

硅锰镇静低碳钢塞棒侵蚀机理研究及改进

赵家七^{1*}, 麻 晗¹, 马建超¹, 蔡小锋¹, 李 解²

(1. 江苏省（沙钢）钢铁研究院, 江苏 张家港 215625;
2. 江苏沙钢集团有限公司转炉炼钢厂, 江苏 张家港 215625)

Research on stopper rod corrosion mechanism and improvement for Si-Mn-Killed and low-carbon steel

ZHAO Jia-qi¹, MA Han¹, MA Jian-chao¹, CAI Xiao-feng¹, LI Jie²

(1. Institute of Research of Iron and Steel, Jiangsu/Shasteel, Zhangjiagang 215625, China;
2. Converter Steelmaking Plant, Shasteel Co., Ltd., Zhangjiagang 215625, China)

1. 前言

大包长水口、浸入式水口和塞棒是连铸三大控流元件。塞棒主要控制中间包到结晶器的钢水流量，保证钢水在结晶器中的液面稳定，确保生产顺行^[1-2]。因此，塞棒对于连铸过程的控制有着非常重要的作用。实际生产中，塞棒的侵蚀或结瘤问题会造成结晶器钢水液面波动过大，甚至被迫关流，严重影响生产的稳定顺行。

近年来，针于连铸过程中塞棒的异常侵蚀问题，国内外专家学者在塞棒材质^[3-7]或钢水成分以及精炼工艺操作条件^[8-11]方面均进行了大量的研究，也有从钢水钙处理工艺角度出发，分析塞棒的侵蚀原因^[12-17]。

沙钢转炉特钢车间 SAE 系列低碳低合金钢生产时，连铸浇注过程塞棒头侵蚀问题异常突出，导致塞棒控流不稳，被迫停浇，生产效率大幅降低。本文针对此问题，通过采用扫描电镜、XRF、XRD 以及热力学分析等手段，系统研究塞棒头的侵蚀机理，据此，对冶炼工艺及塞棒头理化指标进行优化改进，最终取得了良好的应用效果。

1.1 生产工艺介绍

SAE 系列低碳低合金钢主要在沙钢转炉特钢车间生产，生产工艺流程：顶底复吹转炉-双工位 LF 精炼炉-六机六流小方坯连铸机，小方坯连铸机规格 140 mm×140 mm。沙钢典型 SAE 系列低碳低合金钢成品主要化学成分如表 1 所示，其中 Al 含量 0.001-0.002%，Ti 含量≤0.0015%，Ca 含量≤0.0005%，Mg 含量≤0.0003%。由于强脱氧元素含量非常低，大生产 LF 精炼结束钢水 T.O 含量多在 0.0035%-0.0080%。LF 精炼结束进行软搅拌，软搅拌 10min 以上，然后运至连铸浇注，连铸采用 MgO-Al₂O₃-C 材质塞棒控流，浇注过程经常因塞棒头侵蚀，导致控流不稳而被迫停浇。

表 1 SAE 系列钢种内控成分(%)

Table 1 Chemical compositions of SAE series steels (%)

钢种/元素,%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
SAE1006Cr	0.0578	0.1372	0.2341	0.0119	0.0068	0.3177	0.0148	0.0210
SAE1008Cr	0.0716	0.1460	0.3267	0.0124	0.0079	0.3165	0.0153	0.0266
SAE1010Cr	0.1225	0.1381	0.3261	0.0121	0.0063	0.3164	0.0160	0.0299
SAE1012Cr	0.1305	0.1679	0.4293	0.0127	0.0071	0.3378	0.0123	0.0247

SAE1015Cr	0.1574	0.1466	0.3800	0.0155	0.0074	0.3184	0.0168	0.0310
SAE1017Cr	0.1809	0.1578	0.5099	0.0137	0.0074	0.3163	0.0137	0.0208
SAE1022Cr	0.2102	0.1670	0.6046	0.0155	0.0076	0.3678	0.0152	0.0213

1.2 取样与检测方法

选取一个中包 4、5 流侵蚀严重的塞棒头留样，并对 5 流塞棒头进行取样，侵蚀塞棒头形貌如图 1 所示。对新塞棒头和 5 流侵蚀塞棒头分别进行取样，将侵蚀物剥离，并使用球磨机将侵蚀物、新旧塞棒头耐材分别进行研磨粉碎并筛分，制备化学成分及物相分析试样。对精炼过程及中包钢水进行取样，加工制备电镜样品、气体分析样品。

