

## IF 钢生产过程非金属夹杂物行为研究

秦颐鸣<sup>1</sup>, 王新华<sup>1</sup>, 黄福祥<sup>1</sup>, 季晨曦<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 首都钢铁公司 技术研究院, 北京 100087)

**摘 要:** 对首钢京唐生产 IF 钢的同一浇次前 2 炉的 RH 精炼、镇静和中间包浇铸过程进行了系统取样, 并利用 Aspex 自动扫描电子显微镜分析统计了钢中夹杂物的成分、尺寸等信息。研究发现,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  复合夹杂物在 Ti 合金化和二次氧化的情况下都会生成, 并随着精炼的进行逐渐转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 这与热力学计算的结果一致; 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以作为  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  的形核核心, 形成  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  包裹  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的夹杂物, 并且在  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的过程中会导致钢滴进入夹杂物内部, 从而形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包裹钢滴的夹杂物。

**关 键 词:** IF 钢; 水口堵塞; 夹杂物; 二次氧化; 镇静时间

**中图分类号:** TF 769.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)11-1614-05

## Behavior of Non-metallic Inclusions of IF Steel During Production Process

QIN Yi-ming<sup>1</sup>, WANG Xin-hua<sup>1</sup>, HUANG Fu-xian<sup>1</sup>, JI Chen-xi<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Shougang Technology Research Center, Beijing 100087, China. Corresponding author: QIN Yi-ming, E-mail: qym\_0604@126.com)

**Abstract:** The transition of non-metallic inclusions of IF steel produced by SGJT during RH refining and tundish was investigated. Molten steel samples were taken from 2 industrial heats systematically, and the compositions, size distribution and number of the inclusions were analyzed using Aspex scanning electron microscopy. The results showed that Ti alloying and reoxidation of molten steel results in the formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  inclusions, then these inclusions are transformed into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions during RH refining, which is in agreement with thermodynamic calculation. In addition,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions could be the nucleus of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  that wraps up them, and steel droplets outside enters into the interior of the inclusions in the transformation from  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , so steel droplets exists in the interior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions.

**Key words:** IF steel; nozzle clogging; inclusion; reoxidation; holding time

生产 IF 钢过程中, 一般在 Al 脱氧后进行 Ti 合金化, 从而减少钢中溶解氧对 Ti 的氧化。根据 Doo 的研究<sup>[1]</sup>, Al 脱氧后 Ti 合金化形成的夹杂物可分为簇状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物, 其中  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物形貌为粗糙的球形, 成分是  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  包裹  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和钢滴。与不含 Ti 的钢种相比, Al 镇静 Ti 合金化钢种的水口堵塞物中含有更多的凝钢, 这与 Doo 在  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  复合夹杂物中发现钢滴的结果一致, Basu 等认为这是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物与钢液的润湿性较好造

成的, 并且  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  是在二次氧化过程中生成<sup>[2]</sup>。由此可见, Al 镇静 Ti 合金化钢种的水口结瘤问题更严重, 这与钢中的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物的转变有着紧密的联系。

Wang 等通过实验室研究发现 Al 脱氧后 Ti 合金化后有单相和双相的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物生成, 证明了有  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  生成, 并认为  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物的生成是由于局部 [Ti] 浓度较高造成; 当  $n(\text{Ti})/n(\text{Al}) \geq 15$  时, 发现有  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}$  存在, 但未发现存在液态的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂

物<sup>[3]</sup>. Pak 等研究了钛氧化物炉渣和钢液的平衡实验下钢中 [Ti], [O] 和  $Ti_xO$  的平衡关系, 当  $0.0012\% < w(Ti) < 0.25\%$  时  $Ti_3O_5$  为脱氧平衡产物, 当  $0.25\% < w(Ti) < 4.75\%$  时  $Ti_2O_3$  为脱氧平衡产物<sup>[4]</sup>.

