

低氧特殊钢中大尺寸 DS 类夹杂物生成机理

姜 敏[✉], 王昆鹏, 侯泽旺, 王新华

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: jiangmin@ustb.edu.cn

摘 要 为了探讨低氧特殊钢中大尺寸 DS 类夹杂物的生成机理, 通过 ASPEX PSEM explorer 自动扫描电镜对比分析国内外低氧特殊钢试样中夹杂物特征(国内、外试样各两个), 发现国内试样中夹杂物平均尺寸大于国外试样, 夹杂物的最大尺寸则数倍于国外试样: 国内试样中夹杂物的最大尺寸分别为 24.9 和 13.1 μm , 国外试样分别为 7.6 和 7.5 μm 。对比国内外特钢试样中大尺寸与小尺寸夹杂物可发现二者成分基本相同, 推断大尺寸 DS 类夹杂物可能是细小夹杂物碰撞长大而形成。通过分析大尺寸夹杂物的可能来源, 在实验室通过高温共聚焦激光扫描显微镜观察夹杂物在钢中固/液相界面处的行为。结果发现, 总氧降低至 7×10^{-6} 时, 尺寸 5 μm 以下的微细夹杂物可被固/液相界面所捕捉, 并在固/液相界面处发生碰撞、聚集、长大而生成大尺寸($>12 \mu\text{m}$) DS 类夹杂物。

关键词 特殊钢; 夹杂物; 尺寸; 生成机理

分类号 TF764

Formation mechanism of oversized DS-type inclusions in low oxygen special steel

JIANG Min[✉], WANG Kun-peng, HOU Ze-wang, WANG Xin-hua

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: jiangmin@ustb.edu.cn

ABSTRACT To investigate the generation mechanism of oversized DS-type inclusions in low oxygen special steel, a comparative analysis of inclusions was performed on overseas and domestic special steel samples by the automatic secondary electron microscopy ASPEX PSEM explorer. Both the average size and maximum size of inclusions are larger in domestic samples than overseas samples. Particularly, the maximum size of inclusions in domestic samples is several times that in overseas steel samples: 24.9 and 13.1 μm in domestic samples and 7.6 and 7.5 μm in overseas samples, respectively. Based on the chemical composition analysis of inclusions in domestic samples, it is found that the oversized inclusions and smaller inclusions have similar compositions. Therefore, the detected DS-type inclusions are endogenous but not exogenous, which can be produced by collisions among inclusion particles. To further study the possible origins of the oversized DS-type inclusions, in-situ observation on the behaviors of inclusions at the solid/liquid interface in low oxygen special steel show that tiny inclusions less than 5 μm can be easily and stably captured by the solid/liquid interface with a total oxygen content of 7×10^{-6} . Moreover, collisions, agglomeration/coalescence and growth of inclusions captured by the solid/liquid interface result in the formation of much larger size DS-type inclusions over 12 μm .

KEY WORDS special steel; inclusions; size; formation mechanisms

我国汽车等行业需要大量轴承、齿轮、弹簧、曲轴等高品质特殊钢。这些零部件服役时常常发生疲劳破坏。许多研究表明,夹杂物是钢材疲劳破坏的主要诱

因^[1-3],而夹杂物的有害程度与其数量、尺寸、变形性能、在钢中的位置等因素密切相关^[4-6]。围绕夹杂物控制,目前主要有两种典型炼钢工艺。第1种工艺强调

超低氧冶炼: 采用 Al 脱氧、碱性渣精炼得到超低总氧 (T. O) 含量, 有效减少夹杂物的数量, 提高疲劳寿命。超低氧工艺最具代表性的钢种是轴承钢, T. O 可降低至 6×10^{-6} 以下, 实现高周疲劳寿命^[7]。第 2 种工艺是夹杂物塑性化: 通过 Si-Mn 脱氧、低碱度渣精炼得到变形性能很好的夹杂物, 也能够使钢材具有很高的疲劳寿命^[8], 但夹杂物塑性化工艺目前主要用于阀门弹簧、轮胎子午线等少数钢种。

