

连铸坯中气泡产生原因分析及判断方法

肖寄光^{1,2} 王福明¹

(1 北京科技大学;2 韶关钢铁公司)

摘要 本文对连铸坯气泡的成因及特性进行了分析,并提出了识别气泡类型及改善和解决气泡问题的方法。

关键词 连铸坯 气泡 氩气保护

Analysis of Causes and Judging Method of Pinhole Formation in Continuously Cast Slab (Billet)

Xiao Jiguang^{1,2} and Wang Fuming¹

(1 Beijing University of Science and Technology;2 Shaoguan Iron and Steel Company)

Abstract This paper analyzes the occurring causes and features for pinholes in continuously cast slab(billet) and put forward the methods for classification of pinhole and measures for solving the pinhole problem.

Keywords Continuously cast slab(billet), Pinhole, Argon gas protection

1 前言

在钢的连铸过程中,不论是连铸“准沸腾钢”还是连铸高纯净度的镇静钢,国内外许多钢厂都遇到过连铸坯中的气泡问题,并且采取了相应的改进措施。有关连铸坯中气泡问题的科技文献,国内主要是侧重于连铸低硅低碳拉丝材等“准沸腾钢”^[1,2],高品质钢连铸坯中的气泡问题的研究主要见诸国外文献^[3,4,5,6],国内文献^[7]不多。

韶钢 2 号板坯连铸机于 2003 年 5 月投产,至 2004 年 10 月,所生产的 Q235、Q345、45、50、船板等钢号都出现了一些气泡废品。为此,本文根据前人的理论、经验以及韶钢的生产实践,对连铸坯气泡的表现形式及产生的原因进行了分析,推断连铸坯气泡的成因,并采取了相应的改进措施,达到了改善气泡问题的目的。

2 气泡产生的原因及表现特性分析

根据炼钢理论及前人的经验,连铸过程产生气泡(包括针孔)的主要原因有 3 类——脱氧不良、外来气体(空气、保护性气体)、水蒸气(来自潮湿的添加料和耐火材料等)。

2.1 脱氧不良

2.1.1 CO 气泡产生机理

脱氧不良时,产生的气泡为 CO 气泡。文献^[8]表明,在 1 500 ℃左右,钢液中与 [O] 优先发生反应的元素排列顺序为:Ca, Ba, Re, Al, Si, C, V, Mn, Fe, P, Cu, 其中的 Si, 在 1 500 ℃附近,跟 [O] 反应的优先顺序与 C 相当,即 [O] 会与 [C]、[Si] 同时发生反应。当钢中存在 [O] 时,发生碳氧反应的必要条件之一是,在一定温度下,排在 [C] 元素之前的强脱氧剂 [M] 与 [O] 反应达到平衡时的 [O] 浓度高于 [C] 与 [O] 反应达到平衡时的 [O] 浓度。

钢中碳氧反应^[2]:



$$\Delta_r G^0 = -22\ 186 - 38.386 T \quad (\text{J/mol}) \quad (1)$$

则:

$$\begin{aligned} \ln K &= \ln \left\{ (P_{CO}/P^0) / (a_{[C]} a_{[O]}) \right\} \\ &= 2\ 668.5/T + 4.617 \end{aligned}$$

因此:

$$a_{[C]} a_{[O]} = P_{CO} / P^0 \text{EXP}[-268.5/T - 4.617] \quad (2)$$

假设 CO 分压为一个标准大气压,无其它气

体, $P_{CO}/P^0=1$,

$$\text{令 } T=1\ 500+273=1\ 773\ \text{K}$$

$$\text{则 } a_{[C]}a_{[O]}=0.002\ 194 \quad (3)$$

设活度系数 $f_c=f_o=1$, 当 $w_{[C]}\%$ = 0.06 (低碳拉丝用钢的碳含量) 和 0.46 (45 号优质碳素钢的碳含量) 时, 由式(3)计算得到:

$$w_{[O]}\% = 0.036\ 57 \text{ 和 } 0.004\ 770 \quad (4)$$

这是在以上假设条件下, 与 [C] 平衡的 [O] 值。

当钢中存在酸溶铝时:



$$\Delta_r G^0 = -1\ 202\ 070 + 386.28\ T \text{ (J/mol)} \quad (5)$$

则:

$$\ln K = \ln\{1/(a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{O}]}^3)\}$$

$$= 144\ 584/T - 46.46$$

因此:

$$a_{[\text{Al}]}^2 a_{[\text{O}]}^3 = \exp[-144\ 584/T + 46.46] \quad (6)$$

令 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{O}]$ 的活度系数均为 1,

$$T=1\ 500+273=1\ 773\ \text{K}$$

$$\text{令 } w_{[\text{Al}]} \% = 0.010 \text{ 和 } 0.003,$$

计算得到:

$$w_{[\text{O}]} \% = 0.000\ 04 \text{ 和 } 0.04 \quad (7)$$

这是在以上假设条件下与 [Al] 平衡的 [O] 值。

由 (4)、(7) 可知, 当钢液中 [Al] 含量为 0.010% 时, 不论 [C] 为 0.06% 或 0.46%, 钢中的 [O] 都是先与 [Al] 反应, 也就是说, 钢中氧由脱氧元素 [Al] 控制, 不会发生碳氧反应; 当钢液中 [Al] 含量为 0.003% 及以下, 而且钢中不存在 [Ca]、[Re] 等其他强脱氧元素, 或其含量太低, 不足以控制钢中 [O] 时, 钢中的 [O] 都是由 [C] 控制, 首先发生碳氧反应, 钢中 C 含量越高, 越容易发生碳氧反应。

韶钢 4 个钢号的典型化学成分, 如表 1 所示。

表 1 韶钢 4 个钢号的成品钢板化学成分/%

钢号	Al	C	Ca	Cu	H	Mg	Mn	N	O	S	Si
Q235B	0.010	0.14	痕量	0.05	0.000 2	痕量	0.30	0.035	0.005 0	0.020	0.20
Q345B	0.015	0.16	痕量	0.05	0.000 2	痕量	0.30	0.040	0.004 0	0.010	0.30
45	0.010	0.46	痕量	0.05	0.000 2	痕量	0.30	0.040	0.004 0	0.010	0.30
SL-05	0.002	0.06	痕量	0.05	0.000 2	痕量	0.30	0.040	0.020 0	0.010	0.05

由表 1 可知, 由于前面 3 个钢号的铝元素含量都在 0.010% 以上, 因此, 钢中的 [O] 由 [Al] 控制, 不会发生碳氧反应; 而第 4 个钢号 SL-05, 铝元素含量低于 0.003%, 钢中的 [O] 由 [C] 控制, 发生碳氧反应。

以上的计算方式, 是假设有关元素的活度系数为 1, 更精确的活度系数, 可利用钢液中相关元

素的活度相互作用系数 e_i^j 及各钢种的化学成分进行计算^[9]:

$$\lg f_c = \sum e_c^j w[j] \quad (8)$$

$$\lg f_o = \sum e_o^j w[j] \% \quad (9)$$

计算结果如表 2 所示。

表 2 韶钢典型钢种的 C、O 活度及活度积

钢种	f_c	[C]	$a_{[C]}$	f_o	[O]	$a_{[O]}$	$a_{[C]}a_{[O]}$
Q235B	1.038	0.14	0.145	0.871	0.005 0	0.004 4	0.000 63
Q345B	1.054	0.16	0.169	0.839	0.004 0	0.003 4	0.000 68
45	1.099	0.46	0.506	0.747	0.004 0	0.003 0	0.001 52
SL-05	1.008	0.06	0.060 5	0.951	0.020 0	0.019 0	0.001 15

