

连铸钢中的夹杂物

张立峰¹,王新华²

(1 Department Mechanical and Industrial Engineering , University of Illinois at Urbana-Champaign ;
2 北京科技大学 冶金与生态工程学院 ,北京 100083)

摘 要:首先论述了连铸过程中夹杂物的来源,包括内生与外来夹杂,着重于二次氧化产物、卷渣、内衬侵蚀以及在内衬耐火材料上的夹杂物聚集;其次论述了由夹杂物而导致产品的各类缺陷,并总结了目前评估钢洁净度的“技术状况”,讨论了多种直接和间接的方法。最后论述了在中间包和连铸机方面改善钢的洁净度的操作实践。

关键词:夹杂物;缺陷;板坯连铸机;工厂测试;检测方法

中图分类号: TG143.1+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4620(2004)06-0001-05

1 前 言

非金属夹杂物是影响铸坯质量的一个重要问题,造成铸坯修磨工作量的增加或产生废坯。Ginzburg 和 Ballas 论述了连铸板坯和热轧产品的缺陷,其中很多都与夹杂物有关^[1~3]。钢的机械性能很大程度上取决于能产生应力集中的夹杂物和沉淀析出物的体积、尺寸、分布、化学成分以及形态。夹杂物尺寸分布尤其重要。虽然大型夹杂物在数量上远少于小尺寸夹杂物,但它们所占的总体积分数却有可能很大^[2]。

随着氧化物或硫化物夹杂的增多,钢的延塑性有所下降。当高强度低延塑性合金中存在夹杂物时钢的断裂强度减小。类似的由夹杂物引起的性能下降可以在不同的应变速率(慢的、快的或周期性的)下进行的各种测试中观察到,如蠕变性能、冲击性能和疲劳性能^[3]。图 1 显示夹杂物造成的孔隙,这种孔隙能够引起裂纹^[4]。大型外来夹杂物可以引起各种缺陷如降低表面质量、抛光性变差、降低抗腐蚀性能和一些异常情况、线性以及分层缺陷^[5]。夹杂物还可降低抗 HIC(氢致裂纹)性能^[6]。在轴承钢中最易造成疲劳源的是硬脆性的氧化物夹杂,尤其是超过 30 μm 的大型氧化铝夹杂物^[7~11]。图 2 显示降低氧含量至 $(3 \sim 6) \times 10^{-6}$ 可以降低大型夹杂

物数量,与氧含量 20×10^{-6} 的钢相比,轴承寿命至少延长了 30 倍。为避免这些由于夹杂物引起的问题,必须严格控制有害夹杂物的尺寸和出现数量,在铸坯中不应出现超过上限尺寸的夹杂物。表 1 为不同用途的钢中夹杂物限制尺寸^[12]。

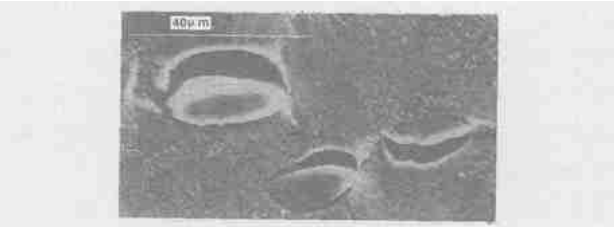


图 1 夹杂物变形对邻近孔隙之间的影响关系

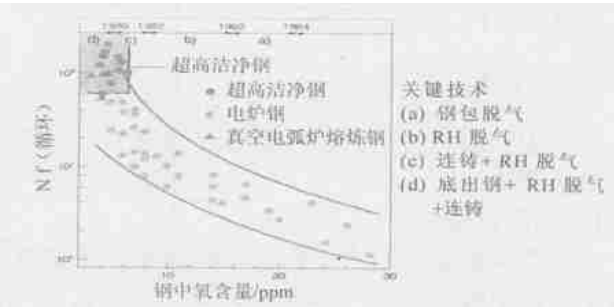


图 2 轴承钢的疲劳寿命和氧含量之间的关系

表 1 各钢种典型的洁净度要求

钢 种	有害元素含量上限/ $\times 10^{-6}$	夹杂物尺寸上限/ μm
汽车板、深冲板	[C] 30, [N] 30	100 ^[13,14]
DI 罐	[C] 30, [N] 30, T.O. 20 ^[13]	20 ^[13]
管线	[S] 30 ^[15] , [N] 35, T.O. 30 ^[16] , [N] 50	100 ^[13]
滚珠轴承	T.O. 10 ^[15,18]	15 ^[16,18]
轮胎帘线	[H] 2, [N] 40, T.O. 15 ^[16]	10 ^[16] 20 ^[14]
厚板	[H] 2, [N] 30~40, T.O. 20 ^[16]	单个夹杂 13 ^[13] 点簇状夹杂 200 ^[13]
线材	[N] 60, T.O. 30	20 ^[16]

