

热轧板材非钙处理稳定浇铸工艺技术

马文俊*, 李海波, 陈斌, 郝丽霞

首钢集团有限公司技术研究院, 北京 100043

Stable Casting Technology for Hot Rolled Plate without Calcium Treatment

Ma Wenjun*, Li Haibo, Chen Bin, Hao Lixia

1. Shougang Group Co.,Ltd. Research Institute of Technology, Beijing, 100043, China;
2. Beijing Key Laboratory of Green Recyclable Process for Iron & steel Production Technology, Beijing, 100043 ;3. Beijing Shougang Co., Ltd, Hebei, 064400

1. 前言

钢中的总氧含量是评价钢洁净度的一个重要指标, 为了达到超低氧含量的要求, 铝脱氧技术得到广泛的应用, 钢的总氧含量也降低至 5ppm 左右, 但是铝脱氧钢产生的 Al_2O_3 夹杂物容易引起连铸过程水口堵塞, 影响生产的稳定性和连续性。为了保证铝脱氧钢的顺利生产, 对 Al_2O_3 夹杂物进行变性处理, 通过钙处理把夹杂物转变为低熔点的 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 能有效的避免水口堵塞, 但是由于钙元素收得率不稳定, 为保证夹杂物变性完全, 均采用“过钙处理”的工艺, 在钢液中喂入过量的钙, 夹杂物组成难以精准控制。同时, 由于钙铝酸盐类夹杂物的粒径较大, 虽然在精炼、连铸过程中, 大部分夹杂物能够上浮, 但是为了生产高效、连续, 不能保证夹杂物都有足够时间上浮排出, 因此即使钢液中的氧含量控制的很低也难以保证钢材洁净度的稳定, 尤其是在制作复杂零件时, 钢中偶发的粗大钙铝酸盐类夹杂物在复杂变形条件下, 引起质量缺陷和制作模具受损, 危害极大。

首钢 90%以上热轧板材采用了国内外大多数企业普遍采用的钙处理工艺来改性钢中夹杂物和提升可浇性, 虽然总氧含量控制到 0.0010%左右, 但是夹杂物超标、夹杂物引起的表面缺陷比例仍然较高, 难以彻底解决。

本研究分析了热轧板材无钙处理钢液可浇性的影响因素, 首次发现了非金属夹杂物在连铸过程中选择性粘附的行为, 摸清了无钙处理钢液影响可浇性的关键因素, 基于此开发了全流程无钙化夹杂物控制技术, 解决了大粒径钙铝酸盐类夹杂物对钢材性能影响的问题。

2. 试验研究

2.1. 非钙处理工艺夹杂物粘附行为研究

以热轧品种耐候钢 SPA-H 为例, 对采用非钙处理工艺停浇后的塞棒、上水口和结晶器浸入式水口进行分析, 从浇铸结束的塞棒和结晶器 SEN 水口宏观形貌可以看出, 塞棒棒头结瘤严重, 结晶器 SEN 水口结瘤轻微, 在水口壁有薄薄一层结瘤物, 水口出口形状保持较好。以上现象说明, 非钙处理工艺热轧品种浇铸引起塞棒棒位快速上涨的主要问题在于塞棒棒头和上水口结瘤严重。

为了明确塞棒结瘤物、上水口和结晶器 SEN 水口结瘤物的成分和来源, 对结瘤物进行了取样分析。分析塞棒棒头白色结瘤物, 主要成分为 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。位于结晶器 SEN 水口出口位置少量结瘤物主要为小尺寸 Al_2O_3 颗粒烧结而成。

从以上分析可以看出，不同类型夹杂物在连铸过程耐材表面具有选择性粘附行为：塞棒和上水口结瘤物主要成分为高熔点钙铝酸盐，下水口结瘤物主要成分为 Al_2O_3 。引起非钙处理钢可浇性差的主要原因在于高熔点钙铝酸盐在上水口和塞棒处的粘附。