热力学计算表明,  $Al_2O_3 - Ti_xO$  在平衡钢液成分下是不能直接生成的<sup>[5]</sup>. Doo 认为可能是局部 Ti 含量较高导致了  $Al_2O_3 - Ti_xO$  生成<sup>[1]</sup>, 而 Matsuura 的研究表明局部 Al 含量较低使得 Ti 可以还原  $Al_2O_3$  夹杂物, 从而生成  $Al_2O_3 - Ti_xO$  夹杂物<sup>[6]</sup>. Park 等发现成分为  $[Al] = 820 \times 10^{-6}$ ,  $[Ti] = 100 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$  的钢液在 14%  $CaO - 35\% Al_2O_3 - 10\% MgO - 41\% SiO_2$  的顶渣作用下发生二次氧化, 造成钢中溶解氧 [O] 过饱和, 生成的夹杂物 80% 为  $Al_2O_3$ , 20% 为  $Al_2O_3 - Ti_xO$  包裹  $Al_2O_3$  复合夹杂物<sup>[7]</sup>.

综上所述, 对于 IF 钢来说,  $Al_2O_3 - Ti_xO$  夹杂物可以在 Ti 合金化后生成, 在发生二次氧化的情况下也能生成, 但是  $Al_2O_3 - Ti_xO$  和  $Ti_xO$  夹杂物在 IF 钢的钢液中是不能稳定存在的, 所以  $Al_2O_3 - Ti_xO$  夹杂物会转变为  $Al_2O_3$ , 而关于  $Al_2O_3 - Ti_xO$  转变为  $Al_2O_3$  的研究较少, 对夹杂物中钢滴的形成机理也缺乏认识. 另外, 关于 IF 钢工业生产过程的夹杂物转变的研究较少. 因此, 本研究对 IF 钢工业生产过程系统取样分析, 目的包括: ①研究 IF 钢生产过程中夹杂物的转变, 特别是  $Al_2O_3 - Ti_xO \rightarrow Al_2O_3$  的转变过程; ②研究夹杂物中钢滴的形成机理.

# 1 试验研究方法

## 1.1 工业试验取样

试验钢种为 IF 钢, 工艺流程为: 转炉吹炼 - RH 脱碳 - 镇静 - 板坯连铸. 工艺流程主要包括: ①转炉出钢加入渣料, 调整顶渣成分; ②RH 进站后进行自然脱碳, 然后加入铝粒脱氧, 接着加入钛铁等进行合金化, RH 纯循环 8 min 后破空; ③RH 破空后进行镇静, 镇静时间为 35 ~ 40 min. 对应的取样方案如表 1 所示, 采用自制提桶式取样器提取钢水样, 对同一浇次的前 2 炉进行取样.

## 1.2 分析方法

钢中 Als, Ti 元素浓度采用 ICP - AES 分析. 提桶取样器提取的钢水样中截取尺寸为  $\Phi 45\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的试样, 进行磨样抛光后, 采用美国 Aspex 公司制造的 Aspex Explorer 型自动扫描电镜对夹杂物的数量、尺寸、地貌和成分进行自动分析. 本

试验中 Aspex 只统计了试样  $100\text{ cm}^2$  面积中直径在  $5\text{ }\mu\text{m}$  以上的夹杂物.

表 1 取样方案  
Table 1 Sampling process

工艺流程	过程	数值
RH 精炼	Al 脱氧后	2 min
	Ti 合金化后	3 min
	RH 破空后	0
镇静	镇静	5 min
	镇静	10 min
	镇静	15 min
	镇静	...
	镇静	结束
中间包浇铸量	大包浇铸	70 t
	大包浇铸	150 t
	大包浇铸	250 t

