

## 酸溶铝含量对硅镇静钢夹杂物特征及水口堵塞的影响

郑 万<sup>1</sup> 沈 星<sup>1</sup> 李光强<sup>1</sup> 朱诚意<sup>1</sup> 吴振华<sup>1</sup> 屠 浩<sup>1</sup> 卢 凯<sup>2</sup>

(1 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;

2 武汉钢铁股份有限公司炼钢总厂, 武汉 430083)

**摘 要** 通过 500 g MoSi<sub>2</sub> 电阻炉熔炼试验考察了酸溶铝 Als 含量对硅镇静钢中夹杂物形貌、组成、数量及熔点的影响, 并对 KR 铁水预处理-BOF-吹 Ar-LF-CC 流程现场水口残留物进行微观观察, 探讨了夹杂物堵塞水口的机理, 提出了硅镇静钢中铝含量的合理控制范围。结果表明, 随 Als 含量增加硅镇静钢的夹杂物熔点升高, 夹杂物数量减少; 观察水口残留物为低熔点夹杂物镶嵌高熔点夹杂物, 高 Als 钢中固态夹杂物以熔融态夹杂物为粘结剂聚集而粘附水口; 钢液中 Als 含量控制在 0.003 0% ~ 0.007 5% 不会生成皮下气孔、不易水口堵塞。

**关键词** 硅镇静钢 Als 含量 夹杂物特性 水口结瘤 皮下气孔

## Effect of Acid-Soluble Aluminium Content on Characteristics of Inclusions in Silicon Killed Steel and Nozzle Clogging

Zheng Wan<sup>1</sup>, Shen Xing<sup>1</sup>, Li Guangqiang<sup>1</sup>, Zhu Chengyi<sup>1</sup>, Wu Zhenhua<sup>1</sup>, Tu Hao<sup>1</sup> and Lu Kai<sup>2</sup>  
(1 Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2 General Steelmaking Plant, Wuhan Iron and Steel Co Ltd, Wuhan 430083)

**Abstract** The effect of acid-soluble aluminium Als content in steel on morphology, ingredient, number and melting point of inclusions in silicon killed steel has been studied by 500 g MoSi<sub>2</sub> electric resistance furnace melting trial, and the micro-observation on residue of nozzle clogging at situ of KR metal pretreatment-BOF-Ar blowing-LF-CC process is carried out to explore the mechanism of nozzle clogging by inclusions and propose a reasonable control range of Als content in silicon killed steel. Results show that with increasing Als content in steel the melting point of inclusions in silicon killed steel increases and the number of inclusions decreases; the observation on residue in nozzle gets that the high melting point inclusions are embedded in low melting point inclusions, it is indicated the solid inclusions in high Als steel are accumulated and adhered at nozzle by molten inclusions which are coherent agent; the subskin blowhole shall not occurred and nozzle is not easily clogging as Als content in liquid is controlled in 0.003 0% ~ 0.007 5%.

**Material Index** Silicon Killed Steel, Als Content, Inclusion Characteristic, Nozzle Clogging, Pinhole

高熔点的夹杂物是堵塞水口的主要原因, 而钢中的 Als 含量对钢中夹杂物组成及特性有重要的影响<sup>[1-6]</sup>, 研究考虑了不同 Als 含量对硅镇静钢中夹杂物的形貌、组成、尺寸、数量的影响, 采用场发射扫描电镜结合能谱仪 (FE-SEM/EDS) 表征了夹杂物的形貌特征及成分, 利用软件 Factsage6.1 计算了 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO 三元系的等温截面图, 估测了夹杂物的熔点, 通过对夹杂物重要特征的分析, 探索夹杂物堵塞水口的机理, 提出合理的铝含量控制范围。

### 1 实验与相关检测项目

以硅镇静钢 Q235 钢的成分为基础, 设定 0.55% Mn、0.20% Si, 考察高 Als (0.020 0%、0.010 0%) 及低 Als (0.008 0%、0.004 0%) 对脱氧产物组成的影响。实验中顶渣成分 (%): 34CaO, 34SiO<sub>2</sub>, 10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8MgO, 5CaF<sub>2</sub>, 1FeO, 碱度 (R) = 1, 以分析纯试剂配制并在真空感应炉内进行预熔后破碎待用。每组实验所用渣料质量为钢样质量的

