

含 Ti 铝镇静超低碳钢连铸过程水口堵塞控制实践

杨克枝 张乔英 常正昇

(马鞍山钢铁股份有限公司技术中心, 马鞍山 243000)

摘要 分析水口堵塞物组成及其堵塞发生的机理得出, 含 Ti 铝镇静超低碳钢连铸过程水口堵塞物呈分层结构, 由反应层和粘结层组成, 其中反应层为耐材酸性物质与钢水中 Al 反应以及钢水因与堵塞壁面接触温度降低、夹杂物析出反应所致, 粘结层由夹杂物伴随冷钢堆积所致, 且粘结层中 Al 含量由内至外呈增加的趋势, Ti 含量则呈减少的趋势。通过顶渣改质将 (FeO + MnO) 控制在 8% 以下、RH 脱碳终点 [O] 控制在 0.030% 以内, 以及采用开浇前中间包充氩置换工艺等优化措施, 含 Ti 铝镇静超低碳钢连铸炉数由原来的 3 炉提升至 5 炉, 水口堵塞率由原来的 80% 降低至 30%。

关键词 铝镇静钢 含 Ti 水口堵塞 超低碳钢

Practice on Control of Nozzle Clogging in Casting Process of Ti-Bearing Al-Killed Ultra-Low Carbon Steel

Yang Kezhi, Zhang Qiaoying and Chang Zhengsheng
(Technology Center of Masteel Co Ltd, Ma'anshan 243000)

Abstract By analyzing on ingredient of nozzle clogging and mechanism of clogging-forming it is obtained, that the nozzle clogging in casting process of Ti-bearing Al-killed ultra-low carbon steel has a hierarchical structure, consisting of a reaction layer and a bonding layer; inside, the reaction layer is caused by the reaction of the acid material in refractory with Al in the steel and the precipitation of inclusions caused by the temperature of molten steel decreasing due to contact with the wall surface of the clogging, while the bonding layer is caused by the accumulation of inclusions accompanied by cold steel; the mass percentage of Al in the bonding layer increases from the inner to the outer layer, and the mass percentage of Ti decreases. By taking such measures as (FeO + MnO) is controlled below 8% by modifying top slags, the mass percent [O] after RH decarburization is controlled within 0.030%, the tundish argon replacement process before casting is implemented and so on, the number of continuous casting heats of Ti-bearing Al-killed ultra-low carbon steel increases from original 3 to 5, and the nozzle clogging rate has been reduced from original 80% to 30%.

Material Index Al-Killed Steel, Ti-Bearing, Nozzle Clogging, Ultra-Low Carbon Steel

铝和钛作为重要的脱氧及易与氮结合生成析出物的合金元素, 通常被添加到钢中通过细化晶粒的方式来提高钢种的机械性能^[1]。但是在连铸生产过程中由于 Al₂O₃ 类夹杂物易粘附在浸入式水口壁上引起水口堵塞, 一方面会降低生产效率, 另一方面会造成结晶器流场变化引发铸坯质量问题, 如水口堵塞可能引发结晶器液面波动造成卷渣, 堵塞物脱落进入钢水被坯壳捕捉后在后续轧制过程易发生表面线状缺陷等^[2-3]。尤其当钢中 Ti 含量高时, 会加重水口堵塞的现象^[4-5]。

对于含 Ti 铝镇静超低碳钢堵塞的机理研究, 前人从热力学及动力学角度做了大量的工作^[6-9]。有学者针对特定钢种(如 IF 钢)生产过程中的水口堵塞问题进行了深入的研究^[10], 但是涉及到含 Ti 量较高钢种(如搪瓷钢)的堵塞问题研究相对较少。基于此, 针对钢厂含 Ti 较高的铝镇静超低碳钢生产过程中的堵塞问题, 本文分析了堵塞产生的原因, 从

生产过程控制角度提出了降低含 Ti 铝镇静超低碳钢堵塞的控制措施。

1 试验方案

1.1 钢种成分及生产流程

搪瓷钢种成分及生产流程分别见表 1 和图 1。

1.2 取样计划

表 1 含 Ti 铝镇静钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of Ti-bearing aluminum killed steel / %

