

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1005-4006.20190082

Q195热轧带钢凝固冷却过程非金属夹杂物生成热力学及工业实践

张旭辉¹, 王举金², 孔祥玉¹, 孟润泽¹, 任 英²

(1. 唐山新宝泰钢铁有限公司, 河北 唐山 064000; 2. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要:为了控制Q195钢中非金属夹杂物在凝固冷却过程的转变,采用ASPEX自动扫描电镜研究了实际生产凝固冷却过程夹杂物的转变,并用FactSage软件理论计算了这一过程夹杂物转变的热力学原理。研究结果表明:Si-Mn-Al复合脱氧Q195热轧带钢中间包内夹杂物主要成分为 SiO_2 -MnO- Al_2O_3 ,连铸坯中硫化物夹杂质量分数急剧升高,氧化物夹杂中 SiO_2 质量分数升高,MnO质量分数下降。钢中夹杂物成分与尺寸有明显对应关系,中间包内夹杂物尺寸越大, Al_2O_3 质量分数越多, SiO_2 质量分数越低;铸坯中夹杂物尺寸越小,MnS质量分数越高,氧化物夹杂尺寸越小, SiO_2 质量分数越高。FactSage热力学计算表明,在钢凝固冷却过程,钢中会析出 SiO_2 相、 $\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 相和MnS相,析出相尺寸一般较小,使小尺寸夹杂物中 SiO_2 和MnS质量分数升高,热力学理论计算可以较好地解释夹杂物成分在凝固冷却过程的转变。

关键词:Q195;夹杂物转变;凝固析出;FactSage

文献标识码:A **文章编号:**1005-4006(2020)01-0061-05

Thermodynamics and industrial practice of non-metallic inclusions formation during solidification and cooling of Q195 hot rolled strip

ZHANG Xu-hui¹, WANG Ju-jin², KONG Xiang-yu¹, MENG Run-ze¹, REN Ying²

(1. Tangshan Xinbaotai Iron and Steel Co., Ltd., Tangshan 064000, Hebei, China; 2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to control the transformation of non-metallic inclusions in Q195 steel during solidification and cooling, the transformation of inclusions in practical production process was studied by ASPEX automatic scanning electron microscope, and the thermodynamic principle of the transformation was calculated by FactSage software. The results show that inclusions in molten steel of Si-Mn-Al deoxidized Q195 hot rolled strip are mainly SiO_2 -MnO- Al_2O_3 . There is a sharp increase in sulfide inclusions in bloom after solidification and cooling. An increase of SiO_2 and an decrease of MnO in oxide inclusions can also be detected. The composition of inclusions in steel has obvious corresponding relationship with the size of inclusions, which is that the content of Al_2O_3 in inclusions increases with diameter of inclusion, while the content of SiO_2 decreases. As the size of the inclusion in bloom decreases, content of sulfides and SiO_2 in oxide inclusions have a dramatic increase. Thermodynamic calculation by FactSage indicates that SiO_2 , $\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ and MnS precipitate during solidification and cooling of steel, and the size of precipitated phase is generally small, which results in the increase of content of SiO_2 and MnS in small size inclusions. Thermodynamic theoretical calculation can explain the transformation of inclusion composition during solidification and cooling process.

Key words: Q195; transformation of inclusions; solidification precipitation; FactSage

Q195热轧带钢是一种普通碳素结构钢,屈服强度为195 MPa,常用于对强度要求不高的地脚螺栓、拉杆和支架等设备。近年来随着Q195带钢的广泛应用,这一钢种的质量问题也受到了越来越多学者的注意。作者已有研究^[1]表明轧材中细长条串状硅铝酸盐夹杂物是导致Q195钢冷弯断裂的主要原

因。钢中有害夹杂物会严重影响钢材的性能,同时会造成冶炼过程的水口结瘤等问题^[2-4],控制钢中的夹杂物对于提升钢的质量具有十分重要的意义。

钢中夹杂物主要源自转炉出钢脱氧产物,整个冶炼过程中,钢中夹杂物不断和钢液成分反应,逐渐达到平衡,并最终往渣成分方向转变^[5-6]。但这些

基金项目:国家自然科学基金项目(51725402、51504020);中央高校基本科研业务费专项资金项目(FRF-TP-17-001C2)

