

试验研究

ASP工艺生产Ti-IF钢水口堵塞原因分析及改进

张磊

(山东钢铁集团有限公司 钢铁研究院, 山东 济南 250101)

摘要:利用光学显微镜、扫描电镜及能谱分析对超低碳Ti-IF钢ASP连铸过程浸入式水口结瘤物取样分析表明,结瘤物中铁和夹杂物交互存在,夹杂物包括二铝酸钙、Al₂O₃、ZrO₂和RO相等。水口堵塞主要是由于钢液中高熔点脱氧产物Al₂O₃和钙铝酸盐沉积粘附在水口内壁结瘤造成,Ti使水口结瘤现象严重。通过将RH单联法优化为LF+RH双联法,优化钙处理效果并控制过剩[Ti]<0.02%,改善了钢水可浇性,实现了8炉以上连续浇铸。

关键词:Ti-IF钢;水口堵塞;结瘤物;Al₂O₃;钙铝酸盐

中图分类号:TF777.1;TG249.7

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2015)04-0027-03

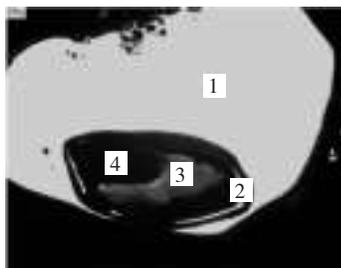
1 前言

济钢利用ASP中薄板坯连铸连轧生产超低碳Ti-IF钢初期,炼钢采用“BOF+CAS+RH+CCM”工艺流程。在实际生产过程中,由于结晶器断面小、浇钢时间长,经常因水口堵塞而更换甚至停机,生产不稳定。对济钢IF钢生产初期的浇注情况进行统计,在某一天的生产中,浇注5炉钢水消耗了4支浸入式水口,几乎浇注每炉钢水都需要更换水口。为实现多炉连浇,提高生产效率,降低生产成本,对浸入式水口结瘤物进行分析,探讨水口堵塞原因并提出工艺优化措施。

2 结瘤物结构及成分分析

在板坯连铸过程中出现水口结瘤时,对中间包浸入式水口结瘤物取样进行分析。将试样用环氧树脂固结后切割制成光片,利用光学显微镜由内(靠近钢水的一侧)向外(靠近水口耐火材料的一侧)观察试样的宏观形貌,利用扫描电镜对主要特征点进行能谱分析。

1)最内层为金属铁中包裹浮士体和碳,其形貌见图1,内层结瘤物成分及结构见表1。



1 金属铁;2 浮士体(FeO);3 碳;4 孔洞。

图1 内层结瘤物形貌

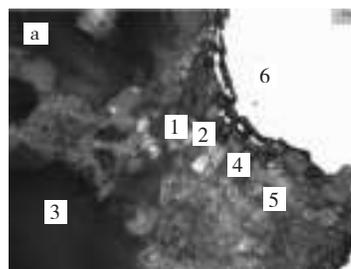
收稿日期:2015-02-15

作者简介:张磊,男,1981年生,2006年毕业于山东大学材料加工工程专业。现为山东钢铁集团有限公司钢铁研究院工程师,从汽车家电用钢新产品开发工作。

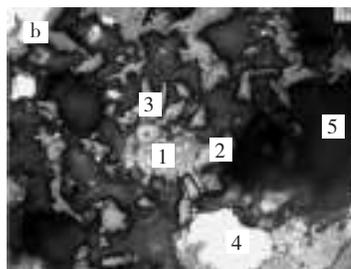
表1 内层结瘤物成分及结构

测点	成分(质量分数)/%				矿物名称及化学结构式
	O	Al	C	Fe	
图1中1点		0.33	6.14	93.53	金属铁
图1中2点	26.83		9.57	63.60	Fe ₂ O ₃
图1中3点	20.66	0.13	77.8	1.270	碳

2)结瘤物由内向外第2层为金属铁和夹杂物,夹杂物含量较高(50%~60%),金属铁含量为40%~50%,金属铁粒度较小,多被夹杂物包裹。夹杂物中主要为二铝酸钙晶粒和少数尖晶石,其形貌见图2,成分及结构见表2。



1、2 二铝酸钙;3 孔洞;4、5 RO相;6 金属铁。



1 碳;2、3 二铝酸钙;4 金属铁;5 孔洞。

图2 水口由内向外第2层结瘤物两种形貌

3)结瘤物由内向外第3层也主要为金属铁和夹杂物,金属铁约40%,夹杂物约60%。夹杂物中主要为结晶细小的 α -Al₂O₃和少部分的RO相,其形貌见图3,成分及结构见表3。