10%。

实验在 MoSi<sub>2</sub> 电阻炉进行, 采用 MgO 坩埚 (内径 50 mm, 高度 80 mm) 外套石墨, 实验时将 500 g 工业纯铁加入坩埚、放入炉内高温区, 恒温在 1 873 K 熔清后, 增氧保温 5 min 后, 加入事先预熔好的渣, 5 min 后依次加入纯铝、硅铁、硅锰进行脱氧, 全程通入纯度 99.999% 的氩气保护, 每隔 20 min 用内径 6 mm 的石英管取出试样后水冷, 并在脱氧 100 min 时停炉试样随炉冷却。对铸态样进行化学成分、全氧含量分析 (表 1), 并用 FE-SEM/EDS 观察夹杂物形貌并分析其组成。采用 Image Pro Plus 6.0 图像分析软件对扫描电镜拍摄的夹杂物的数量与尺寸进行统计。

### 2 实验结果与分析

#### 2.1 铝含量对夹杂物的组成、熔点、数量的影响

各炉次脱氧终点水冷和炉冷钢样夹杂物的典型形貌呈球状, 主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO (CaO-MgO)、

少量的  $Al_2O_3$ - $MgO$  ( $CaO$ - $SiO_2$ ) 等复合氧化物,无单独的  $Al_2O_3$  存在,夹杂物中均含  $CaO$ 、 $MgO$ ,这是因为加入的脱氧合金  $Si$ 、 $Mn$ 、 $Al$  复合脱氧,且冶炼过程由于渣钢间的反应,精炼渣中部分  $CaO$ 、 $MgO$  进入了钢液中, $MgO$  坩埚在高温下向钢液中渗  $Mg$ ,脱氧产物与  $CaO$ 、 $MgO$  迅速结合转变为钙铝酸盐以及镁铝尖晶石等夹杂物。炉冷试样夹杂物中表层灰色部分为  $MnS$  在核心复合氧化物上包裹析出,这是因为炉冷冷却速率慢,硫有足够时间扩散,因现场通过水口钢液降温速率很慢,更接近炉冷状态。

结合表 1 各铸态样的化学成分及表 2 各 67 个典型夹杂物的平均成分可得,随着钢中  $Als$  含量降低,夹杂物中的  $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $CaO$  含量相应降低, $SiO_2$  的含量相应升高,而  $MnO$  含量基本不变。这是因为随着  $Als$  含量降低,在相同的初始氧含量下生成

表 1 各炉终点的分析成分 / %  
Table 1 End analysis of each heat / %

实验组	C	Si	Mn	S	P	Als	T[O]
高 Als 1#	0.240	0.24	0.52	0.002 0	0.003 1	0.016 9	0.004 1
2#	0.218	0.31	0.66	0.002 7	0.004 0	0.013 2	0.004 7
低 Als 3#	0.118	0.25	0.62	0.004 2	0.003 6	0.007 5	0.006 5
4#	0.149	0.25	0.50	0.004 6	0.004 2	0.006 1	0.006 9

表 2 各炉钢中夹杂物平均成分 / %

Table 2 Average composition of inclusions in steel of each heat / %

实验组	Al	Si	Mn	Ca	Mg	O	total
高 Al 1#	15.03	15.79	15.11	5.10	6.15	42.30	99.48
2#	16.61	14.85	15.61	6.19	5.11	41.48	99.85
低 Al 3#	10.29	19.29	18.44	5.05	3.85	40.73	97.64
4#	10.01	16.60	15.99	3.26	3.64	45.06	94.55

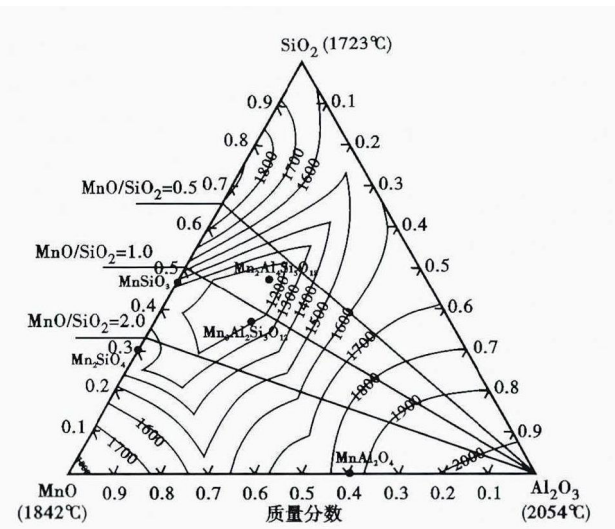


图 1 计算的  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $MnO$  的等温截面图

Fig. 1 Calculated isothermal section figure of  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $MnO$