C	Si	Mn	P	S	Als	Cu	Ti	N
0.002 0	0.01	0.15	0.014	0.025	0.030	0.050	0.110	0.006 0



图 1 生产工艺流程

Fig. 1 Process of production

表 2 取样位置和分析方法

Table 2 Sampling position and analysis method

试样	取样位置	分析方法
渣样	钢包、中间包	X 射线荧光法
夹杂物试样	钢包、中间包	ASPEX
堵塞物样	堵塞水口	SEM-EDS
耐材样	浸入式水口耐材等	根据耐材组成采用相应检测方法

为研究含 Ti 铝镇静超低碳钢的堵塞原因,对钢厂搪瓷钢生产过程进行了取样。取样位置和分析方法见表 2。其中钢包取样为 RH 终点,中间包容量 75 t,中间包取样为钢包浇铸 150 t 时。

2 结果与讨论

2.1 检测结果

(1)堵塞物宏观形貌。含 Ti 铝镇静超低碳钢浇铸堵塞主要发生在浸入式水口下部,浇次结束后,对其中一个浸入式水口渣线以下部分进行了取样分析,堵塞水口宏观形貌如图 2 所示。

从堵塞水口宏观形貌来看,主体水口渣线下部堵塞物粘结较少,水口堵塞主要发生在侧开孔处,另侧开孔处结瘤物存在分层现象且表面存在大量的冷钢。侧开孔处堵塞较为严重主要与侧开孔处的浇铸环境有关,一方面侧开孔处受钢液的冲刷较为严重,这会加剧钢水与耐材的反应易导致水口壁表面粗糙从而降低夹杂物粘结临界尺寸;另一方面侧开孔处钢水处于紊流状态,更易于细小夹杂物粘结在水口壁形成初始粘结层而不断造成堵塞物堆积。

(2)堵塞物扫描-能谱分析。本文对堵塞较为严重的侧开孔部位的堵塞物进行扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)。侧开孔处堵塞物存在明显的分层结构,共分 4 层,试样编号如图 3 所示,从水口壁往外依次为 1#~4#。从堵塞物分层外观形貌来看,1#样厚度较薄(约 0.2 mm)呈白色致密颗粒状;2#样试样厚度稍比 1#厚一点(约 0.6 mm)呈灰色硬质状;3#样厚度较厚(约 7 mm)呈棕灰色半致密

状且伴随着冷钢珠;4#样厚度也较厚(约 2.4 mm)呈乳白色疏松脆性颗粒状并伴随着大量的冷钢。

侧开孔处每层堵塞物的面扫描能谱结果见表 3。

从扫描电镜和能谱分析结果来看,1#试样呈致密颗粒状及少量簇状结构,成分主要为 Al 和 Zr(水口基体组分),堵塞物为 Al_2O_3 ;2#试样呈致密簇状结构,成分主要为 Al、Ti 以及少量的 Zr,堵塞物主要为 $TiO_2-Al_2O_3$ 及 Al_2O_3 ;3#试样呈半致密珊瑚状结

表 3 侧开孔处堵塞物能谱分析结果/%

Table 3 Results of EDS on clogging in the opening side of nozzle / %

试样号	O	Al	Ti	Zr	Na
1#	8.14	60.32	-	31.54	-
2#	11.37	63.76	21.81	3.06	-
3#	11.20	82.09	4.72	1.98	-
4#	11.11	84.06	2.66	-	2.18

