

管线钢 X65 连铸过程絮流原因分析



张新文, 俞 杰, 轩康乐, 印 卫, 施嘉凯, 陈 凯
(江苏永钢集团有限公司特钢公司, 苏州 215628)

摘 要:通过对低碳低硫低氧铝镇静钢 X65 连铸过程絮流原因的分析, 得出引起塞棒絮流的原因是高 Ca 的钙铝酸盐粘附在塞棒头部。浇注初期, 塞棒头部吸热使周围钢液温度急剧下降, 析出高熔点钙铝酸盐被粘附在塞棒头部, 引起塞棒曲线上行。另外, 通过热力学计算, 在低碳低硫低氧铝镇静钢 X65 中, 1 540 °C 时, 形成 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 需要的 $w[\text{Ca}]$ 为 16×10^{-6} , 过量的 Ca 进一步反应形成高熔点钙铝酸盐。在中间包工作层、塞棒、水口、碗口等与钢水接触部位全部使用镁质耐材的条件下, 在低碳低硫低氧的铝镇静钢生产时, 向钢液中喂入的 Ca 含量越多, 塞棒上行程度越严重。采用高碱度渣系和 Al 降低钢中的 O 和 S, 将 Ca 喂入量控制在 $0.0650\sim 0.0715\text{ kg/t}$, 中间包 $w[\text{Ca}]$ 控制在 $(10\sim 15)\times 10^{-6}$, 可以有效控制塞棒絮流。

关键词:絮流; 钙处理; 铝含量; 钙铝酸盐; 管线钢

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00191 **中图分类号:**TF701.5

Analysis of the Causes of Flocculent Flow in the Continuous Casting Process of Pipeline Steel X65

Zhang Xinwen, Yu Jie, Xuan Kangle, Yin Wei, Shi Jiakai, Chen Kai
(Special Steel Company, Jiangsu Yonggang Group Co., Ltd., Suzhou 215628, China)

Abstract: This article analyzes the causes of flocculent flow in the continuous casting process of low-carbon, low sulfur, and low oxygen aluminum killed steel X65, and finds that the cause of flocculent flow in the stopper rod is the adhesion of high Ca calcium aluminate to the head of the stopper rod. In the early stage of pouring, the head of the stopper absorbs heat, causing a sharp decrease in the temperature of the surrounding steel liquid, and the precipitation of high melting point calcium aluminate is adhered to the head of the stopper, causing the stopper curve to rise. In addition, by thermodynamic calculations, the Ca content required to form $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ in low-carbon, low sulfur, and low oxygen aluminum killed steel X65 at 1 540 °C is 16×10^{-6} , excess Ca further reacts to form high melting point calcium aluminate. Under the condition that magnesium refractory materials are used in all areas in contact with the molten steel, such as the working layer of the intermediate ladle, stopper rods, nozzles, and bowl mouths, and in the production of low-carbon, low sulfur, and low oxygen aluminum killed steel, the more Ca content is fed into the molten steel, the more severe the upward movement of the stopper rods. Using high alkalinity slag system and Al to reduce O and S in steel, and then controlling the Ca feeding amount between $0.0650\sim 0.0715\text{ kg/t}$, and controlling the calcium content in the tundish between $(10\sim 15)\times 10^{-6}$ can effectively control flocculent flow.

Key Words: Flocculent Flow; Calcium Treatment; Aluminum Content; Calcium Aluminate; Pipeline Steel

铝与氧的结合能力强, 为降低制造成本, 生产低氧或超低氧钢时, 通常优先考虑用铝脱氧。但是, 在铝镇静钢生产过程中, 脱氧形成大量的 Al_2O_3 及复合型夹杂物, 粘附在塞棒头部或水口内壁, 影响浇注顺行, 通过喂钙线使夹杂物变性, 形成低熔点钙铝酸盐是改善可浇性的有效手段^[1-3]。管线钢是典型的低碳铝镇静钢, 尤其是 A 类和 B 类夹杂物沿轧制方向延伸形成大尺寸条状或链状夹杂物, 会引起钢材各向异性并导致服役过程氢致裂纹的产生^[4-5]。适当的钙处理可以促进夹杂物变性, 但是, 过量的钙处理会引起连铸过程絮流, 导致控流不稳。关于钙处理改善可浇性的文献较多^[6-8], 而关于钙处理后浇铸过程絮流的相关文献却鲜见报道。