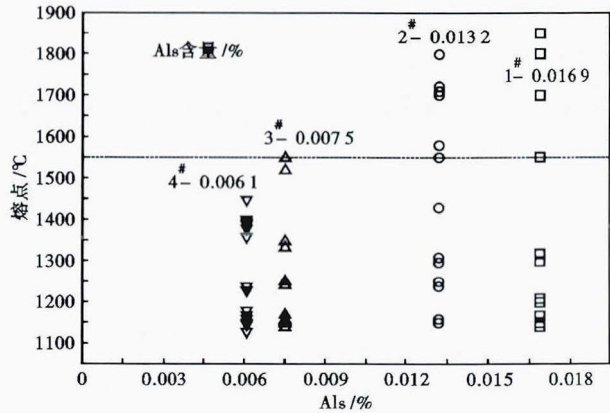


图 2 Als 含量对钢中典型夹杂物熔点的影响

Fig. 2 Effect of Als content on melting point of typical inclusions in steel

$Al_2O_3$  减少,  $Al$  与坩埚材料及渣中的  $MgO$ 、 $CaO$  置换反应减少,同时  $Si$ 、 $Mn$  脱氧的效果加强的结果。

采用 Factsage6.1 相图模块计算了  $SiO_2$ - $MnO$ - $Al_2O_3$  三元氧化物的等温截面图,如图 1 所示。将观察到典型夹杂物的组分画入等温截面图内估测出各夹杂物熔点,得出脱氧终点炉冷试样中随机观察的夹杂物熔点与钢中  $Als$  含量关系如图 2。

由图 2 所示,相同  $Als$  含量下,钢中典型夹杂物熔点在一定范围内波动,但在不同  $Als$  含量下,钢中高熔点夹杂物数量不同,  $Als$  高于 0.013 2% 时,观察的典型夹杂物中既有熔点高于钢水温度,也有低于钢水温度 (1550 °C) 的熔融状态的氧化物,这些固态的高熔点夹杂物将会聚集长大,在精炼阶段若无法及时被去除,在浇铸温度下位于水口内壁粘附析出;  $Als$  控制在低于 0.007 5% 时,夹杂物的熔点降低,在钢水温度下均为液态氧化物。

由图 3 所示,在同一组实验内,单位面积的夹杂物的个数均随着脱氧精炼时间延长而减少。在同一时间段不同组的实验炉次,钢中单位面积夹杂物数量随着  $Als$  含量的减少而增加,这是因为  $Als$  含量过低时,钢中反应平衡的溶解氧含量增大,其他合金脱氧产物数量增多所致。

## 2.2 夹杂物特征对硅镇静钢水口堵塞影响的探讨

钢厂生产硅镇静钢的流程为:  $KR$  铁水预处理  $\rightarrow$   $BOF$   $\rightarrow$  吹  $Ar$  站  $\rightarrow$   $LF$  精炼  $\rightarrow$   $CC$  连铸。

现场钢种经过转炉出钢预脱氧与精炼深脱氧,合金通过合金溜槽加入,在连铸节奏紧张或钢水温度达不到连铸要求时,钢种会经过  $LF$  精炼处理,一般情况下,钢种精炼只经过  $Ar$  站,在  $LF$  加入的脱氧剂将在  $Ar$  站实现,脱氧制度如表 3。统计现场精炼

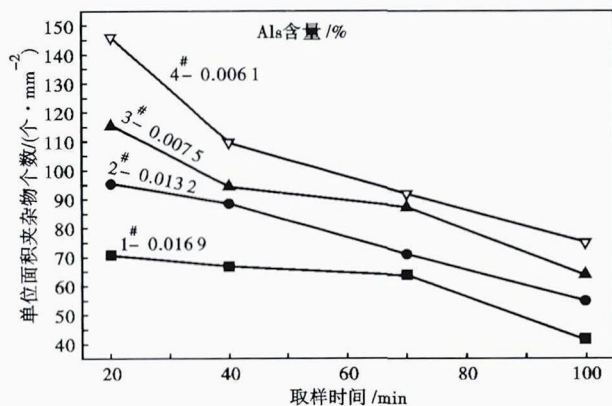


图 3 脱氧过程 Al 含量对钢中夹杂物的数量的影响  
Fig.3 Effect of Al content on number of inclusions in steel during deoxidation process

