

IF 钢中夹杂物在连铸过程中的演变行为

郝晓帅¹, 白雪峰¹, 孙彦辉^{1*}, 郭志杰¹, 曾建华², 张敏², 吴晨辉²

(1. 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083; 2. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘要:针对某厂生产的 IF 钢连铸过程中间包钢液和铸坯取样, 采取 T.O、[N] 含量分析和 ASPEX 扫描电镜-能谱仪等方法, 并结合热力学计算分析了连铸过程钢中夹杂物的演变行为。结果表明, 连铸过程钢中 T.O 含量整体呈现下降趋势, 但中间包开浇阶段钢液受到覆盖剂或耐材的二次氧化, 应适当调整覆盖剂成分或炉衬成分, 铸坯中 T.O 含量为 12×10^{-6} , [N] 含量为 21×10^{-6} , 符合 IF 钢控制要求。夹杂物数量密度的变化趋势与 T.O 一致, 铸坯中夹杂物数量密度增加是因为凝固冷却过程中有大量 TiN 析出。整个中间包过程注流区钢液中夹杂物的数量密度低于浇注区, 但平均尺寸更大。随着浇注进行, 中间包钢液夹杂物中 MgO 的含量逐渐升高, 且与尺寸呈现负相关关系, 大于 $10 \mu\text{m}$ 的夹杂物集中分布在 Al_2O_3 含量高的区域。热力学计算结果表明 1600°C 时, 钢液中稳定存在的夹杂物相只有 Al_2O_3 , 然而试验结果中发现了较多的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 夹杂物, 这是由于 RH 精炼过程加钛合金后, 造成局部 Ti 浓度过高, 为 TiO_x 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 的形成提供了条件。铸坯中存在 TiS 类夹杂物, 包含纯 TiS 夹杂物和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiS}$ 及 TiS-TiN 的复合夹杂物, 此类夹杂物的尺寸随着 TiS 质量分数的增大而减小。

关键词: IF 钢; 连铸; 夹杂物; 演变行为; 热力学计算

中图分类号: TG456.3, TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)03-0167-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.03.026

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Evolution of inclusions in IF steel during continuous casting process

Hao Xiaoshuai¹, Bai Xuefeng¹, Sun Yanhui^{1*}, Guo Zhijie¹, Zeng Jianhua², Zhang Min², Wu Chenhui²

(1. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The evolution of inclusions in steel of the continuous casting process of IF steel produced by a plant was studied by systematically sampling including molten steel and casting billet. The methods of analysis mainly include analysis of total oxygen and nitrogen content, ASPEX scanning electron microscope-spectrometer and thermodynamic calculations. The results show that the content of total oxygen in steel during continuous casting process presents a total decreasing trend. But there is a secondary oxidation of molten steel by covering agent or resistant material at the opening stage of tundish. The composition of covering agent or lining should be adjusted appropriately, so as to make the content of T.O and [N] in casting slab is 12×10^{-6} and 21×10^{-6} , respectively, which meet the control requirements of IF steel. The trend of the number density of inclusions in steel during the continuous casting process is consistent with the trend of total oxygen content. The increase of the number density of inclusions in slab is subject to TiN precipitation during solidification and cooling. The number density of inclusions in the molten steel in the tundish injection area is lower than that in the pouring area during the entire tundish process, whose size is larger. With the pouring, the content of MgO of inclusions in the molten

收稿日期: 2022-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774030); 国家自然科学基金资助项目(U18601040)。

作者简介: 郝晓帅(1996—), 男, 山西晋中人, 硕士研究生, 主要从事钢中夹杂物相关研究工作, E-mail: 18401619871@163.com;

* 通讯作者: 孙彦辉, 教授, 研究方向: 钢铁冶金, E-mail: ustb420@126.com。

steel of tundish gradually increases, and shows a negative correlation with the size, and the inclusions larger than 10 μm are concentrated in the area with high Al_2O_3 content. Thermodynamic calculation results show that the stable inclusion phase in the molten steel at 1 600 $^\circ\text{C}$ is only Al_2O_3 , but some $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ inclusions are found in the experimental results, which is due to the addition of titanium alloys in the RH refining process causing the local Ti concentration to be too high, which provides conditions for the formation of TiO_x and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$. There are TiS-containing inclusions in slab, including pure TiS inclusions and composite inclusions of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiS}$ and TiS-TiN , and the size of such inclusions decreases with the increase of mass fraction of TiS.

Key words: IF steel, continuous casting, non-metallic inclusions, evolution, thermodynamic calculation

0 引言

IF 钢,即无间隙原子钢,凭借其优异的深冲性能和非时效性,被广泛应用于汽车面板等构件。为保证产品良好的表面质量,IF 钢对非金属夹杂物的控制要求非常严格^[1]。非金属夹杂物作为钢中主要的失效破坏源会引起冲压过程钢板开裂,另外 IF 钢成品的主要表面缺陷与钢中氧化铝类夹杂物含量控制有直接关系,控制非金属夹杂物要从整个工艺流程做好严格把控^[2]。部分学者通过大量工业实验研究了 IF 钢生产过程洁净度水平和非金属夹杂物的演变行为^[3-6]。邓必荣等^[7-8]通过适当延长加铝加钛的时间间隔、RH 纯循环时间和镇静时间提高了 IF 钢的洁净度。中间包是连铸过程中的关键环节,中间包操作对钢液洁净度的影响很大,如果操作不当,出现卷渣、与空气接触、耐火材料侵蚀等二次氧化情况将污染钢液^[9-12],二次氧化影响钢中夹杂物的数量、成分和尺寸,也是导致和加剧水口结瘤的重要因素,因此要做好保护浇注,尽可能减少二次氧化^[13-17]。王敏等^[18]通过形核理论解释了 IF 钢中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ 的形成机理,钢液凝固时, TiN 形核所需的浓度积随着温度降低而降低,且随着溶质偏析, TiN 会在 Al_2O_3 表面异质形核生成,温度更低时 TiN

可以直接均质形核生成。这些对夹杂物行为演变的研究侧重于 RH 精炼过程,或仅关注了连铸中间包浇注过程的始末,对易造成钢液二次氧化的连铸过程缺乏系统的研究。

笔者以国内某钢厂生产的 IF 钢为研究对象,针对连铸过程中间包内不同时刻和区域以及铸坯中的夹杂物特征进行了系统的检测分析,并结合热力学计算,研究了连铸过程中夹杂物的演变行为,为钢厂改善钢液洁净度提供参考。

