

## 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉对中空钢 55SiMnMo 力学性能与夹杂物的影响

王国承<sup>1</sup> 黄浪<sup>2</sup> 谢君阳<sup>3</sup> 鲍宇飞<sup>3</sup> 方克明<sup>1</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 新余钢铁公司,新余 338001;

3 湘潭钢铁集团公司,湘潭 411101)

**摘要** 研究了中空钢 55SiMnMo 还原前期加 0.018%、铸锭时加 0.002% 的 120 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉后钢的力学性能和夹杂物。结果表明,添加 0.02% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉使锻后空冷 55SiMnMo 钢的屈服强度提高了 13.9%,常温冲击韧性提高了 70.8%;场发射 SEM 观察得出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒大多数成为非金属夹杂物的核心,钢中大部分夹杂物得到了细化,尺寸均在 300 nm ~ 3 μm 之间。

**关键词** 55SiMnMo 中空钢 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉 力学性能 非金属夹杂物

## Effect of Adding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-powder on Mechanical Properties and Inclusions of Hollow Steel 55SiMnMo

Wang Guocheng<sup>1</sup>, Huang Lang<sup>2</sup>, Xie Junyang<sup>3</sup>, Bao Yufei<sup>3</sup> and Fang Keming<sup>1</sup>

(1 Metallurgical and Ecological Engineering School, University of Science and Technology, Beijing 100083;

2 Xinyu Iron and Steel Co, Xinyu 338001; 3 Xiangtan Iron and Steel Group Co, Xiangtan 411101)

**Abstract** The mechanical properties and inclusions of hollow steel 55SiMnMo added 0.018% 120 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powder in earlier stage of reduction period and 0.002% nano-powder during ingot casting have been studied. Results showed that with added 0.02% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powder the yield strength of forged and air-cooled steel 55SiMnMo increased by 13.9% and impact toughness at ambient temperature increased by 70.8%; by field emission SEM observation the most of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particle became non-spontaneous nucleus of non-metallic inclusions and the most inclusions in steel were fined by adding nano-powder, the size of inclusions was 300nm ~ 3 μm.

**Material Index** Hollow Steel 55SiMnMo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-powder, Mechanical Properties, Non-Metallic Inclusion

薄板坯连铸连轧低碳钢中析出的纳米级夹杂物能够对钢起到较好的沉淀强化和晶粒细化作用,从而提高钢材力学性能<sup>[1-6]</sup>。本文提出向钢液中外加高熔点纳米化合物粉体的思路,这样钢中纳米第二相的获得将不受工艺及高纯净度等条件限制,且可以通过控制加入量来调节钢中纳米第二相的含量。按照这种思路研究了添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉的中空钢 55SiMnMo 的力学性能和非金属夹杂物情况。

### 1 试验方法

纳米级粉体由于具有比表面积大、活性高、易团聚、体积密度小等特点,在炼钢过程中很难用喷粉、喂丝等传统方法将其加入钢液内部并使其均匀分散。因此将纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒与辅助原料球磨、混合进行预分散,再压制合适大小的颗粒,即纳米添加剂。试验用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉的平均粒径为 120 nm。

55SiMnMo 中空钢的化学成分(%)为:0.57 ~ 0.58C、1.06 ~ 1.12Si、1.00 ~ 1.08Mn、0.025P、0.011S、0.43Mo,其生产工艺流程为:配料→15 t 电弧炉冶炼→模铸→红送→均热炉加热→锻压。纳米

添加剂主要通过两个工序加入钢液中:(1)在氧化期后,首先加入纳米添加剂,然后加脱氧剂进入还原期,使纳米颗粒固态质点作为还原期中新生夹杂物的核心。采用的脱氧剂为 SiFe 和 SiC 粉,不加 Al 脱氧;(2)浇注时随钢流加入至锭模中,以便在钢液凝固过程中起到异质核心作用。试验中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉的加入量约为钢液质量的 0.02%,其中还原期前的加入量占 0.018%,浇注时的加入量占 0.002%。