作者简介:张旭辉(1990—),男,大学本科,助理工程师; **E-mail:** zxxh81.com@163.com; **收稿日期:**2019-09-24

通讯作者:任 英(1988—),男,博士,副教授; **E-mail:** renyingfour@163.com

平衡是建立在钢液温度条件下,有学者^[7-12]指出在连铸坯凝固冷却过程和热处理过程中夹杂物成分会发生明显的变化或者存在夹杂物新相的生成,转变后夹杂物最终保留在固态钢,对钢材的各项性能有着关键作用。连铸过程在钢材夹杂物控制方面起着关键作用^[13],但目前研究多侧重于结晶器卷渣或者二次氧化对钢中夹杂物的影响^[14]或者连铸坯中夹杂物的来源、分布以及对钢材的影响^[15-17],对于钢凝固冷却过程夹杂物的转变研究较少。因此本文通过工业试验和热力学计算,对Q195热轧带钢凝固

冷却过程中夹杂物的转变进行了研究。

1 试验方法

中国某钢厂Q195带钢生产流程为:65 t转炉→吹氩站→165 mm×330 mm板坯连铸,转炉出钢1/2时加入硅铁、硅锰预脱氧,加入钢砂铝终脱氧,出钢的同时进行吹氩,出钢结束后继续吹氩6~8 min后进行连铸。在中间包浇铸末期进行取样分析,连铸坯样取自连铸坯宽度中心距内弧1/4处。中间包内钢液成分如表1所示,其中C、Si、Mn、P、S质量分数采用

表 1 中间包钢液成分
Table 1 Composition of steel in tundish

	质量分数/%					质量分数/10 ⁻⁶			
	C	Si	Mn	P	S	[Al]	T.Al	T.O	T.N
中间包	0.09	0.14	0.34	0.024	0.017	35	44	149	28

直读光谱法检测,[Al]质量分数采用ICP-AES方法检测,T.Al质量分数采用ICP-MS方法检测,T.O、T.N采用LECO公司产844型TCH氧氮分析仪检测。不同阶段钢中夹杂物成分、尺寸和形貌采用FEI公司产ASPEX自动扫描电镜检测分析,扫描加速电压15 keV,放大倍数1 000倍,扫描最小尺寸为1 μm。夹杂物成分转变热力学采用FactSage7.1软件计算,计算时选择FactPS、FToxid和FTmisc数据库。

2 连铸坯凝固冷却过程夹杂物转变

图1和图2分别为中间包浇铸末期和连铸坯中夹杂物成分投影图,在投影时不考虑夹杂物中MnS的质量分数,因为MnS是连铸坯冷却过程析出的新相,夹杂物中MnS质量分数会在后续进行讨论。连铸坯中夹杂物成分与中间包内夹杂物成分有较大差别,表明在连铸坯凝固冷却过程,夹杂物成分发生了较大的变化。中间包浇铸末期时,夹杂物主要由SiO₂-MnO-Al₂O₃组成,MnO质量分数普遍高于25%,SiO₂质量分数普遍低于50%,夹杂物整体成分处在低熔点区;而连铸坯中夹杂物SiO₂质量分数显著升高,MnO质量分数显著下降,Al₂O₃质量分数没有明显变化,夹杂物整体成分偏离低熔点区。凝固冷却后,钢中出现大量尺寸较小,SiO₂质量分数较高的夹杂物。

当考虑夹杂物中MnS质量分数时,连铸坯在冷却凝固过程析出大量MnS,夹杂物成分如图3所示。从中间包到连铸坯,钢中夹杂物MnS质量分数急剧增加,MnO质量分数急剧下降,Al₂O₃质量分