# 2 结果与讨论

## 2.1 夹杂物的成分变化

图 1 为精炼到中间包过程夹杂物  $n(Ti)/(n(Ti) + n(Al)/2)$  平均值的变化, 图中横坐标以 Al 脱氧结束为时间起点, 调 Ti 后 8 min 后 RH 破空, 然后钢包镇静 40 min. 可以看到, Ti 合金化前夹杂物的  $n(Ti)/(n(Ti) + n(Al)/2)$  较低, 夹杂物基本为  $Al_2O_3$ , Ti 合金化 3 min 和 RH 破空后  $n(Ti)/(n(Ti) + n(Al)/2)$  明显增高, 然后在镇静过程中  $n(Ti)/(n(Ti) + n(Al)/2)$  明显降低; 第 1 炉的  $n(Ti)/(n(Ti) + n(Al)/2)$  在镇静 20 min 后基本保持不变, 说明夹杂物的成分基本达到平衡; 而第 2 炉在镇静初期  $n(Ti)/(n(Ti) + n(Al)/2)$  值稍有降低, 在镇静 10 min 时基本不变, 然后稍有波动. 在中间包浇铸过程中, 两个炉次的  $n(Ti)/(n(Ti) + n(Al)/2)$  都明显增大. 在 Ti 合金化后, 钢液中的 [Ti] 逐渐变得均匀,  $Al_2O_3 - Ti_xO$  夹杂

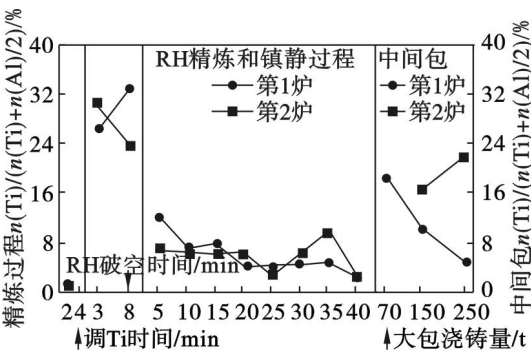


图 1 夹杂物的平均成分变化  
Fig. 1 Transformation of inclusion composition

物逐渐转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 夹杂物的  $n(\text{Ti})/(n(\text{Ti}) + n(\text{Al})/2)$  逐渐降低, 但是在 RH 破空后和中间包浇铸过程中  $n(\text{Ti})/(n(\text{Ti}) + n(\text{Al})/2)$  明显增高, 说明有二次氧化发生, 从而导致了  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物增多。

图 2 为 IF 钢冶炼过程中夹杂物的典型形貌。如图 2 所示, 可以把夹杂物分为单体夹杂物和簇状夹杂物两类。图 3 为第 1 炉夹杂物的成分与尺寸的关系, 包括 Ti 合金化后 2 min, RH 破空后、镇静 40 min、大包浇铸 50 t 时的夹杂物成分。从图 3 可以看到, 镇静 40 min 时夹杂物的成分代表了夹杂物/钢液反应达到平衡时的成分, 与镇静 40 min 相比, Ti 合金化后 2 min, RH 破空后、大包浇铸 50 t 时  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物明显增多; 而 Ti 合金

化后 2 min 和 RH 破空后  $n(\text{Ti})/(n(\text{Ti}) + n(\text{Al})/2) = 55\%$  附近的簇状夹杂物和单体夹杂物增多较为明显。