备注:“-”表示未检测到该元素。

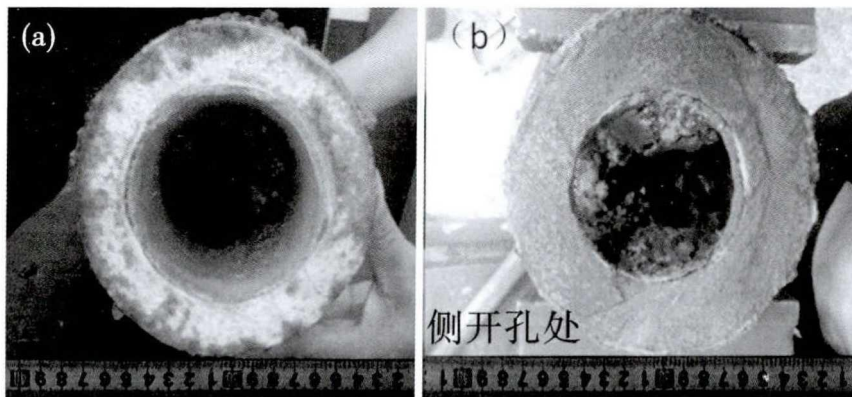


图 2 堵塞水口渣线(a)和侧开孔(b)的宏观形貌

Fig. 2 Macro morphology of clogging nozzle slag line (a) and side opening hole (b)

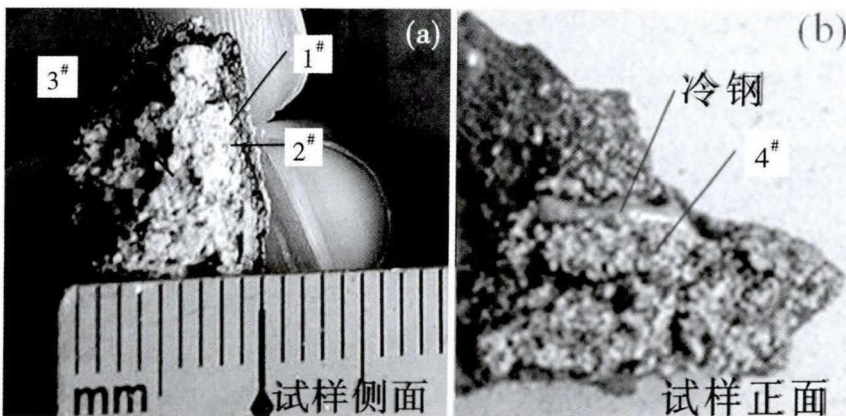


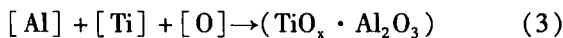
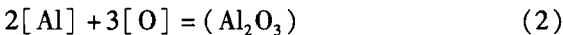
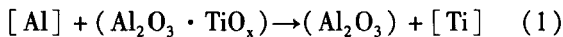
图 3 侧开孔处堵塞物形貌:试样侧面(a)和正面(b)

Fig. 3 Morphology of clogging at the opening side of nozzle: side (a) and front (b) of specimen

构,成分主要为 Al 及少量的 Ti 和 Zr,堵塞物主要为 Al_2O_3 及少量的 $TiO_x-Al_2O_3$;4[#]试样呈疏松簇状结构,成分主要为 Al 及少量的 Ti 和 Na,堵塞物主要为 Al_2O_3 、少量的 $TiO_x-Al_2O_3$ 及保护渣。

(3)夹杂物分析结果。Park 等人^[11-12]认为钢中夹杂物的变化对堵塞有很大的影响。本文对该浇次前两炉的 RH 终点及中间包(钢包浇 150 t)时进行了取样并采用 ASPEX 进行分析,扫描面积为 100 mm^2 ,检测尺寸 $\geq 1\text{ }\mu\text{m}$ 。其夹杂物数量密度(定义为单位面积内夹杂物数量,单位为个/ mm^2)及平均尺寸变化情况,分别如图 4(a₁)(b₁)和图 4(a₂)(b₂)所示。

从 ASPEX 结果可以看出, RH 终点及中间包过程夹杂物均主要为 Al_2O_3 类和 $TiO_x-Al_2O_3$ 类。RH-中间包过程夹杂物一方面不断聚集、长大上浮,另一方面钢水又会受到二次氧化的影响,发生反应见式(1)~式(3)^[13]。对于表 1 对应的钢种成分,反应式 1 可以自发进行,当钢水与氧化性物质接触时则可以发生反应式(2),反应式(3)只有当钢水中 [O] 高或局部 [O] 高时才可发生。