目前超低氧冶炼应用广泛。但是, 超低氧冶炼时钢中主要生成高熔点且不变形的夹杂物。日本著名的山阳特殊钢报道^[7] 轴承钢 T. O 降至 6×10^{-6} 时, 仍可发现大尺寸、不变形镁铝尖晶石 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) 和钙镁铝酸盐 ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$) -CaS, 其存在具有不确定性, 数量不多但危害很大。按 ASTM E-2005 夹杂物标准^[9], 此类大尺寸、不变形夹杂物划分为 D 类夹杂物; 按我国夹杂物国标 GB/T10561—2005^[10], 其尺寸大于 $12 \mu\text{m}$ 时又称为 DS 类夹杂物。因此, 山阳特殊钢不但要求极低 T. O, 同时要求夹杂物尺寸细小化: 他们采用极值法、高频超声波检测等方法, 可将 DS 夹杂物控制在 0.5 级以内 ($< 13 \mu\text{m}$)^[11]。国内大多数特殊钢厂也对 DS 类夹杂物进行评级, 但控制要求通常为不大于 1.0 级 ($\leq 19 \mu\text{m}$), 很多情况下在 1.0 级以上甚至为 4.0 级^[12-16]。因此, 我国要进一步提高低氧特殊钢的品质, 必须解决 DS 类夹杂物的尺寸超标问题。

近年来, 超低氧特殊钢中夹杂物的研究多见于钢液、炉渣成分对夹杂物类型、成分的影响, 如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 的生成和转变机理^[17-21], 而对于大尺寸 DS 类夹杂物的生成机理则鲜有系统研究。由于超低氧冶炼工艺包括钢包精炼、真空处理、连铸中间包与结晶器、凝固等诸多环节, 大尺寸 DS 类夹杂物可能的形成机理比较复杂, 尚有相关重要问题亟需研究论证。例如, 国内特殊钢企业通常习惯性地认为大尺寸夹杂物为外来夹杂物, 而很少从大尺寸、小尺寸夹杂物关系的角度进行详细地分析论证而理性地判断其来源。目前也并不清楚内生大尺寸 DS 夹杂物是直接在钢液中按照经典形核理论经历形核、自身长大等过程生成, 还是细小夹杂物彼此之间碰撞、聚集、长大而生成。

因此, 本文探索了 DS 类夹杂物的生成机理: 首先通过 ASPEX 自动扫描电镜对国内外低氧特殊钢中夹杂物进行大面积扫描, 对比分析夹杂物成分、尺寸等特征, 尤其是对比分析不同尺寸夹杂物之间的成分差异, 在此基础上对大尺寸国内外特殊钢中大尺寸夹杂物的来源进行分析判断; 随后研究夹杂物在凝固前沿的碰撞、聚集、长大行为对 DS 类夹杂物生成的影响。

1 研究方法

采用 ASPEX PSEM explorer (FEI, Co. Ltd.) 自动

扫描电镜对国内外高品质超低氧特殊钢中夹杂物进行大面积扫描分析 (其工作原理在笔者以往研究中已有详细叙述^[22])。国内试样记为国内试样 A 和国内试样 B, 国外试样记为国外试样 A 和国外试样 B。实验得到夹杂物成分、尺寸、数量等特征。随后对国内外试样中夹杂物的平均尺寸和最大尺寸进行对比, 同时对国内特殊钢中大尺寸与小尺寸夹杂物成分差异进行分析。

在实验室通过高温电阻炉进行钢液-炉渣反应实验制备得到低氧钢试样 (其化学成分为 (质量分数): C 0.41%, Si 1.46%, Mn 0.84, Cr 0.17%, S 0.0005%, Al 0.036%, T. O 0.0007%), 实验相关细节在笔者以往研究中已有详细叙述^[17]。实验所得钢样经线切割截取尺寸 $\phi 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 圆柱形试样, 将各面进行打磨和抛光后, 在高温共聚焦激光扫描显微镜下用于夹杂物动态原位观察。高温共聚焦激光扫描显微镜的工作原理在以往很多文献研究中均有报道^[23-24], 在此不作赘述。原位观察中, 试样以 $2.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 升温至 1173 K 保温 60 s, 随后以 $1.6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度升温至 1748 K 后保温 300 s, 之后进入手动控温模式升温至 1768 K。观察结束后, 以 $10 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度冷却至 1673 K 后, 以 $1.6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 冷却至室温。实验时, 在试样加热前将高纯氩气充入高温共聚焦激光扫描显微镜的金相加热炉内, 充气 3 min 后采用分子泵进行抽真空, 如此反复三次后开始加热。观察过程中以 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量往金相加热炉内通入高纯氩气以保证炉内惰性气氛, 并采用显微镜配备的高速录像系统以 $15 \text{ 帧} \cdot \text{s}^{-1}$ 的频率对观察过程进行动态录像以及抓图处理, 记录夹杂物的行为过程。观察结束后采用 ASPEX PSEM explorer 自动扫描电镜检测并对比分析原位观察前后试样中夹杂物成分、尺寸等特征变化。