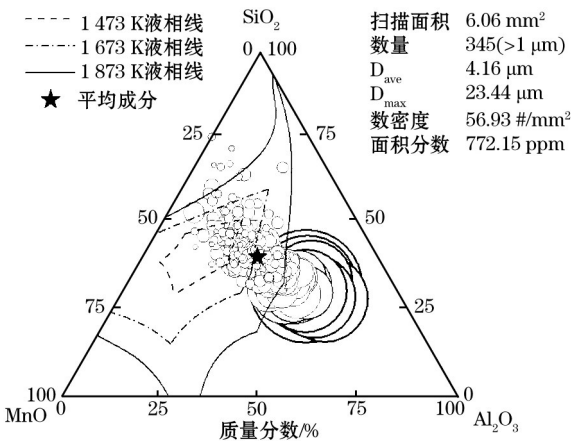


图 1 中间包内氧化物夹杂成分分布

Fig.1 Composition of inclusions in tundish

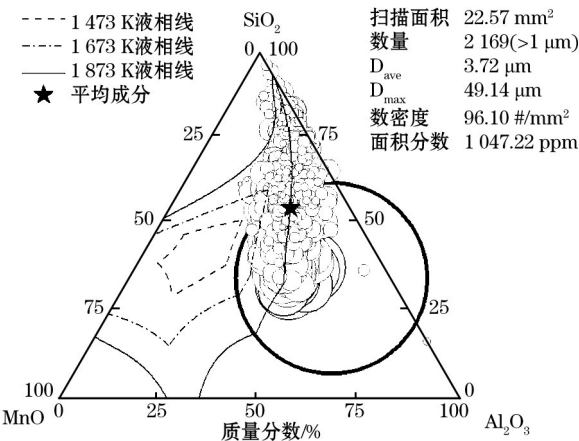


图 2 连铸坯内氧化物夹杂物成分分布

Fig.2 Composition distribution of oxide inclusions in continuous casting bloom

数有所下降, SiO_2 质量分数略有下降, 结合前文中介绍的氧化物夹杂成分的变化可以预想, 在连铸坯冷却过程钢中发生了如下反应, 具体反应平衡将在后续热力学计算部分详细介绍。

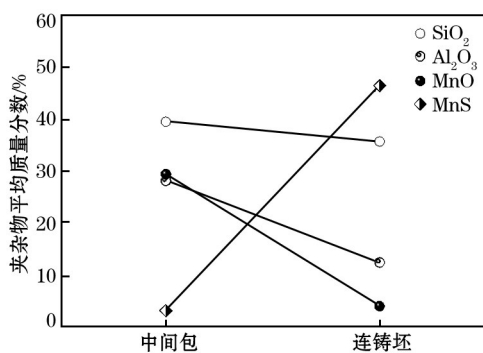
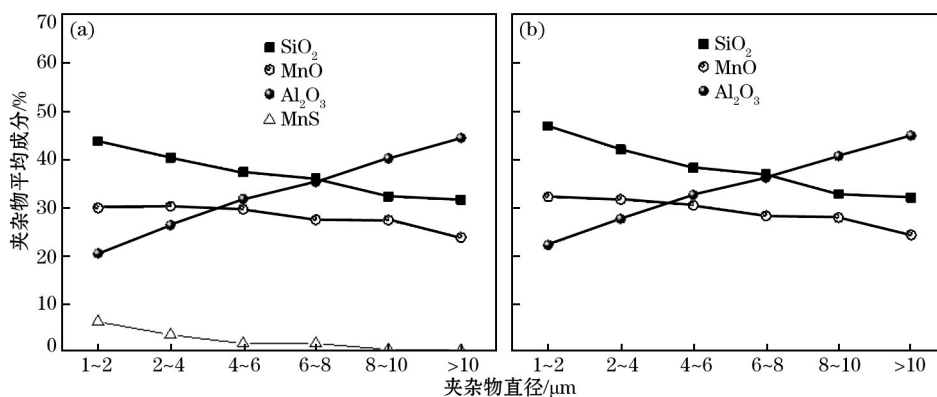