从夹杂物数量密度变化来看,18 炉次(单开炉次)RH-中间包过程钢水中 Al_2O_3 类及 $TiO_x-Al_2O_3$ 类夹杂物数量密度均呈增加的趋势,这主要与单开炉次钢水受二次氧化影响大有关,钢水会与开浇初期中间包内氧化性气氛、引流砂以及中间包覆盖剂中的酸性物质发生二次氧化反应,此外 18 炉次 RH 终渣氧化物(FeO + MnO)含量高达 10.3%,也会促使钢-渣间的二次氧化反应,造成钢水中 Al_2O_3 类及 $TiO_x-Al_2O_3$ 类夹杂物数量密度的增加,即使在夹杂物不断上浮去除的条件下。19 炉次 $TiO_x-Al_2O_3$ 类和 Al_2O_3 类夹杂物数量密度均呈减小的趋势,这主要与 19 炉次钢水受二次氧化影响小有关,RH 终渣

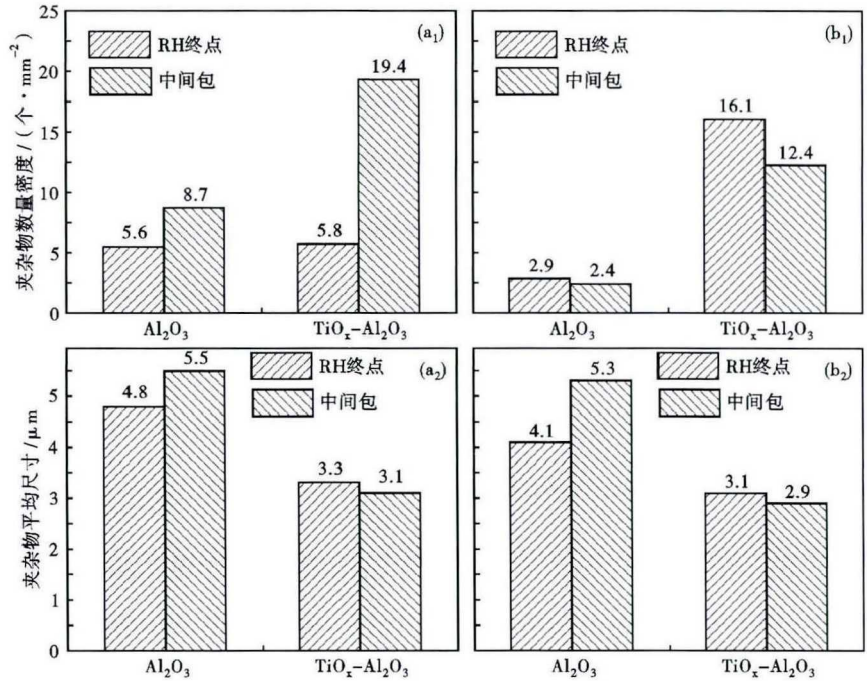


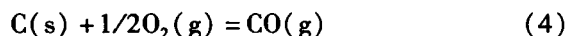
图 4 含 Ti 铝镇静超低碳钢 RH 终点-中间包过程夹杂物数量密度(a₁)(b₁)和平均尺寸(a₂)(b₂)变化:(a₁)(a₂)18 炉次;(b₁)(b₂)19 炉次

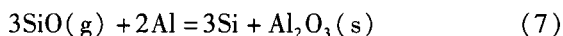
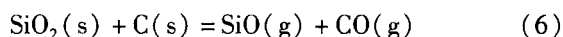
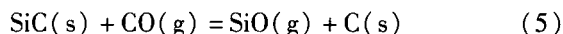
Fig.4 Changing in density (a₁)(b₁) and average size (a₂)(b₂) of inclusions of Ti-bearing Al-killed ultra-low carbon steel at RH ending and tundish process: (a₁)(a₂)- 18 heats; (b₁)(b₂)- 19 heats

