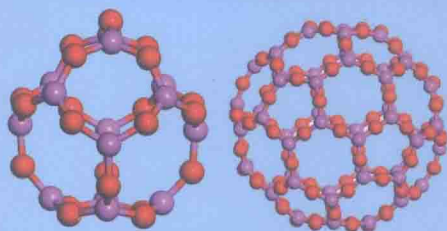
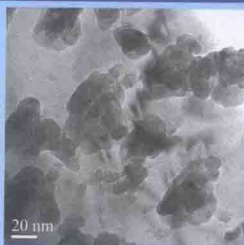
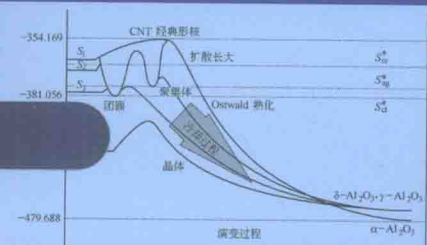


# 钢中夹杂物尺寸控制 理论与技术

GANGZHONGJIAZAWU CHICUN KONGZHI  
LILUN YU JISHU

■ 王国承 著



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

# 钢中夹杂物尺寸控制 理论与技术

王国承 著

北 京  
冶 金 工 业 出 版 社  
2015

## 内 容 提 要

夹杂物控制是现代高品质洁净钢冶炼过程中的关键问题。本书针对钢中夹杂物的控制问题,阐述了作者近年来通过细化夹杂物尺寸,从而变害为利的相关研究成果。核心内容包括:夹杂物形成过程的微观物理化学理论(团簇热力学、纳米尺度热力学、动力学等);按尺度处理夹杂物的技术方法;超细夹杂物的表征手段;外加超细粒子控制夹杂物的形成。

本书适合冶金行业,特别是钢铁冶炼行业的生产技术人员、研究人员及高等学校高年级学生阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

钢中夹杂物尺寸控制理论与技术/王国承著. —北京:  
冶金工业出版社, 2015. 1

ISBN 978-7-5024-6823-1

I. ①钢… II. ①王… III. ①钢—夹杂(金属缺陷)—  
研究 IV. ①TG142. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014) 第 280265 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 [www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn) 电子信箱 [yjcs@cnmp.com.cn](mailto:yjcs@cnmp.com.cn)

责任编辑 常国平 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 禹蕊 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6823-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2015 年 1 月第 1 版, 2015 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 14 印张; 292 千字; 214 页

42.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 [tougao@cnmp.com.cn](mailto:tougao@cnmp.com.cn)

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 [yjgy.tmall.com](http://yjgy.tmall.com)

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

# 前 言

炼钢过程中非金属夹杂物的生成、演变行为以及控制技术，一直是冶金工作者密切关注的问题之一。当前的夹杂物控制主要是基于成分控制以改变其物理性质，如塑性和熔点等，来减轻危害的思路，所采用的技术有钙处理和基于炉渣-夹杂物-钢液平衡控制两类。然而，对于高品质钢和特殊性能钢材而言，不仅对夹杂物的性质有要求，更是对其尺寸的细小化有明确要求。目前的办法是“去除”的思路，即在炼钢过程中通过各种措施尽可能地去掉已长大的夹杂物颗粒，而基于“直接控制尺寸”思路的技术还没有，甚至鲜见该类研究工作。仅氧化物冶金技术和薄板坯连铸连轧工艺中的析出物控制算是与尺寸控制相关的工作，但它们并未涉及如何直接控制夹杂物尺寸的问题。

基于此，近年来笔者致力于直接控制夹杂物尺寸方法的研究，希望在研究清楚夹杂物形成过程具体机制的基础上，获得通过控制长大过程来实现尺寸直接控制的方法。本书是对夹杂物形成机制的理论探索和对采用外加纳米颗粒控制研究工作的总结。第1章绪论引出本书的思路。第2章是本书的主要理论创新之处，基于二步形核机制，借助密度泛函理论，计算了脱氧产物形成过程的多步形核机制、形核过程的结构演变和性质关系、核在纳米尺度生长过程的能量变化等，解释了过剩氧的存在和转变机理，诠释了一次和二次内生夹杂物形成的结构和能量变化机制。第3章和第4章分别阐述了通过外加纳米颗粒控制的实验室和工业试验研究结果。第5章论述了钢中夹杂物和第二相的无损伤分离萃取方法。

本书主要特点在于对现有的夹杂物形成机理进行了一定程度的丰

富和补充，并尝试了通过外加纳米颗粒来控制夹杂物的技术。本书适合的读者对象主要为高等学校和科研院所的研究人员、高年级本科生和研究生以及钢铁企业的技术研发人员。

本书的部分研究成果是在笔者主持的国家自然科学基金（高洁净钢液中纳米尺度夹杂物形成及演变过程的热力学研究，51004054）的资助下完成的。本书的出版得到了辽宁科技大学出版基金的资助。在本书的前期研究和成书过程中，得到了北京科技大学张立峰教授和方克明教授，辽宁科技大学汪琦教授、李胜利教授和张崇民教授等的指导；同时，赵昌明博士，云茂帆、肖远悠和宋玉来等研究生给予了许多帮助，在此一并表示感谢。

