

董履仁 刘新华 等 编著

钢中大型非金属 夹杂物

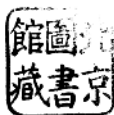
7

冶金工业出版社

钢中大型非金属 夹杂物

董履仁 刘新华 等编著

冶金工业出版社



B

内 容 提 要

本书重点论述了钢中常见的氧化物、硫化物的各种可能来源,以及在生产实践中减少这些夹杂物的途径;阐述了在钢中加入变性剂后夹杂物的变性过程;介绍了作者在大型铸造钢锭中底部铰夹杂物形成机理和有关夹杂物工程学方面的研究成果,以及其在国内首次开发的有关钢中大型夹杂物的分离技术。

钢中大型非金属夹杂物

董履仁 刘新华 等编著

冶金工业出版社出版发行

(北京北郊西大街属板厂街32号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张9 3/8插页1 字数244千字

1991年1月第一版 1991年1月第一次印刷

印数00,001~1,100册

ISBN 7-5024-0785-5

TF·178 定价7.25元

前 言

提高金属制品质量的重要性已日益引起人们的重视。钢中非金属夹杂物的存在,尤其是临界尺寸以上的夹杂物的存在,对金属制品的质量有着极为重要的影响。

随着冶金工业的发展,对夹杂物在钢中行为的认识也在不断地深化。近20年来,人们普遍认识到,为了提高钢的质量和性能,把夹杂物,特别是临界尺寸以上的夹杂物的绝对含量降到一定水平是非常必要的,同时科学地安排残留在钢中的夹杂物,使其具有最适宜的组成、形态、尺寸、分布和变形性能,在某种情况下具有更为重要的意义。所有这些科学技术上的成就,都为作者编著本书提供了丰富的依据。

本书重点论述了钢中常见的氧化物、硫化物的各种可能来源,以及在生产实践中减少这些夹杂物的途径;阐述了在钢中加入变性剂后夹杂物的变性过程;介绍了作者在大型锻造钢锭中底部维夹杂物聚积机理和有关夹杂物工程学方面的研究成果,及其在国内首次开发的有关钢中大型夹杂物的分离技术。此外,为了方便读者,书中还引用了一些有关形成夹杂物的基础热力学数据和相图。

本书共分12章,各章执笔人如下:第1、2、3、5、7、8、11和12章为董履仁;第4、10章为刘新华;第6章为韦远;第9章为姜物哲。全书主编董履仁。由于作者水平有限,书中会有许多不妥之处,望读者批评指正。

目 录

1 概 论	1
1.1 夹杂物分类.....	1
1.2 对钢中夹杂物作用的评价.....	14
1.3 夹杂物与钢的性能.....	15
参考文献	24
2 脱氧形成的夹杂物	26
2.1 单元素脱氧产物.....	26
2.2 复合脱氧剂脱氧产物.....	33
2.3 合成渣脱氧.....	40
2.4 钢液冷却和凝固过程中形成的夹杂物.....	42
2.5 内生夹杂物形成的一般规律.....	47
参考文献	49
3 脱氧动力学和非金属夹杂物的排除	51
3.1 脱氧动力学.....	51
3.2 熔池搅拌对夹杂物上浮的影响.....	59
3.3 相界面性质在夹杂物排除过程中的作用.....	60
3.4 包衬耐火材料的影响.....	62
参考文献	63
4 二次氧化和二次氧化生成的夹杂物	65
4.1 钢液吸氧动力学的研究.....	65
4.2 二次氧化量的计算.....	71
4.3 连铸过程二次氧化量的计算.....	72
4.4 二次氧化的防护.....	78
4.5 二次氧化形成的夹杂物的特征.....	81
参考文献	87
5 耐火材料与钢中大型夹杂	89
5.1 脱氧钢液与耐火材料间的作用.....	89

