

碱性中间包覆盖剂的研究与应用

张 晟^{1,2}, 杨治争³, 洪 霞⁴, 赵国知³

¹武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉

²武汉钢铁有限公司炼钢厂, 湖北 武汉

³宝钢中央研究院(青山), 湖北 武汉

⁴武汉钢铁有限公司制造管理部, 湖北 武汉

Email: yzzai@sina.com

收稿日期: 2020年10月6日; 录用日期: 2020年10月21日; 发布日期: 2020年10月28日

摘 要

通过理论分析、夹杂物含量分析、气体含量监测分析等手段, 研究了不同成分中间包覆盖剂对于中合金钢液纯净度的影响规律, 结果表明, 二元碱度5.0左右的超高碱度覆盖剂应用时, 中间包冶金过程夹杂物总量下降最多, [N]含量保持稳定, 纯净度最优, 是最适合中合金钢的覆盖剂类型。

关键词

中间包, 碱度, 覆盖剂, 纯净度

Research and Application of Basic Tundish Covering Flux

Sheng Zhang^{1,2}, Zhizheng Yang³, Xia Hong⁴, Guozhi Zhao³

¹Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan Hubei

²Steel Making Plant of Wuhan Iron & Steel Co., Ltd., Wuhan Hubei

³Baosteel Central Research Institute (Qingshan), Wuhan Hubei

⁴Manufacturing Management Department of Wuhan Iron & Steel Co., Ltd., Wuhan Hubei

Email: yzzai@sina.com

Received: Oct. 6th, 2020; accepted: Oct. 21st, 2020; published: Oct. 28th, 2020

Abstract

With methods of theoretical analysis, inclusion content analysis and gas content monitoring anal-

ysis, the influence of tundish covering flux with different compositions on the purity of medium alloy steel was studied. The results show that when the ultra-high basicity covering flux with basicity of about 5.0 is applied, the total amount of inclusions in molten steel decreases most, the [N] content keeps stable, and the cleanness is the best type of covering flux for alloy steel.

Keywords

Tundish, Basicity, Covering Flux, Cleanness

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

中间包是连铸过程的核心冶金容器之一。对钢水进行保温,防止钢水的二次污染,并进一步去除夹杂物,就成为中间包冶金过程的必要功能,而覆盖剂即为这些功能实现最重要的材料[1] [2] [3] [4] [5]。中间包覆盖剂主要有酸性覆盖剂、镁质覆盖剂和碱性覆盖剂等,其中碱性覆盖剂的冶金性能一直是冶金工作者研究的核心内容之一。覆盖剂的碱度越高,渣中 FeO、SiO₂ 活度系数越低,越能减少其对钢水的二次氧化,但碱度高的覆盖剂可能产生结壳现象,使覆盖功能失效。为此,针对不同钢种的特征,需针对性地研发覆盖剂,以达到最优的中间包冶金效果。本文针对中合金铝镇静钢进行了专用覆盖剂的研发和应用研究。

2. 作用机理和设计思路

基于板坯连铸中间包常用的 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系的覆盖剂,铝镇静钢在钢渣界面可能发生以下反应 [1]:



如果渣中存在活度较高的 SiO₂ 和一定量的 FeO,将通过(1)和(2)的反应产生大量的 Al₂O₃ 的夹杂物,如果反应(3)吸收夹杂物的反应进行不彻底,将造成钢液的二次污染。因此,控制覆盖剂中 FeO、MnO 含量,降低 SiO₂ 的活度,对洁净度控制十分关键。

SiO₂ 在 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系中的活度如图 1 所示。

由图 1 看出,在 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系中, SiO₂ 活度随着碱度升高而明显减小,因此,碱性覆盖剂在控制反应(1)进行程度、减少钢液二次污染方面具有较为明显优势。

W 炼钢厂主要产品为低碳钢和低合金钢,均为铝镇静钢,中包覆盖剂一直以 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系为基础、中性为主,某中合金钢成分如表 1 所示,由于钢液中有 Cr、Ti、Al 的存在,如果发生二次氧化,则钢液中夹杂物含量将会明显增加,如果最终残留于铸坯中,将对成品性能造成严重不良影响因此,中包覆盖剂的设计同样要兼顾保温、减少二次氧化和吸收夹杂的作用。

设计的基本方向包括: 1) 熔点适中,使用中保持熔渣层、保温层稳定; 2) 结合图 1,新设计覆盖剂应具备一定碱性特征,减少钢液二次污染; 3) 减小使用中的体积密度,优化保温效果。4) 降低覆盖剂中的 C 含量,控制增碳。结合图 2 中 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元相图中的低熔点区域,设计的中合金钢专用覆盖

