# 基于 X 射线显微镜的钢中夹杂物三维结构分析

刘强1,李想1,程慧静1,杨树峰1

(1.北京科技大学 绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 基于 X 射线显微镜开发了钢中夹杂物的三维形貌和三维结构特征参数的分析表征方法。以三种不同类型的钢为研究对象,详细分析了包括体积分数、等效直径、形状因子、粒径体积分布、球度、取向等夹杂物三维结构特征参数和三维空间分布。结果表明, X 射线显微镜可准确表征钢中尺寸为 1~500um 的夹杂物,并根据图像特征衬度区分高密度相、非金属夹杂物和显微疏松等,并依据三维结构特征参数区分不同位置夹杂物的析出过程,解释夹杂物的析出过程与凝固选分结晶的关系。据此建立了在实验室中替代同步辐射设备的钢中夹杂物可当维表征的新方法,籍以促进钢中夹杂物形态与改性演化特征等研究,为夹杂物的控制提供分析检测手段,促进钢中夹杂物三维表征国家标准的建立。 关键词:钢;夹杂物;X 射线显微镜;三维表征;空间分布中图分类号:TF70 **文献标识码:** 

# Three-dimensional Structural Analysis of Inclusions in Steel Based on

# X-ray Microscopy

LIU Qiang<sup>1</sup>, LI Xiang<sup>1 $\boxtimes$ </sup>

(1.State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083,

#### China)

**Abstract :** A method for analysing and characterizing the three-dimensional morphology and structural characteristics of inclusions in steel was developed based on X-ray microscopy. Three steels were chosen to analysis three-dimensional structural characteristic parameters and three-dimensional spatial distribution of inclusions including volume fraction, equivalent diameter, shape factor, diameter and volume distribution, sphericity and orientation, etc. The results show that the X-ray microscope can accurately characterize the inclusions with a size of 1~500 um in steel, distinguish high density phase, non-metallic inclusions and micro-porosity based on the difference of contrast or gray and distinguish the precipitation process of inclusions at different positions to explain the relationship between the precipitation process of inclusions and

solidification separation crystallization based on three-dimensional structural characteristics. A new method for characterizing the three-dimensional morphology and structural of inclusions in steels was found to instead synchrotron radiation, which to promote the research of controlling the inclusions modification evolution and establish national standards of characterizing inclusions using X-ray microscopy.

Keywords: Steel; inclusions; X-ray microscopy; 3D characterization; Spatial distribution

## 1介绍

钢中夹杂物的检测分析与控制技术是钢洁净度研究的重点。钢中夹杂物主要以非金属化 合态存在,包括氧化物、硫化物、氮化物及复合夹杂物等,它们不仅破坏了钢基体的连续性 及致密性,而且对钢的力学性能和使用性能有着非常大的影响<sup>[1]</sup>。钢中即使含有很少量的夹 杂物,也会显著影响钢的金属性能,从而大大降低钢材的质量<sup>[2]</sup>,因此,夹杂物的数量和类 型是评定钢材质量的一个重要指标。

一般来说需要分析的夹杂物特征包括:定量参数(数量、尺寸等)、形貌、分布以及类型等。目前工业生产和科研工作中常用的检测方法包括金相观察法、扫描电镜观察法、夹杂物自动分析电镜系统(ASPEX)等,此类检测方法主要是二维平面检测方法,优点是试样检测面积大,检测快速<sup>[3-5]</sup>。但其存在只能检测试样某一平面上的夹杂物特征,易受环境中灰尘等干扰,夹杂物尺寸和形态存在偏差等问题。同时还常采用酸溶解和电解的方法,将夹杂物从钢中提取出来进行分析检测,该方法操作复杂,耗费时间较长,统计夹杂物粒子数量多但无法表征夹杂物三维空间分布特征<sup>[6]</sup>。随着 X 射线显微设备的开发和发展,近些年也见利用 X 射线对金属中微小缺陷进行的三维表征<sup>[7-10]</sup>。但由于钢的密度较大,其对 X 射线的屏蔽效应导致表征中存在钢中低密度的夹杂物 X 射线成像效果较差且分辨率低等问题。因此,探索采用 X 射线显微镜技术研究夹杂物的三维高分辨成像,表征不同类型夹杂物的三维结构特征和空间分布对建立夹杂物来源演变及其与服役性能间关系是极有必要的。