2 结果与讨论

2.1 大尺寸与小尺寸夹杂物的关系

将国内外低氧特殊钢试样中夹杂物尺寸进行对比, 如图 1 所示。由图可见, 国外试样中夹杂物平均尺寸低于国内试样: 国内试样中夹杂物平均尺寸分别为 2.8 和 $2.6 \mu\text{m}$, 而国外试样中夹杂物平均尺寸则分别为 2.1 和 $1.6 \mu\text{m}$ 。国内试样中最大夹杂物的尺寸则数倍于国外试样: 前者最大夹杂物的尺寸分别为 24.92 和 $13.1 \mu\text{m}$, 而后者最大夹杂物的尺寸分别为 7.6 和 $7.5 \mu\text{m}$ 。

将试样中夹杂物的元素含量情况与夹杂物尺寸进行分析, 如图 2 所示。钢中大部分夹杂物尺寸均在 $10 \mu\text{m}$ 以下, 少数夹杂物尺寸超过 $10 \mu\text{m}$ 甚至接近 $25 \mu\text{m}$ 。可以看出, 尺寸不同的夹杂物在 Ca、Mg、Al、Si 等元素含量的分布特征无明显区别。特别是, 图中阴

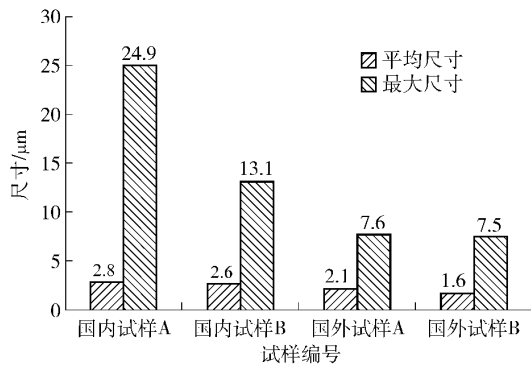


图1 国内外特殊钢试样中夹杂物平均尺寸及最大尺寸对比

Fig.1 Comparison of the average size and maximum size of inclusions in domestic and overseas samples

影区域所标明的的大尺寸夹杂物在组元含量上与细小尺寸夹杂物相同。因此,推断大尺寸DS类夹杂物是内生夹杂物,且很可能是由细小夹杂物碰撞、聚集、长大而形成。

超低氧冶炼工艺流程一般为BOF/EAF—LF—RH/VD—CC,包括脱氧、精炼与连铸等诸多环节。因此,生成DS类夹杂物的可能生产环节很多。例如,一次脱氧产物未能上浮去除残留于钢液,精炼时如RH和VD真空处理时,钢液流动活跃,钢中细小夹杂物之间可发生碰撞、聚集而长大,若未能去除则能成为大尺寸DS夹杂物。连铸结晶器中,夹杂物在钢液中也很容易

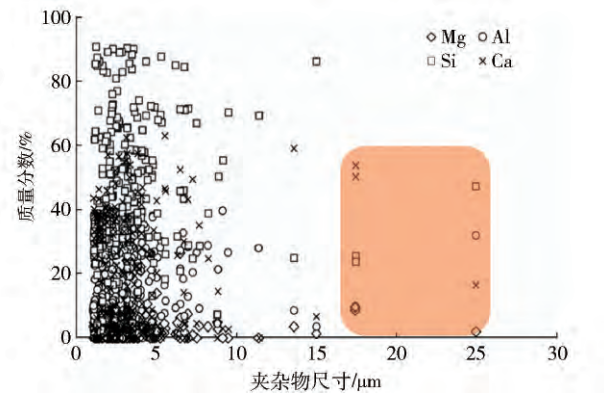


图2 大尺寸夹杂物与小尺寸夹杂物成分对比

Fig.2 Comparison of the chemical composition of large and small inclusions

易发生碰撞、聚集、长大而形成大尺寸夹杂物,以及连铸坯凝固时夹杂物在钢液前沿被推动、捕捉而聚集长大等,若这些夹杂物未能及时得到去除而被凝固前沿捕捉,都可能成为大尺寸DS类夹杂物的来源。越接近最后凝固环节,由于上浮去除的时间越短,所生成的大尺寸夹杂物越有害。