4)结瘤物最外层主要为碳、金属铁、少数夹杂物,夹杂物为ZrO₂及RO相,其形貌见图4,成分及结构见表4。

表2 水口由内向外第2层结瘤物成分及结构

测点	结瘤物成分(质量分数)/%									矿物名称及化学结构式
	O	Mg	Al	Si	C	S	Ca	Ti	Fe	
图2a1点	64.83	0.86	10.03	0.13	20.02	0.25	3.12	0.09	0.68	二铝酸钙($0.84\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)
图2a2点	58.02		21.00		13.71		6.48		0.78	二铝酸钙($0.83\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)
图2b1点	72.14		0.55		26.84		0.16		0.31	碳
图2b2点	51.81		29.53	0.18	7.98		9.57		0.93	二铝酸钙($0.88\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)

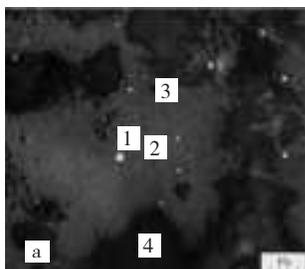
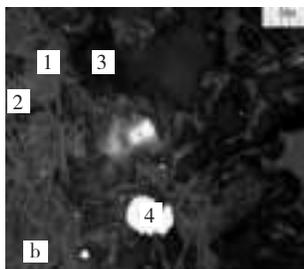
1 金属铁; 2 a- Al_2O_3 ;
3 RO相; 4 孔洞。1 a- Al_2O_3 ; 2 RO相;
3 孔洞; 4 金属铁。

图3 水口由内向外第3层结瘤物两种形貌

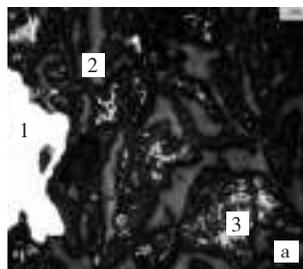
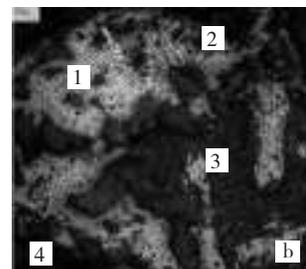
1 金属铁; 2 碳和 Al_2O_3 的
混合物; 3 渣1 ZrO_2 ; 2 RO相;
3 碳; 4 孔洞。

图4 水口最外层结瘤物两种形貌

表3 水口由内向外第3层结瘤物成分及结构

测点	结瘤物成分(质量分数)/%												矿物名称及化学结构式
	O	Mg	Al	Si	C	F	K	Ca	Ti	Na	Mn	Fe	
图3a2点	52.92	0.28	32.25	0.44	7.93			4.21	0.28	1.19		0.49	Al_2O_3
图3a3点	53.78	0.40	20.18	3.89	9.79			7.73	1.66	2.04		0.54	RO相
图3b1点	54.70	0.52	29.77	0.63	9.44			3.50	0.39	0.58		0.46	Al_2O_3
图3b2点	51.36	0.32	13.57	7.51	8.62	0.49	0.33	10.95	2.44	3.63	0.24	0.53	RO相

表4 水口最外层结瘤物成分及结构

测点	结瘤物成分(质量分数)/%											矿物名称及化学结构式
	O	Mg	Al	Si	C	S	Ca	Ti	Cr	Zr	Fe	
图4a2点	64.66		15.38		18.9	0.17	0.07	0.09	0.41		0.32	Al_2O_3 和碳的混合物
图4b1点	52.53		1.44	2.01	14.48		0.39	0.18	28.64	0.34		ZrO_2
图4b2点	53.18	0.62	32.29		8.24		3.26		1.91	0.50		RO相
图4b3点	71.28		0.6	0.06	26.24	0.10	0.17	0.15	1.24	0.16		Al_2O_3 和碳的混合物

检测分析表明,中间包水口结瘤物中夹杂物和金属铁交互存在,夹杂物主要为外来夹杂物。最外层是钢水和耐火材料间发生化学反应的生成物,主要为碳和 Al_2O_3 混合物, ZrO_2 中的Zr来自于耐火材料;靠近外层夹杂物中主要为结晶细小的 Al_2O_3 和RO相,RO相中含有较多的Ti元素,应该为Ti-IF钢液带入;再向内由 Al_2O_3 与其他元素形成了二铝酸钙或少数尖晶石;最内层主要为金属铁, Fe_xO 和一些碳。