本文采用 X 射线显微镜技术考察三种钢材中非金属夹杂的三维结构和空间分布特征, 探讨三维结构特征与夹杂物分布的关系与规律,区分其与气孔、高密度相等。所获应用结果 可促进钢中夹杂物形态表征及来源演化特征等研究,为夹杂物的控制提供分析检测手段。研 究中所用的三维无损检测方法也可用于其他金属中第二相及微观缺陷的表征。

## 2 实验与材料

2

## 2.1 样品的制备

实验所用样品有三种钢材,样品1为15-5PH不锈钢,样品2为Te改性15-5PH不锈钢,样品3为高硫中锰钢。样品通过从大块钢材中通过线切割取出,尺寸为直径1mm,长度10mm的圆棒。样品主要成分如表1-3所示。

元素		С	Mn	Si		Cr	Ni	Cu	Nb	Мо	F	e
含量		0.05	0.70	0.40		4.50	5.20	3.00	0.28	0.30	其余	
表 2 Te 改性 15-5PH 不锈钢化学成分组成(wt%)												
元素	Te	С	Mn	S	Si	Cr	Ni	Cu	Nb	Мо	Р	Fe
含量	0.0098	0.13	0.52	0.023	0.43	16.01	4.01	3.07	0.20	0.68 0	.034	其余
表 3 高硫中锰钢化学成分组成(wt%)												
			Ĵ	元素	С	Mn	S	Fe				
			2 Î	含量	0.06	4.49	0.03	其余	_			

表 1 15-5PH 不锈钢化学成分组成(wt%)

### 2.2 X 射线显微镜扫描

三维 X 射线显微镜作为一种基于同步辐射光源发展起来的先进光学成像技术,采用传统 CT 技术与光学显微技术相结合,形成的一种新型的三维透视显微成像系统。本次实验 采用的仪器为德国 ZEISS 公司的 Xradia 510 Versa 三维 X 射线显微镜,具有成像速度快、 图像衬度佳的优点。其三维成像原理如图 1 所示,当 X 射线穿过样品时,由于样品内部不 同成分对 X 射线的吸收率不同可在到达闪烁体上呈现不同的 X 射线光子量,闪烁体将光子 信号转化为可见光,最后由高灵敏度、高分辨率的探测器上形成数字图像。通过样品台使样 品在-180°~180°的角度旋转,获取不同角度的透视投影图,再采用图像三维重构技术建立样 品高分辨率、高衬度的三维结构图像(图 1b)。本次实验采用的 X 射线光源电压为 140kV, 功率为 10W,曝光时间 1s,投影图拍摄张数为 3001 张,获得图像的分辨率为 1µm。

3







#### 图 1 X 射线显微镜成像原理和流程图

## 2.3 图像处理与统计计算

重构后的三维图像处理采用 Dragonfly 图像处理软件。第一步,为更好的突出和提取夹 杂物特征,先采用软件对图像进行前处理,包括图像均衡化、中值滤波、图像增强等操作, 在最大限度保持图像精度的基础上有效去除图像噪声,增强图像,改善图像视觉效果。第二 步,提取夹杂物和样品中其他缺陷,依据其与钢材基体在图像上灰度差来设置阈值,从而进 行图像分割。在灰度图中,灰度值顺序为:高密度相>钢基体>非金属夹杂物>孔隙,如将灰 度值设定在孔隙与夹杂物及夹杂物与钢基体之间,即可单独提取夹杂物三维特征图像,同时 进行滤波、平滑、腐蚀扩张和布尔运算等操作,提高特征精度。

采用 Dragonfly 图像处理软件可对目标对象进行特征计算,对钢中缺陷的表征用的特征参数 解释和图像示意如表1 所示。

结构参数	定义	图解示意	单位
			$\mu m^3$
体积	每个结构被标记的所有像素体积的	-	
Volume	和		
		-	$\mu m^2$
表面积	每个结构被标记的所有像素的整体		
Surface Area	表面积		

