

梅山钢厂连铸坯非金属夹杂物成因及行为研究

刘友荣 宋景欣 程乃良

(宝钢集团上海梅山公司)

摘 要 对梅山钢厂现有生产工艺条件下钢中非金属夹杂物的来源及其演变状况进行了系统研究,找出了其演变规律,调查了夹杂物的控制水平。

关键词 夹杂物 大样电解 保护浇注

Studies on the Origin of Non-Metallic Inclusion Formation and
Its Behavior in Continuous Casting Slab in Meishan Steel Works

Liu Yourong Song Jingxin Cheng Nailiang
(Shanghai Meishan Company of Baoshan Steel Group)

Abstract The origin and evolution of the non-metallic inclusions in the slab under the present process conditions in Meishan Steel Works are systematically analyzed and studied and the law of their variation verified and the control level on the inclusions determined through investigations.

Key words inclusion sample electrolyte protective teeming

1 前 言

梅山公司炼钢厂于 1999 年 4 月 18 日投产,10 个月即达设计生产能力。为进一步提高钢厂连铸板坯质量,由技术中心和炼钢厂合作,对现有生产工艺条件下钢中非金属夹杂物的来源及其演变状况进行系统研究,提出了有针对性的改进措施,以期提高连铸坯的内在质量。

2 工艺条件和研究方法

梅山炼钢厂现有公称容量为 150t 转炉 2 座;钢水经吹氩或 LF 炉处理后,由 1 台全弧形两机两流板坯连铸机浇注成板坯。试验钢种为 Q235A。试验钢水及铁水成分见表 1,采用挡渣帽与挡渣塞双联方式挡渣出钢,加合成渣 500 kg。采用长水口保护浇铸。中间包采用上挡墙结构,

表 1 试验炉次的钢水与铁水成分(均为质量分数)

炉号	钢水成分/%							铁水成分/%	
	C	Si	Mn	P	S	Als	Alt	S	P
1013457	0.169	0.186	0.434	0.021	0.019	0.003	0.006	0.039	0.218
1013458	0.161	0.172	0.437	0.028	0.021	0.002	0.004	0.022	0.210
2012446	0.161	0.167	0.437	0.032	0.020	0.002	0.002	0.020	0.233
2012447	0.150	0.154	0.401	0.029	0.020	0.002	0.005	0.023	0.232
2012448	0.175	0.168	0.418	0.031	0.020	0.002	0.004	0.015	0.220
1013459	0.179	0.178	0.432	0.022	0.022	0.002	0.003	—	—
1013460	0.176	0.161	0.462	0.028	0.021	0.002	0.003	0.032	0.209
2012449	0.158	0.156	0.402	0.026	0.025	0.002	0.004	0.019	0.239
2012450	0.169	0.159	0.409	0.025	0.026	0.002	0.003	0.025	0.197
2012451	0.173	0.158	0.414	0.022	0.023	0.002	0.003	0.030	0.236
2012452	0.154	0.153	0.410	0.024	0.023	0.004	0.008	0.029	0.202
1013461	0.177	0.166	0.433	0.021	0.018	0.002	0.003	0.019	0.0204
1013462	0.157	0.145	0.410	0.023	0.024	0.002	0.004	0.022	0.220

内衬为镁质涂料，液面用覆盖剂进行保护。采用铝碳质整体塞棒控制钢流。塞棒吹氩防止水口结瘤。中间包至结晶器用铝碳质可快速更换外装浸入式水口，并带有盲板装置防止溢钢，接缝处用氩封保护。铸坯拉速约为1.0 m/min。单中间包连浇 13 炉。