2.2 DS类夹杂物生成机理

高温动态原位观察时,试样加热至1477℃时晶界首先发生重熔而产生液相,如图3所示。随着液相分数的增加,钢中夹杂物密度小于钢液而漂浮至液

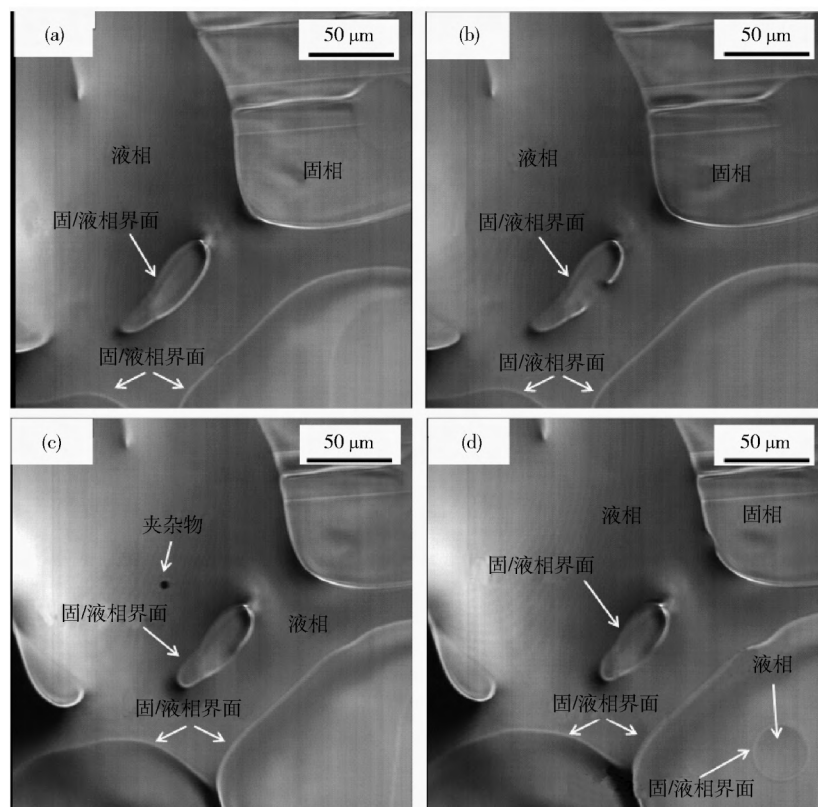


图3 原位观察过程中固/液相界面的形成。(a) 1205.7 s; (b) 1214.9 s; (c) 1245.5 s; (d) 1268.1 s

Fig.3 Solid/liquid interfaces formed during in-situ observation: (a) 1205.7 s; (b) 1214.9 s; (c) 1245.5 s; (d) 1268.1 s

相表面,如图 3(c) 1245.5 s 时黑色质点所示;然而,该夹杂物粒子很快运动离开所观察的视场。图中对液相、固相、固/液相界面与夹杂物粒子均作了标注。

原位观察中发现,夹杂物粒子漂浮至钢液表面后,在钢液表面将发生位移。运动过程中,部分夹杂物粒子运动离开观察的视场,而其他部分夹杂物则被固/液相界面牢牢捕捉:如图 4 中夹杂物-1 所示,2289.9 s 时,该球形夹杂物被固/液相界面捕捉后,一直未能逃

逸该相界面;约 0.6 s 之后(2290.5 s 时),另一外形不规则的夹杂物-2 高速移动进入所观察的视场并与夹杂物-1 发生碰撞,约 1.6 s 之后二者发生聚集而成为新的夹杂物-(1+2),该夹杂物粒子随后外形成为规则的球形。同时,可以看到,整个观察过程中视场中另外两个被固/液相界面处的夹杂物粒子依然牢牢为所在固/液相界面捕捉而未发生运动,其行为与夹杂物-1 和夹杂物-(1+2) 相同。

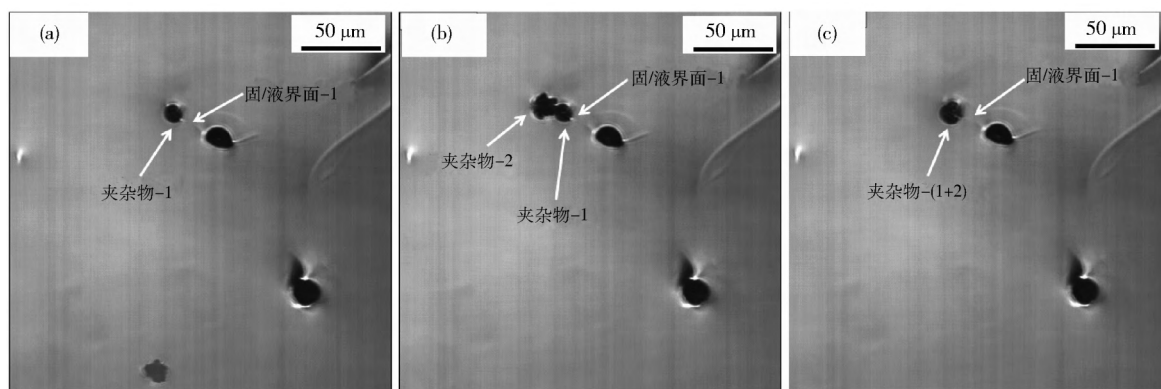


图 4 夹杂物在固/液相界面的碰撞行为。(a) 2289.9 s; (b) 2290.5 s; (c) 2292.3 s

Fig. 4 Collision of inclusions at solid/liquid interfaces: (a) 2289.9 s; (b) 2290.5 s; (c) 2292.3 s