本文以低碳低硫低氧铝镇静钢 X65 为研究对象, 分析 Ca 处理后连铸过程絮流问题, 并提出改进方案。

1 研究对象

管线钢 X65 通过“100 t EAF→LF 精炼→VD 真空→圆坯连铸”工艺生产 $\phi 380\text{ mm}\sim\phi 800\text{ mm}$ 连铸圆坯。连铸机为 4 机 4 流, 配备有大包升降系统、长水口保护套管、中间包升降、内装式浸入水口、塞棒+涡流液面控制系统等先进工装设备。

X65 钢的化学成分见表 1。VD 真空处理后, 开浇炉中喂入 0.20 kg/t 的纯钙线, 连浇炉喂入 0.16 kg/t 的纯钙线, 连铸开浇 10 min 内塞棒曲线平稳, 之后

陡然攀升且高位运行,并出现控流不稳的情况。

2 絮流物分析

将塞棒从中间包吊出,发现其头部结了较厚的絮流物,其形貌如图 1 所示,从内部至外表分为三层:第一层为黑色,主要为 Mg 元素,经能谱检测为塞棒本体;第二层为灰白色絮流物,主要为 Ca 元素,但也有少量的 Al、Mg、S 元素,为富 Ca 的钙铝酸盐夹杂物及少量的 Mg、S 组成的复合型化合物,其中的 Mg 来自于塞棒本体;第三层为浅白色,含有 S、Ca、Mg、Al 等元素,厚度较薄,为粘附在塞棒头部的中间包顶渣。

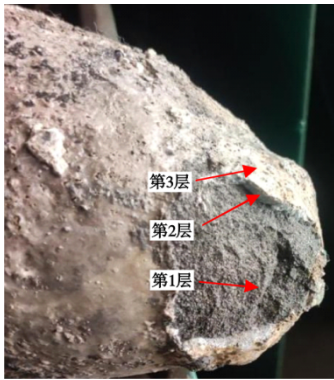


图 1 塞棒浇注结束后的形貌
Fig. 1 Morphology of the stopper after pouring

3 絮流原因分析

当塞棒头部附着絮流物时,影响钢液正常流速,液面自动控制系统为了保持液面平稳并有足够的钢水补充进结晶器,使塞棒开口度持续增大,与之对应的塞棒曲线就不断上升。由于钢材服役环境的特殊性,为避免酸性环境下“氢陷阱”的形成,必须将钢中 MnS 及絮状 Al₂O₃ 夹杂变性为球状的硫化钙或钙铝酸盐^[9-11]。那么,对于低碳低硫低氧铝镇静钢而言,有必要分析这两类夹杂物的析出机理。

3.1 硫化钙夹杂物的形成

由于元素之间的相互作用系数取值不同,热

力学计算时考虑的元素也不相同,导致计算结果偏差较大。在本文计算中,采用 Al(*w*[Als]取值为 250×10⁻⁶)与 O 的平衡关系计算出自由氧的含量,并采用 T.Ca 的 20% 作为自由 Ca 用于计算 *f*_{Ca}^[12]。利用表 1 中的目标成分及元素之间相互作用系数^[13-15]进行计算。当向钢中喂入钙线时,Ca 与 S 直接反应见式(1)^[16]。



$$\Delta G^\ominus = -524\,531 + 124.15T \tag{2}$$

由此得到钢液中 Ca 和 S 的关系见式(3)。

$$\omega [Ca] \cdot \omega [S] = \exp\left(\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right) \frac{a_{CaS}}{f_S f_{Ca}} \tag{3}$$

式中:*w*[Ca]和*w*[S]分别为钢中的 Ca 和 S 的质量分数,%; ΔG^\ominus 为标准吉布斯反应自由能,R 为理想气体常数,8.314 J/mol.K;T 为绝对温度,K;*a*_{CaS} 为 CaS 的活度;*f*_S和*f*_{Ca}分别为 S 和 Ca 的活度系数。