利用 XRF（型号 ZSX Primus II）和 XRD（型号 D/max-2500/PC）对侵蚀物、塞棒头耐材分别进行成分和物相分析，确认侵蚀物、塞棒头化学成分和物相组成；采用 Labotom-3 切割机对塞棒头进行切割加工，制备侵蚀物与耐材金相试样，并对试验表面进行喷金处理，利用 EVO18 扫描电镜 SEM+EDS 对结瘤物与耐材本体之间区域进行元素面扫描分析；采用 CS-600 碳硫仪对新老塞棒头表层耐材 C 含量进行测定。另外，利用 SIGMA 扫描电镜 SEM+EDS 对钢中夹杂物进行分析，并利用氧氮氢分析仪对钢水 T.O 含量进行测定。



图 1 新塞棒头与旧塞棒头侵蚀形貌

Fig. 1 Corrosion morphology of new and old stopper rod head

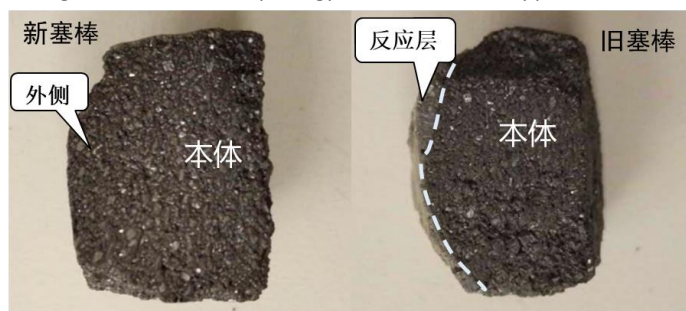


图 2 新塞棒头与旧塞棒头电镜样品形貌

Fig. 2 SEM sample morphology of new and old stopper rod head

2. 结果分析与讨论

2.1 塞棒头成分及物相分析

对新老塞棒头取样，分别分析其化学成分，如表 2 所示。由表 2 可以看出，塞棒头耐材本体主要为 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材质。由于侵蚀层非常薄，侵蚀物被钢水冲刷残留量少，难以剥离分析，因此主要成分差别不大，但使用后的塞棒 CaO 组分明显增加， SiO_2 含量略有增加，C 含量有一定减少。

表 2 塞棒头耐材本体主要成分(%)

Table 2 Refractory main compositions of stopper rod head (%)						
成分	C	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	其他
新塞棒头	21.6	45.3	25.9	4.2	0.9	2.1
旧塞棒头	18.5	47.7	23.7	5.5	3.1	1.5

为了进一步分析耐材及侵蚀物组成, 对其进行了物相分析, 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 塞棒头耐材主要为 $\text{MgO-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, 使用前后塞棒头主体物相组成变化不大, 使用后的旧塞棒头物相增加了 Mg_2SiO_4 相。