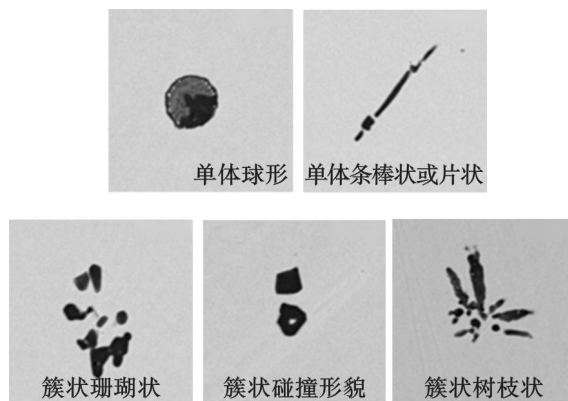


图 2 夹杂物的分类

Fig. 2 Classification of inclusions

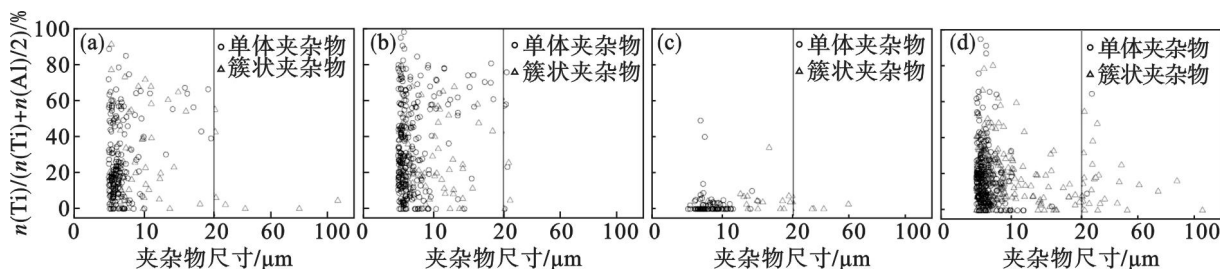


图 3 不同阶段夹杂物的成分

Fig. 3 Composition of inclusions during different stages

(a) —调 Ti 后 2 min; (b) —RH 破空后; (c) —镇静 40 min; (d) —大包浇铸 50 t.

综上所述, 在 IF 生产过程中, Ti 合金化后单体和簇状的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物明显增多, 随着精炼的进行,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物逐渐转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物; 但在 RH 破空后和中间包浇铸过程中发生了二次氧化, 与夹杂物/钢液反应达到平衡时比较,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物数量明显增多。

## 2.2 夹杂物转变分析

Ti 合金化和二次氧化后会生成  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物, 图 4 为典型的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物形貌, 图右上角为夹杂物的原子分数成分。  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物生成有两种方式, 如图 5 所示: (1) 钢中的  $[\text{Al}]$ ,  $[\text{Ti}]$ ,  $[\text{O}]$  直接生成  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$ , 如式 (1) 所示, 当钢中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  典型形貌如图 5b 所示, 但是本研究中未发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为其形核核心, 典型形貌如图 4 和图 5a 所示; (2) Ti 合金化后局部的  $[\text{Ti}]$  含量较高, 或者二次氧化导致局部的  $[\text{Al}]$  含量降低, 导致反应 (2) 向右进行, 被  $[\text{Ti}]$  还原的夹杂物形貌。因此, Ti 合金化和二次氧化可导致  $[\text{Al}]$ ,  $[\text{Ti}]$ ,  $[\text{O}]$  直接生成  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$ , 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可作为其形核核心。

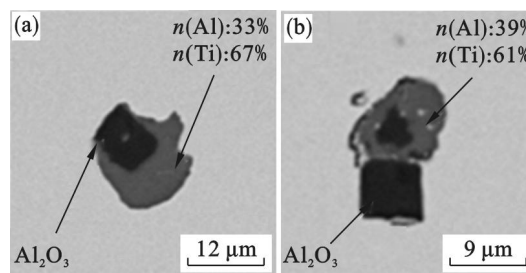
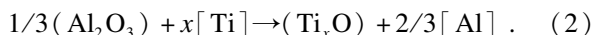
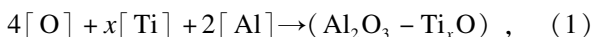


图 4 典型的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  形貌

Fig. 4 Morphology of typical  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  inclusions

(a) — $\text{Al}_{33}\text{Ti}_{67}$ ; (b) — $\text{Al}_{39}\text{Ti}_{61}$ .