在 20 世纪 90 年代, Yin 等^[25-26]首次引入激光共聚焦显微镜在高温条件下成功地实时观察钢中夹杂物粒子的行为,并从夹杂物-钢液间界面张力的角度很好地对夹杂物碰撞和聚集行为进行了经典的解释。之后, Shibata 等^[27]研究 Al 脱氧钢中 Al_2O_3 和 Si 脱氧钢中液态硅酸盐夹杂物在平板式凝固界面前的行为,并通过实验数据回归得到夹杂物粒子尺寸和凝固界面推移速度对夹杂物粒子在界面处捕捉/推动的反比关系式。Shibata 发现,细小的液态夹杂物粒子(尤其是直径在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 或以下)更容易被固/液相界面推动,大尺寸时则容易被捕捉,这与本研究观察中较低熔点的夹杂物粒子在固/液相界面处的行为基本一致。Shibata 从粒子受力平衡角度分析黏性力以及界面力的影响,指出影响夹杂物在凝固时固/液相界面处推动/捕捉行为的关键因素是凝固前沿的传热。因而笔者在此不再对夹杂物粒子产生上述行为的原因进行赘述。

在之后的原位观察中,夹杂物粒子在固/液界面处的碰撞行为在其他视场中重复出现。如下图 5 所示, 3521.3 s 时,夹杂物-3 移动进入所观察的视场,此时夹杂物-4 与夹杂物-5 均已分别被固/液界面-2 和固/液界面-3 所捕捉。特别地,夹杂物-3 和夹杂物-4 为球形,而夹杂物-5 则为簇群状。此后,夹杂物-3 不断向夹杂物-4 移动,并在 6 s 后移动靠近至夹杂物-4,二者随后发生碰撞、聚集而成为同一个夹杂物-(3+4)。可以看出,夹杂物-(3+4) 尺寸有明显增加。特别注意到,夹杂物-5 在观察过程中发生自收缩现象,可以明

显看出其外形由原来不规则的簇群状,而逐渐收缩成为规则的球形。Yin 等^[25-26]在观察固态高熔点 Al_2O_3 在钢液中的行为时,曾指出固态 Al_2O_3 夹杂物在碰撞、聚集成为簇群状后,会发生自收缩过程。但是,迄今对于液态或固-液两相夹杂物而言还未曾见有相关报道^[25-26]。本研究过程中自收缩球化过程之所以能够发生,是因为有利于降低夹杂物表面自由能且与夹杂物成分有关,即当夹杂物成分体系熔点较低时,其在钢中处于液态或半液态而通常呈现球形。

细小夹杂物在凝固前沿碰撞、聚集和长大仅是 DS 类夹杂物的可能来源之一。由于越临近钢液凝固,钢中夹杂物可能的上浮去除时间越短,夹杂物在长大后残留在钢中的可能性也就更大。因此,凝固过程中夹杂物粒子的行为特征应得到更多重视。另外,钢中夹杂物的上浮、碰撞、长大等行为与夹杂物-钢液之间表面张力密切相关。理论上,二者之间表面张力越大则夹杂物越容易上浮去除。而二者间的表面张力与夹杂物的组成、钢液的成分(C、S、O 等)有密切关系,即同一类夹杂物在不同成分钢液中的行为可能不同。钢液-夹杂物之间表面张力的相关数据及其与钢液、夹杂物成分的关系也比较缺乏,未来需要更为深入地研究。

图 6 与图 7 分别为高温原位动态观察前后典型夹杂物。由图 6 可见,观察前夹杂物主要为复合的钙镁铝酸盐。由能谱可看出,夹杂物内部主要为镁铝尖晶石而表层则主要为钙铝酸盐,并且夹杂物的尺寸不大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。但与观察前相比,已经检测到尺寸可超过