以上所计算的碳氧反应发生的条件, 是以钢中 CO 分压为 1 个标准大气压为前提, 碳氧反应发生的位置方框于靠近钢水表面的钢液中的

CO 气泡与钢液的界面处。实际上, 钢坯中 CO 气泡的出现, 经历了如下过程^[2]:

1) 树枝晶间的浓缩相(较大的碳氧浓度积)中

形成针孔气泡源；

2)通过局部的碳氧反应,针孔形成临界气泡；

3)通过气液界面持续的碳氧反应,临界气泡长大形成宏观气泡；

4)一部分宏观气泡长大后,在浮力的作用下向上运动,同时,气液界面持续碳氧反应,并吸附所遇到的夹杂和其它气泡,最后从钢水中逸出,或被凝固界面捕获留在连铸坯中；一部分宏观气泡不运动,附着在原树枝晶间,成为连铸坯“针孔”或皮下气泡。

因此,连铸坯中气泡的形成,生核(临界气泡)和长大是两个必不可少的环节。气泡源,主要在铸坯凝固过程的固液界面,而不是在相当于均相的钢液中。而临界气泡的形成和长大,与钢水的系统压强密切相关。系统压强一般分为如下两种：

$$P_{生} = P_{CO} + P_{H_2} + P_{N_2}$$

$$P_{阻} = P_{环境压强} + P_{钢水静压强} + P_{附加压强}$$

只有当 $P_{生} > P_{阻}$ 时,CO 气泡才能形成和长大。而连铸过程 $P_{阻}$ 最小的位置,就是最靠近结晶器液面的凝固坯壳的固液界面,越往下,钢水静压强越大,气泡越难形成和长大。距结晶器液面的一定深度, $P_{生} < P_{阻}$ 时,即使树枝晶间的浓缩相中形成针孔气泡源,但形不成临界气泡,更谈不上气泡长大,此时,即使钢中有一定的碳氧浓度积,碳氧反应也不可能再持续进行。

上述分析表明,铸坯中由于脱氧不良而形成的 CO 气泡,其存在的位置,从铸坯横截面观察,应该分布在铸坯皮下的一定深度。

2.1.2 CO 气泡实例

韶钢于 2000 年开发的 SL-05 低碳拉丝准沸腾钢方坯,几乎每条方坯都存在皮下气泡和针孔,分布很有规律,气泡严重时,形成“蜂窝”状,窝孔的分布方向与凝固方向相同,蜂窝状气泡在钢坯横截面(用刨床加工实物)上的分布如图 1,横截面的芯部存在一个非常对称的正方形,其内不存在气泡。图 1 证明了在其它条件相对稳定的前提下,存在一个由钢水静压强决定的气泡生成临界压强,也就是说,大于该压强的钢水,不再生成 CO 气泡。

2.1.3 改善和消除 CO 气泡的措施

加大连铸坯一冷水强度,提高连铸坯拉速,可适当减少 $[C]$ 、 $[O]$ 的相界面偏析富集,减少针孔气泡源,同时使钢水快速进入高静压强的下部区

域,能够有效抑制 CO 针孔气泡的长大。

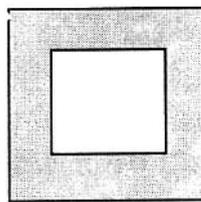


图 1 准沸腾钢方坯横截面上的蜂窝状气泡示意图(阴影部分)

为了顺利连铸低硅低铝准沸腾钢水,保证不产生大量皮下气泡,一方面,必须摸索出低碳准沸腾钢的合理的氧浓度(用固体电解质氧浓差电池测定钢中氧活度,通过钢包喂硅钙丝调节其值),韶钢的经验值为中包 $a_{[O]} = 30 \sim 60 \times 10^{-6}$;另一方面,在钢水中氧浓度一定的条件下,可适当提高拉速,进一步抑制皮下气泡的生成。

2.2 外来气体(保护性气体、空气、水蒸汽)