1 生产工艺和研究方法

目前某厂生产 IF 钢的冶炼工艺流程为: BOF $\rightarrow$ LF $\rightarrow$ RH $\rightarrow$ CC。其化学成分如表 1 所示。LF 工序进行升温,有效调配转炉和 RH 脱碳之间的温度衔接, RH 脱碳结束后向钢液中加入铝脱氧, 4 min 后再加钛合金化; 经过循环、破空和镇静, 将钢包吊往回转台, 进入连铸工序。结晶器断面为 1 300 mm $\times$ 230 mm。在一个浇次的第 3 炉取样, 分别在 RH 出站, 中间包浇注前期、中期和后期的注流区和浇注区取钢水样, 冷却方式用水冷, 在正常坯取块样, 取样位置为正常坯宽面 1/4 处, 距内弧 1/4 处。钢水样和铸坯块样再加工取金相样和气体样。

表 1 IF 钢化学成分
Table 1 Chemical compositions of IF steel

工序	C	Si	Mn	P	S	Als	T.Al	T.Ti
RH 出站	0.001	0.001 8	0.13	0.007	0.007	0.035	0.038	0.063
成品值	0.001 8	0.002	0.13	0.007	0.007	0.026	0.027	0.056

气体样经磨光、清洗后采用惰气脉冲红外热导法对 [N] 进行检测, 采用红外吸收法对 T.O 进行检测。金相样经粗磨、细磨和抛光后, 采用 ASPEX 夹杂物自动扫描电镜分析钢中夹杂物特征, 每个样品的扫描面积均为 100.4 mm², 统计 1 μm 以上夹杂物的成分、数量和尺寸等信息, 尺寸选取夹杂物的最大直径 d_{max} , 采用 ZEISS GeminiSEM 500 场发射电

镜观察典型夹杂物的形貌。

2 连铸过程钢中 T.O、[N] 变化

连铸过程钢中 T.O、[N] 含量的变化如图 1 所示, 整个流程 [N] 的质量分数变化不大, 中间包同一区域的试样没有增氮现象, 说明中间包操作控制得当, 保护浇注良好。T.O 整体上呈下降趋势, RH 出

站后钢液中 T.O 的质量分数为 23×10^{-6} , 中间包前期注流区和浇注区钢液中 T.O 的质量分数分别升高至 27.3×10^{-6} 和 33×10^{-6} , 说明中间包开浇阶段钢液受到二次氧化, 结合 [N] 的质量分数未出现增加, 说明钢液未受到空气污染。结合表 1 可以看出, 在浇注过程中中间包内钢水 Als 含量由 0.035% 降至 0.026%, 损耗了 0.009%, 这是因为与炉衬和覆盖渣的反应造成了 [Al] 的降低, 比如与覆盖剂中或炉衬中 SiO_2 的反应: $4[\text{Al}] + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3[\text{Si}]$, 该反应会使钢中硅含量增加, [Si] 含量增加了 0.000 2%, 因此, 基本上可以判断开浇阶段二次氧化原因主要为中间包覆盖剂向钢中传氧。待中间包浇注稳定后, 夹杂物不断碰撞聚集上浮到覆盖剂中, 中间包中期注流区和浇注区钢液中 T.O 的质量分数分别下降至 20×10^{-6} 和 24.3×10^{-6} , 中间包后期注流区钢液中 T.O 的质量分数为 23.7×10^{-6} , 较中期有小幅升高, 而浇注区钢液中 T.O 的质量分数没有变化, 这可能是由于浇注后期注流区发生了卷渣现象。铸坯中 T.O 的质量分数为 12×10^{-6} , 较中间包后期有明显的下降, 这主要是由于结晶器保护渣对夹杂物的吸附作用以及 Al_2O_3 夹杂物容易在浸入式水口内壁黏结聚集成水口结瘤物^[5]。

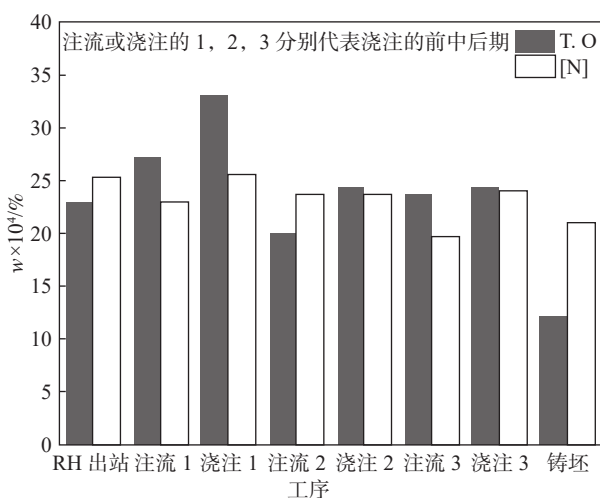


图 1 连铸过程钢中 T.O、[N] 含量的变化

Fig. 1 Variation of T.O and [N] content in steel during continuous casting process

3 连铸过程钢中夹杂物数量和尺寸变化

图 2 为连铸过程钢中夹杂物的数量密度和平均直径变化。可以看出, 连铸过程钢中夹杂物的数量密度变化与 T.O 的质量分数变化一致, 铸坯中夹杂物数量密度明显增加是因为凝固冷却析出了大量

的 TiN 夹杂物。中间包前中后期, 注流区钢液中夹杂物的数量密度均比浇注区小, 这是由于钢液中的夹杂物碰撞聚集上浮, 注流区距离中间包覆盖剂更近, 夹杂物上浮去除所需的时间比浇注区短。中间包开浇阶段钢液中夹杂物的平均直径增大, 这是因为开浇阶段钢液二次氧化导致的, 中间包前中后期, 注流区钢液中夹杂物的平均尺寸均比浇注区大, 这是由于钢液中的夹杂物碰撞聚集上浮, 大尺寸的夹杂物向上运动到中间包上部。RH 出站、中间包过程和铸坯中夹杂物的尺寸分布对比结果如图 3 所示, RH 出站和中间包钢液中 10 μm 以下的夹杂物尺寸分布类似, 10 ~ 20 μm 的夹杂物数量占比, 中间包较 RH 出站时有明显的增加。铸坯中 10 μm 以下的夹杂物占到了 98% 以上, 20 μm 以上的夹杂物仅占 0.16%。