图3 凝固冷却过程夹杂物成分转变

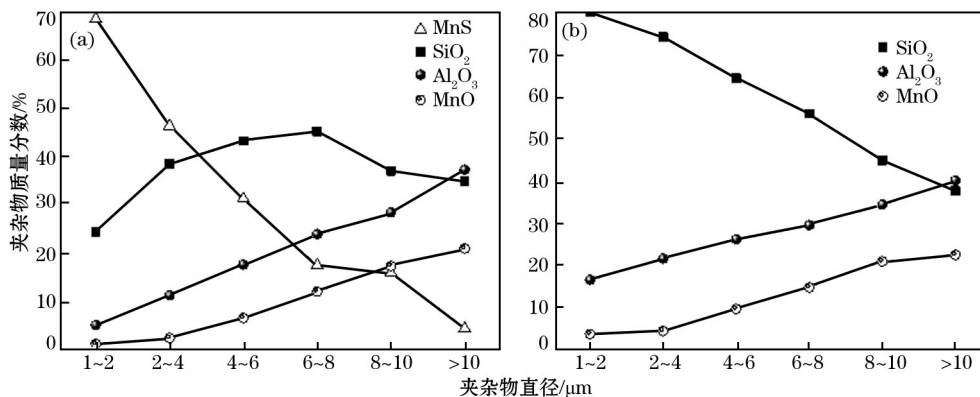
Fig.3 Transformation of inclusions during solidification and cooling process



(a) 全成分; (b) 去掉MnS归一化成分。

图4 中间包内不同尺寸夹杂物成分

Fig.4 Composition of inclusions with different diameters in tundish



(a) 全成分; (b) 去掉MnS归一化成分。

图5 连铸坯内不同尺寸夹杂物成分

Fig.5 Inclusion composition of different sizes in continuous casting bloom

中间包和铸坯中夹杂物平均成分随夹杂物尺寸变化分别如图4和图5所示。当不考虑夹杂物中MnS质量分数, 只考虑氧化物夹杂时, 夹杂物成分与夹杂物尺寸有明显的线性关系。在钢液中, 随着夹杂物尺寸的增大, 夹杂物中 SiO_2 和 MnO 质量分数线性下降, Al_2O_3 质量分数线性升高。铸坯中因为析出了大量 SiO_2 , 夹杂物 SiO_2 质量分数明显升高, 且夹杂物尺寸越小, 夹杂物中 SiO_2 质量分数越高, 表明在凝固过程析出了大量细小的 SiO_2 夹杂物。当考虑夹杂物中MnS质量分数时, 随着连铸坯夹杂物尺寸的减小, 夹杂物中MnS质量分数急剧升高。这是因为在冷却过程中, 一部分MnS以钢中原有夹杂物作为形核中心, 在夹杂物表面析出, 在MnS析出量一定的条件下, 夹杂物尺寸越大, 析出的MnS所占比例也就越小; 另一部分MnS形核析出为单相MnS, 而这一部分往往尺寸较小。所以在两种MnS析出类型的共同作用下, 当尺寸减少时, 夹杂物中MnS质量分数急剧增加。

3 凝固冷却过程夹杂物转变热力学计算

连铸坯成分如表2所示,与表1中间包钢液成

分对比,钢中T.O和T.N质量分数变化不大,[Al]质量分数略有升高,表明在浇铸过程中二次氧化现象不明显,夹杂物的转变与凝固冷却有密切关系,而且这种转变不是由二次氧化导致的。

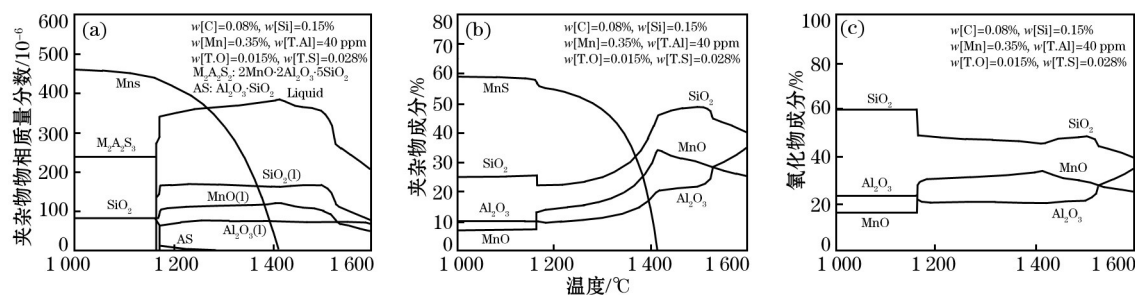
表2 连铸坯成分

Table 2 Composition of bloom

	质量分数/%					质量分数/ 10^{-6}		
	C	Si	Mn	P	S	[Al]	T.O	T.N
连铸坯	0.09	0.15	0.35	0.024	0.018	40	147.6	21.46