本书虽然在夹杂物的形成机理和控制方法上做了一些新的探索，但还远远不够，无论是理论上还是控制方法上均有许多工作需要进一步探索和研究。同时，成书过程仓促，难免有失误和不足之处，希望读者不吝赐教、批评指正。

王国承

2014年10月于辽宁科技大学

# 目 录

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 1 绪论 .....                  | 1  |
| 1.1 钢中的非金属夹杂物 .....         | 1  |
| 1.1.1 夹杂物的来源和种类 .....       | 1  |
| 1.1.2 夹杂物的分类和性质 .....       | 5  |
| 1.2 洁净钢及对夹杂物的要求 .....       | 10 |
| 1.2.1 洁净钢的定义 .....          | 10 |
| 1.2.2 高品质洁净钢对夹杂物的要求 .....   | 12 |
| 1.3 钢液中夹杂物颗粒的去除 .....       | 14 |
| 1.4 夹杂物成分和形态控制 .....        | 15 |
| 1.4.1 夹杂物的钙处理 .....         | 15 |
| 1.4.2 炉渣-夹杂物-钢液相互作用 .....   | 20 |
| 1.5 夹杂物尺寸 .....             | 24 |
| 1.5.1 夹杂物尺寸划分 .....         | 24 |
| 1.5.2 临界尺寸 .....            | 25 |
| 1.5.3 微小尺寸夹杂物的作用 .....      | 26 |
| 1.6 小结 .....                | 30 |
| 参考文献 .....                  | 31 |
| 2 脱氧及氧化物夹杂形成——经典及多步机理 ..... | 36 |
| 2.1 经典形核理论及其不足 .....        | 36 |
| 2.1.1 经典形核理论概述 .....        | 36 |
| 2.1.2 经典形核理论的不足 .....       | 38 |
| 2.2 钢液脱氧形核的 CNT 研究 .....    | 41 |
| 2.2.1 铝脱氧形核与过剩氧 .....       | 42 |
| 2.2.2 镁铝复合脱氧形核 .....        | 52 |
| 2.3 夹杂物的长大 .....            | 61 |
| 2.4 二步形核机理 .....            | 65 |
| 2.5 冶金介尺度科学问题及其研究方法 .....   | 70 |

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.6 氧化物夹杂形成的 TSNM 机制 .....                                               | 74  |
| 2.6.1 预形核的氧化铝团簇 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) <sub>n</sub> 的结构与热力学性质 ..... | 74  |
| 2.6.2 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热力学性质 .....                     | 82  |
| 2.6.3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的热力学性质 .....                      | 85  |
| 2.6.4 氧化铝形核与纳米尺度长大的多步热力学规律 .....                                         | 87  |
| 2.6.5 夹杂物形成机理与过剩氧 .....                                                  | 96  |
| 2.7 小结 .....                                                             | 101 |
| 参考文献 .....                                                               | 101 |
| <br>                                                                     |     |
| 3 铁基熔体中纳米粒子相关研究 .....                                                    | 106 |
| 3.1 钢铁材料中纳米粒子作用简述 .....                                                  | 106 |
| 3.1.1 钉扎效应 .....                                                         | 106 |
| 3.1.2 纳米形核剂的有效性 .....                                                    | 108 |
| 3.2 含纳米粒子的添加剂在铁液中的熔化 .....                                               | 110 |
| 3.2.1 添加剂中辅料的熔化 .....                                                    | 110 |
| 3.2.2 纳米粒子的熔化性质 .....                                                    | 113 |
| 3.3 熔体中纳米粒子的动力学稳定性 .....                                                 | 119 |
| 3.3.1 范德华引力势能 .....                                                      | 119 |
| 3.3.2 双电层斥力势能 .....                                                      | 120 |
| 3.3.3 高温铁基熔体的结构和性质对纳米粒子的作用 .....                                         | 121 |
| 3.4 铁基熔体中纳米粒子的运动行为 .....                                                 | 122 |
| 3.4.1 理论分析 .....                                                         | 122 |
| 3.4.2 铁液中纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的分散试验 .....                        | 124 |
| 3.5 几种纳米粒子在铁液中的化学稳定性分析 .....                                             | 128 |
| 3.5.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子 .....                                 | 128 |
| 3.5.2 TiN 纳米粒子 .....                                                     | 135 |
| 3.5.3 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子 .....                                          | 139 |
| 3.5.4 VC 超细粒子 .....                                                      | 141 |
| 3.6 铁基熔体中外加纳米粒子的实验室研究 .....                                              | 142 |
| 3.6.1 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉 .....                               | 142 |
| 3.6.2 添加 TiN 超细粉 .....                                                   | 145 |
| 3.6.3 添加 $\text{TiO}_2$ 纳米粉 .....                                        | 147 |
| 3.6.4 添加 VC 超细粉 .....                                                    | 149 |