表1 结构参数定义及图解示意



# 3 结果与讨论

### 3.1 热压缩过程中塑性夹杂物的演变

夹杂物根据热加工过程中的变形能力可分为塑性夹杂物和塑性夹杂物。脆性夹杂物如氧 化铝等在加工过程中不易发生变形,容易在其周围形成孔洞等缺陷,破坏破坏基体的连续性, 降低材料的力学性能;塑性夹杂物能够在热加工时具有良好范性,并沿着变形方向延展,不 会产生应力集中,危害较小。

15-5PH 作为一种沉淀硬化马氏体不锈钢,具有强度高、横向韧性好,热处理工艺简单, 变形小,使用性能、工艺性能兼备等特点,能够承受能源开采过程中高压、低温、腐蚀介质 的复杂工艺环境,因此在压裂工艺中得到广泛的应用,其夹杂物在变形过程中的演变对其性 能影响较大,因而探究夹杂物在锻造过程中的变形行为对控制其夹杂物形成具有指导意义。

图 2 为 15-5PH 马氏体不锈钢原始和 1180℃热压缩 50%后样品的三维 X 射线显微镜扫 描图和特征统计计算结果。在初始状态下,从空间分布上看,夹杂物数量密度为 673 piece/mm<sup>3</sup>,体积占有率为 0.0105%,成弥散均匀分布,如图 2-A1 所示。从尺寸上看,夹杂 物最大直径为 30.91µm,平均直径为 6.59µm。使用高斯函数对尺寸分布进行拟合,直径在 3~10µm 之间的夹杂物占 73.84%,尺寸分布相对均匀,如图 2-A3 所示。从形状上看,夹杂 物主要成球形,在图 2-B1 中主要呈暖色,对夹杂物 Aspect Ratio 进行计算,结果如图 2-B3 所示,Aspect Ratio 平均值为 0.67,最小值为 0.24,大于 0.5 的夹杂物占比超过 81.6%。从空 间取向上看,夹杂物沿各个方面的均有,水平方向的略多,如图 2-C1 所示,对 Phi 进行高 斯拟合,平均值为 63.48°。

图 2-A2 到 C2 表明经过热压缩后,夹杂物的空间分布和三维形貌都发生明显变化,夹 杂物数量密度下降为 518 piece/mm<sup>3</sup>,体积占有率为 0.0114%。在尺寸分布图中,图 2-A2 中 红色明显增加,蓝紫色减少,对 Max Feret Diameter 统计发现,图 2-A4 相比于 A3,峰形整 体向右偏移,最大夹杂物尺寸为 39.27µm,平均尺寸为 10.65µm,均显著增加。从形状上看, 在图 2-B2 中,冷色逐渐增加,说明夹杂物由球形为主转变为扁平状为主,统计 Aspect Ratio 发现,峰形整体向左偏移,平均值为 0.57,最小值为 0.09,大于 0.5 的夹杂物比例下降到 63.3%。 从空间取向上看,在图 2-C2 中,主要以红色为主,对 Phi 进行高斯拟合,平均值为 77.40°, 有超过 90%的夹杂物 Phi 值大于 60°。

通过对比热压缩前后的夹杂物形貌以及三维结构特征参数数据,不难发现,夹杂物在热压缩过程中沿压缩方向发生了明显的变形。从统计结果上看,首先夹杂物数量密度有所下降,但体积占有率变化不大,其原因是一些小尺寸的夹杂物在压缩过程中发生变形,在压缩方向上的空间尺寸小于X射线显微镜的空间分辨率(1µm),导致这部分夹杂物在不再被提取出来,由于小尺寸夹杂物本身在体积占有率中贡献很小,所以数量密度虽有所下降,但体积占有率变化不明显。其次,Max Feret Diameter 有显著增加,主要原因是夹杂物随基体变形过程中,在压缩方向上有延展,Max Feret Diameter 统计的是最大卡尺直径,所以平均尺寸和最大尺寸增加明显。最后,Aspect Ratio 减小和 Phi 增加均是由夹杂物塑性变形导致的,夹杂物三维形貌由球状转变为扁平状。

