

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20170333

合金钢中 MnO/FeO 大型夹杂物来源分析

邓志银, 朱苗勇

(东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为了研究钢中 MnO/FeO 大型夹杂物的来源, 基于工业试验和大样电解分析, 对比了钢中的显微夹杂物和引流砂的烧结行为。研究结果表明, 钢中 MnO/FeO 大型夹杂物与细小显微夹杂物没有明显关联, 这些大型夹杂物并不是来源于钢中的细小夹杂物。依据热力学分析可知, 这些夹杂物也不是二次氧化的产物。基于铬质引流砂烧结机理和大型夹杂物的化学成分, 可以确定这些大型夹杂物为引流砂及其烧结产物。当引流砂进入钢液后, 要在中间包内完全去除是十分困难的。在钢包开浇时, 应尽可能移除引流砂, 这对提升钢的质量具有重要意义。

关键词: 引流砂; 大型夹杂物; 大样电解; 铬铁矿; 二氧化硅

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2018)02-0027-05

Analysis on source of MnO/FeO containing macro-inclusions in alloyed steel

DENG Zhi-yin, ZHU Miao-yong

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: The aim of the present study is to find the source of MnO/FeO-containing macro-inclusions on the basis of the results of slime method and industrial trials. According to the comparison with micro-inclusions in steel, it is found that there is no obvious relationship between MnO/FeO-containing macro-inclusions and micro-inclusions in steel. Thermodynamic calculation also rules out the possibility that those inclusions are formed by the reoxidation of liquid steel, and it is confirmed that the MnO/FeO-containing macro-inclusions are from ladle filler sands and their sintering products based on the compositions of macro-inclusions and the sintering behaviors of ladle filler sands. When ladle filler sands fall into liquid steel, it is very difficult to remove from tundish, even after the middle casting stage of each heat. Therefore, at the beginning of the teeming stage of each heat, the removal of ladle filler sand becomes a very important step to control macro-inclusions during industrial process.

Key words: ladle filler sand; macro-inclusions; slime method; chromite; silica

随着产品的升级换代, 钢铁用户对钢铁质量 (特别是钢的洁净度) 也提出了越来越严苛的要求。为了不断提升钢的洁净度, 冶金工作者在较长的时间范围内投入了较多精力优化脱氧制度^[1-3]、调整精炼渣系^[4-5]和改进过程操作等。众所周知, 钢中的夹杂物有内生夹杂物和外来夹杂物^[6-8]。实质上, 这些工作主要是针对内生夹杂物采取的措施, 而对外来夹杂物的控制十分有限。因此, 虽然近年来中国钢铁质量得到了迅速提升, 但钢液洁净度提升到一定水平后, 再上一个台阶就变得十分困难。外来夹杂物包括炉渣、耐火材料或其他材料与钢液的机械混合等^[7-8]。这些外来夹杂物一般尺寸比较大, 尽管其数量有限, 但对产品质量的影响是十分恶劣

的。这也成为钢铁企业在产品升级过程中面临的主要问题之一。

引流砂是众多冶金辅料中的一种重要材料, 是置于钢包水口座砖用来隔离钢液和滑板的氧化物颗粒。引流砂会在钢液和高温作用下烧结, 作者曾对铬质引流砂的烧结行为进行了详细的研究^[9-11]。在钢包开浇时, 滑板打开, 烧结的引流砂会因钢液压力而破裂, 最终落入到中间包中。由于引流砂尺寸较大, 如果不能及时去除, 就可能形成钢中的大型夹杂物。

作者对工业铸坯进行大样电解时发现, 钢液中有的大型夹杂物含有较多的 MnO 和 FeO。有一些学者认为这类大型夹杂物是二次氧化的产物^[12-15]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1560208); 中央高校基本科研业务费资助项目(N162504002)

作者简介: 邓志银(1986—), 男, 博士, 讲师; **E-mail:** dengzy@smm.neu.edu.cn; **收稿日期:** 2017-06-27

为了探究这些夹杂物的形成机理,基于工业试验,通过对比钢中的显微夹杂物和引流砂的烧结行为,确定了引流砂是钢中这类大型夹杂物的重要来源,为控制钢中大型夹杂物提供参考依据。

