

· 工艺技术 ·

含铝冷镢钢连铸塞棒结瘤分析和预防工艺措施

贺道中¹ 李光强²

(1 湖南工业大学冶金校区, 株洲 412000; 2 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘要 通过对连铸 0.03% ~ 0.06% Al 冷镢钢中间包浸入式水口、塞棒耐火材料和结瘤物的检测和结瘤形成机理的分析, 提出防止塞棒结瘤的工艺措施: 采用出钢流加高铝锰铁合金和钢包吹氩喂铝线; 中间包用挡墙和高液位操作以促进 Al₂O₃ 上浮; 全程保护浇铸; 控制精炼后 T[O] ≤ 15 × 10⁻⁶; 降低塞棒头部 SiO₂ 含量, 提高 ZrO₂ 含量。通过改进工艺操作, 连铸塞棒水口结瘤明显减少, 平均连浇炉数 ≥ 12 炉。

关键词 含铝冷镢钢 连铸 塞棒结瘤 预防措施

Analysis on Stopper Clogging Mechanism and Preventive Measures for Continuous Casting Aluminum Bearing Cold Heading Steel

He Daozhong¹ and Li Guangqiang²

(1 College of Metallurgy, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412000; 2 Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The process measures to prevent stopper clogging have been presented by measuring materials of stopper and tundish submerged entry nozzle and clogging for casting 0.03% ~ 0.06% Al cold heading steel and analysis on formation mechanism of clogging. The measures are to adopted adding high AlMnFe alloy in tapping flow and feeding Al wire with argon blowing; tundish with dam and high liquid lever operation to promote Al₂O₃ floating; whole process protective casting; controlling T[O] ≤ 15 × 10⁻⁶ after refining; decreasing SiO₂ content in head of stopper and increasing ZrO₂ content. The casting stopper nozzle clogging obviously decreased by using improved process operation, the average continuous casting heats were ≥ 12 heats.

Material Index Aluminum Bearing Cold Heading Steel, Continuous Casting, Stopper Clogging, Preventive Measures

湘钢 2004 年开始采用转炉-连铸试制生产 XSWECH8A、XSWRCH18A、XSWRCH22A、XSWRCH35A 等含铝冷镢钢系列, 2006 年月产量达 1.5 万 t, 湘钢已成为国内最大的生产含铝冷镢钢企业之一。湘钢含铝冷镢钢 [Al] ≥ 0.02%, 属于较难浇铸的钢种^[1], 开发初期, 连浇 2 ~ 3 炉就出现塞棒结瘤、水口堵塞, 严重影响了高质量冷镢钢的生产。

1 塞棒水口耐火材料及结瘤物检测与分析

1.1 塞棒水口耐火材料的化学成分

湘钢二炼钢 4[#] 连铸机连铸塞棒水口耐火材料的化学成分检测结果见表 1。4[#] 连铸机从奥镁公司进口的连铸功能耐火材料, 生产中常出现塞棒和上水口(整体浸入式水口)侵蚀快, 连浇 2 ~ 3 炉后就

出现不能有效控制钢流。实验分析得出: (1) 塞棒和上水口中抗钢水侵蚀和剥落的 Al₂O₃、C 偏低; 塞棒棒头抗钢水冲刷的 ZrO₂ 达不到要求; (2) 上水口组合锆芯是以 ZrSiO₄ 与 ZrO₂ 为主结合的, SiO₂ 易引起制品开裂, 特别是浇铸含铝钢水时, SiO₂ 会与钢水中的 C、Al、Mn、Ti 发生反应, 生成低熔点的硅酸盐致使水口侵蚀加快; 此外生成高熔点的 Al₂O₃ 还会沉积水口壁, 造成水口堵塞。建议降低塞棒头部和上水口耐火材料中 SiO₂ 含量, 增加塞棒头部的 ZrO₂ 含量; 上水口上部全部使用 ZrO₂ 材料; 增大塞棒头部圆弧半径和夹角; 中间包水口的进口呈圆角。