机械性能试样测试态为锻后空冷态,不经热处理。锻压工艺为:开锻温度 1100 °C,终锻温度 900 °C,将横截面为 150 mm × 150 mm 的铸锭锻压成型为 Φ35 mm 的圆棒,加工变形量为 82%。

非金属夹杂物研究主要采用:(1)直接分析金相试样中的夹杂物,沿铸锭横截面方向切取试样;(2)采用电解分离的方法将夹杂物提取出来分析。电解液为非水溶液,主要成分为甲醇、丙三醇、三乙醇胺,以不锈钢为阴极,试样为阳极,控制电解温度为 -5 ~ 5 °C,电流密度 ≤ 100 mA · cm<sup>-2</sup>。经证明采用该电解液电解过程不会对夹杂物造成损伤<sup>[7]</sup>。电解结束后,将夹杂物超声振荡至无水乙醇中,磁选

去除其中的磁性夹杂物,用淘洗法收集非金属夹杂物。对收集的夹杂物表面喷 Cu,然后采用 Cambridge S250 型场发射 SEM 及能谱分析系统进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能

未添加和添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉的钢各试验生产了 10 炉,每炉取 2 个试样进行分析,统计平均值。55SiMnMo 钢添加 0.02% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉后各项力学性能指标有较大幅度提高(表 1)。

表 1 未添加和添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉 55SiMnMo 钢力学性能比较

Table 1 Comparison of mechanical properties of steel 55SiMnMo added and non-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powder

项目	屈服强度 $\sigma_s$ /MPa	延伸率 $\delta_5$ /%	冲击韧性 $A_K$ /J
未加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	880 ~ 920	4.0 ~ 6.0	20 ~ 28
添加 0.02% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 020 ~ 1 100	7.0 ~ 9.0	45 ~ 48
平均增量/%	17.8	60.0	93.8

### 2.2 添加纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钢中的夹杂物

图 1(a)为添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉 55SiMnMo 中空钢电解夹杂物的场发射 SEM 二次电子像及能谱分析。钢中大多数夹杂物尺寸在 100 ~ 800 nm 之间,个别夹杂物大于 1  $\mu$ m。这些纳米、亚微米级夹杂物产生一定程度的团聚,从颗粒之间的连接情况可以判断,这种团聚是夹杂物从钢中分离出来以后才产生的软团聚。图 1(a)中能谱分析表明,夹杂物主要由 Al、O 元素组成,根据原子质量比计算原子个数比得出: Al : O = 1.77 : 3,接近 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的组成。

图 1(b)是添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉 55SiMnMo 钢铸态金相试样夹杂物的总体 SEM 形貌及能谱分析。从图 1(b)可见,大多数夹杂物尺寸小于 1  $\mu$ m,夹杂物的组成是以 Al、O、Si 和 Ca 元素为主。

由上述分析可见,添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 55SiMnMo 钢中的非金属夹杂物尺寸大多数在单微米级和亚微米级,与通常钢中夹杂物相比,尺寸得到较大程度的细化,这是钢力学性能提高的重要原因之一。

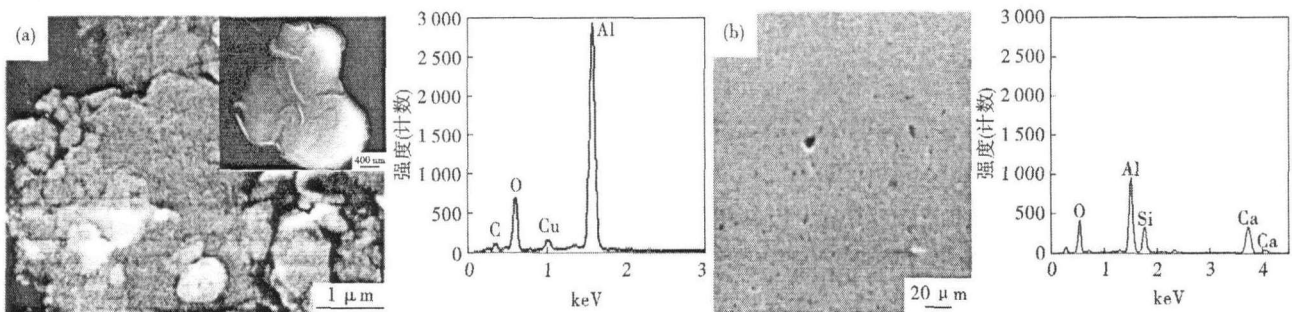


图 1 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉 55SiMnMo 钢中分离出的(a)和铸态试样中(b)的非金属夹杂物形貌和能谱分析