5.2	炉渣与耐火材料间的作用	97
5.3	耐火材料类大型夹杂的特征	99
	参考文献	104
6	钢锭底部锥大型氧化物夹杂的形成和去除	106
6.1	大型氧化物夹杂在钢锭底部锥中聚积机理	106
6.2	底部锥中大型夹杂物的去除	121
6.3	锭模吹氩和新型绝热材料的应用	134
	参考文献	133
7	连铸坯中的夹杂物	138
7.1	夹杂物的来源	138
7.2	连铸过程夹杂物含量的变化	141
7.3	连铸坯内夹杂物的分布	142
7.4	连铸过程夹杂物的去除方法	146
7.5	过滤器去除夹杂物	157
	参考文献	161
8	氧化物夹杂变性处理	163
8.1	向钢包内加钙(合金)处理钢液	165
8.2	喷吹CaO基粉剂改变氧化物夹杂形态	174
	参考文献	181
9	夹杂物工程	183
9.1	从含钙易切削钢的设计和生产的夹杂物工程的必要性	184
9.2	夹杂物组成的预测计算与数学模型	189
9.3	利用热力学计算分析连铸过程水口堵塞问题	199
	参考文献	206
10	大型氧化物夹杂的鉴定分析方法	208
10.1	大样电解法	209
10.2	硫印法	226
10.3	用X光透射法检查钢中大型夹杂物	232
	参考文献	237
11	硫化物夹杂的性质和特征	238
11.1	硫化物的形成及其平衡溶解度积	238
11.2	硫化物夹杂形成条件	241

11.3	铸态下锰硫化物夹杂的形态	249
11.4	硫化物夹杂的变形能力	252
11.5	硫化物夹杂与钢的韧性	256
	参考文献	259
12	硫化物夹杂变性处理	262
12.1	硫化物变性剂	263
12.2	钙形成氧化物和硫化物相之间的热力学关系	264
12.3	实际钢液中夹杂物变性顺序	268
12.4	硫化物变性需要的钙量	270
12.5	其他硫化物在MnS中的固溶度	273
12.6	稀土金属的应用	274
	参考文献	287

1 概 论

1.1 夹杂物分类

1.1.1 按夹杂物来源分类

按夹杂物的不同来源，通常钢中氧化物夹杂可分为内生夹杂和外来夹杂两大类^[1]。尽管这种传统的分类方法有很大的局限性，但至今人们仍在沿用它，因为它能以最简单的方法告诫人们夹杂物的各种可能来源。

内生夹杂包括由下列反应的析出物所形成的夹杂：

- 1) 液体钢的脱氧产物；
- 2) 钢液从浇注温度冷却到凝固温度过程中，由于温度的降低使溶液中溶质的溶解度降低，或换言之由于钢水温度的变化使反应平衡移动，重新析出脱氧产物；
- 3) 钢液冷凝时发生溶质树枝形偏析所析出的脱氧产物；
- 4) 固相线温度以下钢继续冷却或者由于相变的缘故，引起的夹杂物重新析出。

所谓外来夹杂物包括有出钢过程中卷入钢液内的夹渣，钢液或炉渣与耐火材料接触时的侵蚀产物，模内保护渣的卷入等等。这种夹杂物在浇注过程中未来得及上浮而残留在钢中。钢液二次氧化产物统称外来夹杂。

内生夹杂和外来夹杂有明显的差别。内生夹杂的典型特征是尺寸小，数目多，较均匀地分布在钢锭的各个部位（非镇静钢例外），夹杂物的成分与钢液成分有很强的依赖关系。而外来夹杂则不同，往往尺寸较大，形状不规则，具有偶发性，成分和结构复杂，它与钢液成分没有直接关系，多分布在钢锭表层，或者残留在钢锭深部某一定位置。

实际炼钢过程中遇到的夹杂物很少为单纯的内生夹杂或外来夹杂，它们经常是共生的，其原因是：

1) 在炼钢过程中各阶段，内生夹杂以外来夹杂为核心析出，并发生交互反应是一种普遍现象^[2]；

2) 脱氧的钢液与卷入的炉渣（包括保护渣）或耐火材料接触时，总会或多或少地起反应；因此仍保持原来的内生或外来夹杂物的成分和结构是不多见的；

3) 由于连铸的发展，结晶器内添加物的加入。

基于以上理由，将夹杂物分成内生和外来两类夹杂，显然过于简单化。事实上多年来这种传统分类方法，已经造成混乱。比如一次脱氧产物，文献〔3，4〕把它归入内生夹杂，而文献〔5〕则把它划归外来夹杂。又比如文献〔6〕把脱氧的钢水在浇注时，与大气接触所形成的二次氧化夹杂，归入外来夹杂，而文献〔7〕则认为它应属于内生夹杂。最近有的文献提出，除了内生夹杂、外来夹杂外还应有第三类，即“相互反应夹杂物”（意思是内生和外来相交错），这一组中可列入尖晶石、某些铝酸盐、硅酸盐和许多其他反应产物^[8]。