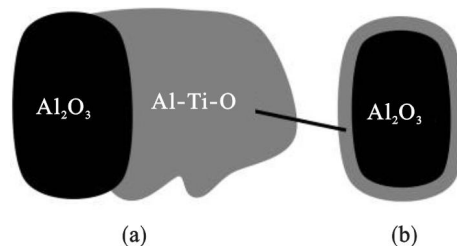


图 5  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物的两种生成机理

Fig. 5 Two types of generation mechanisms of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  inclusions

(a) —直接生成; (b) —Ti 还原  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

在 IF 钢的钢液成分条件下,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  和  $\text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物是不能稳定存在的, 随着精炼和浇铸的进行  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物逐渐转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物<sup>[8]</sup>. 图 6 为 IF 钢精炼和中间包浇铸过程中夹杂物的 5 种典型的形貌, 图 6a 到图 6b 都是  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  的过渡形貌, 主要出现在 Ti 合金化后和二次氧化的情况下, 图 6e 是夹杂物/钢液反应平衡后夹杂物的形貌. 图 6a 到图 6e 的夹杂物形貌分别为:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3))$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O})$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}(\text{Fe}))$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}$ ). 图 6a 中  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  半包裹  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 并且轮廓明显, 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  不是钢液中的  $[\text{Ti}]$  还原  $\text{Al}_2\text{O}_3$  而得到; 图 6b 中  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  外沿形成一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 并且这层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  之间往往有一层钢滴 ( $\text{Fe}$ ), 这和图 4 类似; 图 6c 中钢滴和  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  之间还有一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 说明钢滴来自夹杂物外部; 图 6c 和图 6d 的夹杂物为近球形, 符合液态夹杂物的特征. 如上所述, 可以将夹杂物中的钢滴分为两类: (1) 第 1 类存在于外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  之间, 可能与  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  有关; (2) 第 2 类存在于  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  或者  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的中心.

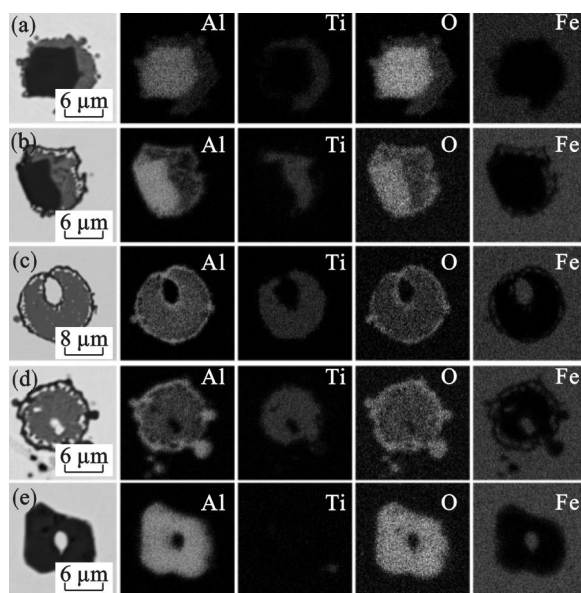
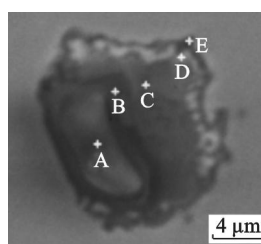


图 6 典型的夹杂物形貌转变  
Fig. 6 Morphology transition of typical inclusions

图 7 是图 6b 中夹杂物在二次电子模式下的形貌和成分, 可以看到夹杂物从里到外可以分为 5 个区域, 分别是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、含少量 Ti 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$ ,  $\text{Fe}$  (钢滴),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 说明外层的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  在与钢液反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 同时内层的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3 -$

$\text{Ti}_x\text{O}$ .