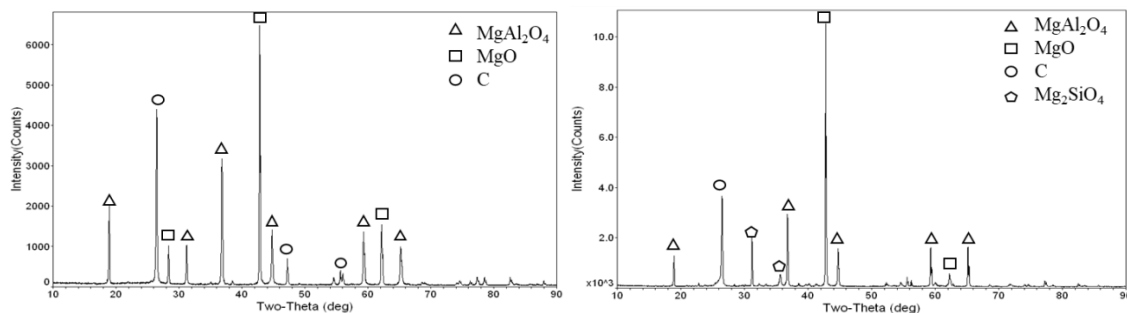


图 3 新塞棒头与旧塞棒头物相分析结果

Fig. 3 XRD results of new and old stopper rod head

2.2 塞棒头反应界面电镜分析

对使用后的塞棒头反应界面进行电镜分析, 图 4、图 5 分别为新、旧塞棒头横切后电镜面扫描结果。新塞棒头表层 Si 元素相对较高, 为塞棒头表层保护涂层, 塞棒头耐材本体主要为 C、Mg、Al 元素, 未发现 Ca 元素。使用后的塞棒头反应层完全脱 C, 主要为 Si、Ca、Mg、Al 元素。结合成分分析结果可知, 新塞棒头表面涂层主要为 SiO_2 组分, 本体 MgO 呈块状均匀分布, MgO 间隙中主要为 Al_2O_3 和少量 SiO_2 。使用后的塞棒头反应层含有少量的 Al_2O_3 , 主要为 SiO_2 、 CaO , 局部小块状的 MgO 被 SiO_2 、 CaO 包围。结合物相分析结果可知, SiO_2 与 MgO 反应, 形成低熔点的 Mg_2SiO_4 , 易被钢水冲刷带走, 只有少量的残留物, 对比新塞棒头可知, 表层的 CaO 主要为外来组分, 且 SiO_2 组分含量明显高于新塞棒头, 同样为外来组分。

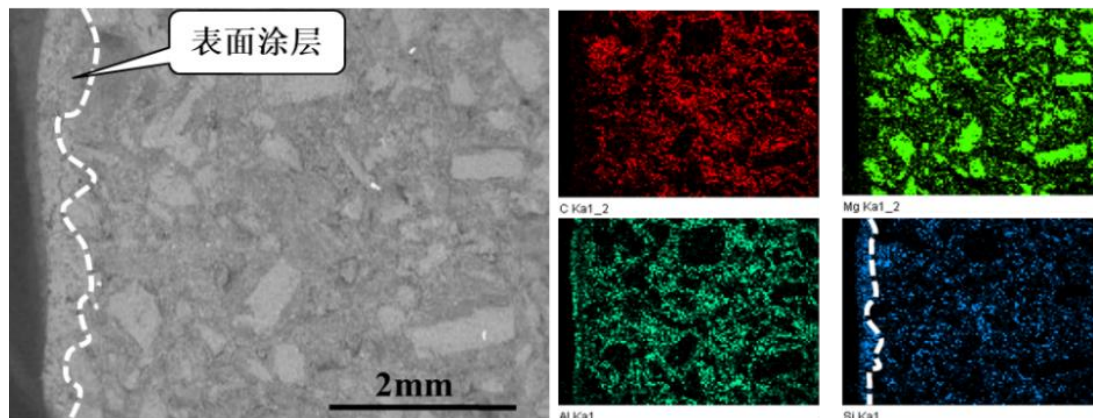


图 4 新塞棒头电镜面扫结果

Fig. 4 SEM mapping results of new stopper rod head

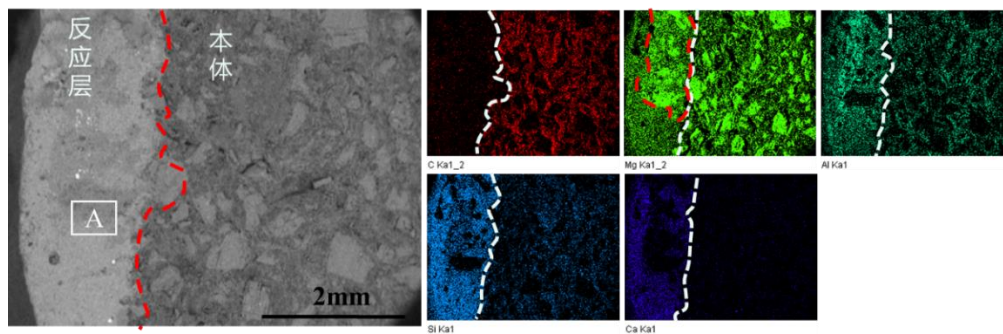


图 5 旧塞棒头电镜面扫结果

Fig. 5 SEM mapping results of old stopper rod head

将图 5 中使用后的塞棒头反应层区域 A 局部放大，采用扫描电镜进行能谱分析，如图 6（1）所示，元素成分含量如表 3 所示。谱图 1 区域主要为 MgO 组分，谱图 2、3 区域主要为 $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 组分。将图 6（1）中 B 区域继续放大进行能谱分析，如图 6（2）所示，元素成分含量如表 4 所示。图 6（1）中谱图 1、2 中主要为 $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ 组分，谱图 3 为 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 。图 6（1）中的谱图 1、图 6（2）中的谱图 3 均为高熔点相，编号（a）、（b）、（c）、（d）为多元复合低熔点相。图 6（1）、6（2）电镜能谱面扫化学成分如表 3 所示。