1.1.2 按夹杂物尺寸分类

很早以前就提出了按尺寸的大小，将夹杂物分成微观夹杂和宏观夹杂的分类方法。然而至今对夹杂物尺寸大小的划分，还没有统一的规定。凯斯林把 $1\sim 100\mu\text{m}$ 夹杂物称显微夹杂，大于 $100\mu\text{m}$ 称宏观夹杂；而苏联的一些学者，把大于 $1\mu\text{m}$ 的夹杂物就称为宏观夹杂， $1\mu\text{m}$ 以下称显微夹杂^[9]。最近埃米^[10]把夹杂物大致分为三类：亚显微夹杂、显微夹杂和大型夹杂，其直径分别为小于 $1\mu\text{m}$ 、 $1\sim 100\mu\text{m}$ 和大于 $100\mu\text{m}$ 。在纯净钢中亚显微夹杂包括氮化物、硫化物和氧化物，总数约为 10^{11} 个/ cm^3 ，其中氧化物夹杂个数约占 10^8 个/ cm^3 。一般认为这种微小氧化物对钢质（除硅钢片外）多半无害，至少对它在钢中的作用，目前研究得不够；显微夹杂主要是脱氧产物，这类夹杂对高强度钢的疲劳性能和断裂韧性影响极大，它的含量与钢中溶解氧含量有很好的对

应关系。大颗粒（大型）夹杂在干净钢中的数量是很少的，它只占钢锭中整个夹杂总体积的1%，但对钢的表面和内部质量影响最大，很多产品由于存在这种大型夹杂，致使超声波探伤时不合，造成钢材报废。这类夹杂物成分上的特点是与钢中溶解氧量无关。

钢锭底部（指3t以上的大锭或大的铸件）存在的 Al_2O_3 型夹杂，其当量尺寸有时达3mm以上^[11]。作者从报废的钢轨直接取样，经金相和X光粉末衍射，发现夹杂中大部分为 $\alpha-Al_2O_3$ ，且探针分析，98%为 Al_2O_3 。证明此类夹杂成分很纯，因此推断它是来自脱氧产物。仅从这点出发，过去把大型夹杂全部说成是外来夹杂是不确切的，同样也不能把显微夹杂和宏观夹杂与传统的内生和外来夹杂混为一谈。

1.1.3 按夹杂物组成和结构分类

炼钢中常见的氧化物夹杂有四种类型^[12]：简单金属氧化物，各种类型硅酸盐，尖晶石和各种钙铝酸盐。

A 简单金属氧化物

简单金属氧化物包括铁锰氧化物固溶体，氧化硅和三氧化二铝等单体夹杂物。铁锰氧化物固溶体 $(Fe \cdot Mn)O$ 或铁锰氧化物夹杂主要出现在沸腾钢中， FeO （郁氏体）和 MnO （方锰矿）往往形成一系列固溶体，如图1-1所示^[13]。

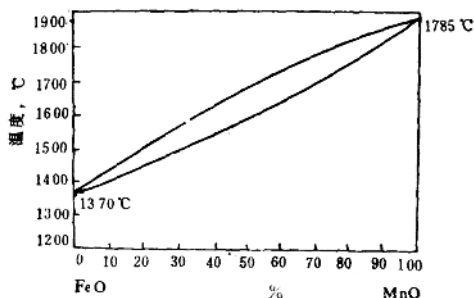


图 1-1 FeO 和 MnO 平衡相图

由上图看出纯方锰矿的熔点为1785℃，因此在炼钢温度下它可直接从液体钢中以半透明的自形晶或树枝晶析出。但在沸腾钢中〔Mn〕含量很少超过0.7%，最常见的结构是单相球状(Fe-Mn)O固溶体。少数情况下也可看到中心是富锰相，周围包围着富铁相的双相铁锰夹杂物，这种结构可以看成是非平衡态夹杂，熔点高的方锰矿在液体钢中先行析出，而后钢液在凝固时富FeO相继续析出在方锰矿上造成的。