|                                                            |            |
|------------------------------------------------------------|------------|
| 3.7 小结 .....                                               | 152        |
| 参考文献 .....                                                 | 152        |
| <b>4 钢液外加纳米级粒子研究 .....</b>                                 | <b>155</b> |
| 4.1 钢中纳米相获得技术 .....                                        | 155        |
| 4.1.1 内部析出法 .....                                          | 155        |
| 4.1.2 外部加入法 .....                                          | 156        |
| 4.1.3 纳米粉的加入量 .....                                        | 156        |
| 4.1.4 纳米粉的加入方法 .....                                       | 158        |
| 4.2 外加纳米颗粒钢的工业试验 .....                                     | 160        |
| 4.2.1 试验过程及纳米粉加入工艺 .....                                   | 160        |
| 4.2.2 试样分析方法 .....                                         | 162        |
| 4.3 试验钢力学性能 .....                                          | 164        |
| 4.3.1 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉的 35 钢力学性能 .....       | 164        |
| 4.3.2 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉的 55SiMnMo 钢力学性能 ..... | 165        |
| 4.3.3 添加 TiN 纳米粉的 55SiMnMo 钢力学性能 .....                     | 165        |
| 4.4 试验钢的组织观察 .....                                         | 166        |
| 4.4.1 铸态组织 .....                                           | 166        |
| 4.4.2 锻后空冷组织 .....                                         | 169        |
| 4.5 钢中的夹杂物分析 .....                                         | 170        |
| 4.5.1 35 钢中的夹杂物分析 .....                                    | 170        |
| 4.5.2 55SiMnMo 钢中的夹杂物分析 .....                              | 176        |
| 4.6 纳米粒子在钢中的存在状态 .....                                     | 180        |
| 4.6.1 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的存在状态 .....               | 180        |
| 4.6.2 纳米 TiN 的存在状态 .....                                   | 187        |
| 4.7 纳米粒子对组织的作用机理 .....                                     | 190        |
| 4.7.1 外加纳米粒子成为钢液结晶非均质核心能力 .....                            | 190        |
| 4.7.2 外加纳米粒子在钢热加工过程中的作用 .....                              | 192        |
| 4.8 小结 .....                                               | 197        |
| 参考文献 .....                                                 | 198        |
| <b>5 钢中第二相的无损伤分析 .....</b>                                 | <b>200</b> |
| 5.1 金相研究方法及其随机性 .....                                      | 200        |



|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 5.2 化学溶蚀 .....             | 202 |
| 5.3 大样电解法 .....            | 203 |
| 5.4 有机溶液电解法及其应用 .....      | 203 |
| 5.4.1 有机溶液电解法基本原理与技术 ..... | 203 |
| 5.4.2 夹杂物整体表面形貌 .....      | 205 |
| 5.4.3 夹杂物的内部二维形貌 .....     | 208 |
| 5.4.4 不稳定第二相及纳米析出相 .....   | 210 |
| 参考文献 .....                 | 213 |

# 1 绪 论

## 1.1 钢中的非金属夹杂物

钢是由铁、碳元素以及其他合金或杂质元素组成的多相多晶合金材料，钢铁材料是人类社会使用最广泛和最主要的结构材料和功能材料。钢的主要基体组织是由铁和碳元素构成的不同结构和形态的固溶体相组成，如铁素体、奥氏体、珠光体和马氏体等。基体组织占据了钢的主要组成部分，是决定钢材性能和用途的主要因素。但是，除基体组织之外，钢中还存在成分、结构和形态复杂多样的非基体相粒子，基体组织与各种非基体相粒子之间通常由明显的相界面分开。在基体组织确定之后，非基体相粒子就成为决定钢材质量的关键因素。

在钢的制造和服役过程中，非基体相粒子主要是通过影响钢液的物理化学性质、破坏固体钢基体组织的连续性，对钢液的流动、浇铸和凝固性能，钢的加工性能和钢材的延展、韧性、抗疲劳破坏性能和耐蚀性能等产生不利影响。因此，如何合理地控制钢液以及固体钢中非基体相粒子的成分、形态、数量、尺寸大小以及分布等，以减轻其危害，并尽可能地利用各种粒子的特性来改善钢的组织，提高钢的力学性能，是冶金和材料工作者密切关注和亟待解决的问题。例如，氧化物或夹杂物冶金技术、薄板坯连铸连轧钢中的超细第二相粒子的综合强化作用，称为非基体相粒子的功能化综合利用。

一般意义上，钢中的非基体相粒子包括第二相粒子和非金属夹杂物两大类。第二相粒子一般是指钢材在固态加工相变过程中析出的碳化物、氮化物、硫化物、单质（如铜）以及各种金属间化合物、间隙相和间隙化合物等。从晶格匹配角度看，第二相粒子与基体相的晶体结构之间存在共格、半共格和非共格等三种界面结合关系。第二相粒子的研究背景通常是轧钢和热处理等工艺过程，不属于本书的研究范围。非金属夹杂物（以下简称夹杂物）通常是指由于炼钢工艺需要和受工艺条件影响而导致的存在于凝固后的铸坯或铸锭中的氧化物、硫化物、氮化物或其复杂化合物等。在有些情况下，第二相粒子和非金属夹杂物是指同一个意思，如在钢中形成温度较低的硫化物或氮化物粒子等。