根据计算得出,在 1 600 °C 时,*f*_{Ca}=1.662×10⁻⁴,*f*_S=0.750 5,再根据式(1)~(3)绘制出图 2。可以看出,在炼钢温度 1 600 °C 时,*w*[T.Ca]为 20×10⁻⁶时,取自由钙含量为 4×10⁻⁶,与之平衡的 *w*[S]为 0.143 9×10⁻²,当浇注温度 1 550 °C 时,与之平衡的 *w*[S]为 0.571×10⁻³,当温度降低至 1 400 °C 时,与之平衡的 *w*[S]为 25.6×10⁻⁶。因此,当温度降低时,与 Ca 平衡的 S 逐渐降低,在浇注温度下不能析出 CaS,但在凝固末期可以析出少量 CaS,与文献观点基本一致^[17-18]。

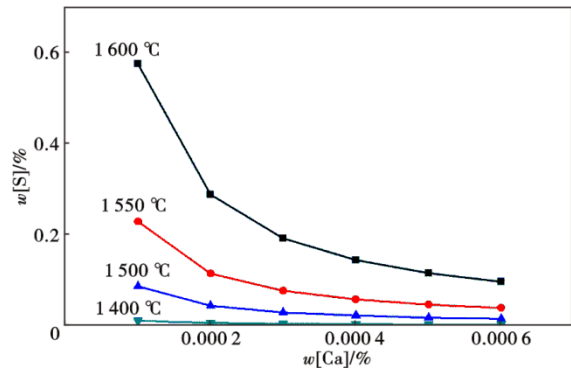


图 2 *w*[S]/%和自由 *w*[Ca]/%在不同温度下的平衡曲线
Fig. 2 Equilibrium curves of *w*[S]/% and free *w*[Ca]/% at different temperatures

表 1 X65 钢的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical Composition of X65 steel

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Nb	Ti
炉号	0.10	0.22	1.51	0.009 3	0.000 8	0.25	0.20	0.018	0.12	0.055	0.022	0.001 3
	T.Al	T.Ca	B	N	H	T.O	Pb	As	Sn	Sb	Bi	
3790	0.028	0.002 0	0.000 4	0.006 8	0.000 1	0.000 81	0.000 9	0.007 7	0.000 7	0.000 7	0.000 8	

3.2 钙铝酸盐夹杂物的形成

3.2.1 液态钙铝酸盐析出条件下的 Al-O 平衡式:

$$3[O] + 2[Al] = [Al_2O_3] \quad (4)$$

$$\lg K_{Al_2O_3} = \lg(a_{Al_2O_3} / (a_{Al}^2 \cdot a_O^3)) = 61\,304/T - 20.3 \quad (5)$$

根据式(5)可求出 $a_O^3 \cdot a_{Al}^2 = a_{Al_2O_3} \cdot 10^{-(61\,304/T + 20.3)}$, 结合钢种成分及元素相互作用系数, 计算出 $f_{Al} = 1.044$, $\lg f_i = \sum(e_i^j \omega[j])$, 其中 e_i^j 为钢液中组元 j 对组元 i 的相互作用系数; $\omega[j]$ 为组元 j 在钢中的质量分数, 1 600 °C 时不同平衡态下的 a_{CaO} 及 $a_{Al_2O_3}$ 见表 2^[19], 其中 3C·A 表示 3CaO·Al₂O₃ 的简写, 12C·7A 表示 12CaO·7Al₂O₃ 的简写, C·A 表示 CaO·Al₂O₃ 的简写。开浇阶段钢中 T.Al 为 280×10⁻⁶ 时, Als 取 250×10⁻⁶, 根据表 2 及式(5)绘制出图 3。可以看出, 当 w[Als] 为 250×10⁻⁶, 温度为 1 600 °C 时, 液态钙铝酸盐夹杂物对应的溶解 w[O] 为 (3.8 ~ 11.8)×10⁻⁶, 此时 12C·7A 对应的自由 w[O] 为 6.2×10⁻⁶。当温度为 1 540 °C 时, 液态钙铝酸盐夹杂物对应的溶解 w[O] 为 (1.7 ~ 5.2)×10⁻⁶。因此, 当钢中 Als 含量一定时, 温度越低, 形成液态钙铝酸盐夹杂物对应的氧含量越低。