虽然铸坯中夹杂物的形态比较重要,但在最终

收稿日期:2004-12-07
作者简介:张立峰:1993 年毕业于重庆大学,1993~1998 年为北京科技大学研究生并获博士学位,1999~2000 年在日本东北大学进行博士后研究,2001 年至今在美国伊利诺大学任研究员。主要研究领域:洁净钢生产技术、钢中非金属夹杂物。
王新华:1975 年毕业于北京钢铁学院,1980~1986 年为北京科技大学研究生并获博士学位。现任北京科技大学冶金学院院长、教授,兼任中国金属学会常务理事,中国金属学会炼钢分会副主任、秘书长。主要研究领域:钢水二次精炼、连铸、非金属夹杂物。

产品中的夹杂物形态很大程度上取决于轧制过程中它们的机械性能。图 3 示意出不同类型的夹杂物的变形特征^[19],其中 b 类和 c 类的线状变形使得钢材机械性能各向异性,特别不利于韧性和塑性。对韧性和塑性尤其是对板材厚度方向上性能影响最坏的夹杂物在钢基体中的变形如图 3d 所示。

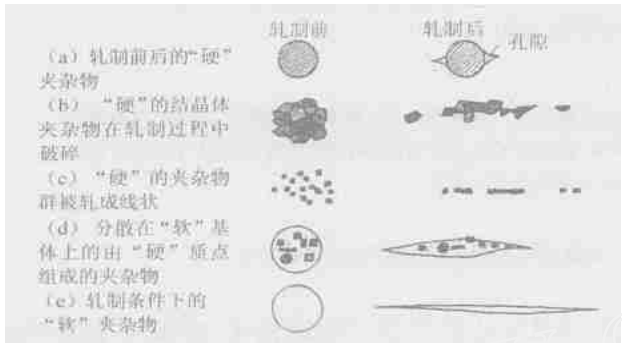


图 3 变形前后夹杂物形态示意图

钢的洁净度在文献中是一个广受关注的论题。1980 年, Kiessling 对洁净钢生产作了全面论述,总结了夹杂物和残余微量元素的控制,当时主要是针对模铸^[20]。1992 年 Mu 和 Holappa 又作了论述^[21],1999 年 Cramb 又增加了详尽的热力学内容^[14]。1992 年 McPherson 和 McLean 论述了连续铸钢中的非金属夹杂物,重点在于夹杂物类型、夹杂物分布和在连铸过程中检测夹杂物的方法^[22]。2003 年 Zhang 和 Thomas 论述了测试夹杂物方法以及在钢包、中间罐和连铸机上改善钢洁净度的操作实践^[12]。

2 钢中夹杂物

钢中非金属夹杂物按其来源分为内生夹杂物和外来夹杂物。

2.1 内生夹杂物

内生夹杂物是脱氧产物或者是钢水冷却凝固过程中的析出物。

2.1.1 脱氧产物 低碳铝镇静钢中的氧化铝夹杂和硅镇静钢中氧化硅夹杂产生于钢中溶解氧和加入的铝或硅脱氧剂之间的反应,是典型的脱氧生成的夹杂物^[6,24~30,31~35,36~42]。氧化铝夹杂物在高氧浓度条件下呈树枝状,见图 4^[23,43]。

点簇状氧化铝夹杂来自脱氧或二次氧化^[23,24],如图 5 所示^[43],为铝脱氧钢中的典型存在形式。由于具有较高的界面能,氧化铝夹杂容易通过碰撞、聚集形成三维点簇状。点簇状夹杂内每个单体直径约为 1~5 μm 。在与其它颗粒碰撞、分离或聚集之前,这些单体可能是花盘型^[44]或多面体型夹杂物^[45,46],如图 6 所示^[44]。另外,图 4 示珊瑚状氧化