氧化物(FeO + MnO)含量为 7.2%,有效抑制了钢包顶渣对钢水的二次氧化;此外,RH-中间包过程中夹杂物不断上浮去除,但随着反应式(1)的持续发生,造成 RH-中间包过程 Al_2O_3 类夹杂物数量密度减少不明显,而 $TiO_x-Al_2O_3$ 类夹杂物数量密度降低幅度较大。从夹杂物平均尺寸来看, Al_2O_3 类夹杂平均尺寸较大, $TiO_x-Al_2O_3$ 类夹杂平均尺寸较小,且 RH-中间包过程 Al_2O_3 类夹杂物平均尺寸呈增大的趋势,而 $TiO_x-Al_2O_3$ 类夹杂物平均尺寸呈减小的趋势,结合 RH-中间包过程夹杂物数量密度的变化,说明 Al_2O_3 类夹杂更易聚集、长大,而钢水受二次氧化的影响会生成 $TiO_x-Al_2O_3$ 类夹杂。因此,可以从降低脱氧合金化过程夹杂物的生成(尤其是 $TiO_x-Al_2O_3$ 类夹杂物)、降低钢-渣二次氧化反应、减少与钢水接触材料的氧化性物质含量以及提高浇铸过程的密封性等方面来降低含 Ti 铝镇静超低碳钢浇铸过程的二次氧化以改善其可浇性。

2.2 水口堵塞分析

(1)初始反应层形成机理。Somnath 等人^[4,14]研究发现浇铸状态下钢中的 Al 会与浸入式水口衬材中物质发生反应,具体反应见式(4)~式(8)。





含Ti铝镇静超低碳钢浇铸浸入式水口主体部位为铝碳材质,其质量分数: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 41\%$, $\text{SiO}_2 \leq 15\%$, $(\text{C} + \text{SiC}) \geq 26\%$,渣线以下部位为铝碳材质,质量分数 $\text{ZrO}_2 \geq 70\%$, $(\text{C} + \text{SiC}) \geq 16\%$ 。烘烤及浇铸过程中耐材中的SiC、 SiO_2 及C会发生内部反应进而与钢水中Al发生反应,生成 Al_2O_3 夹杂粘附于水口表面。此外浇铸过程中钢水与水口壁接触,由于温度降低,会破坏Al-O- Al_2O_3 平衡,细小 Al_2O_3 夹杂也会析出粘附于水口壁面。这两种反应造成水口堵塞初始层的形成方式与1#试样扫描电镜结果一致。因此,为降低堵塞的发生,可从减少浸入式水口耐材酸性物质、提高耐材热震性、提高水口耐材预热温度等方面着手。

(2)堵塞物粘结层形成机理。2#~4#试样为水口堵塞物粘结层,2#~4#试样堵塞物中Al含量不断增加,而Ti含量不断减小,这与夹杂物粘接临界尺寸有关^[15]。钢中 TiO_x - Al_2O_3 类夹杂尺寸较小,而 Al_2O_3 类夹杂尺寸较大,随着水口反应层发生反应形成初始粘结层导致水口壁面粗糙度下降,尺寸相对较小的 TiO_x - Al_2O_3 类夹杂优先满足夹杂物的临界粘接尺寸而先于尺寸相对较大的 Al_2O_3 夹杂发生粘接,因此邻近反应层的堵塞物主要以细小的 TiO_x - Al_2O_3 为主,随着夹杂物的不断粘接,夹杂物粘接的临界尺寸不断变大,尺寸相对较大的 Al_2O_3 夹杂逐渐大量的粘附在堵塞物中,这也是粘结层从内到外Al含量不断增加而Ti含量不断减少的原因。2#~4#试样堵塞物中均发现有Fe,这与 TiO_x - Al_2O_3 类夹杂物与钢水的浸润性好有关。4#试样(堵塞物最外层)发现了保护渣成分,说明随着堵塞的不断进行,势必会影响结晶器流场,严重时造成卷渣,这对铸坯质量有不利影响。因此,为降低堵塞的发生,可以从减少细小夹杂物的生成以及防止钢水二次氧化发生的角度着手。