1 试验

本工业试验是在某钢铁企业进行的,试验钢种的主要化学成分见表1。冶炼工艺为80 t顶底复吹

转炉→80 t LF精炼(钙处理)→280 mm×325 mm方坯连铸机。在出钢前,钢包水口座砖加入铬质引流砂。铬质引流砂主要成分见表2,其包含两相,铬铁矿相(尖晶石相)和石英相(主要成分为SiO₂)。LF精炼时间约为40 min,精炼终渣成分见表3。精炼结束后,喂钙线约100 m,对钢液进行钙处理(钢液钙质量分数约为0.002 5%~0.003 0%)。软吹约15 min后,上机浇注。

表 1 试验钢种的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of experimental steel %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
0.33~0.38	0.15~0.35	0.60~0.90	≤0.015	≤0.010	0.85~1.20	0.15~0.30	0.02~0.04

表 2 引流砂的主要化学成分(质量分数)
Table 2 Main chemical composition of filler sands %

Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
30~35	18~23	8~12	7~11	18~23

表 3 精炼终渣成分
Table 3 Compositions of refining slag

w(CaO)/%	w(SiO ₂)/%	w(Al ₂ O ₃)/%	w(MgO)/%	w(FeO)/%	R
55~60	5~10	20~25	5~8	<1	7~10

试验过程在软吹结束后和中间包采用提桶式取样器取样。在每炉钢浇注中期(浇注约50 t时),分别取对应的铸坯试样。试样的取样位置位于距铸坯内弧侧表面约1/4高度(图1),试样的大小为50 mm×50 mm×120 mm,质量约为2.3 kg。试验在不同的浇次共取了3个试样。