分析方法有：元素化学分析、硫印、低倍、金相、大样电解、能谱等方法。中包涂料用 ZrO_2 做示踪剂，在中间包砌筑前加入中间包涂料中，然后将涂料抹于中间包内，烘干待用。中包保温剂用 Pr_6O_{11} 做示踪剂，在试验前与中间包保温剂混装，每袋 20 kg，开浇后加入中间包内，在浇铸过程中视情况再补加。钢包钢样、中间包钢样用定做的取样器取大样。铸坯取样，沿拉坯方向分别在一个浇次的头部、中部、两炉连浇处、尾部分别截取长度为 60 mm 的一块整个断面坯料，先做硫印、低倍分析，再取化学分析样，大样电解样和金相样，取样方法和位置见图 1。为了对钢的保护浇注情况做出估计，对各取样点的钢样含氮量进行分析。

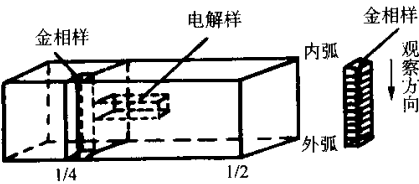


图 1 铸坯中取电解样、金相样示意图

3 试验结果

3.1 钢中氮含量变化分析

氮含量分析结果见表 2。
从表 2 可知，钢包钢水氮含量平均为 22.5×10^{-6} ，中间包中平均为 24.7×10^{-6} ，铸坯平均为 27.4×10^{-6} ，钢包到中间包平均增氮量为 2.2×10^{-6} 中间包到结晶器钢水的平均吸氮量为 2.4×10^{-9} 。将钢包、中间包、铸坯中氮含量值代入吸氮公式(1)计算得 $\Delta [O]_1 = 5.89 \times 10^{-6}$ ， $\Delta [O]_2 = 7.27 \times 10^{-6}$ 从钢包到中间包的吸氧量约为 5.89×10^{-6} 左右；中间包到结晶器钢水的平均吸氧量为 7.27×10^{-6} 左右(以上为质量分数)。

计算公式^[1]：

$$\Delta [O] = \frac{K O_2 \cdot P_{O_2} \cdot M_{O_2}}{22.4 \cdot K_N \cdot P_M} \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{C_N^S - C_N^A}{C_N^S - C_N^B}$$

万方数据 (1)

表 2 钢中氮含量分析结果(质量分数) $\times 10^{-6}$

试验炉号	取样位置				
	钢包	中间包	铸坯	$\Delta [N]_1$	$\Delta [N]_2$
1013457	20	24	32	4	8
1013458	20	21	26	1	5
2012446	24	26	—	2	—
2012447	20	24	—	4	—
2012448	17	19	21	2	2
1013459	30	30	—	0	—
1013460	28	28	—	0	—
2012450	21	23	23	2	0
2012452	21	24	—	3	—
1013461	24	28	—	4	—
1013462	—	38	35	0	—3
平均	22.5	24.7	27.4	2.2	2.4

注 $\Delta [N]_1$ 钢包与中间包间的增氮量； $\Delta [N]_2$ 中间包与结晶器间的增氮量。

式中 $\Delta [O]$ ——由钢中的氮含量计算出的钢中氧的增值， $\times 10^{-6}$
 K_{O_2} ——在 1 个大气压下每秒钢液吸氧 0.26 cm^3 ；
 M_{O_2} ——氧的分子量，32
 P_{O_2} ——大气中氧的分压， $0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$
 K_N ——在 1 个大气压下每秒钢液吸氮 $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$
 P_M ——钢液密度， $7.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 C_N^S ——钢液中氮的饱和浓度(1 600 ℃ 时为 440×10^{-6})
 C_N^A ——钢包中的钢水含氮量， $\times 10^{-6}$
 C_N^B ——铸坯含氮量， $\times 10^{-6}$

3.2 硫印、低倍检测

铸坯硫印检测结果：11 块硫偏析相似，在距铸坯内弧侧 20~40 mm 处有点状或颗粒状黑点，在铸坯中心线部位有不连续点状黑点，说明硫偏析明显，在有裂纹缺陷处的硫印则更明显。低倍检测显示，内部有裂纹缺陷存在。从低倍检测的结果可推知，铸坯柱状组织发达，中心等轴晶的区域带较窄，几乎不明显，这与硫印的检测结果相吻合。铸坯厚度方向夹杂物分布规律见图 2。