剂与 W 炼钢厂现用两类覆盖剂基本成分和熔点见表 2。

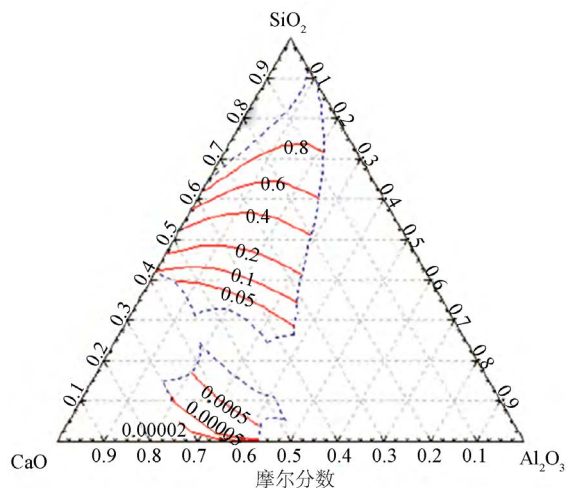


Figure 1. Iso-activity curves for CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag at 1823 K

图 1. 1823 K 条件下 SiO₂ 在 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系中的等活度线[3]

Table 1. 3 Target composition of 10CrNi₃MoV steel

表 1. 10CrNi₃MoV 成品目标成分范围

元素	C	Si	Mn	P	S	Als	Ni + Cr + Mo	Ti + V
含量 wt%	0.07~0.10	0.20~0.30	0.40~0.60	≤0.010	≤0.005	0.015~0.025	4.5~5.0	0.07~0.13

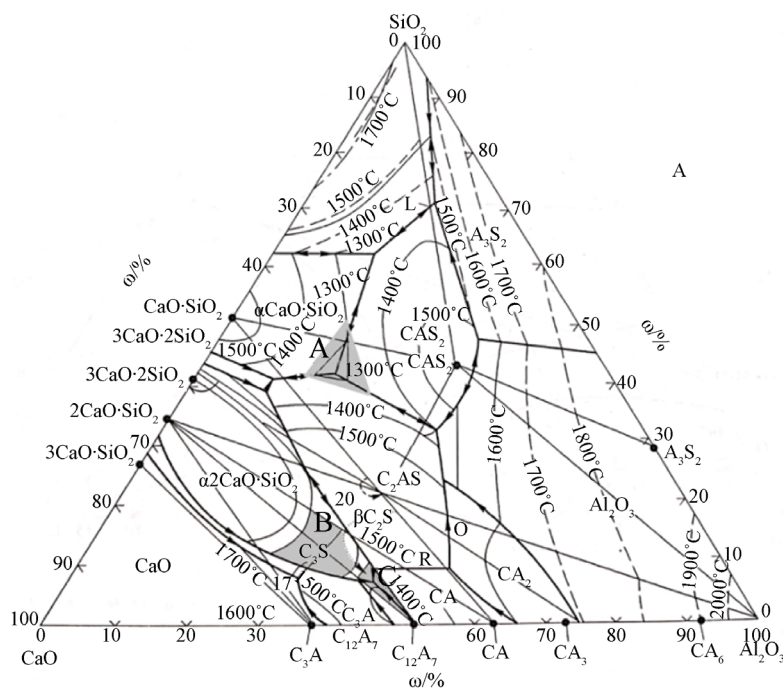


Figure 2. Relative area in CaO-SiO₂-Al₂O₃ phase diagram of different covering flux

图 2. 不同覆盖剂在 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 相图中对应区域(Y、J1、J2 分别对应 A、C 和 B 区域)

Table 2. Characters of tundish covering flux in experiment**表 2.** 试验用中包覆盖剂特性

类别	wt/%					二元碱度	熔点 / ^o C	备注
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C			
Y	32 ± 5	8 ± 2	28 ± 5	15 ± 3	<5	≈1.2	1350 ± 30	原类型
J1	45 ± 5	6 ± 2	8 ± 3	25 ± 3	<3	≈5.5	1380 ± 30	新试验类型
J2	46 ± 5	6 ± 2	15 ± 3	20 ± 3	<2	≈3.0	1400 ± 30	