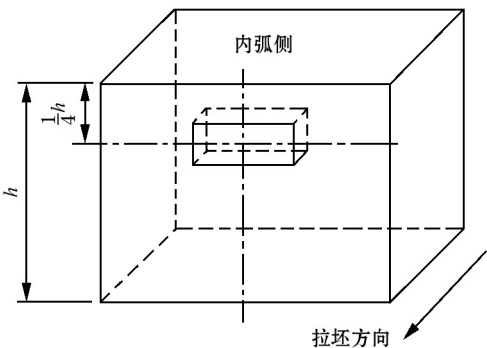


图 1 铸坯取样示意图
Fig. 1 Sketch of sampling position in bloom

采用扫描电子显微镜(SEM)和附带能谱仪(EDS)分析提桶试样中的显微夹杂物。采用大样电解的方法电解试样,并获得铸坯中的大型夹杂物,

再采用SEM-EDS分析大型夹杂物的形貌和成分。

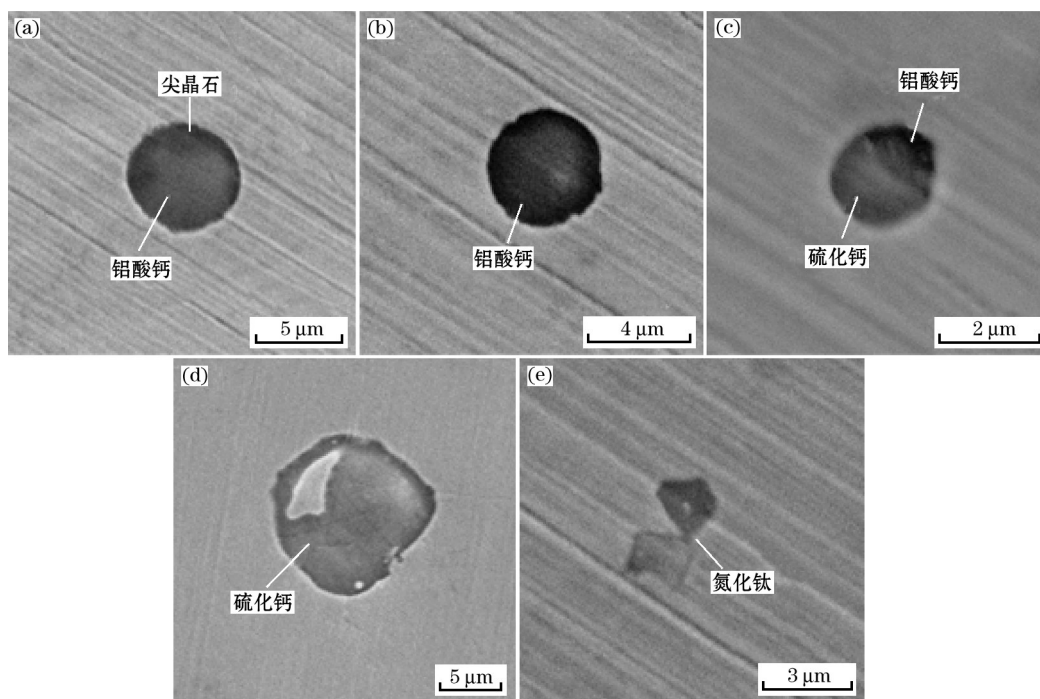
2 试验结果与讨论

2.1 钢中显微夹杂物

表4给出了各工位钢液中的夹杂物类型。在软吹结束后和中间包中,主要发现了5种类型的显微夹杂物。其中,类型1夹杂物为铝酸钙夹杂物,其内嵌有尖晶石颗粒;类型2夹杂物则完全是铝酸钙夹杂物;类型3夹杂物是由硫化钙和铝酸钙两相组成;类型4夹杂物则仅为硫化钙夹杂物。此外,还发现了少量的氮化钛夹杂物,将其归为类型5夹杂物。这5种类型的夹杂物形貌如图2所示。从图2可以看出,类型1夹杂物和类型2夹杂物尺寸均较小(<10 μm),且均呈现球状(图2(a)和(b)),由此可以推断这些夹杂物在钢液中为液态。类型3夹杂物和类型4夹杂物多为近球状,由于含有硫化钙,依据硫化钙的熔点(2 400 ℃),可以推断在炼钢温度下,含硫化钙较多的夹杂物应为固态。这两类夹杂物尺寸也比较细小,一般小于10 μm(图2(c)),也发现了一些超过10 μm的夹杂物,如图2(d)所示。类型5夹杂物呈尖棱状,尺寸也很细小,如图2(e)所示。

表 4 各工位钢液中夹杂物类型
Table 4 Inclusion types at different stages

夹杂物 类型	特征	尺寸/μm	数量	
			软吹结束	中间包
1	铝酸钙+尖晶石	<10	较多	较多
2	铝酸钙	<10	大量	大量
3	铝酸钙+硫化钙	<10	大量	大量
4	硫化钙	<15	较多	较多
5	氮化钛	<10	微量	微量



(a) 类型1; (b) 类型2; (c) 类型3; (d) 类型4; (e) 类型5。

图2 各类型典型夹杂物的SEM照片

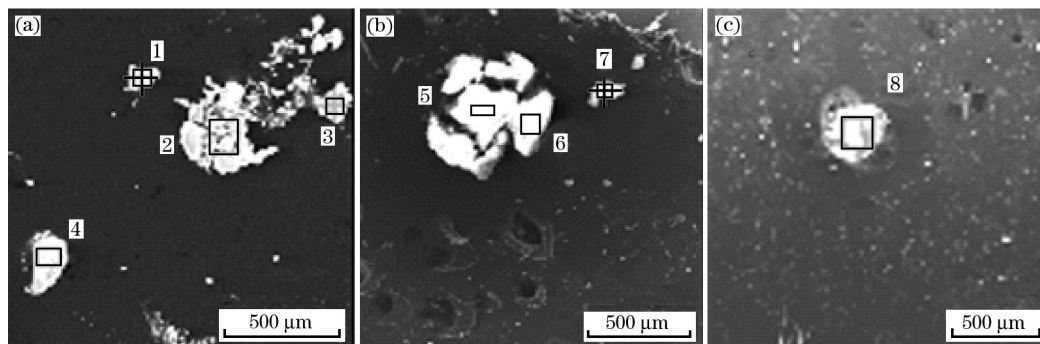
Fig. 2 SEM images of typical inclusions of different types