值得注意的是,在以往研究中,由于二维表面观察的局限性,通常认为夹杂物在变形过 程中容易转变为不连续的条状或链状,往往把这种链状夹杂物拆分为多个夹杂物,造成尺寸、 长径比等形貌参数统计错误。在本实验条件下,夹杂物变形后没有发生断裂,所以被统计为 同一个夹杂物,信息提取的更加全面。因此表明,使用 X 射线显微镜进行夹杂物三维结构 表征是较二维分析方法更加准确。





(A1. 变形前不同 Mean Feret Diameter 的夹杂物形貌 B1. 变形前不同 Aspect Ratio 的夹杂物形貌 C1. 变

形前不同 Phi 的夹杂物形貌 A2. 变形后不同 Mean Feret Diameter 的夹杂物形貌 B2. 变形后不同 Aspect Ratio 的夹杂物形貌 C2. 变形后不同 Phi 的夹杂物形貌 A3. 变形前 Mean Feret Diameter 的统计结果 B3. 变形前 Aspect Ratio 的统计结果 C3. 变形前 Phi 的统计结果 D3. 变形后 Mean Feret Diameter 的统计结

#### 果 D3. 变形后 Aspect Ratio 的统计结果 D3. 变形后 Phi 的统计结果)

### 3.2 钢中不同密度相与复合夹杂物的提取

一般来说,钢中的夹杂物主要以非金属夹杂物为主。近年来,随着研究逐渐深入,一些 高原子序数的稀贵元素被添加进钢水中以获得更加优异的机械性能。所以,钢中除了非金属 夹杂物外,还有一些高密度相。在钢水凝固过程中,由于微观补缩通道堵塞而在枝晶间形成 的细小空洞,为显微疏松,疏松如在后续工序中不能愈合,会影响钢材使用性能。因而,研 究钢中的显微疏松、非金属夹杂和高密度相是十分必要的。

在 15-5PH 马氏体不锈钢中, MnS 是典型夹杂物,通常是钢中局部腐蚀的初始部位, Te 与 S 同族,添加 Te 可以减小夹杂物的平均尺寸和长径比,提高钢的清洁度,并显着增强钢的<u>力学性能</u>,并且能够改变局部腐蚀机理,提高不锈钢的耐腐蚀性能<sup>[11]</sup>。



图 3 Te 改性的 15-5PH 马氏体不锈钢中不同密度相的三维形貌及和参数统计 (A1. 显微疏松三维形貌 B1. MnS 夹杂物三维形貌 C1. 高密度 Te 相三维形貌 A2. 显微疏松孔三维形貌 特征图 D1. 复合夹杂物的二维切片 D2. 复合夹杂物三维形貌 E. 显微疏松的尺寸统计图 F. MnS 夹杂物 的尺寸统计图 G. 含 Te 高密度相的尺寸统计图)

图 3 为 Te 改性的 15-5PH 马氏体不锈钢中不同密度相的三维形貌及和参数统计结果。 图 3A1、B1、C1 分别为通过灰度差异进行分割后的显微疏松孔、MnS 夹杂物和 Te 高密度 相。显微疏松孔的数量密度是 17 piece/mm<sup>3</sup>,体积占有率为 0.0158%,主要分布在枝晶间, 形貌为珊瑚状或者棒状(图 3-A2)。从尺寸上看,最大 Max Feret Diameter 为 143.42µm, 平均 Max Feret Diameter 为 59.94μm,根据体积计算疏松的等效球直径(EBD),其最大 EBD 为 8.96μm,平均 EBD 为 5.12μm,远小于 Max Feret Diameter。MnS 夹杂物的数量密度为 974 piece/mm<sup>3</sup>,体积占有率为 0.0030%,在钢中弥散均匀分布,平均 Mean Feret Diameter 为 4.06μm,最大 Mean Feret Diameter 为 15.95μm,使用高斯函数进行拟合分析,小于 10μm 的夹杂物 占比超过 97.5%,同时对 MnS 夹杂物的体积分布进行了统计,其高斯函数峰值比按 Mean Feret Diameter 统计的靠右。含 Te 的高密度相数量密度为 1210 piece/mm<sup>3</sup>,体积占有率为 0.0069%,主要分布在 MnS 夹杂物周围,平均 Mean Feret Diameter 为 4.50μm,最大 Mean Feret Diameter 为 20.12μm,使用高斯函数进行拟合分析,小于 10μm 的夹杂物 占比超过 93.4%,其按体积分布统计规律与 MnS 夹杂物相似。