铝夹杂应该是原始树枝状或点簇状氧化铝夹杂通过“Ostwald - ripening”^[40~42,47~51]作用而形成的。



图 4 纯铁脱氧期间形成的枝晶状和点簇状 Al_2O_3 夹杂(左)及珊瑚状 Al_2O_3 夹杂(右)

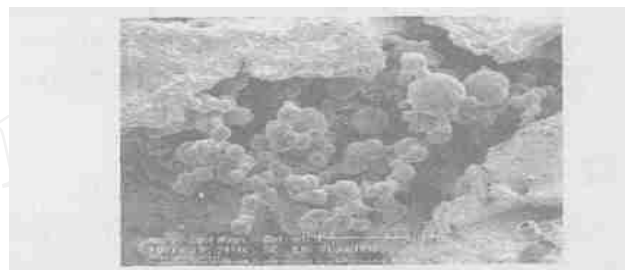


图 5 低碳钢 Al 脱氧期间的点簇状 Al_2O_3



图 6 低碳铝镇静钢脱氧过程中形成的 Al_2O_3 夹杂(左:花盘型 Al_2O_3 ;右:小多面体颗粒的聚集)

由于在钢水中为液态或玻璃质状态,硅夹杂物通常为球形,亦可以聚集成点簇状,见图 7^[45,52]。

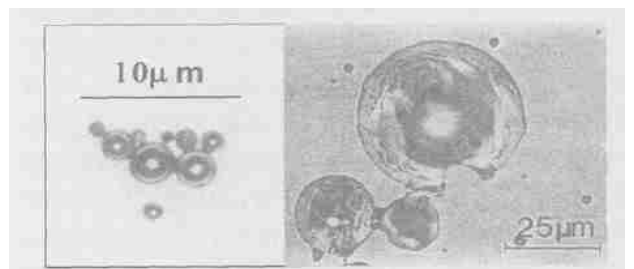


图 7 球形 SiO_2 夹杂物的聚集

2.1.2 在钢水冷却和凝固过程中产生的沉淀析出夹杂物 在冷却期间,液态钢水中溶解氧、氮、硫的浓度变大,同时这些元素的溶解度减小。这样造成氧化铝^[59]、硅、氮化铝^[54]和硫化物的沉淀析出^[10,34,53~59]。凝固过程中硫化物在枝晶间析出,亦经常以钢水中已存在的氧化物为核心析出。这类夹杂物通常较小($<10\mu\text{m}$)^[53]。图 8 为在高铝铸锭中的 AlN 夹杂物扫描电镜和 TEM 照片,这些夹杂形成于基体凝固过程中或凝固之后^[54]。

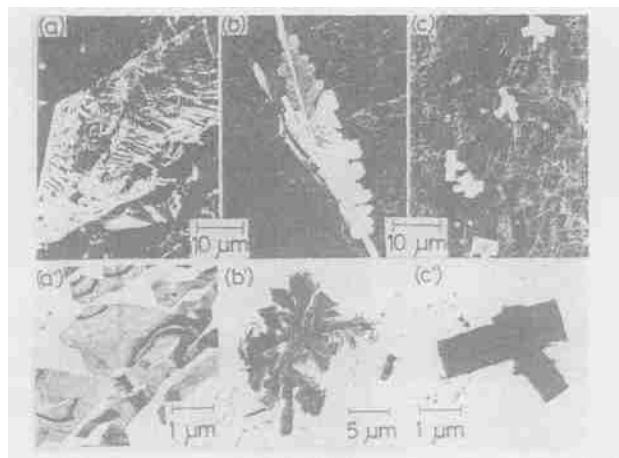


图 8 高铝铸锭中氧化铝夹杂 SEM 和 TEM 照片

(a) (a') 平板状 (b) (b') 羽毛状 (c) (c') 枝叉状

2.2 外来夹杂物

外来夹杂物主要是钢水和外界(卷渣及耐火材料侵蚀)之间偶然的化学和机械作用产物。在产品机械加工时,钢中的这类夹杂物可产生噪音,在机加工表面形成凹坑和划痕,容易引起断裂,以及造成工具磨损。钢中外来夹杂物的含量可通过大样电解的方法测定,如图 9 所示^[61]。