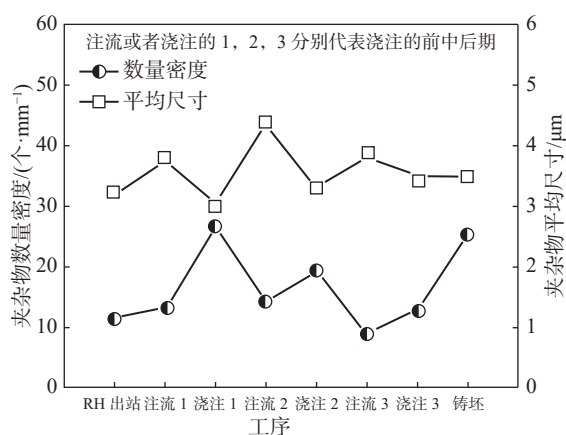


图 2 连铸过程钢中夹杂物数量密度和平均尺寸变化

Fig. 2 Variation of number density and average size of inclusions in steel during continuous casting process

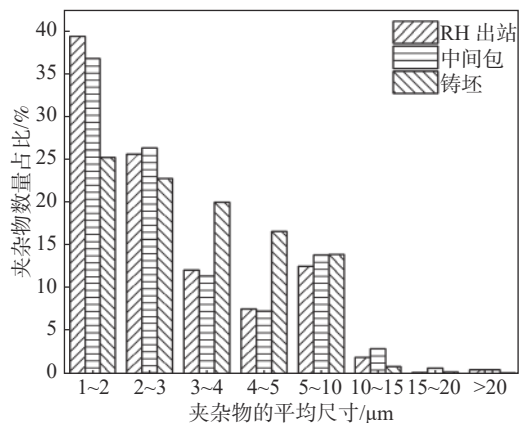


图 3 RH 出站和中间包钢液及铸坯中夹杂物的尺寸分布对比
Fig. 3 Comparison of the size distribution of inclusions in molten steel of RH outbound and tundish and inclusions in slab

4 连铸中间包钢中夹杂物的演变

根据表1成分,采用 FactSage8.0 热力学软件的 Equilib 模块,选择 FactPS、FToxid 和 FSmisc 数据库计算得到 1 600 °C 下 IF 钢的 Al-Ti-O 平衡相图,如图4所示,在 IF 钢成分下,钢液中稳定存在的夹杂物相只有 Al_2O_3 ,然而在试验结果中能够观察到相当数量的 Al_2O_3 - TiO_x 夹杂物,这是由于加入钛合金后,会造成局部 Ti 浓度过高,为 TiO_x 和 Al_2O_3 - TiO_x 的形成提供了条件^[19]。根据 ASPEX 夹杂物自动扫描电镜统计结果,如表2所示,连铸中间包钢液中夹杂物主要类型为 Al_2O_3 和 Al_2O_3 - TiO_x , Al_2O_3 主要为脱氧产物, Al_2O_3 - TiO_x 在加钛后生成,这两种夹杂物占到了所有夹杂物总数的约 80% 以上,其他类型为少量的 Al_2O_3 -TiN、TiN、TiS 和钢渣反应生成的钙铝酸盐以及卷渣类夹杂,其中 Al_2O_3 -TiN、TiN、TiS 受到取样冷却方式的影响。因此,对于连铸中间包钢液的夹杂物成分,此处主要关注 Al_2O_3 和 Al_2O_3 - TiO_x 两种夹杂物。

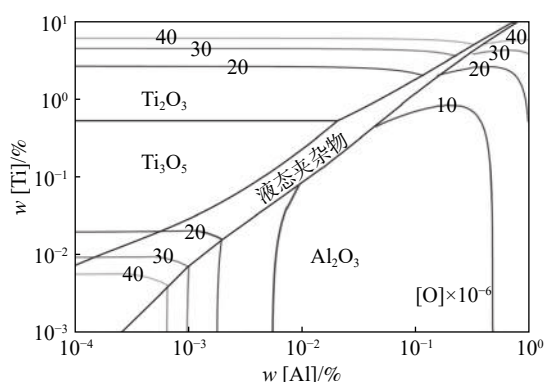


图4 1 600 °C 时不同氧含量下 IF 钢中 Al-Ti-O 平衡相图
Fig. 4 Al-Ti-O equilibrium phase diagram of IF steel under different oxygen contents at 1 600 °C

表2 连铸中间包钢液中不同类型夹杂物的比例
Table 2 Proportion of different types of inclusions in molten steel of continuous casting tundish %

工序	Al_2O_3	Al_2O_3 - TiO_x	其他
RH出站	55.2	32.7	12.1
中间包前期注流区	67.3	24.4	8.3
中间包前期浇注区	75.5	17.9	6.6
中间包中期注流区	46.6	33.3	20.1
中间包中期浇注区	68.3	22.7	9
中间包后期注流区	65.6	23.6	10.8
中间包后期浇注区	72.2	16.4	11.4

图5为从 RH 出站到中间包浇注后期钢液中夹杂物各组分平均含量的变化,仅考虑氧化物组分 Al_2O_3 、 TiO_x 和 MgO 。可以看出,与 RH 出站比较,中间包浇注前期钢液中夹杂物中 Al_2O_3 的质量分数从 81.2% 升高至 88.5%,而 TiO_x 的质量分数从 18.6% 降低至 11.3%,中间包浇注过程中,夹杂物中两者含量均比较稳定, Al_2O_3 的质量分数在 86.7% ~ 89.5%, TiO_x 的质量分数在 10% ~ 13.1%。随着浇注进行,夹杂物中 MgO 的质量分数逐渐升高,这是由于镁质中间包中的镁在高温环境下容易与 Al_2O_3 发生反应形成镁铝尖晶石进入钢液中^[20]。