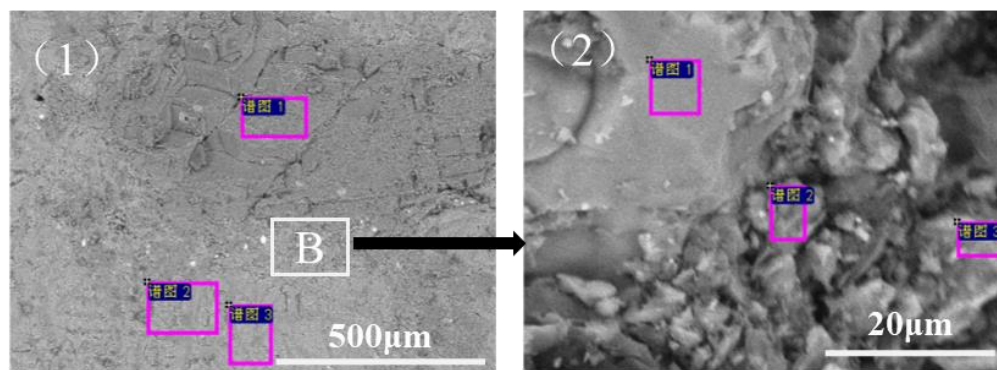


图 6 使用后的塞棒头反应层局部放大后电镜图

Fig. 6 SEM micrograph of reaction layer at stopper rod head after use

表 3 电镜能谱面扫的塞棒头主要化学成分(%)

Table 3 Main chemical compositions of stopper rod head scanned by electron microscopy spectrum (%)

位置	编号	谱图	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO	ZrO_2
6-(1)		谱图 1	96.69	1.69	0.98	0	0	0
	(a)	谱图 2	24.34	21.11	37.97	11.36	0	0
	(b)	谱图 3	19.81	17.54	42.44	14.00	0	0
	(c)	谱图 1	7.86	20.71	42.27	21.23	7.93	0
6-(2)	(d)	谱图 2	28.35	22.08	27.95	3.67	17.65	0
		谱图 3	28.21	64.01	1.42	0	0	6.36

2.3 夹杂物成分分析

对 LF 精炼进站、出站和中间包钢水进行取样，分析其夹杂物组分及形貌，如图 7、表 4 所示。结合图 7 和表 4 可以看出，钢水中主要为 $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 类低熔点球形夹杂物。SAE 系列钢种为硅锰脱氧钢，所用低碳硅铁、低碳锰铁等合金中含有少量的 Al 元素，因此夹杂物中含有一定的 Al_2O_3 组分。 SiO_2 组分含

量超过 50%，CaO 含量大部分在 20%以下，同时含有 15-25%的 MnO，该类多元复合夹杂物熔点非常低，与图 6（2）中局部组分相似。

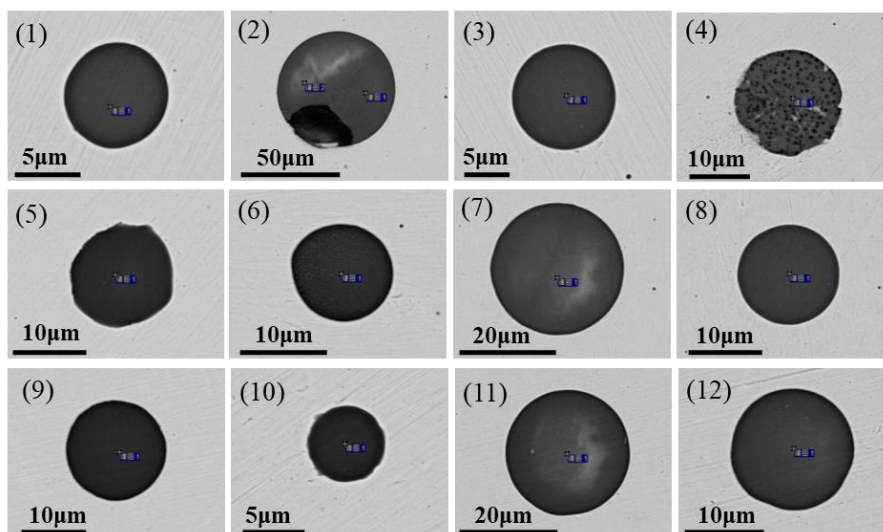


图 7 钢水中典型夹杂物形貌

Fig. 7 Typical morphology of inclusions in molten steel

表 4 典型夹杂物主要化学成分(%)