1.2 中间包塞棒(头部)结瘤物物相组成

湘钢含铝冷镢钢典型钢种的化学成分和铝含量见表 2。湘钢浇铸含铝冷镢钢采用 Al-C-Zr 质塞棒、水口, 将结瘤物剖开, 即可观察到断面富集着大量的夹杂物, 经分析其组成为 (%) 52.75Al₂O₃、12.58CaO、2.95SiO₂、23.32TFe、17.50MFe、3.38MgO 及其他少量的氧化物。通过对结瘤物相 X-射线衍射发现, 以 Al₂O₃ 为主, 还混有 CaO · 6Al₂O₃、MgO · Al₂O₃ 尖晶石以及少量的 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂、2CaO ·

表 1 塞棒水口耐火材料的成分/%

Table 1 Ingredient of refractory materials of stopper and nozzle / %

部位	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	C + SiC
中间包上水口(本体)	54.00	2.12	14.12	29.60
中间包下水口(本体)	57.20	-	13.90	28.90
中间包塞棒(头部)	61.59	6.16	3.84	27.58

表 2 典型含铝冷镢钢的化学成分/%
Table 2 Chemical compositions of typical aluminum bearing cold heading steels /%

钢号	C	Si	Mn	P	S	Al
XSWRCH8A	0.05 ~ 0.10	0.04 ~ 0.09	0.30 ~ 0.45	≤0.020	≤0.010	0.03 ~ 0.06
XSWRCH18A	0.16 ~ 0.20	0.04 ~ 0.09	0.68 ~ 0.85	≤0.020	≤0.010	0.03 ~ 0.06
XSWRCH22A	0.20 ~ 0.23	0.04 ~ 0.09	0.75 ~ 0.90	≤0.020	≤0.010	0.03 ~ 0.06
XSWRCH35A	0.32 ~ 0.37	0.12 ~ 0.20	0.45 ~ 0.60	≤0.020	≤0.015	0.03 ~ 0.05

SiO₂ 硅酸盐、金属铁颗粒,结瘤物相 X-射线衍射能谱分析如图 1 所示。

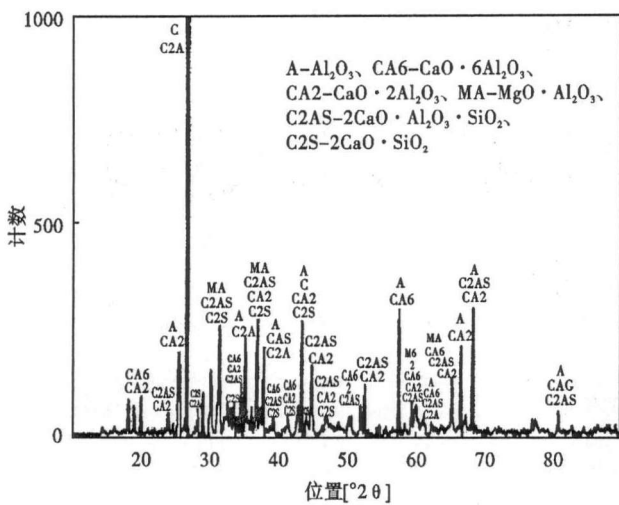


图 1 中间包塞棒结瘤物相 X-射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction line of clogging materials of stopper and submerged entry nozzle of tundish

1.3 含铝冷镢钢浇铸结瘤物的形成机理分析

1.3.1 Al₂O₃ 及 CaO·6Al₂O₃ 系矿物的形成

塞棒头或水口耐火材料孔隙中吸附氧,或由于高速铸流下落运动造成负压,把空气由水口耐火材料孔隙抽引吸入到水口内壁,与钢液中铝反应生成 Al₂O₃;钢液与塞棒头、水口表面润湿,借助于钢液的脉动,把铝传送到塞棒头表面与 SiO₂ 发生反应形成 Al₂O₃;钢液经过塞棒头、水口时,因温度低,使 Al-O 平衡发生移动,析出氧与钢中铝反应生成 Al₂O₃。

含铝冷镢钢钙处理时,加钙量不足,Al₂O₃(熔点 2020 °C)夹杂改性不充分,生成同样熔点较高的 CaO·6Al₂O₃(熔点 1850 °C)、CaO·2Al₂O₃(熔点 1750 °C)系钙铝酸盐。钢中 Al₂O₃、CaO·6Al₂O₃ 和 CaO·2Al₂O₃ 系钙铝酸盐熔点高,较粘稠,不能从钢液中很快浮出。