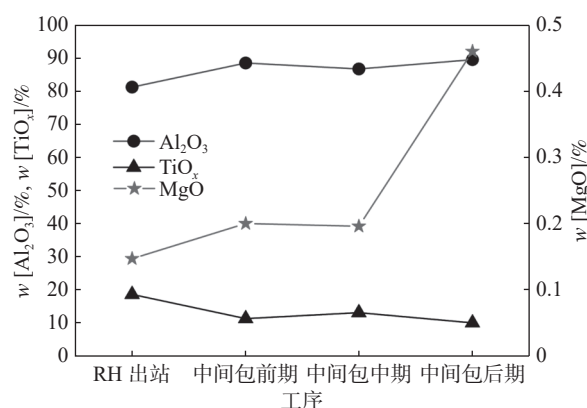


图5 连铸过程钢中夹杂物平均成分变化
Fig. 5 Variation of the average composition of inclusions in steel during continuous casting process

图6为中间包钢液中夹杂物尺寸与成分的关系。从图6可以看出,随着夹杂物尺寸的增大,夹杂物中 MgO 的质量分数呈降低趋势,5 μm 以下的夹杂物中 MgO 的质量分数在 0.29% ~ 0.75%, 5 ~ 15 μm 的夹杂物中 MgO 的质量分数低于 0.14%, 15 μm 以上的夹杂物中未发现有 MgO 组分。尺寸小于 5 μm 的夹杂物中, Al_2O_3 和 TiO_x 的质量分数变化不大,分别在 87% ~ 92% 和 6.5% ~ 12.3%, 尺寸大于 5 μm 时,随着夹杂物尺寸的增大, Al_2O_3 的质量分数逐渐降低, TiO_x 的质量分数逐渐升高。

为了进一步研究中间包钢液中夹杂物成分和尺寸的关系,将最主要的两种氧化物投影到二元散点图中,如图7所示,图中横轴代表夹杂物中 TiO_x 的质量分数,横坐标 0 表示氧化物中 TiO_x 的质量分数为 0, Al_2O_3 的质量分数 100%。可以看出从前期到后期,中间包浇注区钢液中夹杂物的数量逐渐减少,平均直径逐渐增大,这与前文图2结果一致。前中后期夹杂物的平均成分分别为 86.9% Al_2O_3 -13.1% TiO_x 、88.7% Al_2O_3 -11.3% TiO_x 和 90.0% Al_2O_3 -10.0% TiO_x 。

TiO_x。超过 80% 的夹杂物的最大直径在 5 μm 以下, 且各个成分均有分布, >10 μm 的夹杂物集中分布在 Al₂O₃ 含量高的区域。

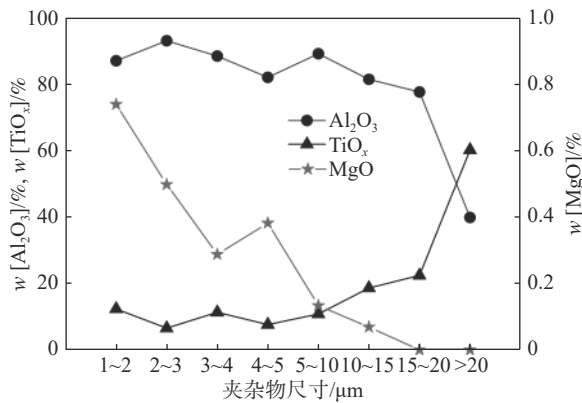


图6 中间包钢液中夹杂物尺寸和成分的关系

Fig. 6 Relationship between the size and composition of the inclusions in molten steel in tundish

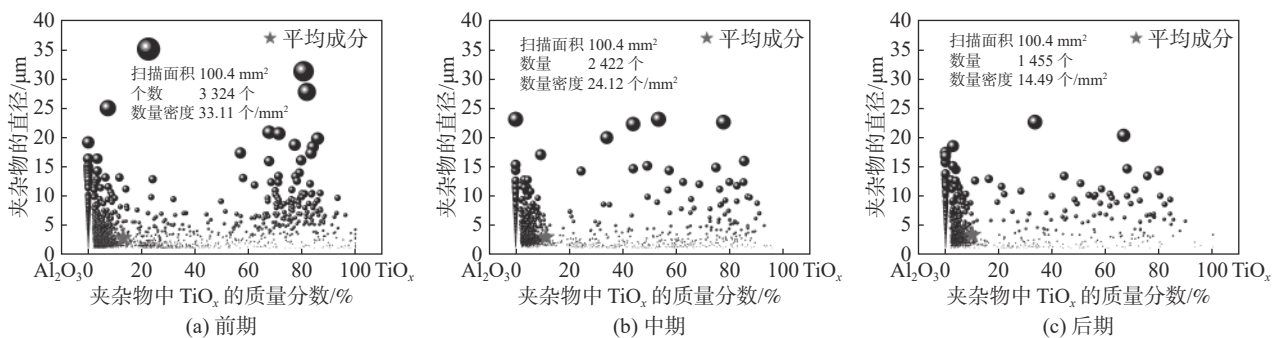
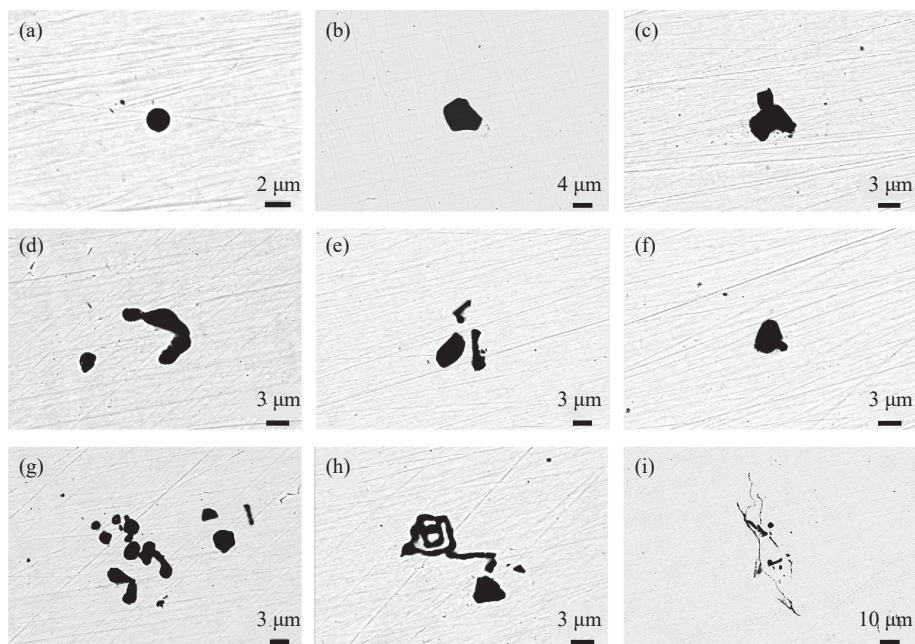