### 1.1.1 夹杂物的来源和种类

钢中的夹杂物按来源或形成原因可以分为两大类：第一类为内生夹杂物，是

指在钢液或固体钢内部产生的各种化合物成分,主要为脱氧操作等过程形成的化学反应产物在钢液凝固之前仍未能排除以及浇铸过程中重新析出形成的反应产物;第二类为外来夹杂物,是由于钢液所接触的外部工艺条件和环境影响而产生的各种化合物成分,包括冶炼或浇铸过程中卷入的渣滴、耐火材料侵蚀脱落卷入的颗粒及其与钢液作用的产物、钢液二次氧化产物以及脱氧剂或合金材料本身带入的各种杂质等。因此,从形成条件、形成的工艺路径和形成机理等多方面来看,内生夹杂物和外来夹杂物完全不同,而且两类夹杂物在成分、形态和尺寸等参数上也有很大不同。所以,从夹杂物来源角度对夹杂物进行分类,对探究钢中夹杂物的形成机理,进而发展夹杂物的源头工艺控制方法具有针对性的指导意义。

### 1.1.1.1 内生夹杂物

在长期的炼钢生产实践和实验研究中发现,不同种类的内生夹杂物的形成时间、工艺条件以及工艺途径不尽相同,夹杂物的形成机制十分复杂,受到钢液成分、炉渣组分、脱氧程度和状况、凝固冷却条件等多重因素的耦合作用影响。通常,依据内生夹杂物是在钢的液相中还是在固相中开始形成的,将其划分为一次夹杂物和二次夹杂物。

(1) 一次夹杂物。是指在钢液中通过高温多相化学反应(主要为脱氧反应)、反应产物形核以及晶核的原位扩散长大、布朗运动、奥斯瓦尔德熟化和碰撞长大等过程形成的化合物颗粒,直至达到钢液-夹杂物颗粒平衡,此处不仅是指达到化学反应平衡,更重要的是达到结晶过程的平衡。例如,钢液脱氧过程中,铝脱氧的一次产物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体,硅锰脱氧的一次产物为 $\text{SiO}_2$ 晶体和 $\text{MnO}$ 及其复合氧化物夹杂。由于一次夹杂物的形成过程基本上是在高温钢液中得以完成的,因此,一次夹杂物通常在冶炼过程中均充分结晶为稳定的晶体状态。同时,由于钢液的对流作用导致夹杂物颗粒聚集长大成较大尺寸和各种不同形态的夹杂物。图 1-1(a)为铝脱氧形成的不同形态的氧化铝一次夹杂物形貌<sup>[1]</sup>。

(2) 二次夹杂物。是指在钢液的浇铸和凝固过程中,由于热力学驱动力不够而在高温钢液中不能够进行的化学反应,由于温度下降,在钢的液相线或固相线以下温度区域得以继续反应而形成的夹杂物。二次夹杂物有时是以一次夹杂物为现成核心,进一步通过长大和不同程度的晶化作用而形成与一次夹杂物成分相同、但晶体结构不同的夹杂物。例如,铝脱氧的二次夹杂物有 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体,硅脱氧产物存在玻璃态的氧化硅等;同时,在降温 and 凝固过程中将可能析出各种硫化物、氮化物等夹杂物颗粒(或第二相粒子)。所以,钢中的二次夹杂物通常尺寸比较细小,形状不规则,分布于晶内或晶界上。图 1-1(b)为铝脱氧产生的不同形态、结构和尺寸的氧化铝二次夹杂物形貌。