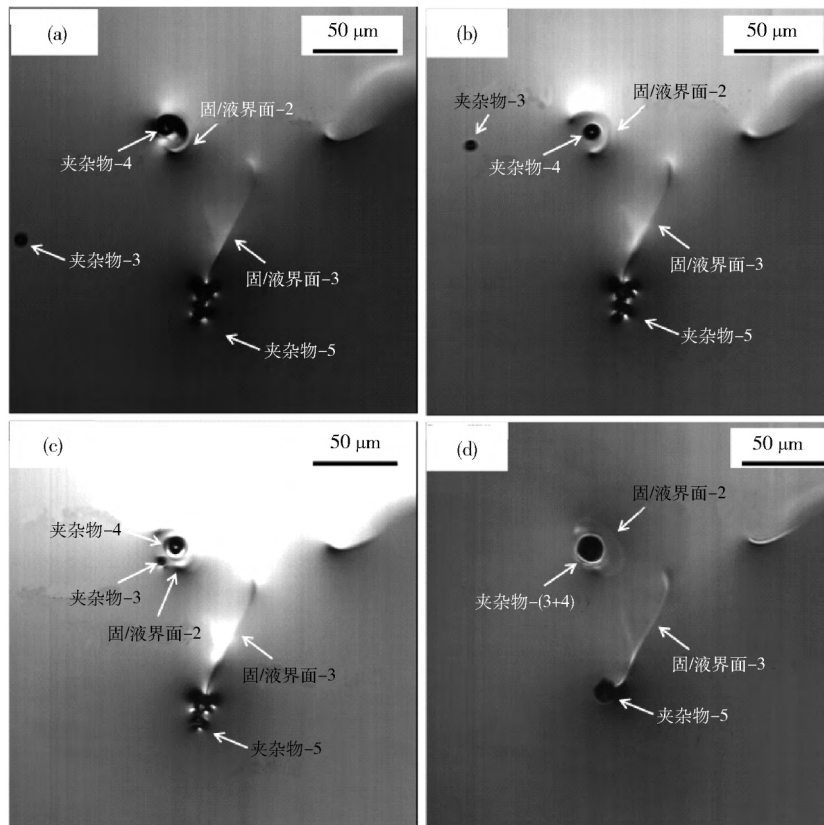


图5 夹杂物在固/液相界面碰撞、聚集、长大和自收缩球化。(a) 3521.3 s; (b) 3524.3 s; (c) 3527.1 s; (d) 3533.7 s

Fig.5 Collision, agglomeration, growth and self-densification of inclusions at solid/liquid interfaces: (a) 3521.3 s; (b) 3524.3 s; (c) 3527.1 s; (d) 3533.7 s

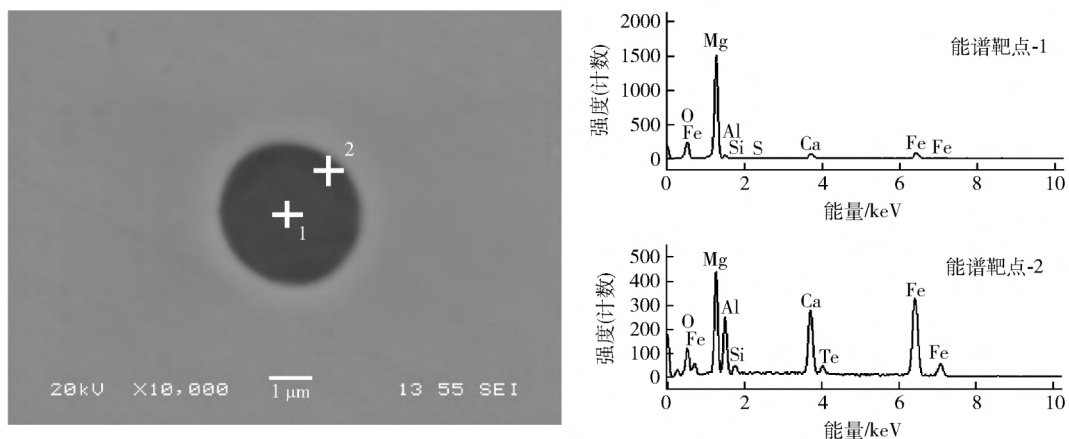


图6 高温动态原位观察前试样中典型夹杂物

Fig.6 Typical inclusion in the steel sample before in-situ observation

12 μm 的 DS 类夹杂物。可以看出,原位观察结果与 ASPEX 分析结果吻合。

3 结论

(1) 国内外特殊钢在夹杂物尺寸细小化控制上差距明显。国内试样中夹杂物平均尺寸大于国外试样;国内两个试样夹杂物的最大尺寸则数倍于国外试样,分别为 24.9 μm 与 13.1 μm ,而国外两个试样中夹杂物