3 降低含Ti铝镇静钢超低碳钢堵塞发生的措施

根据上述堵塞物产生原因及影响因素分析,可以从以下几个方面对含Ti铝镇静超低碳钢水口堵塞进行控制。

(1)顶渣改质。生产过程中采用顶底复吹转炉并保持较大的底吹流量[$0.15 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$ 左右],以降低转炉终点钢水以及炉渣氧化性,出钢过程中采用“滑板挡渣+挡渣锥”的方式降低转炉下渣量;在吹氩站通过伞状布料器加入含Al改质剂,通过顶渣改质的方式,RH终点顶渣氧化性氧化物($\text{FeO} + \text{MnO}$)含量尽可能控制在8%以下,降低顶渣对钢水的二次氧化。

(2)RH脱氧合金化。通过合理的温度控制措施避免RH过程加Al升温,此外严格控制脱碳终点 $[\text{O}]$ (控制在0.030%内),降低脱氧用铝量以减少 Al_2O_3 夹杂的生成。脱氧结束后,保证较长的净循环时间并将Ti合金化时间推迟到破空前3min,以促进 Al_2O_3 夹杂上浮去除,尽量降低 TiO_x 类夹杂对 Al_2O_3 上浮去除的影响。此外,钢水上台后,保证一定的镇静时间(30~40min)以促进细小夹杂物的上浮去除。

(3)保护浇铸。中间包烘烤结束后通过向中间包中充入高纯氩气进行气体置换,可有效降低开浇前中间包内的氧化性气氛,减少对钢水的二次氧化以减少细小夹杂物的生成。浇铸过程中做好长水口以及浸入式水口密封,并优化中间包覆盖剂组成,减少空气的吸入及降低辅材与钢水间的二次氧化。此外,浇铸过程钢包采取留钢操作,降低钢包顶渣对钢水二次氧化的影响及防止顶渣的卷入。

(4)耐材烘烤。采用含酸性氧化物较低的耐材,减少耐材与钢水的二次氧化反应,减少细小夹杂物的生成。此外优化中间包及水口烘烤(烘烤时间在2.5h以上,预热温度提升至 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上),减少烘烤过程中浸入式水口耐材内部反应,以减轻水口内壁粗糙度的降低,从而减小夹杂物粘接的初始临界尺寸,改善堵塞的发生。

通过以上措施的实施,钢厂含Ti铝镇静超低碳钢钢包顶渣成分变化见表4。

由表4可以看出,RH终点钢包顶渣($\text{FeO} + \text{MnO}$)均控制在8%以下。此外,RH脱碳终点 $[\text{O}]$ 控制在 $(178 \sim 287) \times 10^{-6}$,开浇前中间包内氧含量

表4 工艺优化前后钢包顶渣成分变化/%

Table 4 Changes in ingredient of ladle top slag before and after optimization process / %

取样点	(CaO)	(Al_2O_3)	(SiO_2)	(MgO)	($\text{FeO} + \text{MnO}$)
优化前	42.0~53.0	1.2~2.6	12.0~16.0	7.0~11.0	14.0~24.0
优化后	47.0~58.0	24.0~36.0	4.5~6.0	5.8~6.9	3.1~7.0
RH终点	45.8~50.5	34.5~41.5	4.0~6.1	6.9~8.1	4.5~7.7

均控制在 3% 以内,浇铸过程中水口堵塞问题得到了大幅改善,连浇炉数由原来的 3 炉提升至 5 炉,水口堵塞率(按浇次统计,塞棒上抬超过 20 mm 定义为堵塞)由原来的 80% 降低至 30%。

4 结论

(1) 含 Ti 铝镇静超低碳钢夹杂物主要为 Al_2O_3 类和 $TiO_x-Al_2O_3$ 类,其中 Al_2O_3 类夹杂物平均尺寸较大, $TiO_x-Al_2O_3$ 类平均尺寸较小,RH-中间包过程 Al_2O_3 类夹杂物平均尺寸呈增大的趋势而 $TiO_x-Al_2O_3$ 类夹杂物的平均尺寸呈减小的趋势,RH-中间包过程中 Al_2O_3 类夹杂物更易聚集长大,且受二次氧化的影响钢水中会生成 $TiO_x-Al_2O_3$ 类夹杂。

