对于钢中含铜的问题，虽然对铜的含量，规程中有要求，但作者认为它与钢的洁净度是一个完全不同的问题，应该另外讨论。对于工程用钢中残余铜和锡的问题，已于最近作了调查研究²³⁾。

3) 偶然元素：这个术语强调那些非有意加入某些元素的事实。

4) 微量元素：这个术语指出元素在钢中的含量很低，不表示这些元素对钢的性质是有益还是有害，也不表示这些元素是有意加入的，还是杂质（ASTM建议，所谓微量元素是指含量低于 0.01%的残余元素）。

在讨论钢的洁净度的本评述中，作者倾向于采用“微量元素”这个名词，因为它不表示出任何特定的含义。

主要兴趣集中于研究周期表中IVA、VA 和 VIA 组的微量金属元素。已经发现，几个 ppm 的 Pb、Bi、Sb 和 Sn 对钢的热展性、蠕变强度、可焊性和腐蚀性就有不良影响，它们还会引起钢的各种脆性。还很难对它们的影响作出定量分析，因为这些元素的影响还取决于微观结构和化学组成等一系列复杂因素。因此，也很难定义出一个微量元素的临界含量，在这个含量下，钢就是洁净的。所谓洁净或不洁净的界线，还与钢材的计划用途，即与应用钢材的那一个性质有关。此外，还缺乏对许多只有几个 ppm 的微量元素进行化学分析的适当仪器，也缺少适当的高分辨率的结构分析仪器。

最近，在两个重要的方面已取得进展。已经发展了一种新的分析方法，可以分析出含量低达十分之几个 ppm 的微量元素含量，此外，应用 Auger 分光光谱仪、ESCA 和离子探针技术，为建立钢的显微结构与钢中微量元素及其化合物含量之间关系提供了条件。

分析方法

主要问题是如何测定出平均值在 0.1~50 ppm 范围的微量元素含量。例如，西德

对钢的合金化元素纯镍的国家标准 DIN 1701 规定，杂质含量为：5ppmAs, 1 ppm Pb、Sn 和 Sb, 0.2ppm Bi。用于分析含量如此少的微量元素的方法是很复杂的和耗时的，往往需要配有昂贵的设备或专用设备，这些设备在常规分析中又没有用处。可是，高度敏感的分析装置的发展往往又跟不上炼钢技术的发展。表 4 所列为铅分析技术的发展情况，表中同时列举了最低分析量和所需分析时间。

分析方面的困难，使得难于建立微量元素含量与钢材性能之间的关系。但是，最近以来，在微量元素的分析方面，已经取得进展²⁴⁾。这些方法是根据多数微量元素在高温下比钢中主要组成元素更容易挥发这一条件来设计的。表 5 列出一些常见微量元素和钢中主要组成元素的沸点。表 6 则给出一些微量元素氧化物和硫化物的熔点。可以看出，微量元素及其主要化合物，与钢的主要组成元素相比，更易挥发或熔点较低。

铅 的 分 析 方 法

表 4

方 法	开 始 采 用 份 年	可分析的下限 含量 ppm	分 析 时 间 分 钟
X射线	1967	30	5
原子吸收光谱(AAS), 火焰溶化样	1971	20	20
AAS, 火焰溶化样, 富样	1973	2	60
AAS, 石墨炉, 溶化样	1975	1.2	30
AAS, 石墨炉, 固体样, 直接雾化	1976	0.5	15

钢中常见微量元素和合金元素的沸点

表 5

微 量 元 素	沸 点 °C	钢 中 合 金 元 素	沸 点 °C
As	613*	Fe	2750
Sb	1750	Si	2355
Bi	1560	Cr	2672
Zn	907	Ni	2732
Cd	765	Mo	4612
Se	685	W	5660
Te	990	Ti	3287
Pb	1740	Nb	4742
Sn	2270	Ta	5420
Mg	1090	Co	2870
Ca	1484	Cu	2567

* 升华温度

表 6

元 素	熔 点 °C	
	硫化物	氧化物
Pb	1114	888
Bi	685*	860
Zn	1185 ^Δ	1975
Sb	550	656
Ag	825	300*

* 分解

Δ 升华

由表 4 可见, 在一个相当长时间内, 在微量元素的常规分析中被认为一种较好的方法是原子吸收光谱法 (AAS)。这种方法存在的问题是试样必须溶于矿物酸中。由于母质材料的影响, 故误差较大。最近, 这种方法与石墨炉内试样直接雾化相组合, 已报导了其精确度和敏感性, 并认为可以用于常规分析。有关 AAS—石墨炉—固体试样的分析技术的现状, 列于表 7, 表中对钢中常见微量元素的测量限度及标准偏差作了介绍。