图7 中间包浇注区钢液中夹杂物的成分和尺寸

Fig. 7 Composition and size of inclusions in molten steel in the tundish pouring area

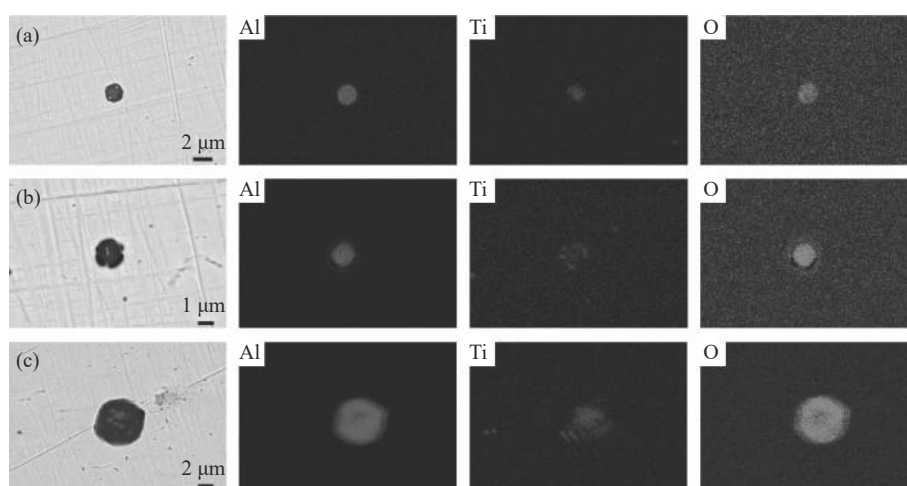


(a)球状;(b)块状;(c)不规则状;(d)条状;(e)聚合状;(f)球拍状;(g)簇群状;(h)花瓣状;(i)树枝状

图8 中间包钢液中 Al₂O₃ 夹杂物的典型形貌

Fig. 8 Typical morphologies of the Al₂O₃ inclusions in molten steel in tundish

结合夹杂物的成分和形貌, 中间包钢液中存在球状、块状、不规则状、簇群状等的 Al₂O₃ 夹杂和不同 Al-Ti 分布的 Al₂O₃-TiO_x。Al₂O₃ 夹杂物的典型形貌如图 8 所示, 此类型的夹杂物在中间包中最为常见, 单个的 Al₂O₃ 夹杂物的尺寸多为 1~10 μm, 如图 8(a)~(f)所示, 团簇状的 Al₂O₃ 夹杂物的尺寸可达十几至几十微米, 如图 8(g)~(i)所示。观察到三种 Al₂O₃-TiO_x 夹杂物的典型形貌, 如图 9 所示, 图 9(a)为 Al-Ti 均匀分布的 Al₂O₃-TiO_x 夹杂物, 尺寸在 2 μm 左右, 图 9(b)为 Al₂O₃-TiO_x 外层包裹着 Al₂O₃ 内核, 尺寸在 2 μm 左右, 图 9(c)为 Al₂O₃ 层包裹着 Al₂O₃-TiO_x 内核, 尺寸较大, 约为 8 μm, 此类夹杂物的形成与钛氧化物的生成和钛的扩散有关, 在钛富集区生成的 Al₂O₃-TiO_x 周围形成低 Ti/Al 区, 促进 Al₂O₃ 的生成, 形成这种 Al₂O₃-TiO_x 内核外包裹 Al₂O₃ 的形貌^[9]。



(a) Al-Ti 均匀分布; (b) Al-Ti 包裹 Al; (c) Al 包裹 Al-Ti

图 9 中间包钢液中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 夹杂物的典型形貌Fig. 9 Typical morphologies of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ inclusions in molten steel in tundish

5 铸坯中夹杂物的特征

试验结果表明,铸坯中夹杂物类型为 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 、TiN、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ 、含 TiS 类和微量 MnS。对 ASPEX 自动扫描电镜统计的铸坯夹杂物进行分析,结合夹杂物成分和形貌判断,得到各种类型的夹杂物数量占比如表 3 所示。根据表 1 成分,采用 FactSage8.0 热力学软件的 Equilib 模块,选择 Fact-

PS、FToxid 和 FSstel 数据库计算得到 IF 钢在冷却过程中夹杂物物相变化,如图 10 所示,液相线温度为 1 533.58 $^{\circ}\text{C}$,固相线温度为 1 525.59 $^{\circ}\text{C}$ 。随着温度下降,首先析出 Al_2O_3 ,到 1 535.77 $^{\circ}\text{C}$ 时, Al_2O_3 的含量开始稳定至 0.001 9% 不再增加,温度降至 1 533.22 $^{\circ}\text{C}$,开始析出 Ti_2O_3 和 TiO_2 ,且含量很快增至稳定水平。TiN 在固液两相区开始析出,短时间内大量析出,至 1 506.45 $^{\circ}\text{C}$ 时其含量已稳定在 0.002 9%。

表 3 铸坯中不同类型夹杂物的比例

Table 3 Proportion of different types of inclusions in slab

%

Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$	TiN	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$	含 TiS 类	MnS
11.1	24.4	28.7	19.7	15.5	0.6