氧化硅：常压下氧化硅多以四种同素异形体存在： α 石英 $\rightleftharpoons\beta$ 石英 $\rightleftharpoons$ 鳞石英 $\rightleftharpoons$ 方石英。只有在浇注时，因操作不仔细带进了河砂（浇灌填料），才能看到有纯粹的石英。一般炼钢中经常遇到的是树枝状或梅花状的方石英。这种氧化硅夹杂可以是外来的，也可以是生产高硅钢时硅的脱氧产物。凯斯林指出，要鉴别这种夹杂物是内生的还是外来的，首先要用X光衍射鉴别出这种夹杂是以什么形态存在的，如果是以 β 石英形态存在，此夹杂肯定是外来的，如耐火材料或泥沙被卷入钢液。这是因为在高温下由 α 或 β 石英转变成鳞石英或方石英，常常是不完全的，另一方面一旦方石英和鳞石英形成以后，在钢的冷却过程中它又不容易再转变成 α 或 β 石英。

氧化铝 (Al_2O_3)：炼钢中最常见的夹杂物之一便是结晶形的 Al_2O_3 ，即刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)， Al_2O_3 可以有多种形态，但由于它的熔点高 (2050℃)，所以它往往是以初晶态刚玉析出；刚玉是六角形且可以与其他三价 M_2O_3 ($\text{M}_2=\text{Cr}\cdots$)类氧化物完全互溶。但由于铝的脱氧能力极强，所以在一般铝脱氧钢中经常遇到的夹杂主要是纯 Al_2O_3 。将铝加入钢中脱氧时开始生成的 Al_2O_3 ，尺寸为1~4 μm 左右^[14]。根据脱氧前熔池原始氧含量的不同，形成的 Al_2O_3 形状有不规则形和圆球形。由于 Al_2O_3 在钢液中的表面张力很大，因而容易结合成一种比较稳定的微粒群体的聚集体。雷格等用扫描电镜首次观察到三维氧化铝群获得成功。关根等人同样用扫描电镜详细观察了氧化铝群的形状，并把它和炼钢条件结合起来，应用固相烧结理论说明了它的群生机

理^[15]。文献〔12〕得出下列结论：

1) 在高氧饱和度条件下通常形成大骨骼(树枝)状；

2) 在低氧饱和度条件下形成的是球状聚集。

这种铸态下形成的 Al_2O_3 聚集体在热加工后，往往沿轧向成条带状的孤立 Al_2O_3 质点。

富 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂，除了来源于脱氧产物以外，也可来自耐火材料和钢水二次氧化产物。目前要把它们的来源完全区分开是有困难的。作者根据自己的工作经验并参考有关文献^[2,29]，提出下列一些判断方法：

1) 夹杂物尺寸比较大，且含有大量锰和硅，很可能是钢液和高 Al_2O_3 耐火材料的反应产物，或钢水二次氧化产物，不大可能是钢的初次脱氧产物；

2) 在夹杂物的基体中有结晶的 Al_2O_3 相的存在，不能证明此 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相是由脱氧产生的，而在钢的基体中有直接结晶的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，才能证明它是由脱氧而来的；

3) 经过热加工的钢材中，复相夹杂物中 Al_2O_3 可能从它的原始基体脱离，这种机械剥落的产物，其中一部分夹杂若含有多组分，不能判成脱氧产物；

4) 凝固过程继续脱氧形成的 Al_2O_3 ，多半分布在钢的粗大树枝晶间，其周围往往包裹有硫化物；

5) 富 Al_2O_3 中含有很纯很高的氧化铁(如铁尖晶石 $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)，多半是钢的二次氧化产物。

其他氧化物：在低铬钢(含Cr小于2.5%)脱氧时经常可见有铬铁尖晶石($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$)。铬含量再高时有 $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $(\text{Cr}\cdot\text{Fe})\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 变态的铬铁尖晶石^[16]，在 Fe-O-Ti 系中，可观察到 TiO ， $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ ， Ti_3O_5 和 TiO_2 (金红石)。