AAS-石墨炉-固体试样的微量元素分析技术

表 7

元 素	分析线 mm	测 量 限 度 ppm	标准偏差 % (95%)
Pb	283.3	0.02	20
	363.9	—	12
Bi		0.03	12
Sb	259.8	5	12
Sn	307.6	1	10
Ag	383.3	0.01	10

这个方法的主要缺点是一种相对比较法, 因此需要用已知含量的标样进行校正。钢铁工业中许多感兴趣的微量元素, 如 Cd、In、Se、Te 等, 目前尚无标样。

现在看来, 有可能配合常规的重量分析法, 对钢中微量元素进行分析。因此, 许多商业用钢已经越来越多地同时提供有关微量元素含量的数据, 而不单单用于实验室分析。这些工作有可能扩大我们对微量元素临界含量的知识, 并对钢的洁净度, 提供更确切的含义。

高空间分辨率的结构分析

在研究钢中微量元素的作用时，一个主要困难是如何确定它们的分布与显微组织之间的关系。虽然钢中微量元素平均含量只有若干 ppm，但它们可能沉集在一些晶界上，并在外层富集起来，或者在母基材料内围绕某些组成成分而浓集在一起。因此，很难找到由化学分析得出的平均浓度与某些临界区域（往往只有 $10^2 \sim 10^4 \mu\text{m}$ 大的范围）内的局部浓度间的关系。在定量说明微量元素的作用时，这两种情况都必须搞清楚。

在电子探针分析技术发明以前，不可能对各不同结构区域的微量元素化学组成进行分析。几乎所有提供应用的情况，都是依靠将显微镜观察和化学分析的平均值作出对比而得出来的。只是在很少的情况下才对精确组成进行研究。1960年初，电子探针分析技术的应用，是一个决定性的发展。用这种方法，可以分析不同结构处的局部化学组成。也存在一些限制：例如，只能测量原子量大于 Na ($Z=11$) 的元素，空间分辨率只有 $5\mu\text{m}$ 左右。但是，这一技术使我们对于钢的知识的了解，前进了很大一步。后来，电子探针分析技术有了改进，现在可以分析的元素达到了 Be ($Z=4$)，空间分辨率达到 $0.1\mu\text{m}$ ，又补充了重要的扫描技术，因而可以直接测定被测固体表面的元素及结构组成。现在已经解决了结构分析的整个系列的高级装置，这些技术是建立在原子结构内部不同辐射性质的基础上的。冶金工作者可以采用的各种方法示于图 11。

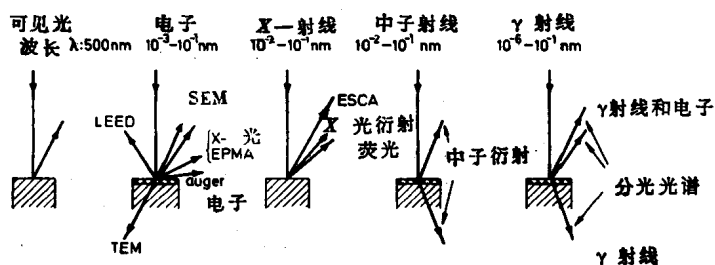


图 11 现代物理冶金原理

Auger 电子光谱 (AES)、化学分析电子光谱 (ESCA) 等两种方法，专门用于微量元素的局部区域分析。AES 利用 Auger 电子的电子激发，而 ESCA 应用外加 X 射线激发 Auger 电子和光电子。AES 比 ESCA 具有较大的空间分辨率。因为入射的电子束可以高度聚焦，而 X 射线要差一些。AES 分辨率为 $0.1 \sim 0.4\mu\text{m}$ ，而 ESCA 约为 $0.1 \sim 1.0\text{mm}$ 。很重要的一点是这两种方法的电子束穿透深度只有 $5 \sim 20 \text{Å}$ ，因此，它们可以根据钢材表面和断口样表面晶界上或最外层原子覆盖层来精确指出表面层的化学成分。所有原子量大于 3 的元素都可以分析出来。AES 的分析极限为 0.1% ，峰值的重迭使此法对其他元素的存在比较敏感。利用上述两种方法，不仅可以测定化学组成，同时可以用来分析所研究表面上的结构性质。

AES 和 ESCA 两种方法，均有待从理论上和实践上进一步发展。例如，转化几率的结合尚未进行理论计算，有关试样的断裂、变形等实验安排也待进一步进行。目