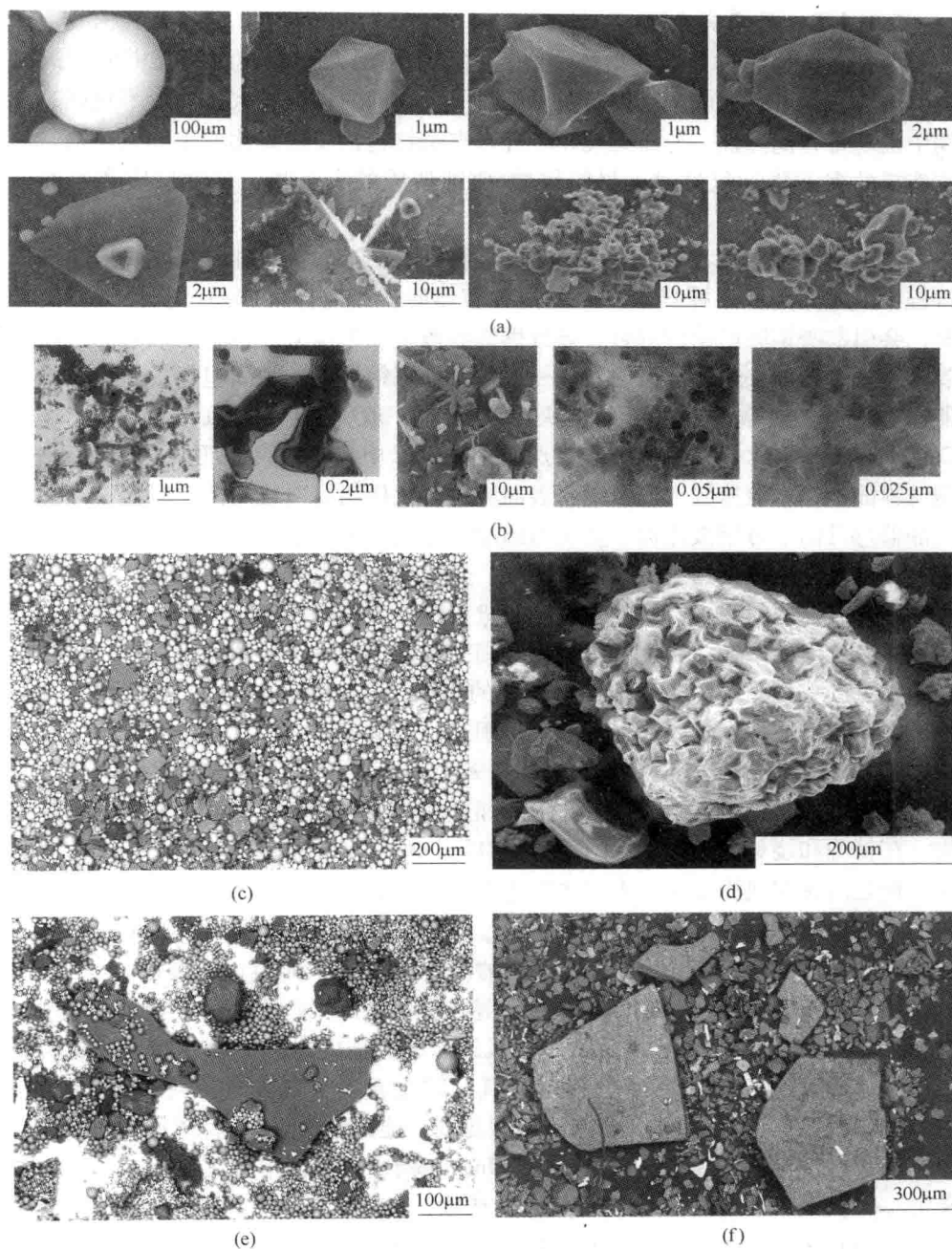


图 1-1 钢中不同来源夹杂物的形貌

(a) 铝脱氧形成不同形态的氧化铝一次夹杂物<sup>[1]</sup>；(b) 铝脱氧产生的不同形态、结构和尺寸的氧化铝二次夹杂物；(c) 球形内生夹杂和不规则外来夹杂物；(d) 真空下炉衬侵蚀形成的镁铝尖晶石夹杂物；(e) 大型高熔点不规则状外来夹杂物；(f) 大型高熔点不规则状外来夹杂物

### 1.1.1.2 外来夹杂物

外来夹杂物通常是指在冶炼、浇铸过程中,混入钢液并滞留其中的耐火材料、熔渣或两者的反应产物以及灰尘微粒等。它们的颗粒较大,外形不规则,在钢中出现带有偶然性,分布无规律。外来夹杂物包括二次氧化产生的夹杂物、卷渣造成的夹杂物、包衬耐火材料侵蚀/腐蚀造成的夹杂物、化学反应产生的夹杂物。

(1) 卷渣及包衬耐火材料侵蚀造成的外来夹杂物。在钢水冶炼或传递操作过程中,尤其是从一种容器倒入另一种容器时,当搅拌气体超过临界气体流量时,会引起渣钢间的剧烈混合,导致钢渣界面上发生湍流,容易造成液态渣滴被卷入钢液中形成夹杂物。渣的卷入一般包括:炼钢炉渣、中间包保护炉渣、结晶器保护炉渣。通常,卷渣形成的夹杂物尺寸一般为  $10 \sim 300 \mu\text{m}$ , 含有大量的  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  成分,熔点低,在钢水中呈液态和球形。连铸过程中,钢渣界面上钢水流速较大以及钢水表面渣的乳化作用易造成卷渣;同时,卷渣与结晶器弯月面下方钢液流动、剪切力施加长度以及渣的特性尤其是界面张力和黏度有关。另外,炼钢过程中,由于磨损、热振动、钢水或炉渣对耐火材料的侵蚀可能造成容器内衬耐火材料的破损脱落进入钢液中形成夹杂物。耐火材料的侵蚀物包括砖块上的砂粒、松散的脏物、破损的砖块以及陶瓷类的内衬颗粒,是一类极为常见的典型固态的大型外来夹杂物的来源,与钢包和中间包本身材料有关。该类夹杂物一般熔点较高,在钢液中呈固态,形状不规则。

(2) 钢水发生二次氧化产生的外来夹杂物。二次氧化是指钢水中的合金元素与空气中的氧或者炉渣、耐火材料中的氧化物发生化学反应,生成新的氧化物。在精炼和浇铸过程中,钢水脱氧前后,空气、高氧势钢包渣、不稳定的渣线、钢包内衬和残渣是钢水中二次氧化夹杂物增加的主要来源。钢中二次氧化产生的大型夹杂物最常见的是点簇状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。空气作为二次氧化的共同来源,以下述方式进入钢液: 1) 钢水注入处强烈的湍流,造成中间包钢水表面吸入空气,流动的钢液表面形成的氧化薄膜重新卷入钢液后形成很薄的氧化物颗粒带。2) 钢水从钢包进入中间包以及从中间包进入结晶器的过程中水口连接处吸入空气。3) 浇铸过程中铸流与空气接触吸氧、铸流卷入空气吸氧、钢水裸露吸氧。4) 钢水与炉渣、钢包顶渣、中间渣包覆盖剂、连铸保护渣等也会发生二次氧化。5) 炉渣及包衬材料中的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}$  和  $\text{MnO}$  与钢水中的脱氧元素  $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$  和  $\text{Si}$  等发生二次氧化产生大尺寸复杂成分的夹杂物,  $(\text{SiO}_2/\text{FeO}/\text{MnO}) + [\text{Al}] \rightarrow [\text{Si}]/[\text{Fe}]/[\text{Mn}] + (\text{Al}_2\text{O}_3)_s$ 。在二次氧化过程中,脱氧元素  $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Si}$  等优先氧化,产物发展成为非金属夹杂物,其尺寸通常比脱氧夹杂物大  $1 \sim 2$  个数量级。在浇铸过程中防止钢液发生二次氧化措施有:在长水口和浸入式水口连接处采用钢环或透气砖环吹入惰性气体形成气幕保护;新中间包使用前内充保护气体,浇铸过