3 水口堵塞原因分析

近年来国内外关于连铸水口结瘤问题的研究已有很多报道,根据浸入式水口结瘤产生的机理,一般将其分为4类:脱氧产物在水口内壁附着烧结;倒吸入水口内的空气与钢液反应;水口耐火材料与钢液的反应产物;钢液在水口内的凝固^[1]。中间包浸入式水口结瘤物的主要物相为高熔点细小的 Al_2O_3 和二铝酸钙($0.83\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$),金属Fe与其交互存在。同炉次铸坯夹杂物主要为氧化铝和铝酸

盐,同时现场检测该炉钢在中间包和成品[N]含量基本一致,排除空气倒吸入水口的可能性。可以判断,浸入式水口堵塞是钢液中高熔点脱氧产物 Al_2O_3 和钙铝酸盐沉积粘附在水口内壁结瘤造成。

在生产超低碳Ti-IF钢时,一般加入0.05%~0.07%的[Ti]以固化C、N等间隙原子。实际生产中,这个范围内的Ti不会和 Al_2O_3 发生化学反应,但Ti是表面活性元素,在 Al_2O_3 表面Ti的浓度比在钢液内大很多,所以在氧化铝颗粒附近 Al_2O_3 和Ti会发生化学反应,在水口结瘤物中,发现RO相中含有较多的Ti,说明化学反应的存在。

相关研究认为^[2],钢中的钛在反应中生成的氧化物 TiO_x 或 Al_2O_3 - TiO_x 复合氧化物,将使钢液与夹杂物接触角减小,因此对于超低碳Ti-IF钢,Ti增加了钢液和氧化铝夹杂物的润湿,使氧化铝夹杂的上浮变的相对困难,夹杂物更容易被凝固前沿捕获,聚集粘附在耐材表面形成结瘤。也有研究认为^[3],随着钢中钛铝比或者钛含量的增加, Al_2O_3 夹杂物的

体积变小,而当夹杂物的直径 $<15\ \mu\text{m}$ 时,其吸附到水口内壁上产生结瘤的概率显著增加。这也是浇注Ti-IF钢比普通铝镇静钢(比如SPCC)更容易产生水口结瘤堵塞的原因。

4 工艺优化措施

只要钢水中高熔点氧化夹杂物特别是氧化铝含量降低,水口结瘤堵塞概率就能大大降低。因此,可从两个方向控制水口结瘤堵塞:一是提高钢液洁净度,降低钢液中固体夹杂物总量,精炼过程中充分促使 Al_2O_3 夹杂上浮去除;二是对既存的 Al_2O_3 夹杂物充分变性,使高熔点固态夹杂物变成低熔点液态容易上浮的夹杂物,同时使 Al_2O_3 夹杂物具有较大尺寸,使夹杂物容易上浮。

4.1 优化精炼工艺

将精炼工艺由RH单联法改为“LF+RH”双联法,Ti-IF钢在炼钢工序工艺流程优化为“BOF+CAS+RH+CCM”。利用LF炉升温,为RH提供稳定到站温度,避免RH吹氧升温和转炉冶炼过程中减少“点吹”次数,防止钢水过氧化,从源头减少钢水夹杂物生成量。LF炉采用顶渣改质造白渣,使 $(w_{\text{FeO}}+w_{\text{MnO}})<1.5\%$,减少钢包顶渣中的氧向钢液中传递,有利于钢水脱硫和RH真空脱碳合金化后 Al_2O_3 夹杂物的吸附。

使用“LF+RH”双联法后,虽然增加LF精炼工序成本,但降低转炉出钢温度,转炉炉衬侵蚀情况明显改善,同时实现Ti-IF钢连续生产,整体生产成本明显降低。

4.2 优化钙处理工艺

Ti-IF钢本质上仍然是铝镇静钢,一般钢中Al含量为 $0.02\%\sim 0.04\%$,在RH工序破口吹氩后,向其喂Ca-Fe线对钢液进行钙处理,将铝脱氧产生的高熔点 Al_2O_3 夹杂物(熔点为 $2\ 020\ ^\circ\text{C}$)变性为含钙量较高的低熔点钙铝酸盐夹杂,在炼钢温度下呈液态,可以迅速浮出钢液去除,避免水口堵塞现象。依据CaO— Al_2O_3 二元相图^[4],随着金属钙的加入,钢中 Al_2O_3 逐渐转变为钙铝酸钙,而且钙铝酸盐有不同的结构。不同的钙铝酸盐的顺序为: $\text{Al}_2\text{O}_3\rightarrow\text{CA}_6\rightarrow\text{CA}_2\rightarrow\text{CA}\rightarrow\text{C}_{12}\text{A}_7\rightarrow\text{C}_3\text{A}$ (C代表CaO,A代表 Al_2O_3),其中前两个的熔点均 $>1\ 700\ ^\circ\text{C}$,在炼钢温度下呈固态,因此,钙处理必须确保向钢中加入足量的钙。