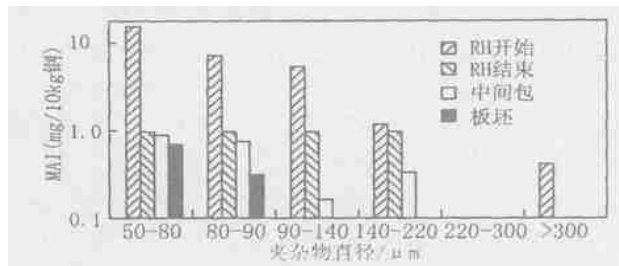


图 9 连铸板坯中大型夹杂物的尺寸分布

外来夹杂物有以下共同特性:

(1) 尺寸大:来自耐火材料侵蚀的夹杂物通常比卷渣造成的夹杂物要大^[62]。

(2) 复合成分及多相结构,此点由下列现象造成:由于钢水和渣中的 SiO_2 、 FeO 和 MnO 以及炉衬耐火材料之间的多元反应造成夹杂物成分复杂,产生的 Al_2O_3 可以覆在这些夹杂物表面;由于外来夹杂尺寸较大,它们在运动时,容易吸收捕获脱氧产物,如 Al_2O_3 夹杂(图 10 右与图 11 右);外来夹杂作为异相形核核心,在钢水中运动的新夹杂物以此核心沉淀析出(图 11 左);渣或者二次氧化产物与炉衬耐火材料或其脱落物之间的反应。

(3) 形状不规则,但卷渣或者脱氧产物氧化硅类夹杂物为球形。球形外来夹杂物通常尺寸较大(大于 $50\mu\text{m}$)并且大多数为多相,但球形脱氧产物夹杂通常较小并且单相;

(4) 相比小夹杂物而言数量较少;

(5) 与小夹杂物均匀弥散分布不同,外来夹杂物

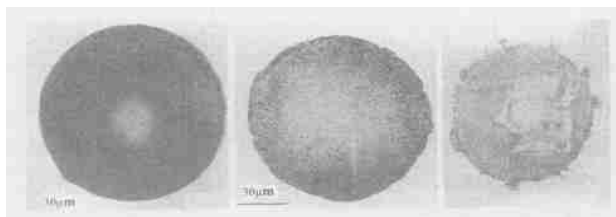


图 10 深冲钢中的典型外来夹杂物

左:玻璃质夹杂物(铝硅酸盐或钙铝硅酸盐)^[45]
中:不透明夹杂物(铝硅酸盐或复合的外来氧化物相)^[45]
右:球状渣夹杂物表面为氧化铝的结晶体^[53]

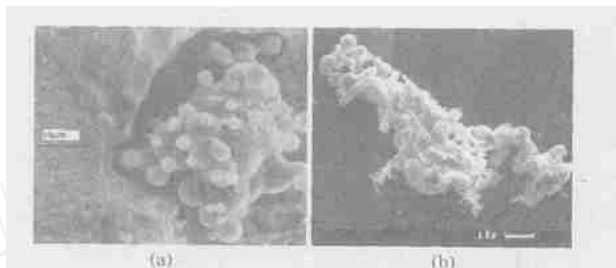


图 11 低碳铝镇静钢中的点簇状夹杂物(a^[63], b^[43])

在钢中零星分布。由于此类夹杂通常是在浇铸和凝固时被捕捉,因此具有偶然性,呈零星分布状态。另一方面,由于此类夹杂容易上浮去除,所以它们只集中在凝固速度最快的区域或者在某些方面上浮受阻的区域。因此,此类夹杂经常出现在表层附近。

(6) 由于此类夹杂尺寸大,相比小夹杂物而言,它们对钢性能危害更大。

不论这些夹杂物的来源如何,问题在于这么大尺寸的夹杂物为何没有迅速上浮而得到去除。原因可能是:在浇铸之前,在冶炼、运输或钢包、中间包等其他冶金容器的侵蚀过程中,该类夹杂物形成较晚造成上浮时间不足;缺乏足够的过热度^[64];在凝固过程中由于流场流动影响造成结晶器保护渣卷入,或者已上浮的夹杂物在未完全进入渣中之前被重新卷入。外来夹杂物总是与实际操作相关,通常可以根据其尺寸和化学成分判断来源,而且其来源主要就是二次氧化、卷渣、包衬侵蚀和化学反应。