表 3 预脱氧与深脱氧工艺制度

Table 3 Schedule of pre-deoxidation and deep de-oxidation process

工位	合金加入种类、次序、平均加入量	终点定氧仪显示/%
转炉出钢	MnSi(6 kg/t) → C 粉(0.78 kg/t) → FeSi(1.13 kg/t)	0.008 0 ~ 0.012 0
吹 Ar 站	Al 线(0.25 kg/t)	0.001 0 ~ 0.002 0
LF	一次加热: 铝丸(0.55 kg/t), FeSi(1.9 kg/t); 第二次加热: 低碳 MnFe(0.38 kg/t), 增 C 剂(0.32 kg/t), 补铝线(0.2 kg/t)	0.001 0 ~ 0.002 0

表 4 精炼渣平均组成和碱度

Table 4 Average ingredient and basicity of refining slag / %

成分/%							碱度
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T. Fe	S	R
48.22	15.15	12.15	7.04	1.94	15.50	0.04	3.21

渣的平均成分如表 4。

### 2.2.1 Al 含量与堵塞发生率

统计钢厂 46 炉硅镇静钢的实际操作数据,其中发生水口堵塞问题 18 炉,因 Al 含量 > 0.005 0% 时,有固态的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析出,因此以 Al 含量 0.010 0%、0.006 0% 为界限,统计正常炉次和问题炉次,堵塞发生率为问题炉次占总炉次的比例,如表 5 所示,从水口堵塞发生率来看,高 Al 含量相对于低 Al 含量时,水口堵塞的频率明显增加。

### 2.2.2 Al 含量对水口堵塞机理探讨

图 4 为 FE-SEM/EDS 分析的现场浇注 Q235 硅镇静钢水口后残留物的形貌及成分,残留

表 5 Al 含量对堵塞发生率的影响

Table 5 Effect of Al content in liquid on nozzle clogging

Al 含量/%	正常炉次	问题炉次	发生率/%
> 0.010 0	12	10	21.7
0.006 0 ~ 0.010 0	8	6	13.0
< 0.006 0	8	2	4.3

物中聚合的夹杂物尺寸达 50 μm 以上,是实验条件下钢中脱氧产物直径的 10 倍以上,堵塞物层次分明,有深、浅两种颜色,浅色夹杂物镶嵌在深色夹杂物的周围,浅色形状以椭球形、条形等为主,可以推断,水口堵塞残留样大型夹杂物是多个小夹杂物聚合体。

由图 4 可知,能谱点区域 1 与区域 3 的浅色氧化物的中 Al 质量分数很高,浅色的氧化物 1 区域成分(%)为 22.95CaO、23.81MnO、2.18SiO<sub>2</sub>、46.01Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,由相图 1 可知,其熔点为 1750 °C 左右,浅色的氧化物 3 区域成分(%)为 10.56CaO、17.71MnO、1.21SiO<sub>2</sub>、67.26Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,由相图 1 可知,其熔点在 1820 °C 左右,由此可以认为浇铸温度为 1550 °C 时浅色氧化物为固体。深灰色氧化物 2 区填充在氧化物 1 区和 3 区的间隙中,根据能谱分析的结果,氧化物 2 区的成分(%)主要为 15.88CaO、49.71MnO、16.19SiO<sub>2</sub>、14.32Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,由相图 1 可知,氧化物 2 区的熔点区间 1200 ~ 1300 °C,在 1550 °C 时,可以推测深色氧化物是液体。笹井胜浩<sup>[7]</sup>计算了固态粒子以液体氧化物为粘结剂产生的粘附力,其粘附力比夹杂物与钢水表面产生的粘附力大,为分子间的吸引力所产生的粘附力的 320 ~ 650 倍。本研究结果与笹井胜浩的夹杂物堵塞机理一致。