区域 编号	对应区域的成分/%		
	Al	Ti	Fe
A	97.47	2.53	0
B	85.44	14.56	0
C	30.58	69.42	0
D	0.00	0.00	100
E	91.40	8.60	0

图 7 图 6(2) 中夹杂物的成分

Fig. 7 Composition of the inclusion in Fig. 6(2)

如上所述, Al 脱氧后夹杂物主要类型为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 在 Ti 合金化后  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物明显增多, 最后夹杂物/钢液反应达到平衡以后  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 结合图 6 和图 7 的发现, 夹杂物的转变过程可以分为以下几个步骤, 如图 8 所示.

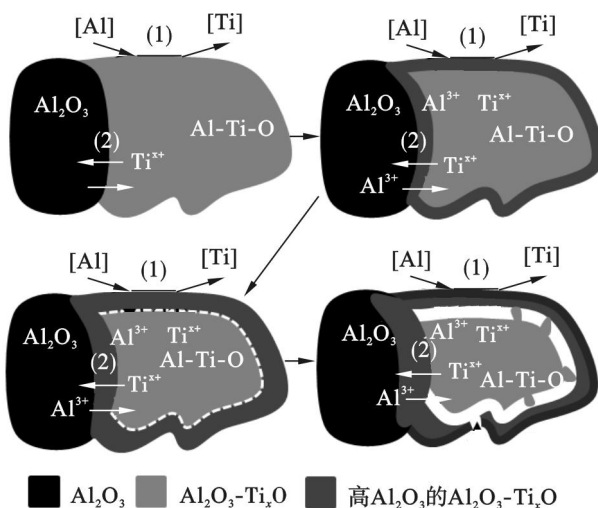


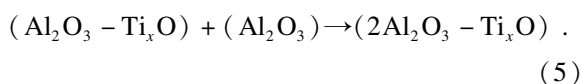
图 8  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  过程夹杂物的转变  
Fig. 8 Transition of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  Inclusions

1) Ti 合金化局部  $[\text{Ti}]$  含量较高导致  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  的生成, 并且多数  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为形核核心, 如图 6a 所示. 反应见式 (1):

2) 在 RH 的循环搅拌作用下, 钢液的成分很快变得均匀, 所以  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  与钢液中的  $[\text{Al}]$  发生置换反应, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  的表面生成一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 使得夹杂物的表面性质和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  一样, 容易形成簇状夹杂物, 如图 6b 所示. 反应如下:

$$3(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}) + 2[\text{Al}] \rightarrow 4(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3x[\text{Ti}] \quad (3)$$

同时,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  核心反应生成含 Ti 较低的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$ , 反应如下:



可能由于反应(4),(5)造成夹杂物的体积收缩,压力梯度使得钢液突破表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层,从而在  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  和表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层之间形成一层 Fe,如图 8 所示. 反应(4)发生在夹杂物的外表面,由于夹杂物表面生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层与 Fe 层,对夹杂物内部的  $\text{Ti}^{x+}$  向夹杂物外部的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层传质的动力学条件不利,所以当夹杂物内部完全转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  时,表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层厚度仍然较小,如图 6d 所示.

3) 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相比, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物与钢液的润湿性好,所以夹杂物内部的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  会自发地黏附在外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内表面,最终把 Fe 排挤到夹杂物的中心区域,如图 6d 和图 9a 所示. 从图 6d 可以看到,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  有黏结在外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内表面的迹象,并且有钢滴进入夹杂物的中心区域,当  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  为液态时,这个过程将会更容易. 另外一种夹杂物中钢滴形成机理是:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  在不规则的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面生成,钢滴被包裹从而直接存在于夹杂物内部,如图 9b 所示.

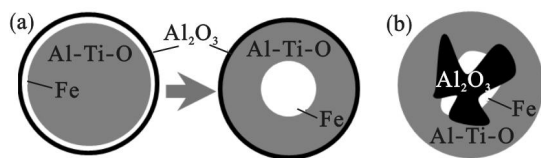


图 9 夹杂物内部钢滴形成机理的示意图

Fig. 9 Formation mechanism of steel droplets in the interior of the inclusions

(a)—黏结在外; (b)—包裹在内.