2.2.1 二次氧化产生的外来夹杂物 钢中二次氧化产生的大型夹杂物最常见的形式如图 4、图 5 所示的点簇状 Al_2O_3 夹杂物。空气作为二次氧化的共同来源,以下列方式进入钢液:由于在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;钢水从钢包进入中间包以及从中间包进入结晶器的水口连接处吸入空气;在浇铸过程中,钢包、中间包和结晶器钢水表面的空气渗透。

在这类二次氧化过程中,脱氧元素如 Al 、 Ca 和 Si 等优先氧化,氧化产物发展成为非金属夹杂物,通常比脱氧夹杂物大 1~2 个数量级^[65]。防止此类

二次氧化的方法是在浇铸过程中防止钢液暴露于空气中:在钢包长水口和中间包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;浇铸前在中间包内充入保护气体以及浇铸过程中中间包钢液表面采用气体保护^[66];控制钢包内的气体吹入避免形成气眼。

二次氧化产物另一来源是渣中以及包衬耐火材料中的 SiO_2 、 FeO 和 MnO 。通过此类二次氧化产物形成的机理,靠近渣或包衬界面时钢水中的夹杂物通过反应

$\text{SiO}_2/\text{FeO}/\text{MnO} + [\text{Al}] \rightarrow [\text{Si}]/[\text{Fe}]/[\text{Mn}] + \text{Al}_2\text{O}_3$ 而长大,由此生成的氧化铝夹杂尺寸较大且含有各种成分。这种现象以下列方式进一步影响外来夹杂物的形成:上述反应能够侵蚀包衬耐火材料表面并使其表面凹凸不平,从而改变包衬壁附近的钢水流场,并且引起包衬的破损加速;包衬破损产生的大型外来夹杂物以及卷入的渣可以捕捉小夹杂物如脱氧产物,也可以作为异相形核核心产生新的析出物,这就使得外来夹杂物的成分变得比较复杂。

为防止来自渣和包衬耐火材料的二次氧化,使这些材料保持较低的 FeO 、 MnO 和 SiO_2 含量非常重要。文献表明较低自由 SiO_2 含量的高铝质或氧化锆质砖具有更好的适用性^[67]。

2.2.2 卷渣造成的外来夹杂物 任何冶炼上或钢水传递上的操作,尤其是在钢水从一种容器到另一种容器时,会引起渣钢间的剧烈混合,造成渣颗粒悬浮在钢液中^[62,68,69]。卷渣形成的夹杂物尺寸在 $10 \sim 300\mu\text{m}$ 之间,含有大量的 CaO 和 MgO 成分^[64],在钢水温度下通常为液态,因此在外形上为球形(图 10、图 12^[61])。使用 H 型中间包并且通过两个钢包注入可以在换钢包期间减少卷渣夹杂物^[70]。对于连铸工艺,下列因素可能造成钢水卷渣:钢水从钢包到中间包和从中间包到结晶器时,尤其是敞开浇铸时;钢水上表面出现漩涡时。钢水液位过低造成的漩涡可以采取多种方式加以避免,如在漩涡开始时关闭钢流;钢水上表面乳化作用造成卷渣,尤其当搅拌气体超过临界气体流量时^[72];结晶器弯月面扰动^[72~75];渣的特性尤其是界面张力和粘度^[76]。

例如,结晶器保护渣卷入钢液由以下原因造成:弯月面扰动(图 13(1));漩涡(图 13(3))^[77];气泡从钢水中进入渣产生乳化作用(图 13(2)和(4))^[78];沿水口壁由于压力差引起的吸入(图 13(5));较高流速将渣切入(图 13(1));液面波动(图 13(2))^[79,80]。

钢水与熔融保护渣之间的界面张力决定了弯月面的高度和卷渣的难易^[82]。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系保护渣与纯铁之间的界面张力为 1.4N/m 时产生