2.2.1 空气及其二次氧化

当连铸过程的钢水淌开浇铸,使钢流表面与大气直接接触,或保护浇铸装置有缝隙产生负压吸入空气,则发生钢水的二次氧化,钢中吸入大量空气。一方面,在气、液界面,空气中的氧分子、部分氮分子溶解进入钢中,增加了钢中 $[O]$ 、 $[N]$ 含量,空气中的二氧化碳,会部分地与钢中 C、Si、Mn、Al 等发生反应,生成金属氧化物和 CO 气体。钢液吸入空气导致二次氧化产生 CO 气泡的行为与钢水脱氧不良产生 CO 气泡的行为相同。另一方面,未溶解的空气(混合气体),以气泡的形式进入钢液,其行为与后面描述的保护性气体类似。

溶解在钢液中的部分氮、氧、氢等原子,当与钢中已经存在的气泡边界接触时,也会以原子形式扩散至界面,形成氮、氧、氢分子,进入气泡。

2.2.2 水蒸汽

主要来源有如下几方面：

1)精炼过程中添加的合金、造渣料、大、中包覆盖剂、结晶器保护渣,含有一定的水分,其中的部分水,分解成 $[H]$ 、 $[O]$ 进入钢液。为此,必须保证合金料的干燥或采取烘烤措施,保证进厂的覆盖剂、保护渣的水分在 0.5% 以下,防止受潮。

2)连铸过程,铸机水冷系统产生水蒸汽,由于抽风机能力不足,水蒸汽会沿铸机上升,在结晶器上盖板下表面凝成水滴,从结晶器铜板上口边沿

流入结晶器,进入结晶器保护渣,甚至部分水蒸汽从组合式结晶器角缝进入并上升,进入保护渣中,导致保护渣湿润,并在弯月面结渣,造成连铸不顺。这部分水蒸汽,只有很小一部分能进入烧结层,分解成 $[H]$ 、 $[O]$ 原子,而 $[H]$ 、 $[O]$ 原子进入钢水之前,必须透过渣层,因此,应该只有极小部分能最后进入钢液。

3)耐火材料中的水。主要指中包等耐火材料烘烤不干,在浇铸的前一阶段(主要是连浇炉的头几块坯或第一炉),水蒸汽全部进入钢中变成 $[H]$ 、 $[O]$ 原子。最后,若形成气泡,其化学成分应该是以 CO (如果钢中的脱氧合金如铝含量较高时,主要形成氧化物夹杂,不会形成 CO)和 H_2 为主,而且,其气泡的特点是:只有浇次的头一炉的前几支坯出现气泡,越到后面,气泡越少。一些钢厂的连铸坯,经常出现坯头气泡,这是原因之一(另一原因是开浇时,保护浇铸尚未到位,二次氧化较严重)。

2.2.3 氩气

当连铸采取全程保护浇铸且采用氩气保护时,在大包与中包之间,从大包下水口与大包浸入式长套之间的缝隙进入钢水中的氩气,随后从中包的钢液表面上浮逸出,气泡基本上不会进入结晶器。在中包与结晶器之间,从中包的塞棒、中包上水口透气砖、中包上下水口缝隙等位置进入钢水中的氩气,随钢流进入结晶器,这些氩气的作用:1)氩气防止了水口结瘤,抑制了组合式水口吸入空气导致的二次氧化;2)气泡从结晶器钢液的逸出活跃了结晶器保护渣;3)氩气泡边随钢流运动,边向上浮,加速了钢液中夹杂的上浮;4)还有冷却塞棒的作用。但是,进入结晶器的氩气泡,随钢液运动至结晶器的一定深度的不同部位,在固液界面,凝固的枝晶会捕捉气泡,导致铸坯气泡的形成。