Table 4 Chemical compositions of typical inclusions

工位	组分	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO
LF 进站	(1)	0	14.09	55.28	7.18	23.45
	(2)	6.92	4.79	52.24	27.12	8.92
	(3)	4.17	4.96	56.12	18.88	15.86
	(4)	0	8.06	60.86	2.70	28.38
LF 出站	(5)	0	23.57	57.60	10.48	8.36
	(6)	0	0	78.91	0	21.09
	(7)	0	13.64	56.75	8.49	21.12
	(8)	0	3.94	57.62	13.06	25.38
中间包	(9)	6.78	0	61.67	12.59	18.96
	(10)	5.78	25.52	52.22	11.28	5.20
	(11)	0	22.36	54.00	7.19	16.45
	(12)	1.85	19.33	50.66	7.61	20.55

2.4 热力学计算分析

（1）夹杂物对 MgO 组分饱和和溶解度计算分析

利用热力学软件 FactSage 8.1 中的相图计算模块^[18]，计算中间包钢水中夹杂物组分的渣系对 MgO 饱和和溶解度。设定 Al₂O₃ 组分 20%，MnO 组分 18%，计算 SiO₂-CaO-MgO 系三元等温相图，计算结果如图 8 所示。通过相图可以看出，MgO 含量在 38%以下，CaO 含量在 25%以下，SiO₂ 含量 35%以上的区域全部为低熔点相，即 ABCDE 区域，熔点均在 1400℃以下，SAE 系列钢种中间包钢水温度在 1550℃左右，塞棒头表面反应层低熔点相随着钢水的流动冲刷而进入钢水，造成塞棒头侵蚀。所有的低熔点相中 Mg₂SiO₄ 熔点相对较高，所以在使用后塞棒头侵蚀物的物相中发现了 Mg₂SiO₄，而其余熔点更低的相极易被冲刷带入钢水，

在反应层残留量极低，物相分析难以发现。只有当 MgO 含量超 50% 以上，夹杂物中 MgO 含量才能接近饱和，据此可知，该类高 SiO₂ 组分的硅铝酸盐夹杂物对塞棒头具有很强的侵蚀作用。

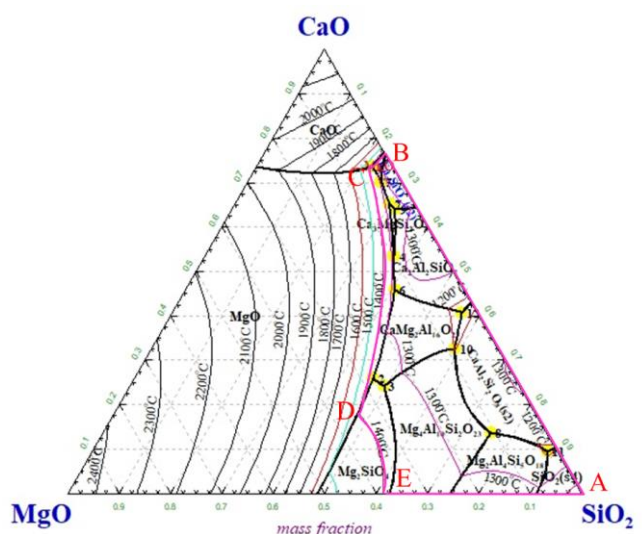


图 8 SiO₂-CaO-MgO 系等温三元相图

Fig. 8 Isotherm line in ternary phase diagram of SiO₂-CaO-MgO system

(2) 反应层组分冷却过程物相组成变化计算分析

对表 3 中编号 (a)、(b)、(c)、(d) 4 个组分利用热力学软件 FactSage 8.1 中 Equilib 模块进行计算，温度区间在 800-1800℃，如图 9 所示。由图 9 可以看出，组分 (a)、(b)、(c)、(d) 分别在 1430℃、1380℃、1300℃、1460℃，固相全部消失，渣系全部熔化，转变为液态渣系。中间包钢水温度在 1550℃ 左右，塞棒头表面反应层基本均为液态渣，在钢水冲刷作用下，极易侵蚀。