这5种夹杂物类型中,类型2夹杂物和类型3夹杂物的数量最多,类型1夹杂物和类型4夹杂物数量次之,而类型5夹杂物的数量十分稀少。

2.2 钢中大型夹杂物

大样电解得到的部分大型夹杂物如图3所示。图中所示的3张SEM照片分别来自3个试样。从图

3中可以看出,不同试样中的夹杂物数量表现出较大的差异,有的试样中大型夹杂物明显偏多。此外,这些大型夹杂物的尺寸均超过了100 μm,部分夹杂物的尺寸甚至超过了300 μm。这些夹杂物形态也并不相同,部分为尖棱状,部分则呈现近球形(图3(c))。



(a) 铬铁矿; (b) 石英; (c) 液相。

图3 部分大样电解所得的大型夹杂物照片

Fig. 3 SEM images of macro inclusions obtained by slime method

为了进一步验证分析这些大型夹杂物的类型,各夹杂物的成分见表5。从表5可以看出,这些夹杂物以 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO-MnO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-FeO-Cr}_2\text{O}_3$ 系和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-FeO-Cr}_2\text{O}_3$ 系为主。图3(a)中的夹杂物与引流砂中的铬铁矿类似,但含有一定

的MnO;图3(b)中的夹杂物类似石英颗粒,却又含有少量的 Cr_2O_3 和FeO;而图3(c)是 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ 系,含有少量FeO和 Cr_2O_3 。对比图2和图3可知,钢中这些大型夹杂物与显微夹杂物有明显的不同。

表 5 图 3 中各点化学成分(质量分数)

Table 5 Compositions of each point/area in Fig. 3 %

点序号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	对应图	物相
1			52	4	44	图 3(a)	铬铁矿
2			53	5	42	图 3(a)	
3			54	3	43	图 3(a)	
4			44	6	49	图 3(a)	
5		88	8		4	图 3(b)	石英
6		91	7		2	图 3(b)	
7		86	10		4	图 3(b)	
8	27	51	2	17	3	图 3(c)	液相

2.3 大型夹杂物来源

2.3.1 内生夹杂物

由图 2 和表 4 可知,在精炼结束后,钢中的夹杂物以液态铝酸钙夹杂物(类型 1 和类型 2)和固态硫化钙夹杂物(类型 3 和类型 4)为主,这些夹杂物的尺寸均比较细小,且不含有 MnO 和 FeO。从图 3 和表 5 可知,钢中含有的 MnO/FeO 大型夹杂物与这些细小的夹杂物没有明显的关联。因此,可以确定这些大型夹杂物并不是由钢中细小夹杂物碰撞长大而形成的。那么,很有必要根据其化学成分追溯其来源。

2.3.2 二次氧化

依据表 5 中的化学成分 SiO₂、Cr₂O₃、FeO 和 MnO,一些学者认为这是二次氧化的证据^[11]。作者认为,在铝镇静钢中直接生成 SiO₂、FeO 和 MnO 的可能性是几乎不存在的。这是因为,依据铝-氧平衡热力学数据(表 6),当钢中铝质量分数为 0.02%~0.04%时,钢中的氧活度小于 0.000 5%。同理,依据表 6 中热力学数据,要使 SiO₂生成,钢液中氧活度需要为 0.009%;而要 FeO 和 MnO 生成则需要更高的氧活度。显然,这个值远高于钢液的实际氧活度。即使考虑钢液的二次氧化,铝镇静钢液中的实际氧活度也很难达到这个水平。因此,这些大型夹杂物并不会是二次氧化的产物。

表 6 热力学数据

Table 6 Thermodynamic data

化学反应	$\Delta G^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	文献
$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1\,225\,000 + 393.8T$	[16]
$[\text{Si}] + 2[\text{O}] = \text{SiO}_2(\text{s})$	$-576\,440 + 218.2T$	[16]
$\text{Fe}(\text{l}) + [\text{O}] = \text{FeO}(\text{l})$	$-117\,734 + 49.85T$	[16-17]
$[\text{Mn}] + [\text{O}] = \text{MnO}(\text{l})$	$-233\,684 + 101.89T$	[18-19]