1.3.2 夹杂物在塞棒头的粘附

根据 SEM 图像,白色的 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 等硅铝酸盐几乎填充在深灰色的 CaO·6Al₂O₃ 间隙中。可以认为,当 Al₂O₃ 没有被 CaO 充分改性为液体氧化物时,Al₂O₃ 颗粒或生成的 CaO·6Al₂O₃ 颗

粒之间会形成熔融 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 硅铝酸盐的液体连接桥并迅速粘附塞棒头。因为在喂 CaFe 线时,生成了熔融 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 硅铝酸盐,起到粘结剂的作用。

即使是 Ca 处理的 Al 脱氧钢水,钢水表面张力所产生的粘附力也会对夹杂物的粘附产生较大的作用^[2]。由于熔融 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 硅铝酸盐与 Al₂O₃ 或 CaO·6Al₂O₃ 的夹杂物颗粒接触时会发生反应。因熔融 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 硅铝酸盐的液体连接桥的连接力所产生的粘附力会作用于球形夹杂物颗粒间。由于这些粘附力比钢水表面张力产生的粘附力还大。在浇铸含铝冷镢钢 Ca 处理钢水时,生成熔融 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 硅铝酸盐的情况下,可以认为因 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 硅铝酸盐的液体连接桥的连接粘附力是导致夹杂物粘附在塞棒头的主要原因。

Al₂O₃ 夹杂物的密度为 3970 kg/m³,作用于半径 10 μm 的夹杂物颗粒的浮力为 1.24 × 10⁻¹⁰ N。钢水的动粘性系数为 7.14 × 10⁻⁷ m²/s。如果假设塞棒头附近或水口内的钢水流速为 2 m/s,作用于半径 10 μm 的夹杂物颗粒间的牵引力为 6.24 × 10⁻⁶ N,比作用于夹杂物颗粒的浮力大得多。可以认为,作用于粘附在塞棒头或水口内壁的结瘤物的力主要是钢水流所产生的牵引力。但 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 硅铝酸盐的液体连接桥的连接粘附力比作用于夹杂物颗粒的牵引力大,即使在浸入式水口内钢水高速流动的情况下,粘附在塞棒头和水口界面的夹杂物颗粒也不会脱落。

2 湘钢含铝冷镢钢浇铸防止结瘤的措施及效果

2.1 优化脱氧操作,减少脱氧产生的 Al₂O₃ 夹杂

将加入钢中的铝量分为两部分,一部分用高铝锰铁合金的形式随钢流加入钢包,主要是脱去钢水中的氧。其余部分的铝量用铝线在吹氩站喂入到钢包,进一步脱去残余的与碳相平衡的氧,并溶解于钢中保证达到规定的 [Als],起细化晶粒作用。这既可提高 Al 的收得率,又减少钢中 Al₂O₃ 夹杂含量^[3]。

2.2 利用中间包促进 Al₂O₃ 夹杂物上浮

(1)中间包采用挡墙,增加中间包容量,促进夹杂物的聚集、长大,促使 Al_2O_3 夹杂上浮。

(2)中间包高液位操作,正常浇铸不得低于650 mm,炉与炉衔接不低于450 mm,浇铸中保持液面平稳,停浇时要求液面不低于300 mm。

2.3 强化全程保护浇铸,防止钢水二次氧化

(1)防止吹氩站吹氩不当造成的二次氧化。吹氩时禁止暴吹,特别是在喂铝线后要“弱吹”,尽量减少钢液面裸露,避免钢中的铝被氧化。

(2)连铸防止二次氧化。钢包-中间包采用长水口,并在长水口与钢包滑动水口之间采用气体保护(氩封)。在中间包液面上加上覆盖剂,结晶器液面覆盖专用保护渣,中间包-结晶器采用浸入式水口进行保护以防止二次氧化。

2.4 合理的钢水钙处理工艺

钢水钙处理时,如对钢中溶解钙和酸溶铝含量控制不当,即 Al_2O_3 夹杂物改性不充分,不但不能生成液态的 $(\text{CaO})_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ 复合夹杂物,还有可能产生高熔点的固态钙、铝复合夹杂,不但起不到净化钢液和解决水口堵塞的作用,结瘤现象反而会比没有进行钙处理时更严重。湘钢含铝冷镢钢连铸结瘤物分析表明:钙处理时生成了熔点同样较高的 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 系钙铝酸盐。