3.2.2 液态钙铝酸盐析出条件下的 Ca-Al 平衡

钙处理对 Al₂O₃ 夹杂物变性的实质是钢液中

的 [Ca] 与 Al₂O₃ 反应生成 CaO, 生成的 CaO 再与钢中残余 Al₂O₃ 夹杂物结合生成钙铝酸盐夹杂物 (xCaO·yAl₂O₃) 的过程^[19]。

随着 CaO 含量的增加, 夹杂物逐步发生 Al₂O₃→CaO. 6Al₂O₃→CaO. 2Al₂O₃→CaO·Al₂O₃→12CaO·7Al₂O₃→3CaO·Al₂O₃→CaO 的转变^[20]。连铸开浇时中间包难以完全密闭, 钢液二次氧化难以避免^[20-21]。当 w[Al] 为 280×10⁻⁶, 温度为 1 600 °C 时, 形成 12C·7A 需要的 w[Ca] 为 26×10⁻⁶, 如图 4(a) 所示。当温度降低至 1 540 °C 时, 形成 12C·7A 需要的 w[Ca] 为 16×10⁻⁶, 如图 4(b) 所示。可见, 随着温度的降低, 析出液态钙铝酸盐夹杂物所需要的 Ca 含量逐渐降低。

4 讨论与分析

根据能谱分析结果看, 絮流物主要为 CaO, 中间层的 Mg 来自于塞棒本体, S 元素较少, 形成 CaS 的量也较少。CaO-Al₂O₃ 相图如图 5 所示, 将主要元素 Ca、Al 换算为 CaO 和 Al₂O₃, 其中 w[CaO] 占到 72.5% ~ 86.2%, 如图 5 阴影部分 1 区, 此时夹杂物熔点约在 2 200 °C, 而中间包浇注温度在 1 540 °C 左右, 夹杂物熔点远高于浇注温度。钢液中加 Ca 的目的是促进夹杂物变性, 改善可浇注性, 但是当生产低碳低硫低氧铝镇静钢时, 如果加入 Ca 过量, 超过了钙铝酸盐的液态区间(图 5 阴影部分 2 区)时, 析出了 CaO 固态颗粒(熔点为 2 570 °C), 粘附在塞棒头部导致浇注过程絮流。

研究中发现, 加入的钙含量越多, 塞棒控流越不稳定, 当向钢中喂入 0.2 kg/t 的 Ca 时, 塞棒上行速度较快, 絮流情况相当严重, 出现控流不稳的情况。当向钢中喂入 0.134 kg/t 的 Ca 时, 絮流情况较为严重, 但控流相对稳定。当向钢中加入 0.117 kg/t 的 Ca 时, 塞棒略有上升, 控流稳定。当向钢中喂入

表 2 CaO-Al₂O₃ 二元系中 CaO 和 Al₂O₃ 的活度
Table 2 Activity of CaO and Al₂O₃ in the CaO-Al₂O₃ binary system

夹杂物	1 600 °C		1 540 °C	
	a_{CaO}	$a_{Al_2O_3}$	a_{CaO}	$a_{Al_2O_3}$
3C·A	0.992	0.009	0.992	0.010
12C·7A	0.504	0.038	0.52	0.039
C·A	0.113	0.265	0.103	0.281