图 1 非钙处理浇次塞棒、上水口和结晶器 SEN 水口

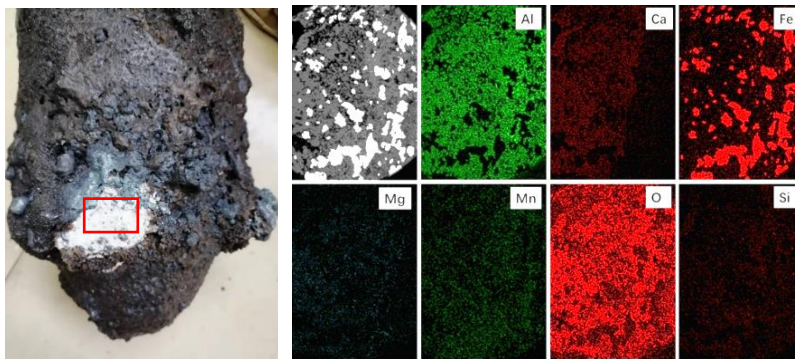


图 2 非钙处理工艺塞棒结瘤物成分面分布

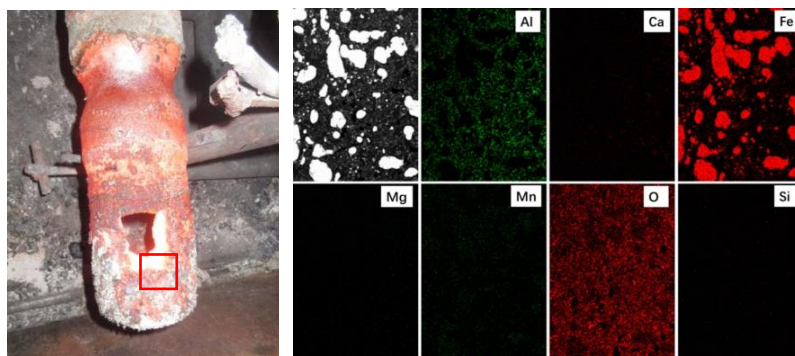


图 3 非钙处理工艺 SEN 水口结瘤物成分面分布

为解决热系品种夹杂物在连铸过程选择性粘附的问题，开发了全流程无钙化夹杂物控制技术，抑制了高熔点钙铝酸盐的生成，解决了影响非钙处理热轧品种可浇性的主要矛盾。

2.2. 全流程无钙化精炼渣控制技术研究

热轧品种高熔点钙铝酸盐不仅影响钢液洁净度和成材性能，还对钢液可浇性有巨大影响。根据夹杂物在水口选择性粘附机理研究结果可知，高熔点钙铝酸盐主要粘附与上水口和塞棒，发生堵塞后，只能进行“墩棒”操作，甚至断浇，对浇铸稳定性影响极大。控制高熔点钙铝酸盐关键在于防止 Ca 元素进入钢液，从而抑制 Al_2O_3 向钙铝酸盐转变，在 LF 精炼中 Ca 的来源主要是渣钢反应和原辅料的带入。

多年来国内热轧品种几乎全部采用高碱度（碱度 ≥ 7 ）精炼渣系，在精炼过程中即使生成高熔点钙铝酸盐，经过钙处理工艺后，夹杂物可转变为低熔点 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ，但在无钙处理条件下生成高熔点钙铝酸盐后，对钢液可浇性有极大影响。

同时，近年来国内铁水预处理脱硫工艺得到了巨大发展，特别是 KR 机械搅拌脱硫工艺大量投产，大大减轻了精炼工序脱硫负荷，为降低精炼渣碱度提供了条件。

精炼渣成分受转炉下渣控制、脱氧工艺、造渣工艺以及钢包洁净度等多重影响的影响，即便采用高碱度（碱度 ≥ 7 ）渣系，炉渣碱度、成分波动大，很难控制在较小的范围内。为了实现中等碱度精炼渣成分精准控制，本项目基于钢种成分特征开发了针对性的控制技术，无钙处理工艺热轧品种精炼渣碱度能稳定控制在 3.5-5.0 范围内，图 4 为耐候钢采用以上工艺后产品硫含量控制水平，可以看出采用中等碱度精炼渣后耐候钢硫含量控制水平与传统高碱度炉渣控制水平相当。