程中间包钢液表面采用气体保护；控制钢包气体避免形成裸眼；钢液表面覆盖保护渣；采用内装式中包水口；为防止渣和耐火材料对钢液的二次氧化，应最大限度地减小耐火材料中  $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$  和  $\text{SiO}_2$  的含量。

外来夹杂物一般具有以下几个特征：

(1) 尺寸较大，通常耐火材料侵蚀或卷渣所引起的夹杂物的尺寸大于内生夹杂物的尺寸，因此对钢材性能危害更大。

(2) 多元多相复杂成分及结构，通常为渣中的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}$  和  $\text{MnO}$  以及炉衬材料与钢液之间发生多相反应形成，夹杂物在上浮运动过程中容易捕获脱氧产物形成复杂成分夹杂物，同时，固体夹杂物容易成为后续新生夹杂物的结晶核心或是与渣滴、耐火材料反应形成大尺寸夹杂物颗粒。

(3) 形状多样化，有各种非球形复杂形状和球形。通常，球形的外来夹杂物为多相结构，且尺寸较大 ( $>50\mu\text{m}$ )，如渣滴或低熔点复合夹杂物，而球形的脱氧产物（内生夹杂物）通常尺寸较小且为单相。

(4) 偶然性发生。与内生夹杂物相比，产生外来夹杂物具有一定偶然性，所以，外来夹杂物数量较少且在钢中零星分布；另外，大部分夹杂物可以在钢液凝固之前上浮排出并为熔渣所吸收，所以，它们经常出现在铸坯的表层附近。

外来夹杂物与炼钢过程的实际操作工艺有关，可根据它们的尺寸和化学成分大致判断其来源，如卷渣、耐火材料或是二次氧化。图 1-1 中(c) ~ (f)所示大颗粒夹杂物为不同来源下形成的外来夹杂物。

### 1.1.2 夹杂物的分类和性质

钢中的夹杂物可以分别根据化学成分、变形性能和形态等不同而分为不同的类型。美国 ASTM E45—1997 标准和 GB 10561—1989 标准中，根据夹杂物形态和分布把其分为四类<sup>[2]</sup>：A 类硫化物、B 类氧化铝、C 类硅酸盐和 D 类球状氧化物。ISO 4967—1998 标准在上述四种之外还增加了 DS 夹杂物（单颗粒球类）。其中，A 类硫化物具有高的延展性，单个灰色颗粒有较大的压缩比（长度/宽度），一般尾端呈钝角；B 类氧化铝大多数没有变形、角状，一般压缩比小于 3，黑色或黑蓝颗粒，至少 3 个颗粒沿轧制方向排成一行；C 类硅酸盐具有高延展性，单个呈黑色或深灰色颗粒，压缩比一般大于或等于 3，一般尾端呈尖角；D 类球状氧化物为不变形、角状或圆形和任意分布的颗粒，黑色或蓝黑色，一般压缩比小于 3；DS 类夹杂物呈圆形或近圆形，直径大于或等于  $13\mu\text{m}$  的单颗粒夹杂物。此外，在 ASTM E45—1997 标准中还定义“String”为一个单独的夹杂物沿变形方向被大大地拉伸，或者三个或三个以上的 B 类或 C 类夹杂物在一个平面内呈直线排列，并与热加工方向平行，彼此之间偏离不大于  $15\mu\text{m}$ ，且两个相邻夹杂物之间的间距小于  $40\mu\text{m}$ 。



## (1) 按化学成分分类。

1) 简单氧化物, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Ti}_x\text{O}_y$ 、 $\text{FeO}$  等。在铝脱氧钢中的简单氧化物主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分, 而在 Si-Mn 弱脱氧钢中的简单氧化物主要为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{MnO}$  成分, 但这些简单氧化物有时出现不同的晶体结构, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物有  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  等不同晶体结构,  $\text{SiO}_2$  夹杂物有玻璃态和晶体等不同结构。

2) 复杂氧化物, 包括尖晶石类 ( $\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ )、钙或镁的铝酸盐类 ( $x\text{CaO}(\text{MgO}) \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硅酸盐及硅酸盐玻璃 ( $x\text{CaO} \cdot y\text{MnO} \cdot p\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot q\text{SiO}_2$ ) 等复合氧化物。常见的尖晶石类夹杂物有  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  夹杂物等, 大部分尖晶石类夹杂物熔点高、硬度高, 对钢材性能特别是薄或细小规格钢材影响显著。铝酸盐类多存在于铝脱氧钢中, 当采用钙处理、高碱度炉渣精炼或真空精炼的钢中可能形成钙或镁的铝硅酸盐夹杂物, 如镁铝尖晶石即为一类铝酸盐夹杂物。硅酸盐类夹杂物多存在于 Si-Mn 弱脱氧的钢中, 其成分较为复杂, 取决于钢液氧含量、脱氧剂和精炼用炉渣的成分等多种因素。图 1-2 所示为 GCr15 钢中两种不同的复杂氧化物夹杂物形貌。