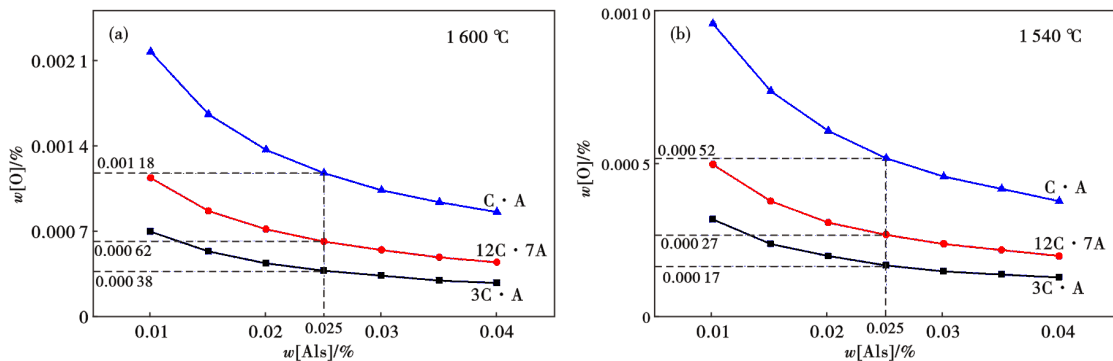


图 3 Al-O 不同温度下对应液态夹杂物的平衡曲线: (a) 1 600 °C, (b) 1 540 °C

Fig. 3 Equilibrium curves of liquid inclusions corresponding to Al-O at different temperatures : (a) 1 600 °C , (b) 1 540 °C

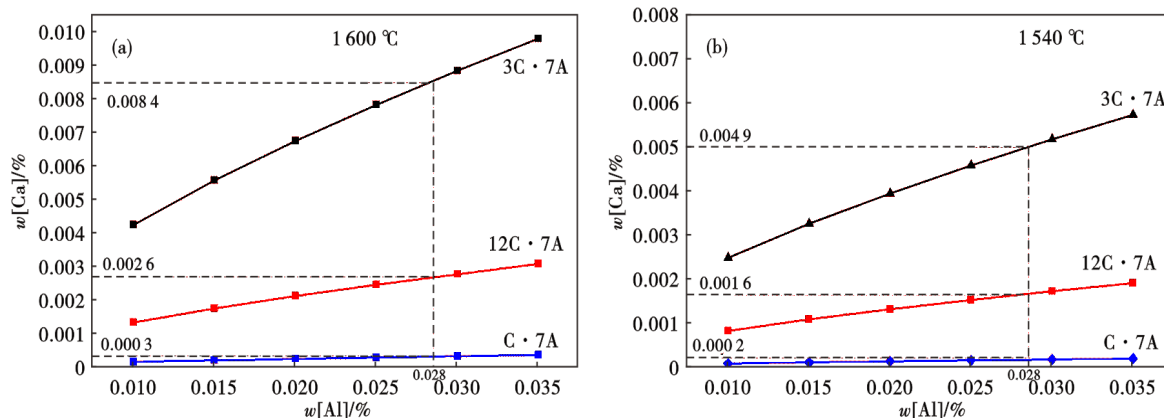


图 4 不同温度时液态夹杂物对应的 [Al] 与 [Ca] 的平衡曲线 : (a) 1 600 °C, (b) 1 540 °C

Fig. 4 Equilibrium curves of Al-Ca corresponding to liquid inclusions at different temperatures : (a) 1 600 °C , (b) 1 540 °C

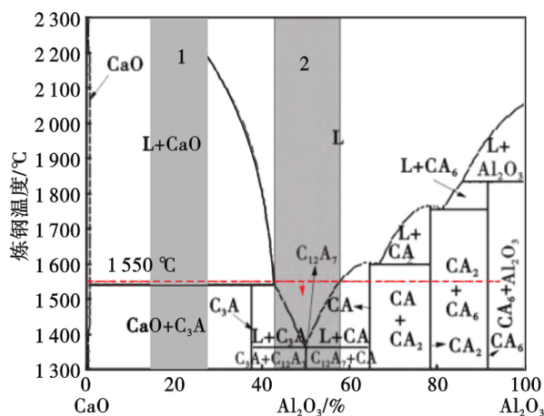


图 5 CaO-Al₂O₃ 相图^[22-23]
Fig. 5 CaO-Al₂O₃ Phase Diagram^[22-23]