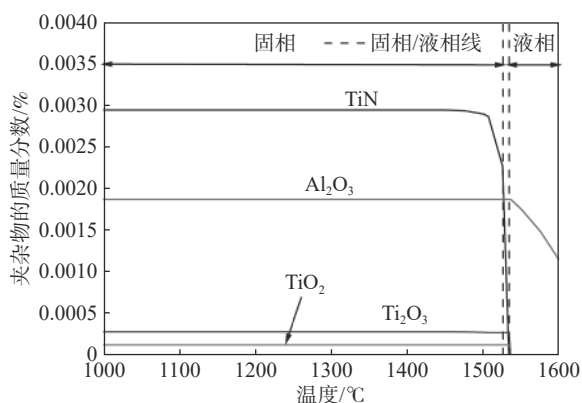


图 10 IF 钢冷却过程中夹杂物物相变化

Fig. 10 Changes in the phase of inclusions during the cooling of IF steel

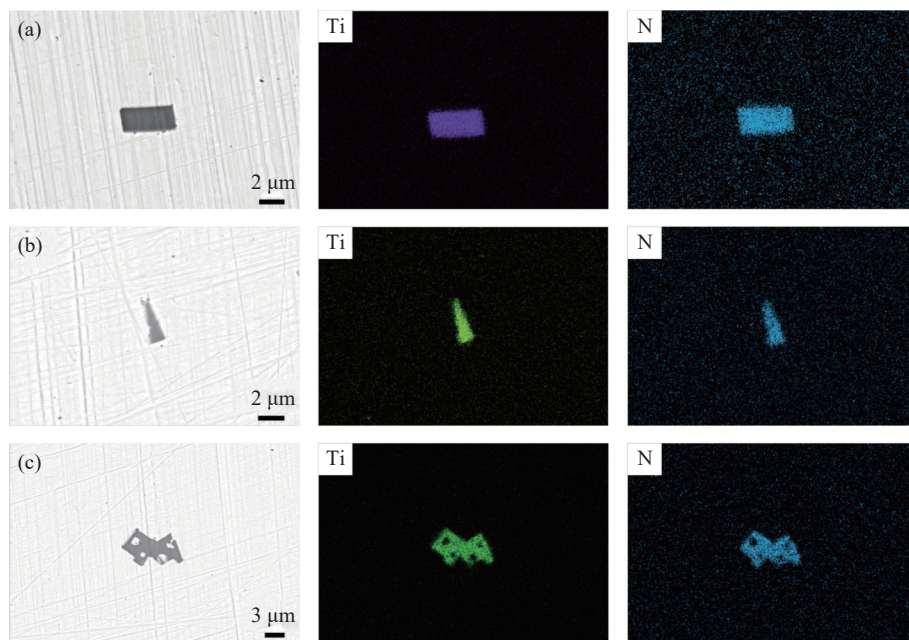
铸坯中夹杂物的典型形貌如图 11 ~ 13 所示, Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 的形貌与中间包内基本类似,

但簇状 Al_2O_3 数量明显减少; TiN 的形貌大多数为方形,也有三角形、多边形以及不规则形状,尺寸多为 2 ~ 6 μm ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ 是 Al_2O_3 为核心, TiN 异质形核析出的夹杂物,其外形与 TiN 相似,中间包裹着 Al_2O_3 核心,分为完全包裹和不完全包裹两种形貌,尺寸为 2 ~ 6 μm ;在含 TiS 类夹杂物中观察到和纯 TiS 夹杂物和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiS}$ 及 TiS-TiN 的复合夹杂物,纯 TiS 和 TiS-TiN 形状为条状,呈现浅灰色, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiS}$ 形状为球块状,在扫描电镜下呈现明暗程度不同的分层,这类夹杂物尺寸多为 1 ~ 4 μm 。

将铸坯中的夹杂物投影到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN-TiO}_x\text{-TiS-MnS}$ 伪五元相图中,如图 14 所示。从图 14 可以看出,铸坯中的夹杂物主要分为两部分,一部分是冶炼过程中脱氧和加钛合金化产生的纯 Al_2O_3 夹杂物和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 复合夹杂物, Al_2O_3 含量较高的夹杂

物尺寸比较大;另一部分是铸坯凝固和冷却过程中析出的 TiN、TiS 及其与 Al_2O_3 形成的复合夹杂物,这部分夹杂物尺寸相对较小,绝大部分在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下。为更直观地得出夹杂物成分和尺寸的关系,将铸坯中夹杂物的尺寸和对应的平均成分绘制如图 15 所示,可以看出,随着夹杂物尺寸的增加, Al_2O_3 和 TiN 的质量分数变化呈现相反的趋势, $10\text{ }\mu\text{m}$

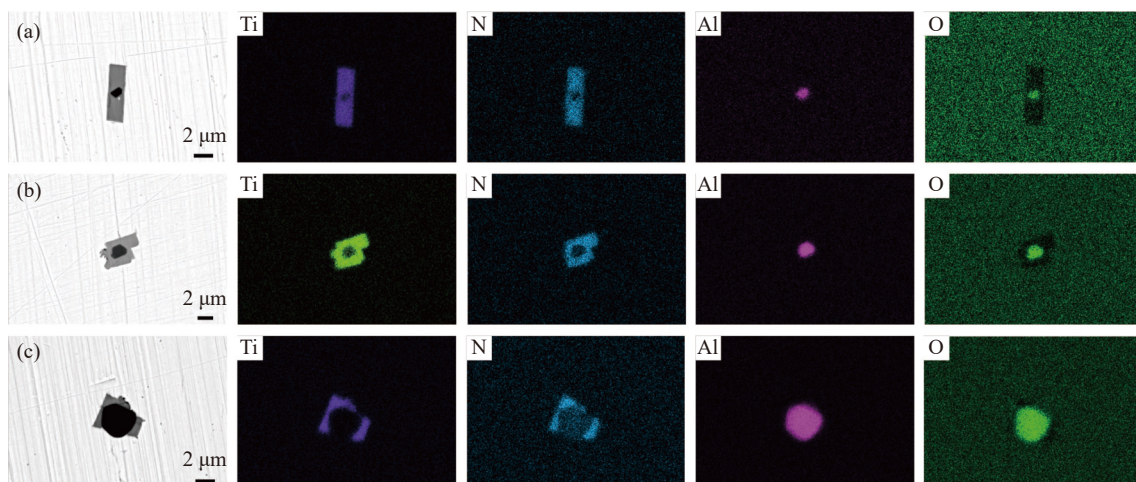
以上的大尺寸夹杂物中 Al_2O_3 的质量分数达到 70% 以上, $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的夹杂物中 TiN 的质量分数达到 45% 以上。 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的夹杂物中, TiO_x 的质量分数稳定在 20% 附近,大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的夹杂物中,其质量分数有所降低。TiS 的质量分数随着夹杂物尺寸增大而减小,这与图 13 中的 TiS 均为小尺寸的现象一致。