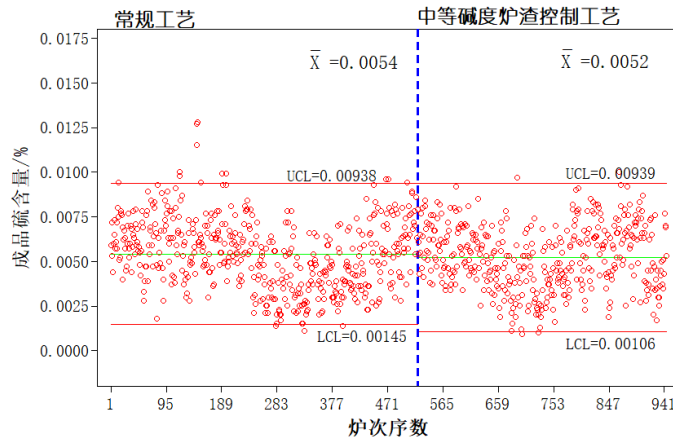


图 4 耐候钢采用中等碱度精炼渣精准控制技术后硫含量控制水平

2.3. 全流程无钙化渣钢反应动力学控制技术研究

安赛洛米塔尔研究发现，钢精炼过程中含高 CaO 的炉渣与钢一起严重乳化，导致 CaO 污染，形成钙铝酸盐夹杂物^[1]。JFE 研究了 LF 搅拌强度对渣钢反应的影响^[2]，LF 精炼渣会被强烈的搅拌卷入钢液中，形成 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物，在后期精炼过程中很难去除，最终留在钢液中影响成材性能。

本文研究了精炼过程搅拌强度对渣钢反应的影响，建立了钢渣卷渣行为的动力学模型。通过钢液面的临界流速模型和钢包水模型实验，研究了保证混匀且避免卷渣的最佳底吹流量。渣钢界面卷渣模型如下所示：

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi R_p^3 V^2}{3} \geq 4\pi R_p^2 \sigma + g(\rho_m - \rho_s) \frac{4\pi R_p^3}{3} R_p \quad (1)$$

$$V_{CR} = \left\{ \frac{48g(\rho_m - \rho_s)\sigma}{\rho_s^2} \right\}^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

其中： R_p 为渣滴直径（m）， V 为渣钢界面钢液流速（m/s）， σ 为渣钢界面张力（mJ/m²）， ρ_m 为钢液密度（kg/m³）， ρ_s 为炉渣密度（kg/m³）。根据以上卷渣模型计算得到在钢包条件下，避免卷渣的钢渣界面钢液最大临界速率是 0.75m/s。结合水模型研究结果底吹搅拌强度超过 4.0NL/min/t 时，渣钢界面存在明显的卷渣现象，炉渣卷入深度较深，很难上浮至渣中。

3. 非钙处理稳定浇铸技术应用效果

采用无钙化夹杂物控制技术后钢液中的夹杂物由原来的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 Al_2O_3 和 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ，显著抑制了高熔点钙铝酸盐夹杂物的出现。同时， Al_2O_3 系夹杂物更容易去除，夹杂物数量密度由 18.38 个

/mm² 降低至 11.32 个/mm²。应用本创新技术后热轧产品钢液洁净度显著提升，彻底解决了钙铝酸盐夹杂物引起的缺陷。同时，耐候钢、酸洗板钢、低碳合金钢等品种取消了钙处理工艺，浇铸过程平稳，连浇炉数最高达到 20 炉以上，精炼周期平均减少了 12.1min，精炼结束至开浇温降平均减少 12.7℃。

4. 结论

(1) 不同类型夹杂物在连铸过程耐材表面具有选择性粘附行为：塞棒和上水口结瘤物主要成分为高熔点钙铝酸盐，下水口结瘤物主要成分为 Al₂O₃。引起非钙处理钢可浇性差的主要原因在于高熔点钙铝酸盐在上水口和塞棒处的粘附。

(2) 采用无钙化夹杂物控制技术后钢液中的夹杂物由原来的 CaO-MgO-Al₂O₃ 转变为 Al₂O₃ 和 MgO-Al₂O₃，显著抑制了高熔点钙铝酸盐夹杂物的出现，夹杂物数量密度由 18.38 个/mm² 降低至 11.32 个/mm²。同时，热轧板材取消了钙处理工艺，浇铸过程平稳，连浇炉数最高达到 20 炉以上，精炼周期平均减少了 12.1min，精炼结束至开浇温降平均减少 12.7℃。

参考文献

- [1] 渡邊佑介, 鍋島誠司, 寺島知道. JFE スチール西日本製鉄所（倉敷地区）における軸受鋼の清浄度向上技術. JFE 技報 No. 38（2016 年 8 月）p. 87-90.
- [2] S. K. Saxens. Using Magnesium Treatment to Produce Super Clean Steel with Excellent Mechanical Property[J]. SEAIISI, 1997, (7):42-52.