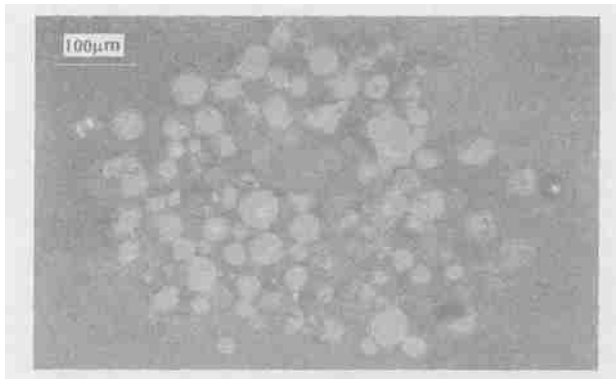


图 12 Slime 大样电解分离出的钢包钢水试样中的渣夹杂物

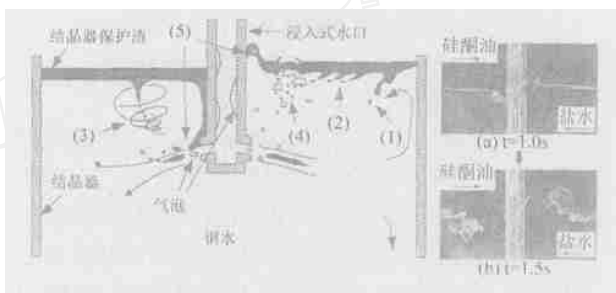


图 13 结晶器卷渣示意图(左)和圆柱体附近界面变形^[81]的弯月面高度约 8mm 。表面活性物质如硫,或者如钢中的 Al 被渣中 FeO 氧化这样的界面交换反应均可降低表面张力。极低表面张力下化学反应能够通过 Marangoni 效应在界面产生自发扰动,使界面发生乳化,在钢水中产生不期望的渣的颗粒。

2.2.3 包衬耐火材料侵蚀/腐蚀造成的外来夹杂物

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。它们通常尺寸较大,外形不规则^[46,83~86],见图 14。外来夹杂物可以作为氧化铝的异相形核核心,可以包含中心颗粒,如图 10 和图 11 所示,或者聚集其他内生夹杂物,如图 11b^[43]所示。耐火材料侵蚀产物或机械作用产生的夹杂物的出现完全损害了原本非常纯净的钢的质量。



图 14 来自内衬耐火材料的典型外来夹杂物
一些研究者曾经做过实验,将内衬试样浸入到

熔体(钢水^[87~92]或熔渣^[93~95])中研究侵蚀过程。据称在 1550~1600 的钢水中形成了类似玻璃状的耐火材料以及在砖块表面的反应层^[90,94,96]。在内衬表面堵塞的大型夹杂物也能被冲入钢液中。图 15 显示了在钢包侧壁上的聚集过程^[97]。

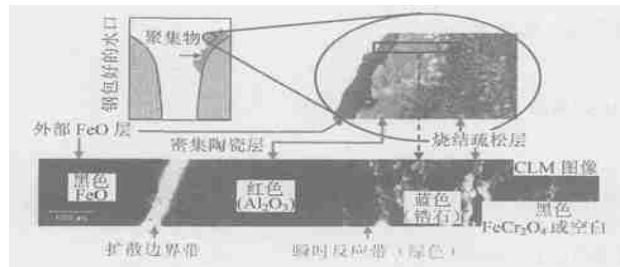


图 15 钢包水口上的聚集堵塞

包衬侵蚀通常出现在湍流区域,特别是在二次氧化、浇铸温度较高以及化学反应时。以下因素对包衬侵蚀有较大影响:

(1) 一些钢种具有很强的腐蚀性(例如高锰钢种以及未经脱氧的钢中自由氧较高的钢种)对包衬耐火砖造成侵蚀;

(2) 二次氧化反应,诸如钢水中溶解铝还原包衬耐火材料中的 SiO_2 的反应,具有很强反应性能并且与包衬材料浸润性好的 FeO 基夹杂物的生成,均能在湍流程度较强的区域对包衬耐火材料造成侵蚀。这类反应的程度可以通过测定钢水中 $[\text{Si}]$ 含量来量化。耐火材料中的碳与粘结剂或其他杂质反应时需要的氧也可能来自 CO ^[99]。

(3) 耐火砖的成分和质量。耐火砖质量对钢的质量有重要影响。各种不同的砖材料在高锰钢中的侵蚀实验结果如图 16 所示^[67]。日本川崎公司水岛厂(Mizushima)在容易遭受有侵蚀性的中间包覆盖剂和渣侵蚀损害的地方即渣线处采用三种类型的材料(高铝质、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ 质和 $\text{MgO} - \text{C}$ 质,侵蚀速度分别为 1.0、0.34 和 0.16mm/炉),其中镁碳砖($\text{MgO} - \text{C}$)显示出最高的耐用性^[100]。 MnO 首先侵蚀的是耐火材料中含 SiO_2 的部分,高纯 Al_2O_3 和 ZrO_2 能够防止 MnO 的侵蚀^[87]。