通过观察 MnS 夹杂物和含 Te 相的空间分布和分析统计数据,发现含 Te 相主要分布在 MnS 夹杂物周围,且在 MnS 夹杂物上附着或者包裹,尺寸分布也与 MnS 夹杂物相似。根 据图 3-D1 中灰度值提取典型的复合型夹杂如图 3-D2 所示,MnS 夹杂物性质较规则,成球 状或椭球状,含 Te 相包裹在 MnS 外部,形成复合夹杂,但并非完全包裹。复合型夹杂的形 成原因是由于 Te 与 S 同族,化学性质上具有相似性,易与 Mn 结合形成 Mn-S-Te 型复合夹杂物。

## 3.3 高硫中锰钢夹杂物的析出行为

Mn 元素能够控制钢在加热过程中形成奥氏体组织,在载荷作用下,奥氏体晶粒内部产 生大量的位错与层错缺陷,位错沿滑移面运动时遇到障碍,晶粒开始进行孪晶变形,发生相 变诱导塑性效应,提高钢的抗变形性能。但当钢中存在 S 元素时, Mn 很容易与 S 结合形成 MnS 夹杂物,破坏基体的连续性,降低力学性能。所以研究 MnS 夹杂物在高硫中锰钢中的 析出行为是很有必要的。

图 4 为高硫中锰钢夹杂物的三维形貌和空间分布。MnS 夹杂物的三维形貌主要以球状 和棒状为主,且分布具有一定的聚集性。按 Max Feret Diameter 和 Aspect Ratio 对夹杂物进 行不同的颜色标定,图 4-A2 中将大于 10µm 的夹杂物标记为紫色,形状主要呈棒状,个别 为球状。经计算,最大 Max Feret Diameter 为 61.53µm,平均 Max Feret Diameter 为 9.93µm, 图 4-B2 中将 Aspect Ratio 小于 0.5 的夹杂物标记为绿色,最小 Aspect 为 0.02,平均 Aspect Ratio 为 0.52µm。图 4-C2 中显示 MnS 夹杂物的 Max Feret Diameter 与 Aspect Ratio 之间存在 对数关系,夹杂物 Max Feret Diameter 越大,Aspect Ratio 越小,形状越接近棒状。反之,小 尺寸的 MnS 夹杂物更接近于球形。图 4-C1 中提取 Max Feret Diameter 大于 10µm 和 Aspect Ratio 小于 0.5 的夹杂物,通过划线分析发现发现其聚集位置与金属晶界位置分布类似。Chu J 等人<sup>[12]</sup>研究表明,随着锰钢中硫含量的增加, MnS 形貌会逐渐由球形或椭球形转变为棒状 或树枝状,且钢水在凝固过程中会发生选分结晶行为,硫和锰等溶质元素逐渐在枝晶前沿富 集,晶界处溶质元素含量高于晶内。晶粒内部 MnS 夹杂以球状为主,晶界处 MnS 以棒状为 主,因而棒状夹杂物的聚集区域与晶界重合,图 4-C 的夹杂物空间分布验证了此结论。



(A1.按 Mean Feret Diameter 渲染的夹杂物形貌 B1.按 Aspect Ratio 渲染的夹杂物形貌 C1. 晶界析出的
棒状夹杂物形貌 A2.MnS 夹杂物的 Max Feret Diameter 统计结果 B2. MnS 夹杂物的 Aspect Ratio 统计结
果 C2. MnS 夹杂物的 Max Feret Diameter 与 Aspect Ratio 之间的关系图)