(a)长方形状; (b)三角形状; (c)不规则状

图 11 铸坯中 TiN 夹杂物的典型形貌

Fig. 11 Typical morphologies of TiN inclusions in slab



(a)完全包裹的长方形状; (b)完全包裹的不规则状; (c)不完全包裹的不规则状

图 12 铸坯中 Al_2O_3 -TiN 夹杂物的典型形貌

Fig. 12 Typical morphologies of Al_2O_3 -TiN inclusions in slab

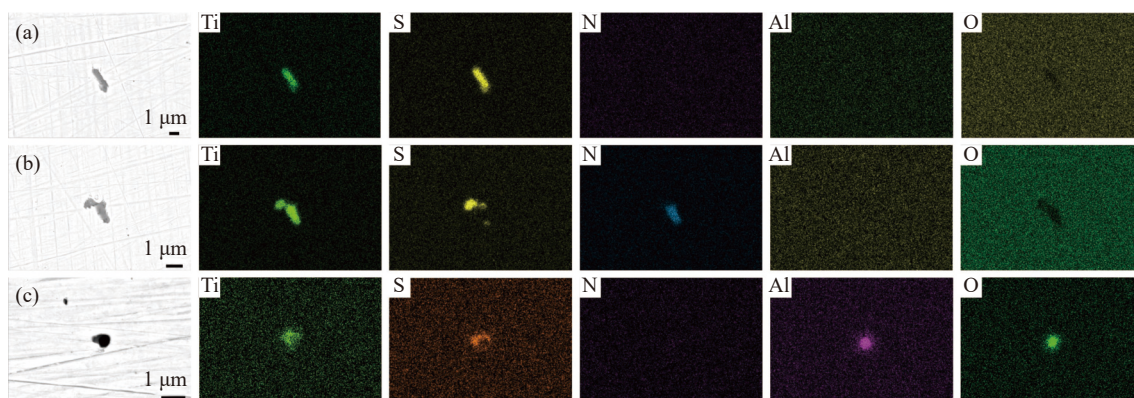
(a)纯 TiS 夹杂物; (b)TiS-TiN 复合夹杂物; (c)Al₂O₃-TiS 复合夹杂物

图 13 铸坯中含 TiS 类夹杂物的典型形貌

Fig. 13 Typical morphologies of inclusions containing TiS in slab

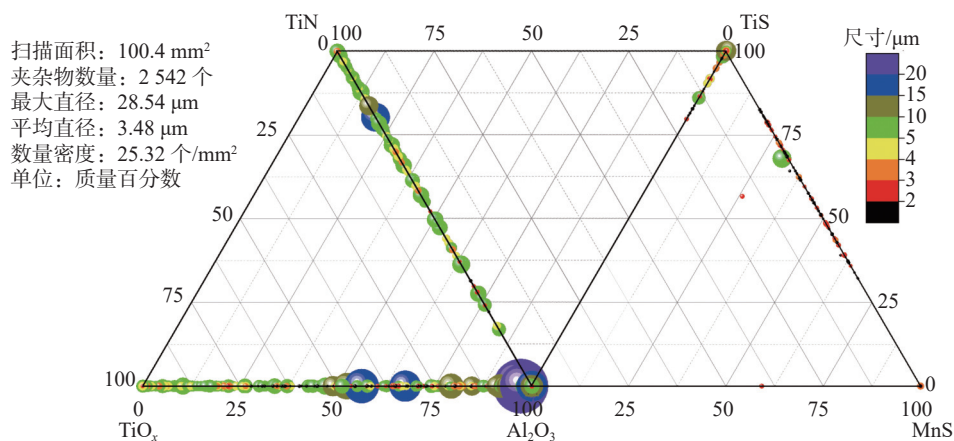


图 14 铸坯中夹杂物的成分分布

Fig. 14 Composition distribution of inclusions in slab

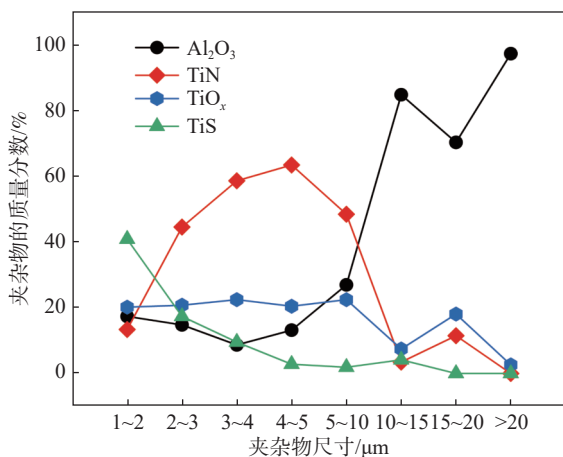


图 15 铸坯中夹杂物尺寸和成分的关系

Fig. 15 Relationship between the size and composition of inclusions in slab

6 结论

1) 连铸过程钢液中 T.O 整体上呈现下降趋势, 中间包开浇阶段钢液受到覆盖剂或炉衬的二次氧化,

应适当调整覆盖剂成分或耐材成分。铸坯中 T.O 含量为 12×10^{-6} , [N] 含量为 21×10^{-6} , 符合 IF 钢控制要求。夹杂物的数量密度变化与 T.O 一致, 铸坯中夹杂物数量密度增加是因为凝固冷却析出了大量的 TiN 夹杂物。连铸过程中间包钢液中, 注流区夹杂物数量密度比浇注区小, 但平均尺寸更大。受到二次氧化影响, 中间包钢液中 10 ~ 20 μm 的夹杂物比例较 RH 出站时明显增加, 铸坯中大于 20 μm 的夹杂物仅占 0.16%。

2) 热力学计算结果表明 1 600 °C 时, 钢液中稳定存在的夹杂物相只有 Al₂O₃, 然而试验结果中发现存在较多的 Al₂O₃-TiO_x 夹杂物, 这是由于加入钛合金后, 造成局部 Ti 浓度过高, 为 TiO_x 和 Al₂O₃-TiO_x 的形成提供了条件。随着浇注进行, 夹杂物中 MgO 的含量逐渐升高, 并且与尺寸大致呈现负相关关系, 大于 10 μm 的夹杂物集中分布在 Al₂O₃ 含量高的区域。

3) 铸坯中夹杂物主要类型为 Al₂O₃、Al₂O₃-TiO_x、TiN、Al₂O₃-TiN 和含 TiS 类。簇状 Al₂O₃ 数量明显

减少, TiN 的形貌大多数为方形, Al_2O_3 -TiN 是 Al_2O_3 为核心, TiN 异质形核析出的夹杂物, 分为完全包裹和不完全包裹两种形貌, 这两类夹杂物尺寸多为 2~6 μm 。在含 TiS 类夹杂物中观察到纯 TiS