Fig. 1 Morphology and energy spectrum analysis of non-metallic inclusion extracted (a) and in as-cast sample (b) of steel 55SiMnMo added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powder

### 2.3 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在夹杂物中的存在状态

图 2 为添加纳米粉钢中的一种以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要成分的细小夹杂相组成的复合夹杂物微观形态。可以看出,夹杂物为许多细小夹杂相组成的复合夹杂

物,每个小夹杂相尺寸为 100 ~ 300 nm,能谱分析显示,小夹杂相的化学成分以 Al、O 为主,复合极少量的 Si 组成。

图 3(a)所示为添加纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 55SiMnMo 钢

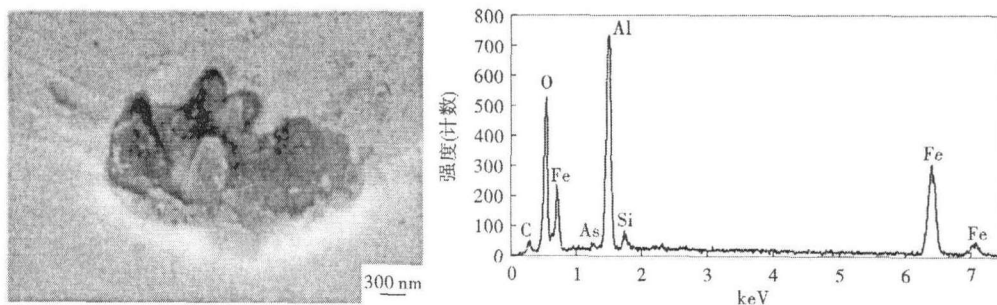


图 2 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要成分的细小夹杂物的形貌和组成

Fig. 2 Morphology and analysis of fine non-metallic inclusion mainly containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

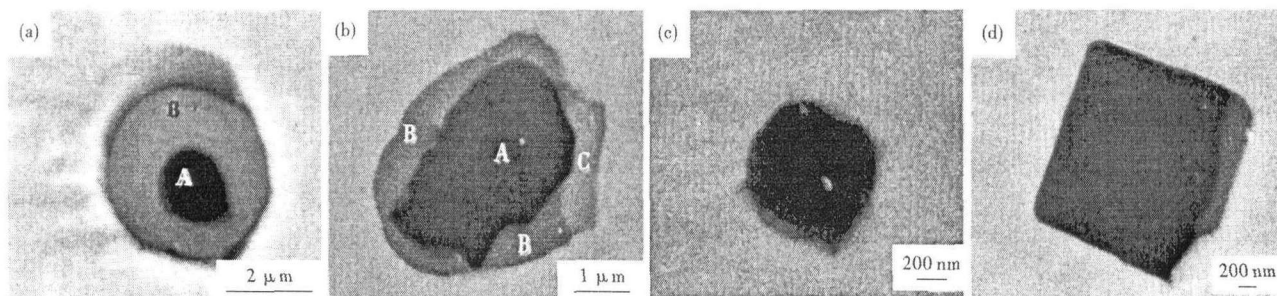


图 3 添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉的 55SiMnMo 钢中夹杂物形貌:(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为核心的夹杂;(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为核心的复合夹杂;(c) Al-O-Mg 夹杂;(d) 边缘复合 Mn-S-Si-Ca 的夹杂

Fig. 3 Morphology of inclusions in steel 55SiMnMo added  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-powder: (a) inclusion with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nucleus; (b) compound inclusion with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nucleus; (c) Al-Mg-O inclusion; (d) inclusion compounded with Mn-S-Si-Ca at edge