# 4 结论

基于 X 射线显微镜开发的钢中夹杂物的三维表征方法,能够全面、准确、直观地获取 钢中夹杂物的三维结构特征和空间分布,是一种在实验室中替代稀缺的 X 射线同步辐射光 源设备的先进检测方法。 夹杂物三维结构特征 Max Feret Diameter 和 Aspect Ratio 参数等可用于表征夹杂物的变形行为。随着钢基体发生变形,夹杂物的形状由初始的球状逐渐向片状结构转变, Max Feret Diameter 显著增大, Aspect Ratio 参数降低,空间取向沿压缩方向扩展。

利用 X 射线显微镜扫描图像的灰度值差异可区分钢中显微疏松孔、非金属夹杂物和高密度相。Te 改性后的 15-5PH 钢三维结构表征结果显示其高密度相 Te 主要分布在 MnS 夹杂物周围,对非金属夹杂物形成包裹,形成复合的 Mn-S-Te 夹杂物,表明 X 射线显微镜的高分辨成像亦可用于表征复合夹杂物的多层结构。

X 射线显微镜在研究夹杂物的三维空间分布方面具有显著优势。通过三维结构特征参数的分析,得到 MnS 夹杂物尺寸、形状与空间分布之间的关系,验证了晶界处与晶内夹杂物形状的分布规律,其对研究钢液凝固过程中溶质元素的浓度、夹杂物形态和析出顺序间的关系具有指导作用。

### 参考文献

- [1] Park J H and Kang Y. Inclusions in stainless steels A review[J]. Steel Research International, 2017, 88(12): 1-26.
- [2] Sun Y T, Tan X, Lan R L, et al. Mechanisms of inclusion-induced pitting of stainless steels: A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024,168(1):143-156.
- [3] 张立峰,杨文,张学伟,等.钢中夹杂物的系统分析技术[J].钢铁,2014,49(2):1-8.
- [4] 于会香,邵肖静, 张静,等. 采用 ASPEX 扫描电镜研究钢中总氧和非金属夹杂物的定量 关系[J]. 工程科学学报, 2015 (S1): 35-44.
- [5] 杨文,张立峰,任英,等.利用高分辨同步辐射 Micro-CT 定量三维表征含 Ti 铁素体不锈 钢铸坯中氧化物夹杂[J]. 金属学报,2016,52(2):217-223.
- [6] 张一民, 孙彦辉, 白雪峰, 等. 不锈钢中夹杂物三维形貌及其热力学计算[J]. 工程科学学报, 2020, 42(S): 14-20.
- [7] Stiénon A, Fazekas A, Buffière J Y, et al. A new methodology based on X-ray micro-tomography to estimate stress concentrations around inclusions in high strength steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2009,513-514: 376-383.
- [8] Zhang G L, Cheng G G, Huang Y, et al.. Formation and control of large oxide inclusions at the spot-segregation defects of Al-Killed GCr15SiMn ingots[J]. Metallurgical And Materials Transactions B, 2023,54B(8): 1725-1738.

- [9] Bandia B , Santillanab B, Tiekinkb W, et al. 2D automated SEM and 3D X-ray computed tomography study on inclusion analysis of steels[J]. Ironmaking & Steelmaking, DOI:10.1080/03019233.2019.165243
- [10] Wu Z K, Wu S C, Bao JG, et al. The effect of defect population on the anisotropic fatigue resistance of AlSi10Mg alloy fabricated by laser powder bed fusion[J]. International Journal of Fatigue, 2010, 151: 106317.
- [11] Yang S F, Che Z C, Liu C, et al. Mechanism of the dual effect of Te addition on the localised corrosion resistance of 15–5PH stainless steel[J]. Corrosion Science, 2023, 212 :110970.
- [12] Chu J, Zhang L, Yang J, et al. Characterization of precipitation, evolution, and growth of MnS inclusions in medium/high manganese steel during solidification process[J]. Materials Characterization. 2022, 194(12):112367.

13