夹杂物和 Al_2O_3 -TiS 及 TiS-TiN 的复合夹杂物, 此类夹杂物尺寸多为 1~4 μm 。10 μm 以上的夹杂物中 Al_2O_3 的质量分数达到 70% 以上, TiS 的质量分数随着夹杂物尺寸增大而减小。

参考文献

- [1] Yang Wen, Wang Xinhua, Zhang Lifeng, *et al.* Cleanliness of low carbon aluminum-killed steels during secondary refining processes[J]. *Steel Research International*, 2013, 84(5): 473.
- [2] Deng Jianjun, Wang Rui, Hao Yang, *et al.* Cause and control of strip defects on the surface of IF steel cold-rolled plate[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2017, 38(2): 156-160.
(邓建军, 王睿, 郝阳, 等. IF钢冷轧板表面条状缺陷成因及控制[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(2): 156-160.)
- [3] Yue Feng, Cui Heng, Bao Yanping, *et al.* Behavior of inclusions in Ti-IF steel[J]. *Steelmaking*, 2009, 25(4): 9-12.
(岳峰, 崔衡, 包燕平, 等. Ti-IF钢中夹杂物的行为[J]. *炼钢*, 2009, 25(4): 9-12.)
- [4] Wang Quan, Liu Jianhua, Liu Jianfei, *et al.* Distribution of inclusions in IF steel casting billet[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2013, 34(4): 62-67.
(王全, 刘建华, 刘建飞, 等. IF钢铸坯中夹杂物的分布规律[J]. *钢铁钒钛*, 2013, 34(4): 62-67.)
- [5] Huang Rikang, Zhang Lifeng, Jiang Renbo, *et al.* Evolution of non-metallic inclusions in ultra-low carbon aluminum deoxygenated steel continuous casting process[J]. *Steelmaking*, 2020, 36(6): 39-45, 66.
(黄日康, 张立峰, 姜仁波, 等. 超低碳铝脱氧钢连铸过程中非金属夹杂物的演变[J]. *炼钢*, 2020, 36(6): 39-45, 66.)
- [6] Liu Junshan, Ni Hongwei, Zhang Hua, *et al.* Ultra-low carbon steel inclusion control and research[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(6): 150-154, 167.
(刘俊山, 倪红卫, 张华, 等. 超低碳钢夹杂物控制与研究[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(6): 150-154, 167.)
- [7] Deng Birong, Zhang Bo, Zhou Jianfeng, *et al.* Influence of 210 t RH refining parameters on cleanliness of IF steel and process optimization[J]. *Special Steel*, 2018, 39(3): 31-34.
(邓必荣, 张波, 周剑丰, 等. 210 t RH精炼参数对IF钢洁净度的影响和工艺优化[J]. *特殊钢*, 2018, 39(3): 31-34.)
- [8] Wang Yang, Cui Heng, Wang Zheng, *et al.* Effect of RH refining pure cycle time and sedation time on cleanliness of IF steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2017, 29(8): 649-653.
(王洋, 崔衡, 王征, 等. RH精炼纯循环时间和镇静时间对IF钢洁净度影响[J]. *钢铁研究学报*, 2017, 29(8): 649-653.)
- [9] Yang Wen, Zhang Ying, Zhang Lifeng, *et al.* Population evolution of oxide inclusions in Ti-stabilized ultra-low carbon steels after deoxidation[J]. *Journal of Iron and Steel Research(International)*, 2015, 22(12): 1069-1077.
- [10] Zhang Lifeng, Thomas Brian G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness[J]. *ISIJ International*, 2003, 43(3): 282.
- [11] Cai Kaik. Quality control of continuous casting billet[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
(蔡开科. 连铸坯质量控制[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.)
- [12] Katsuhiro Sasai, Yoshimasa Mizukami. Reoxidation behavior of molten steel in tundish[J]. *ISIJ International*, 2000, 40(1): 40.
- [13] Wang Min, Bao Yanping, Cui Heng, *et al.* The composition and morphology evolution of oxide inclusions in Ti-bearing ultra low-carbon steel melt refined in the RH process[J]. *ISIJ International*, 2010, 50(11): 1606.
- [14] Wang Cong, Neerav Verma, Youjong Kwon, *et al.* A study on the transient inclusion evolution during reoxidation of a Fe-Al-Ti-O melt[J]. *ISIJ International*, 2011, 51(3): 375.
- [15] Yan Pengcheng, Marie-Aline Van Ende, Enno Zinngrebe, *et al.* Interaction between steel and distinct gunning materials in the tundish[J]. *ISIJ International*, 2014, 54(11): 2551.
- [16] Ren Ying, Zhang Lifeng, Zhang Ying. Modeling reoxidation behavior of Al-Ti-containing steels by $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ slag[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2018, 25(2): 146.
- [17] Zhu Tanhua, Zhou Qiuyue, Ren Ying, *et al.* Inclusion evolution in IF steel during tundish reoxidation[J]. *Iron and Steel*, 2020, 55(3): 35-39, 49.
(朱坦华, 周秋月, 任英, 等. 二次氧化过程IF钢中间包中夹杂物演变行为[J]. *钢铁*, 2020, 55(3): 35-39, 49.)
- [18] Wang Min, Bao Yanping, Cui Heng, *et al.* Generation mechanism of Al_2O_3 -TiN inclusion in IF steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2010, 22(7): 29-32, 55.
(王敏, 包燕平, 崔衡, 等. IF钢中 Al_2O_3 -TiN复合夹杂生成机理研究[J]. *钢铁研究学报*, 2010, 22(7): 29-32, 55.)
- [19] Zhang Lifeng. Non-metallic inclusions in steel: Industrial practice[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
(张立峰. 钢中非金属夹杂物: 工业实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.)
- [20] Yu Shuzhong, Wang Dejun, Liu Zhenglong, *et al.* Effects of containing calcined forsterite tundish materials on steel cleanliness[J]. *Steelmaking*, 2019, 35(1): 39-46.
(郁书中, 王德军, 刘正龙, 等. 含烧结镁橄榄石中间包涂料对汽车板钢洁净度的影响[J]. *炼钢*, 2019, 35(1): 39-46.)