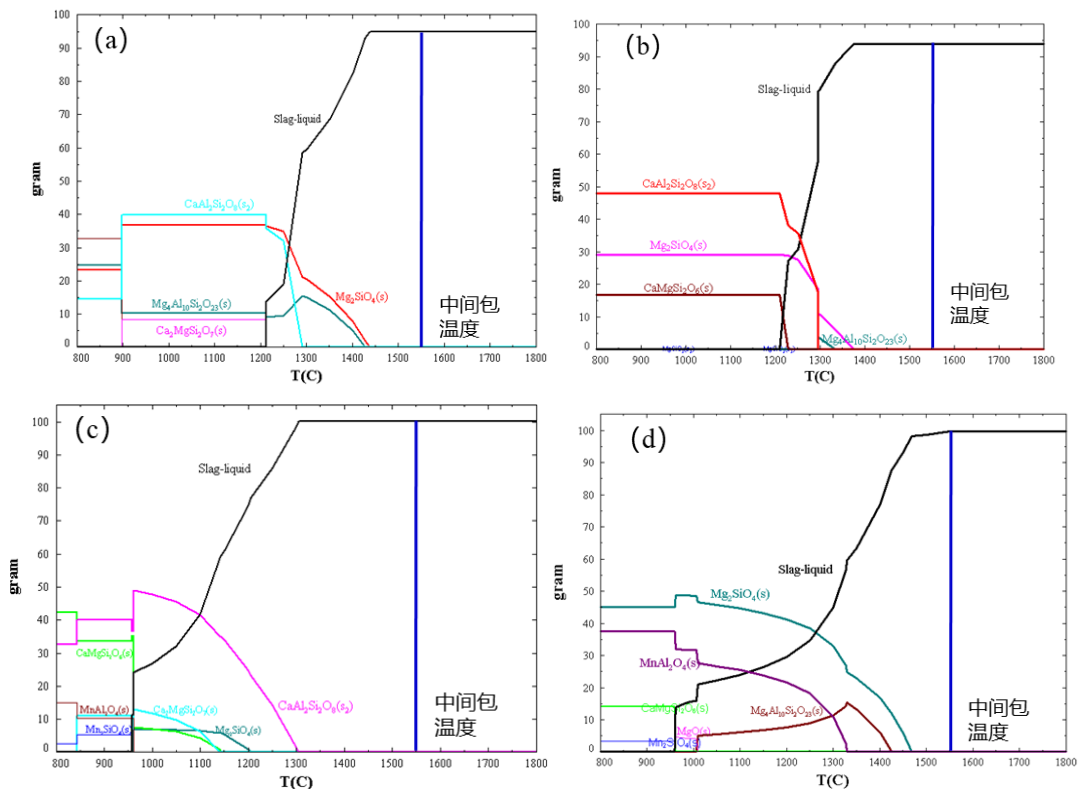


图 9 渣系冷却过程相变图

Fig. 9 Cooling precipitation phase transformation in slags

3. 塞棒头侵蚀机理

综合上述分析结果可知， $\text{MgO-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 质塞棒头侵蚀分为以下几个步骤：

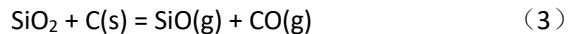
（1）塞棒头表层脱碳

钢水与塞棒头接触，塞棒头中的 C 溶解到钢水里，造成塞棒头表层脱碳。

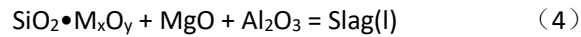


（2）塞棒头表层氧化脱碳

钢水中氧含量高，钢水中的 SiO_2 夹杂附着在塞棒头表面以及塞棒头本身存在的少量 SiO_2 组分，对塞棒头耐材中的碳元素进行氧化。



（3）夹杂物对塞棒头的侵蚀



当塞棒头表层脱碳后，孔隙率增加，有利于夹杂物附着，高 SiO_2 类硅酸性夹杂进入塞棒头表层耐材空隙，反应形成低熔点硅酸盐，被钢水冲刷带走，侵蚀机理如图 10 所示。

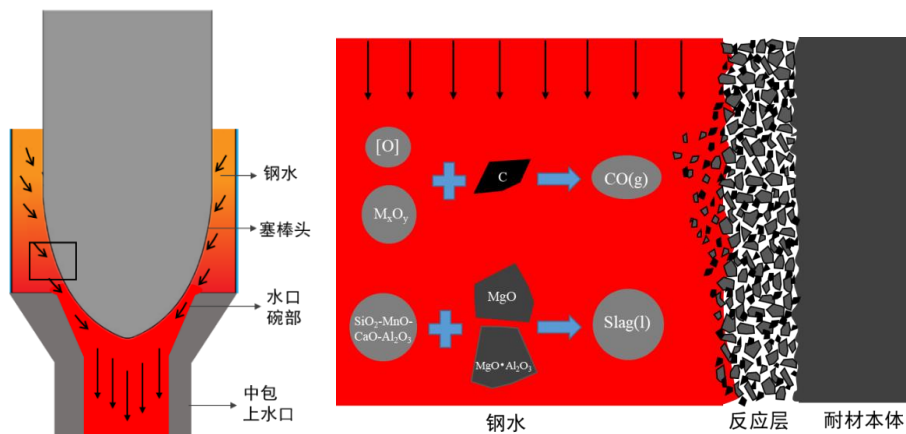


图 10 塞棒头侵蚀机理示意图

Fig.10 Schematic diagram of stopper rod head corrosion mechanism

4. 改进措施及效果

4.1 脱氧工艺改进

根据塞棒头侵蚀机理分析结果，提出改进措施包括：1）加强钢水脱氧，降低钢水总氧含量；2）提高炉渣碱度，提高夹杂物中的 CaO 组分；3）降低塞棒头 C 含量，适量添加抗氧化组分；4）降低塞棒头耐材气孔率，提高致密度。