利用 Factsage 热力学软件计算在连铸坯凝固和冷却过程中夹杂物的转变,计算结果如图6所示。随着温度降低,钢中夹杂物的成分不断发生变化,液态夹杂物质量分数在钢开始凝固时急剧增加,其中主要是液态夹杂物中 SiO_2 和 MnO 质量分数增加, Al_2O_3 质量分数变化不大。温度降低到1410℃左右时,钢中

开始析出 MnS ,随着温度降低, MnS 质量分数不断增加,最终超过液态夹杂物的质量分数,成为钢中夹杂物的最主要成分。当温度降低到1160℃,液态夹杂物消失,析出固态 SiO_2 和 $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$,整个冷却过程不断有 SiO_2 或者含 SiO_2 的夹杂物析出,致使铸坯和轧材夹杂物中 SiO_2 质量分数明显高于钢液中



(a) 物相变化; (b) 成分变化; (c) b图删除MnS后归一化的成分

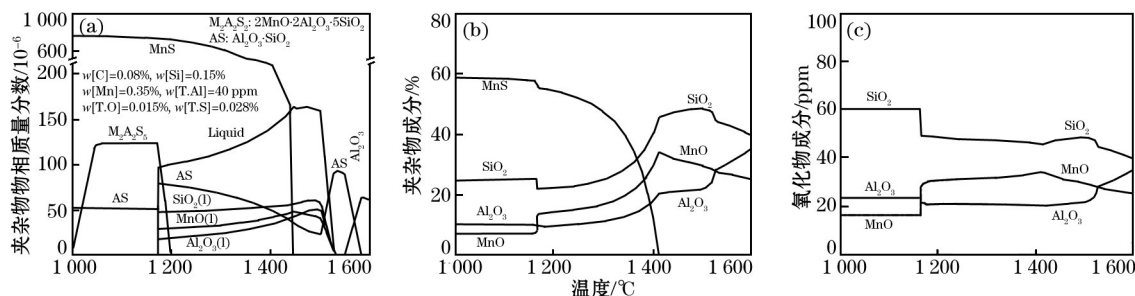
图6 连铸坯冷却过程夹杂物物相和成分变化

Fig.6 Phase and composition change of inclusions during cooling process

夹杂物的 SiO_2 质量分数。

图7为凝固和冷却过程中钢基体中新析出的夹杂物的物相和成分,计算时假设钢液中 $w[\text{O}]=80 \times 10^{-6}$,没有其他氧质量分数,钢中其他成分均以溶解态存在。随着温度降低,钢液中首先析出

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 莫来石,随后莫来石转变为液态夹杂物,液态夹杂物主要由 MnO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 组成。随着温度进一步降低,液态夹杂物消失,固态夹杂物 $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 析出,这与钢液凝固过程中夹杂物转变类似。



(a) 物相变化; (b) 成分变化; (c) b图删除MnS后归一化的成分

图7 含 $w[\text{O}]=80 \times 10^{-6}$ 时连铸坯冷却过程新相析出和新相成分

Fig.7 Phase and composition of inclusions precipitated during cooling process ($w[\text{O}]=80 \times 10^{-6}$)

4 结论

(1) 实际生产过程中, Si-Mn-Al 脱氧 Q195 热轧带钢中间内夹杂物主要成分为 SiO_2 - MnO - Al_2O_3 , 而在连铸坯夹杂物中 SiO_2 质量分数占氧化物夹杂比例急剧升高, 但在连铸坯冷却凝固过程析出了大量 MnS, 就夹杂物整体成分而言, Al_2O_3 、 SiO_2 、 MnO 质量分数均有所下降, 其中 MnO 质量分数下降最为明显, Al_2O_3 质量分数次之, SiO_2 质量分数略有下降。