1 873 K下,不同组成的CaO— Al_2O_3 夹杂物Al-Ca平衡如图5所示。从图中可看出,如钢中酸溶铝为 0.03% 时,钢中[Ca]含量需要 $>17\ \mu\text{g/g}$ 才能形成CA或 C_{12}A_7 类低熔点复合夹杂物。也有研究认为^[5],加Ca量主要取决于钢液中 $w_{\text{Ca}}/w_{\text{Al}}$ 比值,当其值在

$0.09\%\sim 0.13\%$ 时,生产的夹杂物主要是 C_{12}A_7 (熔点 $1\ 415\ ^\circ\text{C}$),能极大改善钢液流动性,避免水口堵塞,前提是钢水中硫含量 $w_{\text{S}}\leq 0.015\%$,否则钙处理过程中将生产高熔点CaS($1\ 723\ ^\circ\text{C}$)。

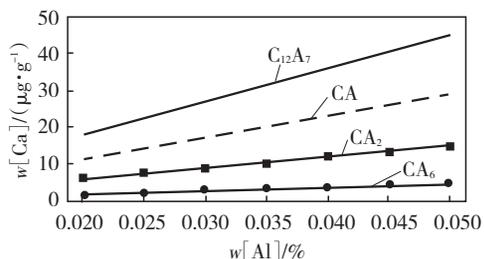


图5 1 873 K下形成不同夹杂物时Ca/Al关系

Ti-IF钢经过LF造还原渣脱硫处理后,在RH喂钙线之前一般 $[\text{S}]\leq 0.005\%$,可有效避免高熔点CaS生成。因此实际生产过程中,Ca-Fe线加入量一般按照 $1.8\sim 2.2\ \text{m/t}$ 并中上限控制,使 Al_2O_3 夹杂物尽量变性上浮。

4.3 控制合理的[Ti]含量

超低碳Ti-IF钢中,为有效固定C、N间隙原子,必须使钢液中存在一定量过剩[Ti]:

$$[\text{Ti}]_{\text{过剩}} = [\text{Ti}]_{\text{全}} - 3.42[\text{N}] - 1.5[\text{S}] - 4[\text{C}]。$$

过剩[Ti]太多,不但会造成合金成本的浪费,还会使氧化铝夹杂物体积变小,上浮困难,易被凝固前沿捕获,聚集粘附在耐材表面形成结瘤,实际生产过程中,一般将过剩[Ti]控制在 $<0.02\%$ 。

5 结语

济钢ASP中薄板坯铸机生产Ti-IF钢时,浸入式水口堵塞主要是由于钢液中高熔点脱氧产物 Al_2O_3 和钙铝酸盐沉积粘附在水口内壁结瘤造成;Ti含量的增加使水口结瘤现象严重,水口堵塞概率增大。通过将RH单联法优化为“LF+RH”双联法,LF精炼造还原渣、RH工序合理喂Ca-Fe线、合理控制钢液中过剩钛含量等一系列工艺措施,济钢在ASP流程上成功实现超低碳Ti-IF钢8炉以上连续浇铸。

参考文献:

- [1] C Bernhard, G Xia, A Karasangabo, 等. 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(5): 19-28.
- [2] Ruby-Meyer F, Lehmann J, Gaye H. Thermodynamic analysis of inclusions in Tideoxidised steels [C]//Scanmet I-1st Int.Conf.on Process Development and Steelmaking, Lulea: 1999: 213-228.
- [3] Long M, Zuo X, Zhang L, et al. Kinetic modeling on nozzle clogging during steel billet continuous casting [J]. ISIJ Int, 2010, 50(5): 712-720.
- [4] 成东全, 李积鹏, 阮强, 等. CSP低碳铝镇静钢水中间包水口结瘤原因分析及预防措施[J]. 甘肃科技, 2014, 30(7): 62-63.
- [5] 王晓峰, 陈伟庆, 裴凤娟, 等. 铸坯连铸水口结瘤机理研究[J]. 炼钢, 2007, 23(6): 20-23.