转炉出钢过程将石灰与硅铁同时加入，利用钢水混冲将石灰与脱氧产物充分反应，形成硅酸钙夹杂。锰铁合金在出钢后期加入，减少 Mn 元素的氧化，增加夹杂物中 CaO 组分含量，减少夹杂物中 MnO 组分含量，提高夹杂物碱度和熔点，减轻夹杂物对塞棒头的侵蚀作用。同时，在 LF 精炼过程中适当补加石灰，提高炉渣碱度，同时采用电石与铝粒，对渣面进行充分扩散脱氧，提高渣中 Al_2O_3 组分含量，将精炼二元硅酸钙渣系转变为硅铝酸钙渣系，将炉渣碱度控制在 2.0 以上，渣中 T.Fe+MnO 控制在 2.0% 以下，使钢水中 T.O 含量由 0.0035-0.0080% 降至 0.0040% 以下，钢水 T.O 含量的降低结合塞棒头 C 含量的减少，可减弱化学反应式（2），即减少塞棒头中 C 元素的氧化量，有助于减轻塞棒头的侵蚀。

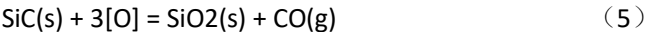
表 5 改进前后精炼渣系成分对比（%）

Table 5 Compositions of refining slags before and after improvement（%）

成分	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO+T.Fe	CaF ₂
原工艺	40-45	5-10	30-35	5-8	≤5.0	3-6
优化工艺	50-55	15-20	20-25	8-10	≤2.0	1-3

4.2 塞棒头理化指标改进

首先降低塞棒头碳含量及气孔率，提高塞棒头致密度，同时在塞棒头中添加适量 SiC，提高抗氧化性能，化学反应式如（5）：



SiC 与钢水中氧反应，减少塞棒头的氧化脱碳，同时反应生成的 SiO₂ 可填充塞棒头表面脱碳反应形成的孔隙，阻碍氧化脱碳反应的进行，进而减轻塞棒头的侵蚀作用。改进前后塞棒头理化指标对比如下。

表 6 改进前后塞棒头理化指标对比

Table 6 Physical and chemical properties of stopper rod head before and after improvement（%）

指标	C	MgO	Al ₂ O ₃	SiC	其他	体积密度,g/cm ³	显气孔率,%
改进前	15-25	≥40	≤30	0	<5	≥2.30	≤17%
改进后	≤12	≥65	≤15	2-4	<2	≥2.50	≤12%

4.3 应用效果

通过对 SAE 低碳低合金钢塞棒侵蚀原因深入分析，提出改进脱氧造渣工艺、优化塞棒头理化指标等措施，有效解决了塞棒头侵蚀导致的控流波动问题，提高了连铸浇注稳定性，稳定了生产，使 SAE 系列低碳低合金钢连浇炉数由最低的 8-10 炉提高至 15 炉以上，生产应用效果显著改善。

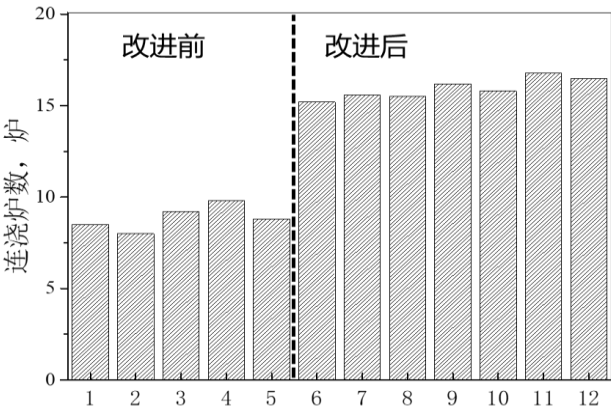


图 10 SAE 系列钢种改进前后连浇炉数对比

Fig. 10 Comparison of sequential casting heats in SAE steels before and after improvement