图 10 为热力学计算的 Fe-Al-Ti-O 相图,

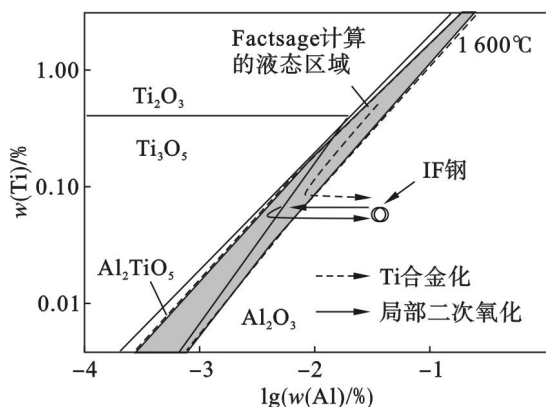


图 10 热力学计算的 Fe-Al-Ti-O 相图

Fig. 10 Fe-Al-Ti-O phase diagram

计算过程详见 Matsuura<sup>[6]</sup> 的报道. 当发生二次氧化,局部的  $[\text{O}]$  含量较高,首先生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物,随着周围的  $[\text{Al}]$  含量逐渐降低,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物表面生成,当夹杂物/钢液反应达

到平衡时,夹杂物又转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 而 Ti 合金化后局部的  $[\text{Ti}]$  含量较高,导致  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物生成,随着钢液成分的均匀,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  最终转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,如图 8 所示.

### 3 结 论

1) RH 破空后和中间包正常浇铸过程中,有二次氧化发生,夹杂物的 Ti 含量显著增高.

2) 对于含钛 IF 钢, Ti 合金化和二次氧化都会生成  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物,而钢中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可作为形核核心,研究发现有液态  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物存在.

3) 热力学计算表明, IF 钢中只有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物可以稳定存在;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_x\text{O}$  夹杂物被钢中的  $[\text{Al}]$  还原成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会导致钢滴进入夹杂物内部,最终形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包裹钢滴的夹杂物.

### 参考文献:

- [1] Doo W C, Kim D Y, Kang S C, et al. The morphology of Al-Ti-O complex oxide inclusions formed in an ultra low-carbon steel melt during the RH process [J]. *Metals and Materials International*, 2007, 13(3): 249 - 255.
- [2] Basu S, Choudhary S K, Girase N U. Nozzle clogging behaviour of Ti-bearing Al-killed ultra low carbon steel [J]. *ISIJ International*, 2004, 44(10): 1653 - 1660.
- [3] Wang C, Thomas N N, Seetharaman S. Transient behavior of inclusion chemistry, shape, and structure in Fe-Al-Ti-O melts; effect of gradual increase in Ti [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2010, 41(5): 1084 - 1094.
- [4] Pak J J, Jo J O, Kim S I, et al. Thermodynamics of titanium and oxygen dissolved in liquid iron equilibrated with titanium oxides [J]. *ISIJ International*, 2007, 47(1): 16 - 24.
- [5] Jung I H, Eriksson G, Wu P, et al. Thermodynamic modeling of the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  system and its applications to the Fe-Al-Ti-O inclusion diagram [J]. *ISIJ International*, 2009, 44(10): 1290 - 1297.
- [6] Matsuura H, Wang C, Wen G H, et al. The transient stages of inclusion evolution during Al and/or Ti additions to molten iron [J]. *ISIJ International*, 2007, 47(9): 1265 - 1274.
- [7] Park D C, Jung I H, Rhee P C H, et al. Reoxidation of Al-Ti containing steels by  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO-SiO}_2$  slag [J]. *ISIJ International*, 2004, 44(10): 1669 - 1678.
- [8] Fabienne R M, Lehmann J, Gaye H. Thermodynamic analysis of inclusions in Ti-deoxidised steels [J]. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2000, 29(5): 206 - 212.