铸态试样中以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为核心的复合球状夹杂物。夹杂物整体呈球形,线度尺寸大约为  $2.5 \mu\text{m}$ 。中心黑色区域(标记为 A)近似呈球形,尺寸在  $1 \mu\text{m}$  左右,能谱显示主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成。周围区域颜色较浅,能谱显示主要由 MnS 组成,含极少量的 Ca。图 3 (b)是一个复合较好的夹杂物形貌,中心 A 部分以 Al、O 和 Mg 元素组成为主;周围 B 部分主要以 Mn、S 组成为主;C 部分以 S、Mn 和 Ti 组成为主。A、B、C 三部分之间有明显的相界面分开。从图 3 (a)、(b)的分析可以看出,外加的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成为钢中夹杂物的生长核心。

图 3(c)、(d)中能谱分析表明,夹杂物主要由 Al、O 和 Mg 组成,在夹杂物的边缘部分复合了 Mn、S、Si、Ca 等。从夹杂物的线度尺寸看,夹杂物十分细小,尺寸为  $500 \sim 800 \text{ nm}$ 。

从上述夹杂物的微观形态分析可以得出,外加的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在钢中主要以两种方式存在:(1)单独存在,如图 1、2 和图 3(c)(d)所示,尺寸一般为  $1 \mu\text{m}$  以下,这种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒可能对钢直接起到沉淀强化作用;(2)成为夹杂物的核心形式存在,核心  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的尺寸为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ,复合一定量的 Mn、S 和 Mg、Ca、Si、Ti 等(如图 3),对夹杂物起到了细化作用。由于纳米颗粒尺寸十分细小,不可避免的发生了部分团聚现象,起形核核心作用的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  尺寸达到  $500 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ 。

由于钢液冶炼时未采用 Al 脱氧,废钢或铁合金中带入的 Al 一般不超过  $0.01\%$ ,能谱显示夹杂物大多含有 Al 元素,有的为接近纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物组成,可以推断夹杂物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  一部分应来自外加的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉,并且外加的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与钢中的部分夹杂物发生了作用。在脱氧过程中,Mn、S、Ca、Mg、Si 等夹杂物形成元素在外加的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质点上形

核长大,外加的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成为夹杂物的生长核心。

### 3 结论

(1)采用预分散的纳米粉方法能够将纳米级超细粉成功加入至钢液中,纳米颗粒未发生严重团聚而烧结成大颗粒夹杂物的现象。

(2)添加  $0.02\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉的 55SiMnMo 钢的屈服强度提高  $13.9\%$ ,常温冲击韧性提高  $70.8\%$ ,非金属夹杂物得到细化,大部分夹杂物尺寸为  $300 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ 。

(3)场发射 SEM 观察细小夹杂物的微观形态表明,外加的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒部分成为夹杂物的生长核心。

### 参考文献

- 1 柳得楷,王元立,傅杰,等. CSP 低碳钢的晶粒细化与强韧化. 金属学报,2002,38(6):647
- 2 傅杰,康永林,柳得楷,等. CSP 工艺生产低碳钢中纳米碳化物及其对钢的强化作用. 北京科技大学学报,2003,25(4):328
- 3 康永林,于浩,王克鲁,等. CSP 低碳钢薄板组织演变及强化机理研究. 钢铁,2003,38(8):20
- 4 Liu D L, Wang Y L, Huo X D, et al. Electron Microscopic Study on Nano-scaled Precipitation in Low Carbon Steels. Journal of Chinese Electron Microscopy Society,2002,21(3):283
- 5 Gadella I R F, Kreijger Dr Ir Piet J, Comelissen Dr Ir Marc C M, et al. Metallurgical Aspects of Thin Slab Casting and Rolling of Low Carbon Steels//2nd Europ Conf Continuous Casting (METEC94). Dusseldorf,1994:382
- 6 王克鲁,陈贵江,于浩,等. CSP 工艺热轧低碳钢板的强化机制. 材料研究学报,2003,17(4):439
- 7 Fang Keming, Ni Ruiming. Research on Determination of the Rare-Earth Content in Metal Phases of Steel. Metallurgical Transactions A, 1986,17A:315

王国承(1977-),男,博士研究生,2000年辽宁科技大学毕业,纳米粉在钢中的应用基础以及钢的组织与性能研究。

收稿日期:2007-08-16