0.084 5 kg/t 的 Ca 时, 塞棒基本平稳。因此, 说明当生产低碳低硫低氧铝镇静钢时, 钙的加入对塞棒曲线影响较大。

在生产低碳低硫低氧铝镇静钢 X65 钢时, 1 600 °C 下, 当钢中 $w[\text{T.Al}]$ 为 280×10^{-6} , $w[\text{S}]$ 为 8×10^{-6} , 溶解 $w[\text{O}]$ 为 6.2×10^{-6} 时, 钢中的 $w[\text{Ca}]$ 为 26×10^{-6} 即可形成 12C·7A。但是, 当温度下降时, 与 Al 平衡的 Ca 逐渐降低, 塞棒头局部区域降低至 1 540 °C 时, 只需要 16×10^{-6} 的 Ca 即可形成 12C·7A, 多余的 Ca 继续反应形成高熔点钙铝酸盐夹杂物粘附在塞棒头部引起絮流。

5 改进效果

为了控制浇注过程絮流问题, 对于低碳低硫低氧铝镇静钢, 在 LF 精炼过程中采用高碱度渣系及 Al 控制钢中的 O 和 S, 二元碱度控制在 4 ~ 9 之间, $w[\text{Al}]$ 控制在 $(250 \sim 350) \times 10^{-6}$, 钢中 $w[\text{O}]$ 和 $w[\text{S}]$ 分别控制在 8×10^{-6} 、 10×10^{-6} 以下。VD 真空后喂入钙线

使夹杂物变性, Ca 喂入量控制在 0.065 0 ~ 0.071 5 kg/t, 之后保证充分的夹杂物上浮时间, 中间包 $w[\text{Ca}]$ 控制在 $(10 \sim 15) \times 10^{-6}$, 可确保浇注顺行, 液面波动平稳。

从连铸中间包取 $\phi 30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的柱状试样, 加工为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的试样, 经粗磨、细磨、抛光, 超声波清洗、再抛光、烘烤, 采用美国赛摩飞科技公司的 Explorer4 型夹杂物自动分析仪扫描钢中的夹杂物并分析典型夹杂物的化学成分, 扫描面积为 100 mm^2 , 典型夹杂物形貌如图 6 所示。可以看出, 钢中的 Ca 与 S 结合生成 CaS, 脱氧产物 Al_2O_3 被变性为低熔点夹杂物 12C·7A, 未发现 MnS 及高熔点钙铝酸盐。

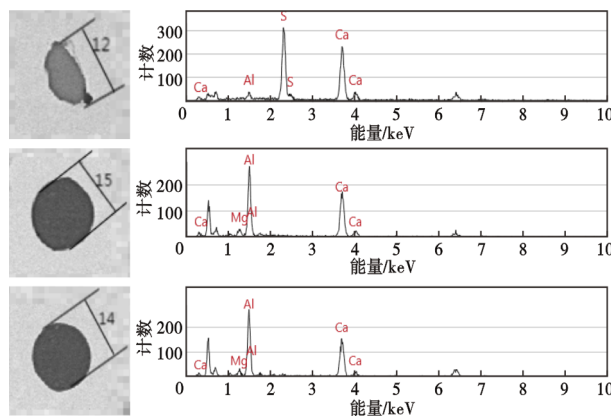


图 6 改进后的典型夹杂物形貌
Fig. 6 Typical inclusion morphology after improvement

6 结论

(1) 引起 X65 钢连铸浇注过程絮流的原因是塞棒头部粘附了富钙的高熔点钙铝酸盐, 这类絮流物

中存在高熔点的CaO颗粒,导致浇注过程絮流。

(2)浇注初期,塞棒头部吸热使周围钢液温度急剧下降,析出高熔点钙铝酸盐被粘附在塞棒头部。

(3)通过热力学计算,在低碳低硫低氧铝镇静钢X65中,1540℃时,形成 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 需要的 $w[\text{Ca}]$ 为 16×10^{-6} ,过量的Ca继续反应形成高熔点钙铝酸盐。