3.3 大样电解分析结果

大样电解分析结果见表 3、表 4。
钢包、中间包内取样电解后，大颗粒夹杂物主要是以球形存在，颜色较单一透明且颗粒较大

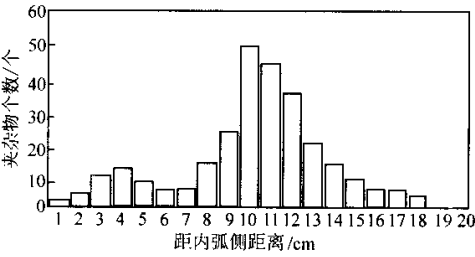


图 2 铸坯厚度方向夹杂物分布图

表 3 不同工序位大样电解夹杂物的平均含量

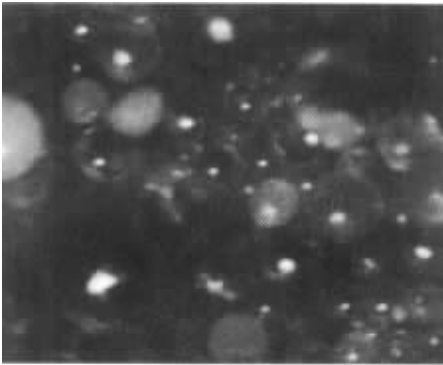
工序位置	钢包 Ar 位	LF 炉位	中间包位	铸坯
夹杂物含量	662.0 105.0~868.0	182.4 63.2~484.0	125.9 143~360.4	17.21 2.3~47.5

注：分子为平均值,分母为范围

表 4 不同工序位大样电解后夹杂物的粒径平均分布表

工序位	不同粒径夹杂分布/%					
	< 50 μm	50~180 μm	180~280 μm	280~355 μm	355~450 μm	> 450 μm
钢包	7.5	77	17.7	8.7	1.3	0.4
LF 炉	5.1	43.9	42.8	6.1	1.8	0.9
中间包	6.1	47.5	23.8	6.1	4.8	9
铸坯	0.7	49.7	20.7	11.5	14.7	2.7

见照片 1。铸坯取样电解后夹杂物的形态有部分呈球形，而且颜色也不尽相同，较小粒径的颗粒是以不规则状态存在，且不透明见照片 2。



照片 1 钢包电解夹杂物形貌

3.4 能谱分析结果

对电解后的夹杂物进行分类，挑选有代表性的单个的夹杂物进行能谱分析，以推导夹杂物来源。利用扫描电镜加能谱观察，发现如下类型夹杂物： 万方数据



照片 2 铸坯样电解夹杂物形貌

(1) 硅酸盐玻璃，这类夹杂物 $w(\text{SiO}_2)$ 较高，可达 97.68 %，这类夹杂物主要是外来夹杂，颗粒较大，在 150 μm 以上。

(2) 硅酸盐玻璃球形夹杂，这类夹杂物含 SiO_2 较高， $w(\text{SiO}_2)$ 分别为 44.72 %，还含有较高的 MnO 的 Al_2O_3 ，同时还含有少量的 FeO 。其 $w(\text{MnO})$ 达 35.29 %、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 达 14.47 %。这类夹杂物主要是脱氧产物。

(3) 铝硅酸盐不规则夹杂物，这类夹杂物的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较高，达 68.70 %，且形状极不规则，熔点较高，在钢液中以固态形式存在。

(4) 大球形复合夹杂物：尺寸较大，但数量较少，一般出现在中间包样和个别铸坯试样中。这类夹杂物含 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 和 FeO ，同时基体上还含有 TiO_2 。