高 Al 含量 (Al > 0.010 0%) 脱氧方式生成既有熔点高固态、也有熔融态的夹杂物,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与钢水润湿角为 135°,钢水与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面张力很大,有相互聚集倾向,两个 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂很快便会互相烧结、聚合、并从钢液中分离出来,黏结力很大且黏附后有足够的强度<sup>[8]</sup>,高熔点固态的 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 类颗粒与熔

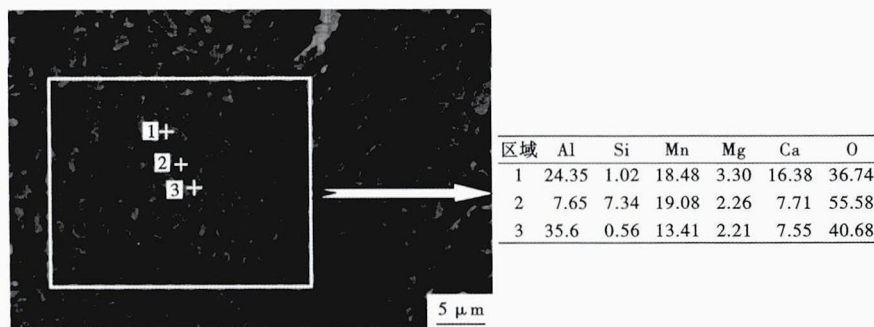


图 4 水口残留物的 FE-SEM 形貌和成分 EDS 分析  
Fig.4 FE-SEM morphology and EDS analysis of nozzle residue

融态  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒聚集长大,浇铸时在钢流的带动下通过长水口,因熔融的液体连接桥使夹杂物与水口内壁粘附力同样很大,一旦夹杂物接触水口内壁,就附着水口冲刷不掉,已经黏结在一起的粒子集合体可以进一步扩散,通过黏结其他集合体而形成更大的集合体,随着时间的延长,集合体的平均尺寸不断增大,最终在钢液的流动过程中形成结瘤。

### 2.2.3 Als 含量对凝固过程中铸坯气孔产生的影响

采用较低的 Als 含量可以避免高熔点固态的生成,凝固过程中钢液中 Als ( $\text{Als} \leq 0.0030\%$ ) 或 Si、Mn 含量等强脱氧元素含量均较低时,富集后的 [O] 由碳控制,将产生 [C]、[O] 反应,钢坯中产生气泡与否取决于钢液开始凝固时气体的压强是否能克服环境压强,产生皮下气泡是由于铸坯凝固偏析后气体压强过早达到气泡生成气压  $0.09 \sim 0.12 \text{ MPa}$ ,在凝固率为 0.9 时,此时最容易在铸坯中产生皮下气泡<sup>[9]</sup>。结合现场低 Als 含量的硅镇静钢,分析皮下气孔是否能生成,成分 (%) 为 0.14C, 0.2Si, 0.55Mn, 0.012S, 0.016P, 0.0030Als。

根据文献[10]中液相、固相线及凝固前沿温度计算公式,可得凝固率为 0.9 时,钢液温度为 1748 K。结合文献偏析方程<sup>[11]</sup>及相关热力学参数,计算凝固为 0.9 时,  $[\text{C}] = 0.51$ 、 $[\text{Si}] = 0.24$ 、 $[\text{Mn}] = 0.68$ 、 $f_{\text{Mn}} = 0.93$ 、 $f_{\text{Si}} = 1.27$ 、 $f_{\text{C}} = 0.98$ 。

与 Si、Mn 氧化反应平衡时的最大氧含量可由下面两个反应来计算<sup>[12]</sup>:

$$[\text{Si}] + 2(\text{MnO}) = 2[\text{Mn}] + (\text{SiO}_2)$$

$$\lg K_{\text{Si-Mn}} = \lg \frac{[\text{Mn}]^2 \cdot f_{\text{Mn}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}}{[\text{Si}] \cdot f_{\text{Si}} \cdot a_{\text{MnO}}^2} = \frac{1510}{T} + 1.8 \quad (1)$$

$$[\text{Mn}] + [\text{O}] = \text{MnO}_{(\text{s})}$$

$$\lg K_{\text{Mn}} = \lg \frac{a_{\text{MnO}}}{f_{\text{Mn}}[\text{Mn}]a_{\text{O}}} = \frac{14450}{T} - 6.43 \quad (2)$$