2.2.4 外来气泡的特点

外来气泡,指氩气、空气等以气态形式进入钢中的气体,这里重点针对保护性气体氩气泡。

文献^[3]介绍了美国内陆钢厂(Inland Steel Company)的1号板坯连铸机(900 mm 弧形结晶器,铸机半径 12.3 m,结晶器中的坯厚为 240 mm)所生产的低碳和超低碳钢板坯,冷轧钢卷的表面或皮下出现铅笔状气泡(pencil blister),在钢卷退火后,皮下气泡所在位置甚至出现鼓泡。钢

卷出现气泡的主要位置,对应于钢坯的内弧宽面,距离铸坯两窄面 150 mm 以内。

文献^[6]对连铸过程中及成品坯中氩气泡的表现形式行了理论分析、模拟计算,得出结论:氩气泡在铸坯液芯中(主要指结晶器及其下方区域)存在上、下两个循环区,大多数氩气泡及其所经路径上吸附的夹杂,在结晶器内的上循环区运动后,绝大部分上浮到渣层;小部分体积较小的气泡及其所吸附的夹杂,运动到下循环区,在坯壳内表面附近循环,大部分被凝固坯壳的内表面所俘获。被俘获的气泡最终成为铸坯皮下气泡(铅笔状),轧制成材后以表面重皮、皮下气孔或夹杂簇的形式表现出来。连铸钢水在浸入式水口中的流量一定的前提下,当进入水口的氩气流量增大到一定值时,气体在水口中形成气幕,虽然能更好地防止水口结瘤,但会在水口的出口处形成不稳定的“环状气流”,相当于进入结晶器的钢水断续地夹带有“大气泡”进入结晶器,对结晶器内的流场产生间隙式的扰动,结晶器液面表现出无规则的波动和冒泡。外来气体在连铸坯中形成的气泡,其分布规律与结晶器中钢液的流场密切相关,只有被凝固壳的固液界面捕获的气泡才会留在铸坯中。该文献对断面为 230 mm×1 520 mm,拉速为 1 m/min,直径为 0.3 mm 的气泡进行了计算机示踪计算(Lagrangian approach 方法),结果表明,只要钢水存在紊流,就存在氩气泡被凝固坯壳内表面俘获的现象,也就是说,实际的连铸过程中,只要水口吹氩,钢坯的氩气泡几乎是不可避免的。

文献^[5]对 Hoogovens Staal BV 钢公司的断面为 200 mm×2 250 mm 的连铸板坯实物中存在的气泡,采用光学显微镜和图象分析技术、X 射线成像技术对板坯横截面上气泡分布的规律进行了全面检测和统计,并在真空室里钻孔取气,用质谱分析仪分析确定气体成分以氩气为主的气泡的气体组分及各组分含量,与文献^[6]的理论分析结果吻合,气泡分布不均匀,主要分布在板坯的皮下 60 mm 以内,而且主要分布在窄面及靠近窄面的宽面,气泡分布与气泡大小无关;气泡平均直径在 0.05~3.00 mm 之间,小气泡居多。

2.2.5 减少板坯外来气泡的方法

文献^[3~7]对连铸板坯外来气泡(主要指氩气泡)的产生原因、分布特点的理论和模型分析、铸坯实物检测的结果表明:由外来气体产生的连铸

坯气泡,是由于外来气体随钢流进入结晶器,在上浮过程中被凝固坯壳内侧面俘获而形成的。气泡在铸坯横截面的分布,与结晶器流场有关,主要分布在板坯的皮下一定深度的窄面和靠近窄面的宽面。气泡在运动过程中,几乎吸附了遇到的所有夹杂。

为了减少外来气泡,一方面,在保证水口不会堵塞和保证结晶器液渣层活跃的前提下,减少氩气(或其他外来干涉气体)流入量,当然,最理想的方法是不吹氩,而通过进一步提高钢水的纯净度或改变钢水中的夹杂性质来防止水口堵塞。另一方面,优化结晶器流场,减少气泡俘获率,主要方法,一是在不改变水口结构和氩气流量的情况下,适当降低拉坯速度,LTV 钢公司和内陆钢公司就采取过这种措施,效果明显,但影响了钢坯产量;二是优化结晶器浸入式水口的结构,包括流钢口的尺寸和形状、水口插入深度等,但该工作的难度大、周期长,必须进行适当的计算机仿真和水模拟实验。