(5) 不规则粒状夹杂，主要成分是 MgO 和 SiO_2 ，其中 $w(\text{MgO})$ 为 23.11 %， $w(\text{SiO}_2)$ 为 76.88 %。

(6) 角粒形夹杂：电镜分析成分 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 20.26 %， $w(\text{CaO})$ 为 24.67 %， $w(\text{Fe})$ 为 13.61 %，系高熔点脆性夹杂物，为铁铝尖晶石类夹杂。这类夹杂在所观察的试样中均有出现，但数量以铸坯中居多。

(7) 硫化物夹杂：这类夹杂中 1 个显著的特点是含 S 与 Mn 量较高。形状也较多变化，在所观察的试样中有球形的，也有不规则形状的。该类夹杂主要存在于铸坯样中，在铸坯中沿厚度方向偏向内弧的中心部位，即偏析于铸坯的中心部位。

3.5 金相检测结果

夹杂物在钢中的分布是随机分散的，以点状分布，球形夹杂物是夹杂物的主体，也有不规则形态的夹杂物。取 3 块铸坯样做金相分析，铸坯

内外弧夹杂物含量分布规律、其取样方法与编号见图 3，从图中可以看出，夹杂物以中心线为对称轴对称分布，在距上、下表面 40 mm 处出现峰值，这与硫印的检测结果不一样，这可能主要是与夹杂物的粒径大小有关，有待进一步研究。

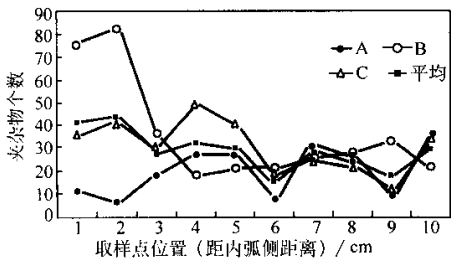


图 3 夹杂物在内外弧上数量的变化

4 讨论

4.1 保护浇注效果

钢水二次氧化时，吸氧的同时也吸氮，而且氮元素在钢中能够稳定留存，因此钢中含氮量变化可以看出钢水吸氧的程度。浇注过程中，钢水中氮含量都呈增加趋势，说明钢水有吸氧现象。长水口保护浇注的关键是长水口与钢包下水口接密封。长水口保护浇注效果好的可以使钢水吸氮量 $< 1.5 \times 10^{-6}$ ，甚至为零。本次试验钢包中氮含量平均水平为 22.5×10^{-6} ，中间包中钢水的氮含量平均为 24.7×10^{-6} ，平均增氮为 2.2×10^{-6} ，最大吸氮为 4.0×10^{-6} 。某钢厂 1^[4] 从 LF 炉到中间包增氮达 15.0×10^{-6} ，而宝钢从钢包到中间包的吸氮最大为 8.0×10^{-6} ^[5]（以上为质量分数）。这说明梅山炼钢厂采用长水口保护浇注的保护效果较好。

中间包中钢水的平均含氮量 24.7×10^{-6} ，铸坯平均含氮量 27.4×10^{-6} ，平均吸氮量为 2.4×10^{-6} ，最大吸氮量为 8.0×10^{-6} ；某钢厂 1^[4] 从中间包到结晶器则没有增氮^[4]，某钢厂 2^[5] 从中间包到结晶器则增氮控制在 1.5×10^{-6} 以内。将以上相关数值代入公式(1)计算得 $\Delta [O]_2 = 7.27 \times 10^{-6}$ 。即中间包到结晶器钢水的平均吸氧量为 7.27×10^{-6} 左右（以上为质量分数），说明梅山炼钢厂在此工序还存在钢水吸气现象。分析原因可能是：某钢厂 1 是整体内装式水口，所以无增氮，而梅山是外装式水口，而且可快速更换，在接缝处有吸气现象。