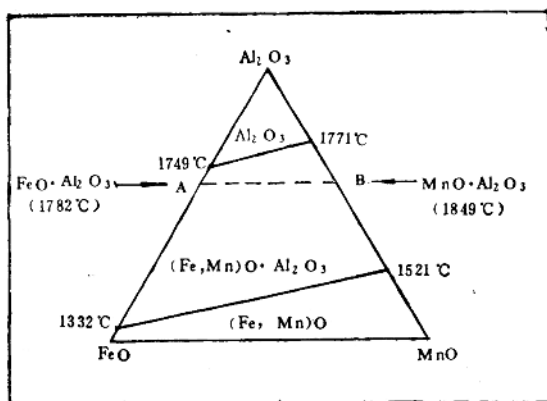
B 尖晶石夹杂物

尖晶石是钢中最常见的夹杂物之一。它是一个三价氧化物所形成的化合物，可用通式 $\text{MO}\cdot\text{R}_2\text{O}_3$ 表示。(M=Fe, Mn, Mg; R=Fe, Al, Cr)。在钢中所遇到的尖晶石夹杂物列于表1-1^[17]。

表 1-1 钢中的尖晶石夹杂物

MO · R ₂ O ₃	名 称	化学组成, %		熔 点 °C
		MO	R ₂ O ₃	
FeO · Fe ₂ O ₃	磁 铁 矿	31	69	1597
FeO · Al ₂ O ₃	铁 尖 晶 石	41	59	1780
MnO · Al ₂ O ₃	锰 尖 晶 石	41	59	1850
MgO · Al ₂ O ₃	尖 晶 石	28	72	2135
FeO · Cr ₂ O ₃	铬 铁 矿	32	68	2150
MnO · Cr ₂ O ₃	铬 锰 尖 晶 石	32	68	~2250
MgO · Cr ₂ O ₃	铬 镁 尖 晶 石	21	79	2350

铁尖晶石 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 常常出现在 Fe-O-Al 系脱氧钢中, 但如果钢中存在有锰, 铁尖晶石中铁的成分将逐步为锰所代替, 形成 $(\text{Fe} \cdot \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 其中 $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$ 比值沿图1-2中A-B线变化, 当锰含量足够高时, 则全部转变成 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

图 1-2 $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系中尖晶石相稳定的区域

下图为 Fe-O-Al 系添加锰以后, 形成的两类尖晶石夹杂物。

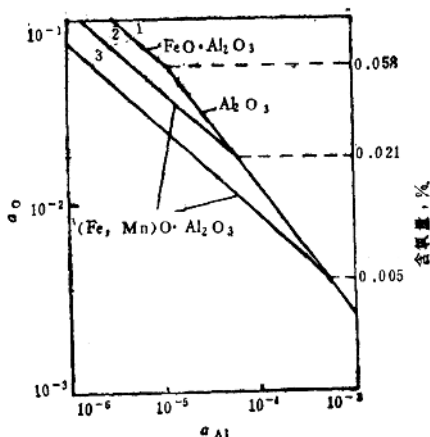


图 1-3 1600°C Mn对Al脱氧的影响^[18]

1—1%Mn; 2—0.3%Mn; 3—1.5%Mn

由图1-3看出: 1) 钢中锰含量增加了铝的脱氧能力; 2) 钢中锰含量为0.3~1.5%, 氧含量在0.021~0.005%范围内, 稳定的尖晶石相为 $(\text{Fe, Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

事实上, 即使是在铝含量较高时, 由于动力学条件不理想, 仍发现有尖晶石亚稳定相的存在^[19]。所以锰尖晶石夹杂物可以直接来自脱氧产物。例如, 在用少量铝脱氧的硅镇静钢中就可以找到 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。这种夹杂物在铸态下往往以树枝晶析出, 在钢材中其外貌与 Al_2O_3 十分近似, 硬度很高, 变形性能差。