(2) 钢冷却凝固后, 钢中尺寸越小的夹杂物 MnS 质量分数越高, 当不考虑析出的 MnS 的影响时, 夹杂物成分与尺寸有线性关系, 随着尺寸增大, 夹杂物中 SiO_2 质量分数逐渐减少, MnO 和 Al_2O_3 逐渐升高。

(3) 热力学计算表明, 在钢凝固冷却过程, 钢中会析出 SiO_2 相、 $\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 相和 MnS 相, 而往往析出相尺寸较小, 使小尺寸夹杂物中 SiO_2 和 MnS 质量分数升高, 理论计算值与实际值可以较好地吻合。

参考文献:

- [1] 王举金, 任英, 张立峰, 等. Q195 带钢中硅铝酸盐夹杂物的来源与控制[C]//2019 年(第二十一届全国炼钢学术会议文集. 西安: 中国金属学会炼钢分会, 2019.
- [2] ZHANG Li-feng, Brian G Thomas. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness[J]. ISIJ international, 2003, 43(3): 271.
- [3] ZHANG Li-feng, Brian G Thomas. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting[J]. Metallurgical and Materials Transactions: B, 2006, 37(5): 733.
- [4] 张立峰, 李燕龙, 任英. 钢中非金属夹杂物的相关基础研究 (I)——非稳态浇铸中的大颗粒夹杂物及夹杂物的形核, 长大, 运动, 去除和捕捉[J]. 钢铁, 2013, 48(11): 1.
- [5] KANG Youn-Bae, Hae-Geon Lee. Inclusions chemistry for Mn/Si deoxidized steels: thermodynamic predictions and experimental confirmations[J]. ISIJ international, 2004, 44(6): 1006.
- [6] Hideaki Suito, Ryo Inoue. Thermodynamics on control of inclusions composition in ultraclean steels[J]. ISIJ international, 1996, 36(5): 528.
- [7] REN Ying, ZHANG Li-feng, P Chris Pistorius. Transformation of oxide inclusions in type 304 stainless steels during heat treatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions: B, 2017, 48: 1.
- [8] WANG J, LI W, REN Y, et al. Thermodynamic and kinetic analysis for transformation of oxide inclusions in solid 304 stainless steels[J]. Steel Research International, 2019.
- [9] YANG W, GUO C, LI C, et al. Transformation of inclusions in pipeline steels during solidification and cooling[J]. Metallurgical and Materials Transactions: B, 2017, 48(5): 2267.
- [10] YANG Wen, GUO Chang-bo, ZHANG Li-feng, et al. Evolution of oxide inclusions in Si-Mn killed steels during hot-rolling process[J]. Metallurgical and Materials Transactions: B, 2017, 48(5): 2717.
- [11] Marc Wintz, Manuel Bobadilla, Jean Lehmann, et al. Experimental study and modeling of the precipitation of non-metallic inclusions during solidification of steel[J]. ISIJ international, 1995, 35(6): 715.
- [12] CHU Yan-ping, LI Wei-fu, REN Ying, et al. Transformation of inclusions in linepipe steels during heat treatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions: B, 2019: 1.
- [13] 张立峰. 连铸过程夹杂物控制[J]. 连铸, 2016, 41(1): 5.
- [14] 许建飞, 刘志远, 王重君, 等. 板坯连铸过程夹杂物控制研究[J]. 连铸, 2018, 43(6): 61.
- [15] 李吉东, 许庆太, 孙中强, 等. SPHE 连铸坯夹杂物的检验和分析[J]. 连铸, 2012(6): 36.
- [16] 李涛, 孙大利, 安杰. 汽车齿轮钢 8620RH 连铸坯中夹杂物研究[J]. 连铸, 2017, 42(3): 39.
- [17] 元伟伟, 杨旭, 元昌秋. 船板钢铸坯中大型夹杂物的分析[J]. 连铸, 2014(6): 46.