(4)在中间包工作层、塞棒、水口、碗口等与钢

水接触部位全部使用镁质耐材的条件下,在低碳低硫低氧的铝镇静钢生产时,喂入过量的Ca时,会形成高熔点钙铝酸盐。

(5)采用高碱度渣系和Al降低钢中的O和S,再将Ca喂入量控制在 $0.0650\sim 0.0715\text{ kg/t}$,中间包 $w[\text{Ca}]$ 控制在 $(10\sim 15)\times 10^{-6}$,可以有效控制连铸过程絮流。

参考文献

- [1] 刘学华,韩传基,蔡开科,等.小方坯连铸低碳低硅铝镇静钢可浇性[J].北京科技大学学报,2005,27(4):431-435.
- [2] 李积鹏,王亮,程树森,等.Ca处理“液相窗口”及夹杂物变性热力学研究[J].钢铁研究学报,2022,34(6):523-533.
- [3] 刘珍童,杨文,任英,等.铝脱氧钢钙处理效果影响因素分析[J].钢铁,2020,55(3):29-34.
- [4] 刘亮.太钢耐酸管线钢洁净度控制技术[D].北京:北京科技大学,2017.
- [5] 杨文,李超,张立峰,等.优化钙处理工艺减少管线钢B类夹杂物[J].中国冶金,2018,28(S1):70-75.
- [6] 赵展鹏,刘从德,钱志涛,等.含硫齿轮钢20CrMnTiH(ZH)冶炼实践[J].河北冶金,2023(6):54-57+65.
- [7] 王建新,马进国.20CrMnTi齿轮钢连铸结瘤的原因分析及对策[J].新疆钢铁,2022(2):27-29.
- [8] 晁增武,常全举.提高精炼钢水可浇性工艺实践[J].酒钢科技,2022(1):16-20.
- [9] 刘建华,吴华杰,包燕平,等.高级别管线钢钙处理效果评价标准[J].北京科技大学学报,2010,32(3):312-318.
- [10] 刘建华,包燕平,李太全,等.高级别管线钢精炼工艺分析[J].北京科技大学学报,2007,29(8):789-792.
- [11] 胡锦涛,任英,张继,等.MnS夹杂物诱发钢材点蚀综述[J].中国冶金,2022,32(11):18-31.
- [12] 徐光,姜周华,李阳,等.X80管线钢CaS形成机理研究[J].东北大学学报(自然科学版),2017,38(1):62-66.
- [13] Choudhary S K, Ghosh A. Thermodynamic evaluation of formation of oxide - sulfide duplex inclusions in steel[J]. ISIJ International, 2008, 48(11): 1552-1559.
- [14] 赵俊学,张丹力,马杰,等.冶金原理[M].西安:西北工业大学出版社,2002.8,331-334.
- [15] 黄希祜.钢铁冶金原理[M].4版.北京:冶金工业出版社,2013.
- [16] 刘新,战东平,姜周华,等.EAF→LF→VD→CC流程SAE8620RH齿轮钢中夹杂物分析[J].炼钢,2022,38(6):58-65.
- [17] 杨俊,王新华,王万军.超低氧钢中硫化钙夹杂析出的热力学讨论及控制[J].钢铁,2011,46(6):45-49.
- [18] 刘坤龙,吕明,宋保民,等.Q355B铝镇静钢夹杂物演变及钙处理工艺优化[J].钢铁,2022,57(12):79-87.
- [19] 王晓英.齿轮钢20CrMnTi非金属夹杂物的控制研究[D].沈阳:东北大学,2018.
- [20] 李学,吴华杰,刘维,等.铝脱氧55Cr3弹簧钢轻钙处理的实践与分析[J].特殊钢,2023,44(4):49-53.
- [21] 曹晶,杨文,王新华,等.低碳铝脱氧钢连铸开浇阶段钢中非金属夹杂物的变化[J].钢铁,2011,46(6):37-39+44.
- [22] 宋景凌,周旋,李恒华.石油套管用37Mn5钢全流程洁净度分析及工艺改进[J].特殊钢,2023,44(4):58-64.
- [23] 郭靖,程树森,程子建,等.铝镇静钢钙处理后氧化铝夹杂物变性动力学模型[J].北京科技大学学报,2014,36(4):424-431.