(下转第34页)

3.3 开拓方案的选择

综合技术经济对比可知,方案Ⅲ最优,因此,选择方案Ⅲ为最终开拓方案。矿山基建完成后形成两主、两副4竖井的开拓系统;当-300 m中段水平开采完后,东副井停止提升及进风任务,东主井停止提升只作为回风井,扩界矿区内前期形成1主、1副、1风井的3竖井开拓系统;接续期矿区内形成1主、1副、1风井加1盲竖井的开拓系统。

矿山前期东主井承担提升矿石任务,内设梯子间,兼做安全出口和出风井;东副井承担人员上下,提升废石、物料等任务,井筒内设梯子间,兼做安全出口和进风井;西主井主要承担提升矿石任务,井筒内设梯子间,兼做安全出口和回风井;西副井主要承担人员上下,提升部分废石、物料等任务,井筒内设梯子间,作为安全出口和进风井。接续期在-900 m水平设盲竖井,自-900 m水平开拓至-1 140 m水平,接续西主井深部矿石提升任务,兼做安全出

口及进风井。

4 结 语

开拓方案经过设计优化,能够满足矿山扩界、扩能后采掘生产的要求;技术上可行、安全上可靠、经济上合理,符合国家相关规定的要求;前期基建期间,东主、副井可以正常提升,并将东主、副井两侧的-200~-250 m水平中段矿体全部采出,保证正常生产,产生一定的经济效益,可保证矿山基建投资的大部分资金来源,使项目建设更有保证,效益更加突出。该开拓方案通过了专家评审,也得到了政府主管部门的批准。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 冶金矿山采矿设计规范 (GB 50830—2013)[S]. 北京: 中国计划出版社, 2013.
- [2] 北京有色冶金设计总院. 采矿设计手册[M]. 北京: 北京建筑工业出版社, 1989.

Optimization and Selection of the Developing Schemes for Enlargement and Expansion in an Iron Ore

XI Zhufeng

(Shandong Qianshun Mining and Technology Co., Ltd., Jinan 250014, China)

Abstract: Some iron ore has a concealed deposits, and the underground mining methods was used. To meet the needs for expanding sector and production, according to characteristics of the existing conditions of mining technology and steep dip angle of ore body, buried deep, can only choose the shaft way to develop. The three alternative development plan was given. Based on comparing of technology and economic, the project III is determined as the best development scheme. Namely it does not affect the normal production in the mining area of west wing of the new driving two shafts (west main and west auxiliary). The technical scheme is feasible, reliable safety, reasonable in economy. And it is reviewed by the experts and approved by the government department.

Key words: iron ore; expansion; ore body characteristics; development system

(上接第29页)

Cause Analysis of Nozzle Blocking in Producing Ti-IF Steel by ASP Technology and Process Optimization

ZHANG Lei

(The Iron and Steel Research Institute of Shandong Iron and Steel Group Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: The submerged nozzle blockages of Ti-IF steel in ASP continuous casting were sampled and analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy and energy spectrum analysis. The results showed that the blockages were made of iron and inclusions which contained calcium aluminates, Al_2O_3 , ZrO_2 and RO and so on. The accumulation of high melting Al_2O_3 and calcium-aluminate on the inner wall of nozzle formed the junction tumors which was the key reason for nozzle clogging. With the increasing of Ti content, the risk of nozzle blocking increased too. By modifying LF process into LF+RH process, optimizing calcium treatment process and controlling $[Ti] < 0.02\%$, the castability of molten steel was improved, the ULC Ti-IF steel could be produced at least 8 furnace using one submerged nozzle.

Key words: Ti-IF steel; nozzle blocking; blockage; Al_2O_3 ; calcium aluminate

(上接第31页)

Application Analysis of BF Bosh Gas Index and Permeability Resistance Coefficient

MA Rongxia, YANG Cheng, WANG Fang

(Shandong Shiheng Special Steel Group Co., Ltd., Feicheng 271612, China)

Abstract: X_{BG} (the bosh gas index) is defined as bosh gas volume through the area of hearth, K is given as the ventilation resistance coefficient and its formula, with X_{BG} and K can be used as an indication of the furnace condition and measure of strengthening BF smelting. Analysis of Shiheng Special Steel production data showed that the No.1 BF's X_{BG} is $68 m^3/(min \cdot m^2)$ and the K is 16.2, the BF is the most stable; the No.3 BF's X_{BG} is $70 m^3/(min \cdot m^2)$ and the K is 16, the BF is the best regular working. The K and X_{BG} can be incorporated into the blast furnace curve, the on-line real time observation can be realized, and the judgment for BF condition is quantized.

Key words: blast furnace; bosh gas index; air resistance coefficient; furnace condition judgment