4.2 夹杂物的去除

各工序段夹杂物含量为：吹氩站平均为 $662.0 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，LF 炉平均为 $182.4 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，中间包平均为 $125.9 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，铸坯平均 $17.21 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，最高含量为 $47.5 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ 。其中氩前平均为 $1200.5 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，氩后平均为 $282.5 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，在钢包吹氩站大颗粒夹杂物去除率达 76.45%。可以看出，钢包吹氩对钢中大颗粒氧化夹杂物的去除是非常有效的。而且，随着钢包静置时间的延长，钢中大颗粒氧化夹杂物含量也会降低。钢中大颗粒氧化夹杂物主要是上浮去除的。某钢厂 1 连铸板坯中大颗粒夹杂物平均含量为 $26.8 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，最高为 $49.61 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ^[2]，某钢厂 3 连铸坯中大颗粒夹杂物平均含量为 $55.56 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ^[3]。从检测结果看，梅山炼钢厂大颗粒夹杂物的控制达到或超过国内相近钢厂的控制水平。

4.3 整个浇次连铸坯夹杂物含量的变化规律

在整个浇次中，用大样电解分析方法可知，第一炉第一块坯样夹杂含量为 $25.95 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，第二炉第一块坯样夹杂含量为 $21.69 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，中间三块坯样夹杂含量平均为 $11.06 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ ，最后一块尾坯夹杂含量为 $47.5 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ 。可见铸坯长度方向上大型夹杂物含量基本规律为：中部 $<$ 头部 $<$ 连浇处 $<$ 尾部。连浇处夹杂比正常浇注坯高出 1 倍，尤其是尾坯夹杂物比正常浇注坯夹杂物高出 3~4 倍之多，这说明浇注结束时，把中间包残钢浇完，把大量中间包渣带入结晶器而残留在板坯中，成为产品缺陷的来源。因此，把头坯、换钢包连浇和尾坯中的夹杂物降到正常浇注坯的水平是今后改进的方向。

4.4 夹杂物来源

钢水在炼钢-连铸过程中与 Mg、Al、Ca、Si、Mn 等元素有广泛接触。铸坯中夹杂物类型及成分表明，它们与脱氧剂、合金元素、保护渣、耐火材料中的元素基本吻合，可见它们主要来源于脱氧产物、各盛钢水容器中的被侵蚀的内衬与熔渣。在铸坯试样中发现夹杂物中含有少量的 Na_2O 和 K_2O ，未发现 ZrO_2 与 Pr_6O_{11} 。这说明梅山炼钢厂目前工艺中结晶器保护渣对大颗粒影响较大，MgO 中间包内衬涂料与覆盖剂对钢中夹杂物的影响较小。铝硅酸盐、锰硅酸盐与铁硅酸盐夹杂物，最大的可能来自钢中脱氧产物。硫

化物有可能来自于铸坯中硫化物的偏析富集,这可由硫印、金相的检测结果显示,同时电解结果中也发现较大颗粒的硫化物。

通常,对非金属夹杂物的研究主要考核球形夹杂^[2]。但是,在本次研究中发现大量非球形夹杂。在金相检验中发现粒径较小,但分布较集中,电解的方法已无法收集到的夹杂,它对钢基体的连续性产生影响,最终会影响到钢的机械性能。这类夹杂也不容忽视。这类夹杂主要是以 Al_2O_3 主要组成。

4.5 大型夹杂物的控制

影响铸坯以致板材质量主要是大颗粒夹杂物。大颗粒夹杂物进入铸坯中是由于夹杂在中间包内来不及上浮的结果。因此,在生产中应尽量减少钢水在中间包内的静置时间,促进大颗粒夹杂物上浮。要避免在铸坯中出现大颗粒夹杂,应力求改善中间包流场。通过水模型模拟试验,采用挡墙与坝的联合使用,消除了死区,钢液平均停留时间比单独用挡墙时增加了 2 倍。这有利于促进钢渣的接触,增加了夹杂物上浮分离的机率。同时操作中要注意换包时中间包液面控制,减少因涡流卷渣对夹杂物的影响。