2.3.3 引流砂及烧结产物

除锰元素以外,引流砂含有图 3 中大型夹杂物

的所有元素。这就表明,这很可能是引流砂进入钢液而形成了大型夹杂物。作者曾详细研究了引流砂的烧结机理^[9-11],指出引流砂中的铬铁矿和石英反应生成液相是铬质引流砂烧结的主要机理,且初始的烧结液相为 SiO₂-FeO-MgO-Al₂O₃系(Cr₂O₃质量分数很低)。更重要的是,钢液可以加速引流砂的烧结,且钢液中的锰元素和铝元素是严重影响引流砂烧结的主要元素。钢液与引流砂可以发生式(1)~式(4)的化学反应。通过式(1),钢液中的锰元素会进入烧结产物中,使液相中含有较高的 MnO 质量分数(详细的研究结果已在文献[9]中报道),甚至这些 MnO 会从液相扩散到铬铁矿相中(详情可以参见文献[10])。此外,钢液中的铝质量分数也会通过式(2)~式(4)对烧结产生重要影响,即还原液相中相对不稳定的 SiO₂、FeO 和 MnO,使液相中的 Al₂O₃质量分数增加。同理,由于液相中的 Al₂O₃增加,这些 Al₂O₃也会从液相扩散到铬铁矿相中从而形成高铬铬铁矿,这在文献[10-11]中也进行了详细的报道。



由表 1 可知,试验钢种含有约 0.75%的锰和约 0.03%的铝。尽管本文试验钢种成分与文献[10-11]中的钢种有一定的区别,但由于锰和铝元素是影响严重烧结的主要元素,因此由文献[9-11]的研究结果可以断定,本试验钢种对引流砂烧结也会有重要影响,即引流砂烧结相中也会体现 MnO 和 Al₂O₃质量分数的明显变化。基于铬质引流砂烧结的研究结果,结合表 5 所示的化学成分,即可推断这些大型夹杂物为引流砂及其烧结产物。为了更清晰地了解夹杂物对应的烧结产物,各成分对应的物相见表 5。从表 5 可知,铬铁矿、石英和液相均可以在钢中发现,其中铬铁矿相和液相中已经含有一定的 MnO。从图 3(c)可知,液相大型夹杂物呈现近球状,这与推断是相吻合的。

如表 2 所示,本文采用的铬质引流砂与文献[9-11]中的成分接近。可事实上,从表 5 中的大型夹杂物成分与文献中的结果仍然存在一定的差异。其实,这并不意味着前文的推断不合理。文献工作是在实验室等温条件下完成的,而本文是工业试验的结果,因此引流砂在钢包座砖和水口中的分布情况就不得不考虑。图 4 给出了铬质引流砂烧结的示意图,同时图中给出了引流砂随位置的温度分布示

意图。依据实验室研究结果^[10],温度低于 1 500 ℃ 时,在没有钢液的影响下,引流砂烧结就相对很弱。从图 4 中可以看出,钢包引流砂的烧结层实际上很薄,而且在烧结层内的温度下降十分迅速,座砖和水口中的绝大多数引流砂呈现未烧结的情况。依据实验室结果推测,烧结层在与钢液接触的附近,主要有铬铁矿相和液相(石英相完全溶解),由于受钢液中锰和铝的影响,部分铬铁矿相中也会含有一定的 MnO,液相中的 Al_2O_3 也会相应增加;在远离界面时,由于温度的迅速下降和远离钢液的作用,烧结层内仍会存在未完全溶解的石英相,即有铬铁矿相、液相和石英相。在未烧结层内,初始的铬铁矿相和石英相也得以保留。