的最大尺寸则分别为 7.6 μm 与 7.5 μm 。

(2) 大尺寸 DS 类夹杂物与钢中其他细小尺寸夹杂物的化学组成无明显差别,推断其由细小夹杂物碰撞长大而生成。通过高温动态原位观察发现,超低氧特殊钢中尺寸 5 μm 以下的细小夹杂物可被凝固时的固/液界面捕捉并在界面处发生碰撞、聚集而长大成为大尺寸 DS 类夹杂物。因此,高品质超低氧特殊钢中即便是尺寸细小的夹杂物仍应予以足够的

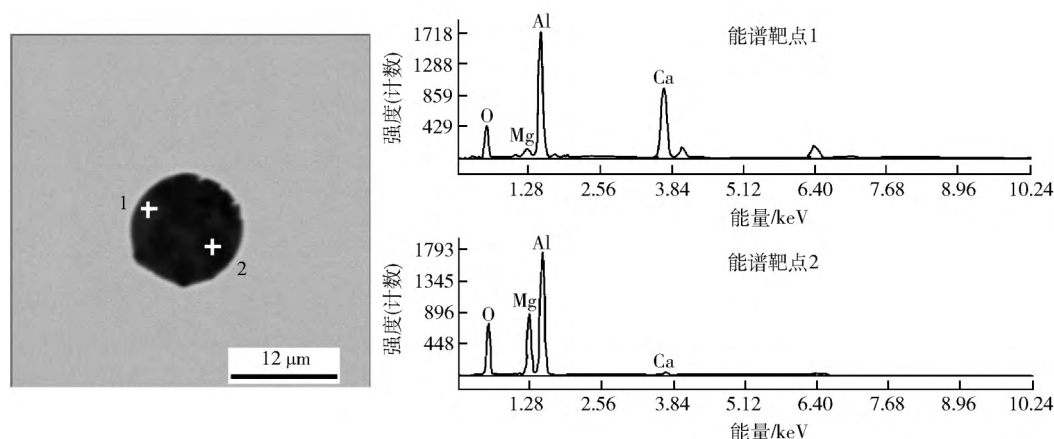


图7 高温动态原位观察后试样中典型夹杂物

Fig.7 Typical inclusion in the steel sample after in-situ observation

重视,应尽量减少其数量,而不应将其无条件地视为无害。

参 考 文 献

- [1] Yang Z G, Li S X, Zhang J M, et al. The fatigue behaviors of zero-inclusion and commercial 42CrMo steels in the super-long fatigue life regime. *Acta Mater*, 2004, 52(18): 5235
- [2] Chapetti M D, Tagawa T, Miyata T. Ultra-long cycle fatigue of high-strength carbon steels: Part I. Review and analysis of the mechanism of failure. *Mater Sci Eng A*, 2003, 356(1-2): 227
- [3] Chapetti M D, Tagawa T, Miyata T. Ultra-long cycle fatigue of high-strength carbon steels: Part II. Estimation of fatigue limit for failure from internal inclusions. *Mater Sci Eng A*, 2003, 356(1-2): 236
- [4] Cogne J Y, Heritier B, Monnot J. Cleanliness and fatigue life of bearing steel // *Proceedings of the Conference on Clean Steel 3*. London: the Metals Society, 1986: 30
- [5] Ders J, Thivard B, Genta A. Improvement of steel wire for cold heading. *Wire J Int*, 1992, 10: 73
- [6] Duckworth W E, Ineson E. *Clean Steel I*. London: Iron and Steel Institute, 1963: 87
- [7] Kawakami K. Generation mechanisms of non-metallic inclusions in high-cleanliness steel. *Sanyo Tech Rep*, 2007, 14(1): 22
- [8] Shiwa K, Koarai J, Yoshiro Y, et al. Super clean steel for vavle spring. *R&D Kobe Steel Eng Rep*, 1985, 35(4): 79
(塩飽潔, 小新井治郎, 山田凱朗, 等. 超清淨弁ばね用鋼. 神戸製鋼技報, 1985, 35(4): 79)
- [9] ASTM Committee E04 on Metallography. ASTM E 45-05. *Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel*. ASTM International, 2005
- [10] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of People's Republic of China/Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 10561—2005 *Steel—Determination of Content of Nonmetallic Inclusions—Micrographic Method Using Standards Diagrams*. Beijing: Standards Press of China: 2005
(中华人民共和国国家治理监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会, GB/T 10561—2005 钢中非金属夹杂物含量的测定——标准评级图显微检验法. 北京: 中国标准出版社, 2005)
- [11] High reliability long life bearing steel premium J2. *Sanyo Tech Rep*, 2013, 20(1): 70
(高信頼性長寿命軸受鋼. 山陽特殊鋼技報, 2013, 20(1): 70)
- [12] Liu J H, Zhu R, Lin T C, et al. Study on the cleanliness of crank steel S34MnV produced by the EAF-LF(VD)-VT. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2009, 31(Suppl 1): 135
(刘剑辉, 朱荣, 林腾昌, 等. EAF—LF(VD)—VT 工艺生产曲拐用钢 S43MnV 的洁净度研究. 北京科技大学学报, 2009, 31(增刊 1): 135)
- [13] Cai F W, Wang B, Yu P. Prevention of large size inclusions and the countermeasures. *Sci Technol Inf*, 2013, 34: 81
(蔡丰伟, 王滨, 余苹. 钢中大颗粒夹杂物的产生及防止. 科技咨询, 2013, 34: 81)
- [14] Miao X D, Yu C M, Shi C M, et al. Formation and control of calcium aluminate inclusions in bearing steel. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2007, 29(8): 771