(4) 为防止高锰钢水对耐火材料的迅速侵蚀,可以采用以下措施:使用极高纯的(很昂贵) ZrO_2 或 Al_2O_3 耐火材料^[68],使用强脱氧剂如 Al 或 Ca 使钢液充分脱氧降低氧含量并防止吸氧。硅质中间包内衬比镁质喷涂料要差(宝钢^[101]、Volklingen GmbH 的 Saerstahl 钢厂^[102]、Bethlehem 钢公司^[103]、内陆钢公司^[104]以及阿根廷的一些钢厂^[105])。高铝质耐火材料有着较好的应用前景。在水口耐火材料中加入钙成分可以使水口壁上的 Al_2O_3 夹杂物液态化,只要 CaO 扩散至界面的速度足够快,就可以解决水口侵

蚀的问题^[99,106,108]。可以通过控制水口耐火材料成分(如避免 Na 、 K 及 Si 杂质),或者在水口壁上覆盖纯 Al_2O_3 、 BN 或其他抗侵蚀材料来减轻水口的侵蚀^[99,109]。水口表面耐火材料应尽量少的与钢液发生反应以免产生夹杂和堵塞。

(5) 沿着中间包壁的过大的钢水流速,如注入点区域。使用冲击垫板可以防止中间包底部侵蚀,同时还可以控制钢流形态。文献指出钢水流速超过 1m/s 时就容易造成侵蚀^[110]。

(6) 和钢水接触时间过长以及温度过高均能加重侵蚀。钢水长时间在钢包中时,大型夹杂物能够上浮进入钢包渣中。然而钢水与包衬接触时间越长,钢水中就越有可能出现包衬侵蚀物。解决方法是针对给定的钢种发展高稳定性的耐火材料,在高流速区域使用致密的抗侵蚀的耐火材料,并且防止出现二次氧化^[62]。

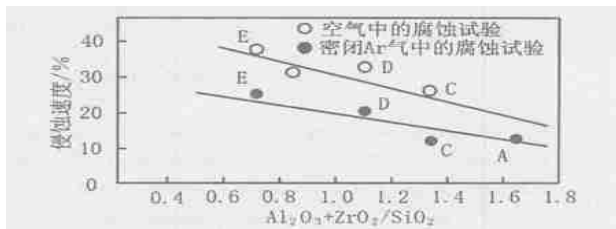


图 16 砖材料的侵蚀速度(高锰钢)

2.2.4 化学反应产生的外来夹杂物 钙处理操作不当时,通过化学反应可以产生变性氧化物夹杂^[3,6,111~113]。鉴别这种来源的夹杂物较为困难,例如,含有 CaO 的夹杂物也可能是由卷渣造成的^[111]。

2.3 夹杂物聚集与堵塞

借助于表面张力,固态夹杂物的聚集能够出现在任何界面上,包括在耐火材料表面上和气泡表面上,如图 17 所示^[98]。 Al_2O_3 与钢水的接触角较大(134~146°),促使这类夹杂物为减少与钢液的接触而自发的粘附在耐火材料上。1530℃ 的高温可以使得 Al_2O_3 出现烧结相^[52,63,114,115]。较大的接触角和较大的夹杂物尺寸有利于夹杂物聚集(图 18^[26])。由于碰撞与集聚,随着时间和温度的增加夹杂物趋向长大(图 19^[52])^[116]。通过碰撞、集聚和凝集引起夹杂物的长大曾被很多研究者研究过^[114,116~121]。Taniguchi 和 Kikuchi 论述过流体中颗粒的碰撞机理^[118]。从添加脱氧剂开始,通过碰撞、扩散而长大,从纳米级到微米级,整个过程夹杂物形核的数值模拟研究亦可见有关文献^[40,41]。虽然一些研究者应用分形理论来描述点簇状形貌(特征)^[120,122], Al_2O_3 烧结成点簇状^[52,63,114,115]的机理还有待进一步研究。(未完待续)