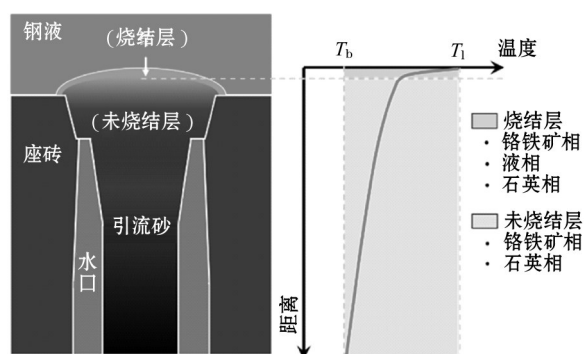


图 4 铬质引流砂烧结示意图

Fig. 4 Sketch of sintering of chromite based ladle filler sand

当钢包开浇时,如果没有特殊措施,引流砂(包括烧结层和未烧结层)就都会落入到中间包。部分引流砂会在中间包被去除,而有一部分则会残留在钢液中,并进入铸坯最终形成大型夹杂物。实际上,很难确定哪些引流砂及烧结产物会最终残留在钢液中。尽管如此,表 5 中的物相仍然可以断定引流砂和其烧结的产物是钢中大型夹杂物的重要来源。文献[12-13]也指出,石英相很可能源自引流砂。

引流砂和其烧结产物的尺寸很大(甚至超过 300 μm),如果这些颗粒进入钢液中,将会对钢的疲劳寿命产生致命的影响。注意到,大样电解的试样是从浇注中期对应的铸坯上取得的。这就意味着,在浇注中期,这些大颗粒的夹杂物仍然残留在钢液中。可见,当引流砂进入钢液后,要在中间包内完全去除是十分困难的。因此,在钢包开浇时,应尽可能移除引流砂,这对提升钢的质量具有重要意义。

3 结论

(1) 钢中 MnO/FeO 大型夹杂物与细小显微夹杂物没有明显的关联,这些大型夹杂物并不是由钢中的细小夹杂物碰撞长大而形成的。

(2) 铬铁矿、石英和液相均可以在钢中发现,其中铬铁矿相和液相中含有一定的 MnO。依据热力学分析,这些夹杂物不会是二次氧化的产物;而基于铬质引流砂烧结的研究结果和大型夹杂物的化学成分,可以推断这些大型夹杂物为引流砂及其烧结产物。

(3) 当引流砂进入钢液后,要在中间包内完全去除是十分困难的。在钢包开浇时,应尽可能移除引流砂,这对提升钢的质量具有重要意义。

参考文献:

- [1] 吕学钧,陈晓. 脱氧方式对无取向硅钢连铸坯夹杂物的影响[J]. 电工材料, 2015(2): 24. (LÜ Xue-jun, CHEN Xiao. Effects of deoxidation method on non-metallic inclusions in non-oriented Si steel continuous casting slab[J]. Electrical Engineering Materials, 2015(2): 24.)
- [2] 邓志银,朱苗勇,钟保军,等. 不同脱氧方式对钢中夹杂物的影响[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(11): 1256. (DENG Zhi-yin, ZHU Miao-yong, ZHONG Bao-jun, et al. Effect of deoxidation methods on inclusions in steel [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(11): 1256.)
- [3] 邓志银,周业连,朱苗勇. 铝镇静钢中夹杂物形态对其去除的影响[J]. 钢铁, 2018, 53(1): 34. (DENG Zhi-yin, ZHOU Ye-lian, ZHU Miao-yong. Effect of state of inclusions on removal in Al-killed liquid steel[J]. Iron and Steel, 2018, 53(1): 34.)
- [4] 郭艳萍. LF 精炼过程多元渣系的热力学成分优化研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014. (GUO Yan-ping. Study of Thermodynamic Optimization on Slag Multi-Systems in LF Refining Treatment[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.)
- [5] DENG Z Y, ZHU M Y. Deoxidation mechanism of Al-killed steel during industrial refining process[J]. ISIJ International, 2014, 54(7): 1498.
- [6] 李守新,翁宇庆,惠卫军,等. 高强度钢超高周疲劳性能——非金属夹杂物的影响[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010. (LI Shou-xin, WENG Yu-qing, HUI Wei-jun, et al. Very High Cycle Fatigue Properties of High Strength Steels-Effects of Non-metallic Inclusions[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.)
- [7] 朱苗勇. 现代冶金学(钢铁冶金卷)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. (ZHU Miao-yong. Modern Metallurgy: Ferrous Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.)

(下转第 72 页)