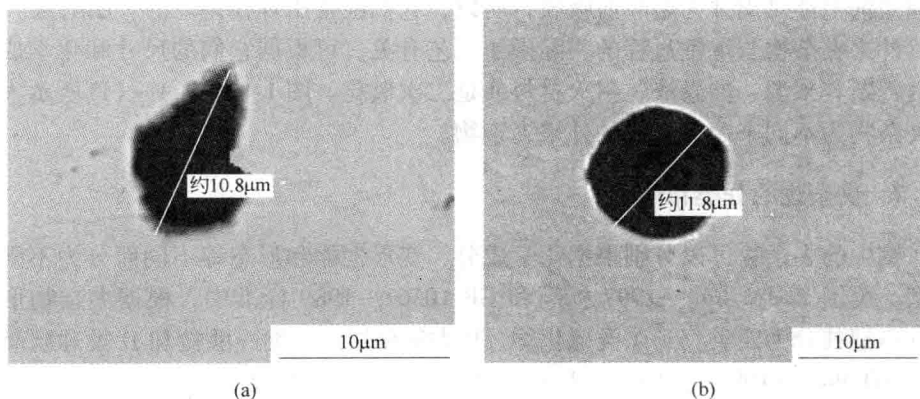


图 1-2 GCr15 钢中的镁铝尖晶石夹杂物形貌 (a) 和铝酸钙夹杂物形貌 (b)<sup>[3]</sup>

3) 硫化物, 主要有  $\text{MnS}$ 、 $\text{CaS}$  以及它们的复合硫化物等。为了避免硫化铁的低熔点共晶体引起的热脆危害, 绝大多数钢种冶炼要求钢水的  $[\text{Mn}]/[\text{S}]$  大于 7; 同时, 对于较高级别的管线钢和船板钢等部分钢类, 要求对  $\text{MnS}$  夹杂物进行钙或稀土进行变质处理, 以降低  $\text{MnS}$  的塑性变形能力, 减轻其对钢材力学性能的各向异性破坏。Sims 提出按硫化物的形状和分布不同分为三类<sup>[4]</sup>: ① I 类, 夹杂物呈球状, 尺寸较大, 无规则分布, 有时也分布在树枝晶间, 常常与氧化物复合成多相硫化物, 多存在于氧含量高、不用铝脱氧的钢中,  $[\text{Al}]$  少于 0.001%; ② II 类, 沿晶界以链状或很细的析出物分布或呈扇形状分布, 常被称

为晶界硫化物，该类硫化物常存在于没有过剩铝的铝脱氧钢中， $[\text{Al}]$  大约为 0.003%；③Ⅲ类，块状，有棱角，在钢中无规则分布，而且与第Ⅰ类夹杂物类似，但常为单相夹杂物，在过量铝脱氧钢中最常见， $[\text{Al}]$  大约为 0.038%。另外，把棒状或树枝状称为Ⅳ类硫化物。铸态钢中硫化物常有三种形态：①第Ⅰ类为常存在于 Si-Mn 脱氧或铝脱氧不充分的钢中的球形硫化物或氧化物-硫化物复合夹杂物；②第Ⅱ类常存在于铝充分脱氧钢中，以细小球状颗粒和薄膜状形态排列成链状形式分布在晶界处；③第Ⅲ类通常存在于过量铝脱氧钢中，呈块状和不规则状随机地分布在基体中。图 1-3 所示为三类硫化夹杂物的形貌。