(缪新德, 于春梅, 石超民, 等. 轴承钢中钙铝酸盐夹杂物的形成及控制. 北京科技大学大学学报, 2007, 29(8): 771)
- [15] Li Z, Hu J H, Xu M H, et al. Influence of reeling slag composition on D type inclusion in bearing steel // *Proceeding of Baosteel Biennial Academic Conference*. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Press, 2006: 411
(李铮, 胡俊辉, 徐明华, 等. 精炼渣系对轴承钢 D 类夹杂物的影响//第二届宝钢学术会议论文集. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2006: 411)
- [16] Miao X D, Xu G Q, Chen Q H, et al. Analysis on cause to formation of large grain size inclusions (DS type) in steel GCr15. *Steelmaking*, 2007, 23(2): 21
(缪新德, 徐国庆, 陈情华, 等. GCr15 钢中大颗粒夹杂(DS 类)的生成原因分析. 炼钢, 2007, 23(2): 21)
- [17] Jiang M, Wang X H, Chen B, et al. Formation of $MgO \cdot Al_2O_3$ Inclusions in high strength alloyed structural steel refined by $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ slag. *ISIJ Int*, 2008, 48(7): 885
- [18] Jiang M, Wang X H, Chen B, et al. Laboratory study on evolu-

- tion mechanisms of non-metallic inclusions in high strength alloyed steel refined by high basicity slag. *ISIJ Int*, 2010, 50(1): 95
- [19] Deng Z Y, Zhu M Y. Evolution mechanism of non-metallic inclusions in Al-killed alloyed steel during secondary refining process. *ISIJ Int*, 2013, 53(3): 450
- [20] Verma N, Pistorius P C, Fruehan R J, et al. Calcium modification of spinel inclusions in aluminum-killed steel: reaction steps. *Metall Mater Trans B*, 2012, 43(4): 830
- [21] Shi C B, Chen X C, Guo H J, et al. Control of $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel inclusions during protective gas electros slag remelting of die steel. *Metall Mater Trans B*, 2012, 43(2): 378
- [22] Wang X H, Li X G, Li Q, et al. Control of string shaped non-metallic inclusions of $CaO-Al_2O_3$ system in X80 pipeline steel plates. *Acta Metall Sin*, 2013, 49(5): 553
(王新华, 李秀刚, 李强, 等. X80 管线钢板中条串状 $CaO-Al_2O_3$ 系非金属夹杂物的控制. 金属学报, 2013, 49(5): 553)
- [23] Kimura S, Nakajima K, Mizoguchi S. Behavior of alumina-magnesia complex inclusions and magnesia inclusions on the surface of molten low-carbon steels. *Metall Mater Trans B*, 2001, 32: 79
- [24] Wang Y, Valdez M, Sridhar S. Formation of CaS on Al_2O_3-CaO inclusions during solidification of steels. *Metall Mater Trans B*, 2002, 33: 625
- [25] Yin H B, Shibata H, Emi T, et al. In-situ observation of collision, agglomeration and cluster formation of alumina inclusion particles on steel melts. *ISIJ Int*, 1997, 37(10): 936
- [26] Yin H B, Shibata H, Emi T, et al. Characteristics of agglomeration of various inclusion particles on molten steel surface. *ISIJ Int*, 1997, 37(10): 946
- [27] Shibata H, Yin H B, Yoshinaga S, et al. In-situ observation of engulfment and pushing of nonmetallic inclusions in steel melt by advancing melt-solid interface. *ISIJ Int*, 1998; 38(2): 149