5. 结论

(1) 塞棒头侵蚀原因主要为耐材中的碳含量高，与钢水中的氧反应，形成塞棒头表层脱碳层，钢水中高 SiO₂ 组分的夹杂附着在塞棒头表层，与塞棒头本体耐材中的 MgO、MgO•Al₂O₃ 反应，生成硅酸盐类低熔点相，在钢水流动冲刷作用下，造成塞棒头侵蚀。

(2) 优化脱氧合金化及造渣工艺，提高炉渣碱度，并加强钢水、炉渣脱氧，将钢水中总氧含量由 0.0035-0.0080%降至 0.0040%以下，结合塞棒头理化指标的改进，降低塞棒头碳含量及气孔率，提高塞棒头致密度，同时在塞棒头中添加适量 SiC，提高抗氧化性能，综合减轻塞棒头的侵蚀问题。

(3) 通过改进脱氧造渣工艺、优化塞棒头理化指标等措施，有效解决了塞棒头侵蚀导致的控流波动问题，提高了连铸浇注稳定性，使 SAE 系列低碳低合金钢连浇炉数由最低的 8-10 炉提高至 15 炉以上，生产应用效果显著。

参考文献

- [1] 贺中央. 连铸用功能耐火材料的现状及发展趋势[J]. 耐火材料, 2011, 45(6): 462-465+474.
- [2] 蔡开科. 连铸坯质量控制[M], 北京, 冶金工业出版社, 2010, 137.
- [3] 宋云阶. 整体塞棒头部用 MgO-C 材质耐用性的改进[J]. 江苏陶瓷, 2013, 46(5): 10-14.
- [4] 刘国齐, 李红霞, 杨金松, 等. 高耐蚀性整体塞棒的开发研究[C]. 第五届国际耐火材料学术会议. 中国金属学会中国硅酸盐学会: 北京, 2007, 32-35.
- [5] 荣学良, 吕建权, 张志刚. 薄板坯连铸中间包塞棒侵蚀原因分析[J]. 河北冶金, 2002(1): 15-17.
- [6] Cho M K, Jung I H. Corrosion of Nozzle Refractories by Liquid Inclusion in High Oxygen Steels[J]. ISIJ International, 2012, 52(7):1281-1288.
- [7] Y. Vermeulen, B. Coletti, B. Blanpain, etc al. Material Evaluation to Prevent Nozzle Clogging during Continuous Casting of Al Killed Steels[J]. ISIJ International, 2002, 42(11): 1234-1240.
- [8] 孙毅杰, 刘晓峰, 高祝兵, 等. 钢水可浇性引起连铸机非计划断浇原因分析[J]. 连铸, 2011, (4): 20-24.
- [9] 许可. Al₂O₃-C 质整体塞棒在钙处理钢中的应用[J]. 四川冶金, 2012, 34 (1): 16-20+33.
- [10] 闫文涛, 李勤. 连铸过程高钙钢种塞棒侵蚀原理及治理研究[J]. 冶金管理, 2019, 96-98.
- [11] 韩清连, 李刚, 霍立国. 防止中间包塞棒渣线侵蚀的生产实践[A]. 中国金属学会耐火材料分会. 第十七届全国耐火材料青年学术报告会论文集[C]. 中国金属学会耐火材料分会: 洛阳, 2020: 6.
- [12] Basu S, Choudhary S K, Girase N U. Nozzle Clogging Behaviour of Ti-bearing Al-killed Ultra Low Carbon Steel[J]. ISIJ International, 2007, 44(10):1653-1660.
- [13] Guillo P, Simoes J. Inclusion composition influence in castability effect of marginal steel composition changes[C]. Third International Conference on Continuous Casting of Steel in Developing Countries, The Chinese Society for Metals, Vesuvius Research, Feignies -France, (2004), 122.
- [14] XIE D, Garlick C, Tran T. The wear of tundish stopper refractories by inclusion slags[J]. ISIJ International, 2005, 45(2):175-182.
- [15] 许涛, 邹长东, 赵家七, 等. 含铝冷镢钢塞棒侵蚀原因分析与改进[J]. 钢铁, 2016(12): 41-46.
- [16] 刘瑞柱. 连铸 Ca 处理钢用塞棒的性能研究[J]. 酒钢科技, 2017(4): 75-79+89.
- [17] 周杨鹏, 杨健, 鲁欣武, 等. 钙处理低合金高强钢连铸过程中塞棒侵蚀机理及其改进[J]. 炼钢, 2021, 37(3): 44-50+57.
- [18] C.W.Bale, P.Chartrand, S.A.Decterov, G.Eriksson, etc al. FactSage thermochemical software and databases[J]. Calphad, 2002, 26(2): 189-228.