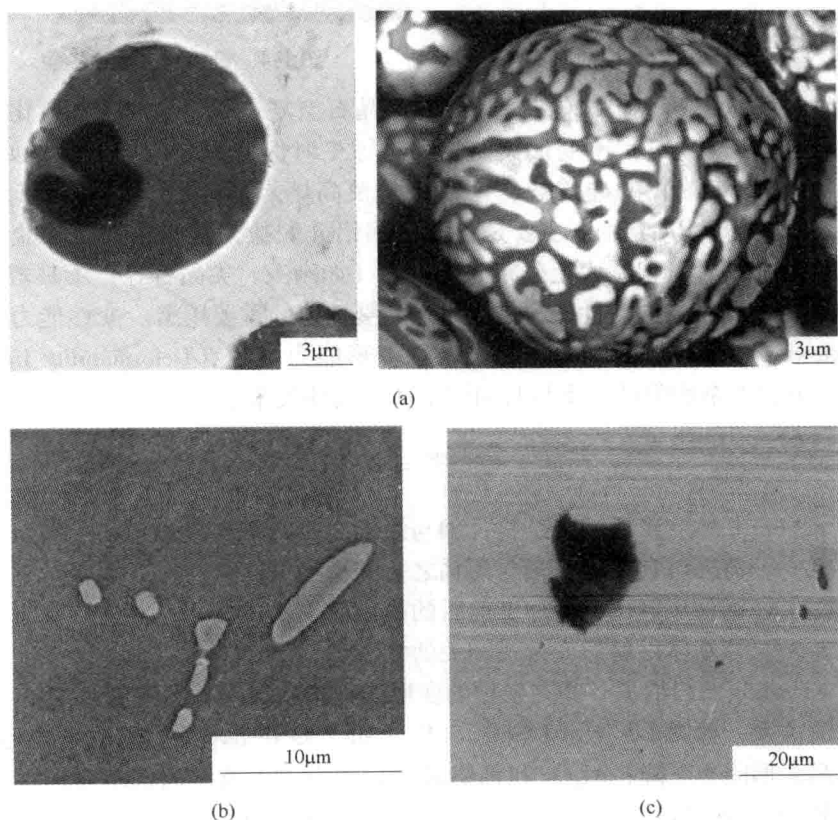


图 1-3 三类硫化夹杂物的形貌

(a) 第Ⅰ类硫化物；(b) 第Ⅱ类硫化物<sup>[5]</sup>；(c) 第Ⅲ类硫化物<sup>[6]</sup>

4) 氮化物。在微合金化钢中，与氮亲和力较大的合金元素可能与氮反应形成  $\text{TiN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{VN}$  和  $\text{AlN}$  等化合物。不同成分的氮化物形成温度不同，在钢的液相线附近温度形成的氮化物通常可以长大至较大的尺寸，在钢的固相线较低温度



下呈固相析出的氮化物通常尺寸细小,甚至为纳米级。图 1-4 所示为氮化钛夹杂物形貌。

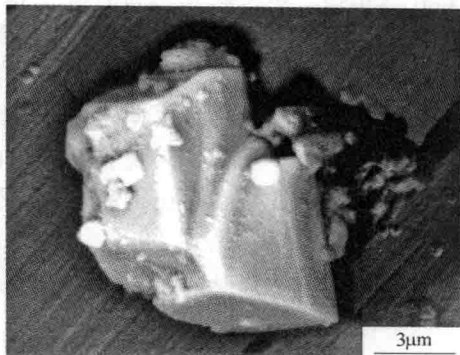


图 1-4 氮化钛夹杂物形貌

(2) 按变形性能分类。不同种类夹杂物在热加工温度下有不同的塑性,变形后钢材中的夹杂物呈现不同的形态,以此可分为四类<sup>[7]</sup>: 1) 塑性夹杂物。热加工时沿加工方向延伸成条带状,包括 FeS、MnS 及 SiO<sub>2</sub> 含量较低的 (40% ~ 60%) 低熔点硅酸盐夹杂物。2) 脆性夹杂物。热加工时不变形,沿加工方向破裂成串,包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和尖晶石型复合氧化物及各种氮化物等高熔点高硬度夹杂物。3) 不变形夹杂物。热加工时保持原来的球点状,如 SiO<sub>2</sub>、含 SiO<sub>2</sub> 高 (>70%) 的硅酸盐、钙铝酸盐及高熔点硫化物 RE<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 和 CaS 等。4) 半塑性夹杂物。主要是各种复相铝硅酸盐,基底相铝硅酸盐一般在热加工时具有塑性,但基底上分布的析出相 (如刚玉、尖晶石等) 不具塑性。

热加工中夹杂物的变性能力是决定钢断裂性能的重要因素。变性能力一般用 T. Malkiewicz 和 S. Rudnik<sup>[8]</sup> 提出的夹杂物变形能力指数 (Deformability Index)  $\nu$  来表示。 $\nu$  为夹杂物的伸长率与其周围基体金属伸长率之比:

$$\nu = \frac{\varepsilon_{\text{inclusion}}}{\varepsilon_{\text{steel}}} = K \frac{\ln a/b}{\ln f_0/f_1} \quad (1-1)$$

式中  $a$  ——基体变形后,夹杂物长轴与短轴之比的平均值;

$b$  ——铸态时夹杂物长轴与短轴之比的平均值;

$f_0/f_1$  ——钢材压延比,即加工前后的横截面积比;

$K$  ——与基体材料变形方式相关的常数。

R. Kiessling<sup>[9]</sup> 归纳了一些夹杂物的变形能力指数 (又称为形变指数) 与热加工温度的关系,如图 1-5 所示。FeO、(Fe, Mn)O 在低温下有较强的变形能力,温度升高变形能力下降; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和钙铝酸盐在整个温度范围内都不变形;尖晶石夹杂在较高加热温度下 (>1280℃) 时有一定的变形能力;硅酸盐在 800 ~ 1300℃ 范围内依其组成不同形变指数上升较快; MnS 在 1000℃ 以下与钢具有相同的变形能力,温度再升高变形能力下降。S. Malm<sup>[10]</sup> 对稀土夹杂物的变形能力进行研究指出稀土铝酸盐 REAl<sub>11</sub>O<sub>8</sub> 和 REAlO<sub>3</sub> 的性质与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 十分相似,在钢中呈细串链状分布,无塑性的稀土铝酸盐夹杂物细颗粒在串链中或单独存在或与 MnS 一起构成复合夹杂物;稀土铝氧硫化物 RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 通常具有一定的变形能力,颗粒较稀土铝酸盐大,也呈串链状出现; RE(Al, Si)<sub>11</sub>O<sub>18</sub>、RE(Al, Si)O<sub>3</sub> 等含硅的稀