5 结 论

(1) 梅山炼钢厂现行生产工艺条件下 Q235A 夹杂物控制水平达到国内同类钢厂的水平。

(2) 钢包吹氩和连铸保护浇注是防止产生大颗粒非金属夹杂物非常有效的措施。

(3) 铸坯中硅酸盐、铁锰硅酸盐、铝硅酸盐等夹杂物,来自钢中脱氧产物。示踪剂研究表明

在铸坯试样中未发现 ZrO_2 与 Pr_6O_{11} 。这说明,梅山炼钢厂目前所用的 MgO 中间包内衬涂料与覆盖剂对钢中夹杂物的影响较小。

(4) 铸坯中硫偏析相似,检测表明,距铸坯内弧侧 20~40 mm 处有点状硫偏析,在铸坯中心线部位有不连续点状硫偏析,在有裂纹缺陷处的硫偏析则更明显。铸坯柱状组织发达,中心等轴晶的区域带较窄。

(5) 小于 50 μm 夹杂物分布规律是:以中心线为对称轴对称分布,在距上、下表面 40 mm 处出现峰值,这与硫印的检测结果显示不一样,有待进一步研究。

(6) 大颗粒夹杂物在钢包及中间包内主要是上浮去除的。随着钢包静置时间的延长,夹杂物含量也会降低。通过水模型模拟试验发现,采用挡墙与坝的联合结构,钢液平均停留时间比单独用挡墙时增加了 2 倍,这有利于促进夹杂物上浮分离,同时操作中要注意换包时中间包液面控制,减少因涡流卷渣对夹杂物的影响。

参 考 文 献

- 1 刘新华等. 连铸坯大型氧化夹杂物的研究. 炼钢, 1986(4)
- 2 戴云阁等. 攀钢连铸板坯非金属夹杂物存在状况的调查. 安阳: 第十届炼钢学术会议论文集, 387~392
- 3 关凤纯. 中板用连铸板坯夹杂物行为研究: [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2001
- 4 李 军等. 低碳铝镇静钢 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Al}]$ 的控制. 安阳: 第十届炼钢学术会议论文集. 398~401
- 5 蔡开科等. 转炉-RHI-连铸工艺过程中低碳铝镇静钢的清洁度. 钢铁研究学报, 1996, 8(3): 1~4

(收稿日期: 2002-04-22)

(上接第 35 页)

(2) 模拟值和实验值吻合较好, 验证了模型的正确性。

(3) 此模型完全可以用于具有相变的流动与传热的过程模拟, 因此可以对反向凝固规律做进一步的研究, 并可以进一步指导实验研究。

参 考 文 献

- 1 张建, 王新华等. 反向凝固连铸碳素钢带中复合层的凝固生长情况. 钢铁研究学报, 2001, 13(1): 5.
- 2 朱志远, 许中波等. 反向凝固工艺参数对钢带厚度的影响. 钢铁, 2000, 35(4): 17.

万方数据

- 3 M. Reza Aboutalebi, M. Hasan & R. I. L. Guthrie. Numerical study of coupled turbulent flow and solidification for steel slab casters. Numer. Heat Transfer, Part A, 1995, vol. 28: pp. 279~297.
- 4 许中波, 阎朝红等. 反向凝固法凝固层厚度的变化规律研究. 钢铁, 1998, 33(8): 24, 25.
- 5 贺友多. 传输过程的数值方法. 北京: 冶金工业出版社, 1991
- 6 许中波, 阎朝红等. 反向凝固法凝固层厚度的变化规律研究. 钢铁, 1998, 33(8): 26
- 7 赵红亮, 齐克敏等. 反向凝固薄带的凝固层生长规律与焊合状况的研究, 上海金属, 1999, 21(2): 32

(收稿日期: 2001-01-21)