通过控制出精炼站时 $T[\text{O}] \leq 15 \times 10^{-6}$,可以减少 Al_2O_3 夹杂物。含铝钢水钙处理时,通过控制钢水中适当的 $[\text{Ca}]/[\text{Al}]$ 、 $T[\text{O}]/[\text{Ca}]$,尽可能地将高熔点的 Al_2O_3 变性为低熔点的 C_{12}A_7 球状夹杂或近似 C_{12}A_7 的复合钙铝酸盐。从而避免塞棒结瘤和水口堵塞事故^[1]。

合理控制钢中的酸溶铝 $[\text{Als}]$,是降低夹杂物和避免水口堵塞的关键工艺。湘钢生产实践表明,钢中酸溶铝 $[\text{Als}]$ 宜控制在0.02%~0.04%。

湘钢Ca处理Al镇静钢时,控制CaFe线喂入量,每吨钢钙加入量应不低于0.2 kg。将钙加入钢液时,重要的是钙的释放深度要足以防止钙的自然蒸发。1600℃时钙的蒸汽压约为182.4 kPa,与在约1.6 m深度的钢水静力相当。由于钙的蒸汽压小,要想提高钙的收得率,须将钙喂得深,主要通过增加喂线速度来增加钙的释放深度,故必须保证较高的喂线速度,才能使CaFe线穿透渣层并达到一定的深度,增大钢水对钙吸收率,减少炉渣的氧化,生产实践表明,CaFe线喂入速度控制在2.0~5.0 m/s比较合适。

控制 $[\text{Ca}]/[\text{Al}] > 0.10$, $[\text{Als}]/[\text{Alt}] \geq 95\%$ 。

湘钢控制钙铝比为0.10~0.14的炉次,钢中B类粗系夹杂和B类粗系夹杂物的级别均低于钙铝比低于0.10的炉次。

同时,为了把 Al_2O_3 更好地改质为铝酸钙,还应控制钢中 $T[\text{O}]/[\text{Ca}] = 0.7 \sim 1.2$ 的较窄范围。为了把 Al_2O_3 系夹杂物改质为 C_{12}A_7 ,必须把钢水中的 $[\text{Al}]$ 及 $[\text{S}]$ 降低到其与 C_{12}A_7 平衡的值以下进行钙处理。湘钢含铝冷镢钢生产时,采用颗粒镁铁水预处理,结合LF精炼脱S工艺,保证钙处理前钢中的 $[\text{S}]$ 一般控制 $\leq 0.015\%$ 。

2.5 改进塞棒材质

降低塞棒头部耐火材料中 SiO_2 含量,减少 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 硅酸盐粘结相的生成。增加塞棒头部的 ZrO_2 含量,提高塞棒棒头抗钢水冲刷侵蚀的能力。提高水口材质纯度和致密度,耐火材料表面最好设置复合涂层。

湘钢二炼钢自采纳了优化脱氧操作、改进塞棒水口连铸功能耐火材料的性能、保护浇铸和合理的钙处理等防止水口塞棒结瘤的措施以来,含铝冷镢钢 $T[\text{O}] < 45 \times 10^{-6}$,钢中 $[\text{S}] < 0.012\%$;连铸塞棒水口结瘤明显减少。

3 结论

检测表明,迅速粘附塞棒头和浸入式水口内壁的主要是 Al_2O_3 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及少量的 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 硅酸盐,其主要来源是钢水中的氧化物夹杂。当钢水中的夹杂物虽经Ca处理但未充分改性时,钢水中 Al_2O_3 或生成的 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒会因熔融 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 硅铝酸盐的粘结作用而粘附在塞棒头和水口内壁上,即使在钢水高速流动的情况下,也不会脱落。

通过工艺优化,显著降低湘钢二炼钢连铸含铝冷镢钢塞棒结瘤,平均连浇炉数 ≥ 12 炉。

参考文献

- 1 贺道中.含Al冷镢钢的冶炼工艺与质量分析.河南冶金,2005,13(3):19
- 2 笹井胜浩,廖建国.连铸Ca处理钢水过程中夹杂物在浸入式水口内粘附的机理.鞍钢技术,2003(5):57
- 3 顾兴钧,杨作宏.防止船板(铝镇静)钢水口结瘤的生产实践.炼钢,2002,18(6):20

贺道中(1967-),男,硕士,副教授,1991年重庆大学毕业,现代炼钢工艺研究。

收稿日期:2007-11-29