### 参考文献

- [1] Choudhary S K. Castability of Mn-Si Killed Low Carbon Wire Rod Steel[J]. ISIJ International, 2007, 47(1):190-192.
- [2] 刘思昌,彭照川,刘义文. 中间包水口结瘤研究及控制措施[C] //2011 年华东五省炼钢学术交流会. 安徽, 2011:162-164.
- [3] 马中庭,王福明,魏利娟. 钢液连铸工艺中水口阻塞的定量描述[J]. 中国稀土学报, 2002, 20:443-447.
- [4] 陈书浩,王新华,何肖飞,等. 帘线钢中酸溶铝含量的变化及其对夹杂物的影响[J]. 钢铁, 2011, 46(10):43-47.
- [5] 杜松林. 转炉两步脱氧工艺研究[J]. 钢铁, 2005, 40(4):32-34.
- [6] 蔡开科,孙彦辉,秦哲. 浇注过程中间包水口堵塞现象[J]. 连铸, 2007(6):50-57.
- [7] 董井胜浩. 连铸 Ca 处理钢水过程中夹杂物粘附浸入式水口的机理[J]. 鞍钢技术, 2003(5):57-63.
- [8] 赵李平,王勇,王鸿盛. 连铸中间包水口堵塞问题的研究现状[J]. 炼钢, 2007, 23(2):59-62.

将凝固率为 0.9 时凝固前沿温度、相关成分含量带入(1)式并假设  $a_{\text{SiO}_2} = 1$ <sup>[13]</sup>, 则  $a_{\text{MnO}} = 0.095$ , 将  $a_{\text{MnO}}$  等数据带入(2)式得:  $a_{\text{O}} = 0.0021$ 。

根据反应式:

$$[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO}_{(\text{g})}$$

$$\lg K_{\text{C}} = \lg \frac{P_{\text{CO}}/P^0}{f_{\text{C}}[\text{C}]a_{\text{O}}} = \frac{1224}{T} + 2.048 \quad (3)$$

$$P_{\text{CO}} = 560.05 \times 0.51 \times 0.98 \times 0.0021 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.058 \text{ MPa}$$

小于气泡生成气压  $0.09 \sim 0.12 \text{ MPa}$ , 此时凝固时不会产生皮下气泡。总体来看,现场低 Als 含量下因钢中 Si、Mn 元素含量比较高,导致 CO 反应达不到生成皮下气孔条件。当 Als  $< 0.0030\%$  时,脱氧不良,Als  $> 0.0075\%$ , 生成的夹杂物熔点高,易于堵塞水口,因此合适的 Als 含量为  $0.0030\% \sim 0.0075\%$  比较理想。

### 3 结论

(1) 硅镇静钢的脱氧产物为复合的  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  类脱氧产物,此外受精炼过程顶渣和耐火材质的影响,部分夹杂还含有 CaO、MgO。

(2) 夹杂物数量随着 Als 的降低而增加,夹杂物的熔融态相对于固态,碰撞长大动力学条件更好,上浮更充分,可降低堵塞水口危害。

(3) 高 Als 含量钢中固态夹杂物以熔融态夹杂为粘结剂聚集而粘附水口。

(4) 钢液中 Als 含量在  $0.0030\% \sim 0.0075\%$  时不会生成皮下气孔、不会堵塞水口。

国家自然科学基金青年基金(51104109)

湖北省自然科学基金创新群体项目(2008CDA010)

武汉科技大学科研启动经费项目(010328)

[9] 张家芸. 冶金物理化学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2004.

[10] 李文广,孙彦辉,王小松,等. CSP 浇注高铝钢水口堵塞研究[J]. 连铸, 2011(增刊):44-47.

[11] Choudhary S K, Ghosh A. Mathematical Model for Prediction of Composition of Inclusions Formed during Solidification of Liquid Steel[J]. ISIJ International, 2009, 49(12):1819-1827.

[12] 曲英. 炼钢学原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1980.

[13] 陈华. 焊条钢脱氧工艺技术研究[D]. 沈阳:东北大学, 2005.

郑 万(1965-),男,教授,二次精炼、连铸技术研究。

E-mail:zhwan@126.com

收稿日期:2013-08-28