在不锈钢和含铬钢中, 铬尖晶石也是常见的尖晶石类夹杂物之一, 它或以孤立不规则状存在, 或以骨骼状、八角状存在^[12]。

尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 夹杂通常来自碱性电炉渣或镁处理铝脱氧钢中。

C 硅酸盐

钢中硅酸盐夹杂种类很多, 这里简述最常见的硅酸盐。

铁锰硅酸盐: FeO-MnO-SiO_2 系相图见图 1-4^[20]。

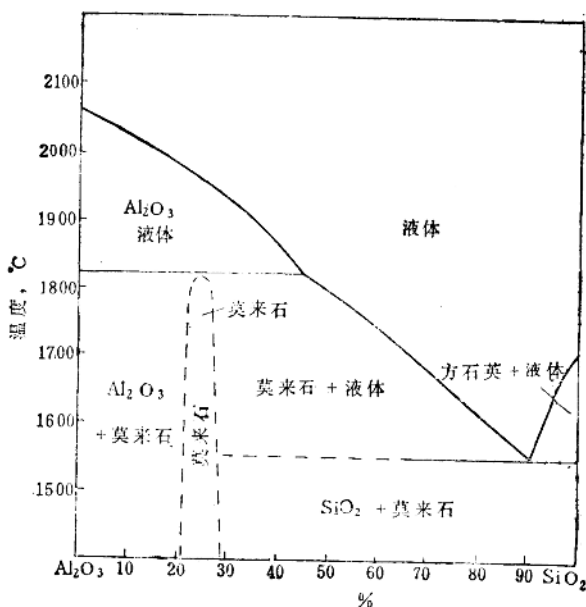


图 1-5 Al_2O_3 - SiO_2 相图

复杂硅酸盐：钢中往往含有多种氧化物如 SiO_2 ， FeO ， MnO ， Al_2O_3 ， CaO 和 MgO 等搭配起来的复杂硅酸盐。随着冷却速率的不同或再加热时间的不同，这些硅酸盐既可以是玻璃态，也可以是各个相组合起来的晶体。这些夹杂物的来源一是钢中使用复合脱氧剂时的脱氧产物；二是耐火材料被钢液或炉渣化学侵蚀的产物；三是保护渣或发热剂机械裹入的；四是钢流在大气下浇注时的二次氧化产物。这种复杂硅酸盐组分间的相关系可参阅相图1-4，1-5，1-6，1-7，1-8。

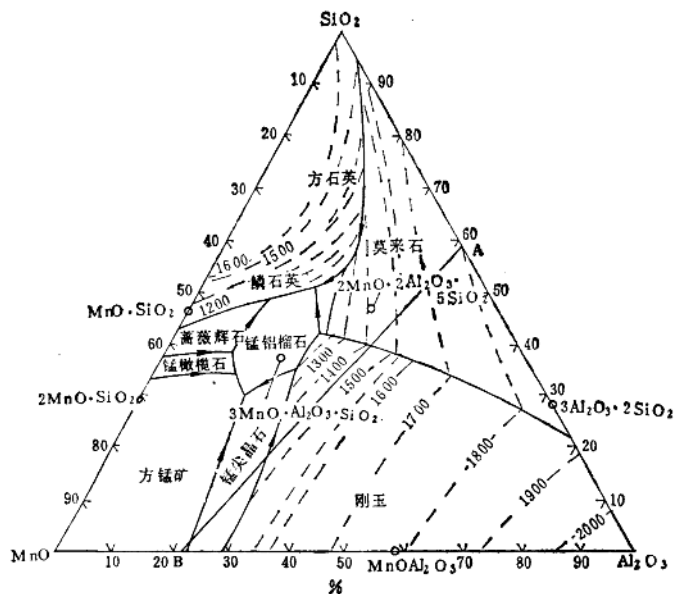


图 1-6 $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图

由上述相图看出，这些硅酸盐一部分组元彼此互溶，因此即使是同一种矿物，其成分、分布范围也是很宽的。同时由于冷却条件不同，有的呈玻璃态，有的呈晶体。所以仅仅根据电子探针分析的结果判定特定矿物相时，要十分当心，切勿混淆它们之间的界限。

D 钙铝酸盐

由于钙的离子半径大，它不形成尖晶石相，而以钙铝酸盐存在。钙铝酸盐是碱性电炉冶炼和钢包喷吹冶金中普遍出现的夹杂物之一[24, 25, 26]。在冶炼1% C-Cr轴承钢时，它可来自碱性夹渣与钢中溶解铝的反应产物及用Si-Ca和铝脱氧，或Ca-Al合金脱氧的产物，也可来自钢包内用Ca(CaO)处理铝镇静钢液时所形成的夹杂物未完全被排除掉而残留下来的钙铝酸盐。