3 韶钢板坯氩气泡问题及采取的改善措施

韶钢 2 号板坯连铸机采取全程氩气保护浇铸,有塞棒吹氩和中间包上下水口氩封,板坯的钢水酸溶铝含量都在 0.015%~0.040%,各种保护渣和合金料的现场取样检测的水份,都符合标准要求。存在气泡的 Q235B、Q345B、45 号钢坯,铸坯经火焰清理或车削加工发现,气泡分布在皮下 50 mm 以内,主要分布在板坯窄面及靠近板坯窄面 300 mm 以内的宽面;轧制的钢板表面,对于不切边的 40 mm 以上钢板,纵边侧面明显存在气泡,当靠近钢板纵边的位置的气泡密度大、尺寸大时,钢板表面的中间部位也存在少量气泡;当板材压缩比较大(钢板较薄)时,气泡成为重皮或被氧化消除。

可以认为,这种气泡是氩气泡。

为此,主要采取了如下措施:

1) 每个部位安装氩气流量计,在保证不堵水口和结晶器液面比较活跃的条件下,使两个部位的氩流量,特别是塞棒氩流量减到最少;强化对中

包水口的快换机构零件的质量检查,减少上下水口气隙,从而减少由于钢水负压造成大量保护性气体进入钢液。

2) 摸索水口最佳插入深度,优化流场。

通过采取以上措施,基本上解决了钢板气泡废品问题,但是,40 mm 以上的厚规格板,钢板纵边距边部 50 mm 以内,总是存在个别气泡或针孔,当然,这在用户可接受的范围内。

4 结束语

目前钢厂连铸坯中的气泡,主要有两种,一种是低成本生产的准沸腾钢气泡,只要将连铸钢水的溶解氧含量控制在一定的范围内,就能够控制气泡,保证连铸及铸坯轧制工艺顺利进行;一种是全程保护浇铸的镇静钢的氩气泡,通过控制气体流量和优化结晶器钢水流场,就能够得到有效控制。

参考文献

- 冯聚和. 准沸腾钢连铸坯的凝固组织和内部缺陷. 河北理工学院学报. 2000,1(22):31-35
- 孙维. 准沸腾钢连铸工艺技术研究. 炼钢. 2000,06(3):32-36
- O. Knoepke, M. Hubbard, J. Kelly, R. Kittridge and J. Lucas. PENCIL BLISTER REDUCTIONS AT INLAND STEEL COMPANY. 1994 STEELMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS:381-388
- H. D. Baker, G. W. Hallum, and G. D. Lawson. REDUCTION OF PENCIL PIPE DEFECTS AT LTV STEEL'S CLEVELAND WORDS NO. 1 CONTINUOUS CASTER
- W Damen, G. Abbel, G. de Gendt. Argon bubbles in slabs, a non-homogeneous distribution. La Revue de Metallurgie-CIT. 1997,6:745-750
- Brian G. Thomas. Behavior of Argon Bubbles during Continuous Casting of Steel. ISS 80th Steelmaking Conference. Chicago, IL, ISS, April 13-16, 1997:375-384
- 卢盛意. 冷轧薄钢板的表面缺陷. 连铸. 2004,(4):37-38.
- 陈家祥. 连续铸钢手册. 冶金工业出版社, 1991:37
- 张家芸. 冶金物理化学. 冶金工业出版社, 2004:214-216

肖寄光,男,1990年毕业于华中科技大学固体物理专业,高级工程师。北京科技大学钢铁冶金专业在读博士。

收稿日期:2006-02-10