(2) 含 Ti 铝镇静超低碳钢堵塞物呈分层结构,由反应层和粘结层组成,其中反应层为耐材中酸性物质与钢水中 Al 反应以及钢水因与壁面接触温度降低、夹杂物析出所致,粘结层为夹杂物伴随冷钢堆积所致,且粘结层由内到外 Al 含量呈不断增加的趋势,Ti 含量呈不断减少的趋势。

(3) 通过顶渣改质将 (FeO + MnO) 控制在 8% 以下、RH 脱碳终点 [O] 控制在 0.030% 以内以及开浇前中间包充氩置换工艺等优化措施的实施,可显著改善含 Ti 铝镇静超低碳钢水口堵塞问题,连浇炉数由原来的 3 炉提升至 5 炉,水口堵塞率由原来的 80% 降低至 30%。

参考文献

- [1] Wang Min, Bao Yanping and 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):1606-1611.
- [2] Alekseenko A A, Baibekova E V and Kuznetsov S N, et al. Problem of Nozzle Clogging during Continuous Billet Casting of an Aluminum-Killed Low-Carbon Low-Silicon Steel[J]. Russian Metallurgy, 2007 (7):634-637.
- [3] 王庆祥,吴 雄,喻承欢,等.浸入式水口堵塞的机理及其改善措施[J]. 钢铁,2005,40(2):34-36.
- [4] Somnath Basu, Shiv Kumar Choudhary and Narendra U Girase. Nozzle Clogging Behaviour of Ti-Bearing Al-Killed Ultra Low Carbon Steel[J]. ISIJ International, 2004, 44(10):1653-1660.
- [5] Cui Heng, Bao Yanping and Wang Min, et al. Clogging Behavior of Submerged Entry Nozzles for Ti-Bearing IF Steel[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2010, 17(2):154-158.
- [6] Jung Woogwang, Kwon Ohduck and Cho Munkyu. Nozzle Clogging Mechanism in Continuous Casting for Titanium-Containing Steel[J]. Korean Journal of Materials Research, 2009, 19(9):473-480.
- [7] Kim Wanyi, Jo Jongoh and Changoh Lee, et al. Thermodynamic Relation Between Aluminum and Titanium in Liquid Iron[J]. ISIJ International, 2008, 48(1):17-22.
- [8] Long Mujun, Zuo Xiaojun and Zhang Lifeng, et al. Kinetic Modeling on Nozzle Clogging during Steel Billet Continuous Casting[J]. ISIJ International, 2010, 50(5):712-720.
- [9] Bernhard C, Xia G and Karasangabo A, et al. 超低碳钢连铸过程中 Ti 和 P 对水口结瘤的影响[J]. 世界钢铁,2012,12(5):19-28.
- [10] Kaushik P, Kruse D and Ozgu M. Assessment of Castability Issues in Interstitial-Free (IF) Steels[J]. Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques, 2008,105(2):92-101.
- [11] Marievaline Van Ende, Guo Muxing and Rob Dekkers, et al. Formation and Evolution of Al-Ti Oxide Inclusions during Secondary Steel Refining[J]. ISIJ International, 2009, 49(8):1133-1140.
- [12] Park Dongchul, Jung Inho and Prter Changhee Rhee, et al. Reoxidation of Al-Ti Containing Steels by CaO- Al_2O_3 -MgO-SiO₂ Slag [J]. ISIJ International, 2004, 44(10):1669-1678.
- [13] 苑 鹏,章 军,刘道正,等.超低碳钢中 Al-Ti 夹杂物的形成机理和控制技术[J]. 钢铁,2018,53(7):24-30.
- [14] Young Seok Lee, Sung Mo Jung and Dong Joon Min. Interfacial Reaction Between Al_2O_3 -SiO₂-C Refractory and Al/Ti-Killed Steels[J]. ISIJ International, 2014, 54(4):827-835.
- [15] 赵定国,王育飞,王书桓,等.耐材壁面夹杂物碰撞研究[J]. 钢铁钒钛,2017,38(6):113-120.

杨克枝(1988-),男,硕士(2013年北京科技大学),工程师,2010年太原理工大学(本科)毕业,炼钢及连铸工艺改进与产品开发。E-mail:359006905@qq.com

收稿日期:2020-05-29