注：成分余量包括 C、R₂O 类助熔剂等。

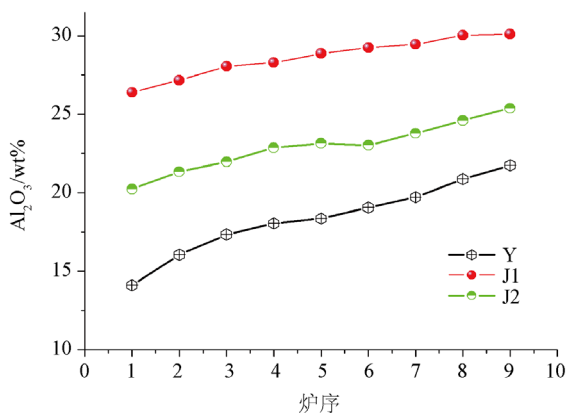
在表 2 和图 2 中看出，低合金钢现用覆盖剂 Y 处于相图中的低熔点区域，超高碱度覆盖剂 J1，处于另一个低熔点区，由于碱度大理论上吸收夹杂物的能力也更强，但是，超高碱度渣面易形成渣壳，液面升降或波动时，渣壳断裂，且与下层熔渣或钢液面之间形成气隙[5]，即为二次污染的通道，J2 碱度处于 J1 和 Y 之间，熔点有一定提高，Al₂O₃ 含量比 J1 少，理论上更利于吸收钢液中原有的和新形成的 Al₂O₃ 夹杂物。

3. 工业化试验及效果

使用表 1 中的 3 种覆盖剂在生产中进行了对比试验，其中每炉试验均在浇注 6 米铸坯后，取覆盖剂和铸坯化学成分试样 3 组，检测数据取均值，结果如图 3~图 6 所示。

由图 3、图 4 的看出，覆盖剂 Y 使用过程中随炉次增加成分变化明显，其中 Al₂O₃ 含量逐渐增加，SiO₂ 含量逐步下降，说明持续发生着式(1)的反应，钢液中的 Al 将因氧化逐渐减少。而碱性的覆盖剂 J2 和 J1 使用过程中 Al₂O₃ 和 SiO₂ 含量均略有增加，反应(1)发生的趋势并不明显，且二者在使用过程中可吸收钢液中的 Al₂O₃ 夹杂物。

从图 5 中看出，Y 覆盖剂由于熔点偏低，投入中间包使用的开始阶段熔速、铺展速度快，因此浇次首炉氧含量与后期处于同一水平，但持续进行的(5-1)反应造成钢液二次氧化，生成的 Al₂O₃ 夹杂物未能上浮且完全被熔融覆盖剂吸收，其 T[O] 含量一直未有效降低，中间包冶金全程一直有增氧现象。相应地，J1、J2 由于熔点高、熔速相对较慢，首炉氧含量略高，但随着使用进程，T[O] 含量基本处于持续减少状态，而浇注后期，J1 使用过程中，单炉氧含量均表现为减少趋势，J2 则有较明显的波动，所以，就全程纯净度而言，J1 覆盖剂的应用稳定性和效果明显优于 J2。

**Figure 3.** Change of Al₂O₃ in flux with heats order**图 3.** 覆盖剂使用中 Al₂O₃ 含量随炉次的变化图

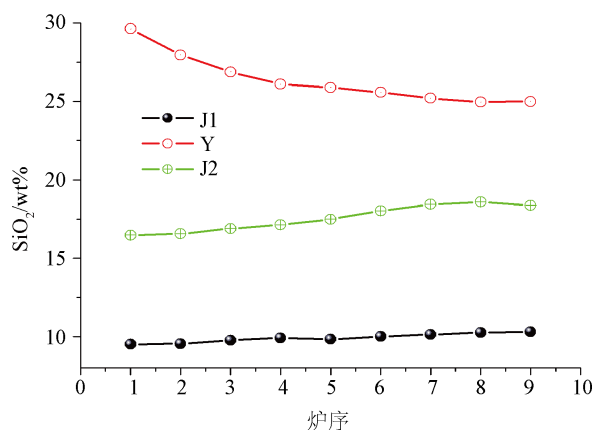


Figure 4. Change of SiO₂ in flux with heats order
图 4. 覆盖剂使用中 SiO₂ 含量随炉次的变化图

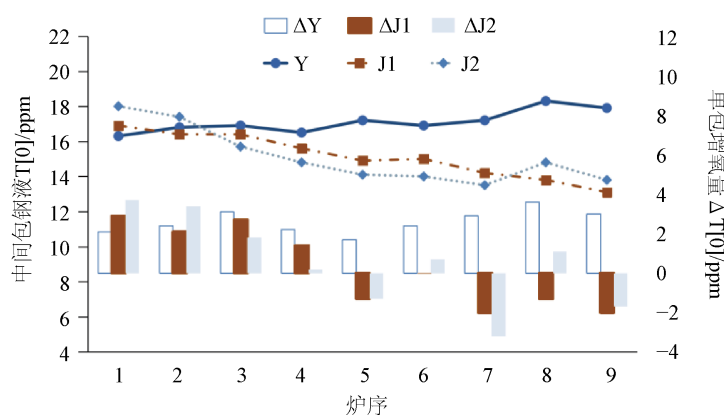


Figure 5. Change of T[O] in molten steel in tundish with using of different covering flux
图 5. 不同覆盖剂使用时中间包钢液 T[O] 及全氧增量随炉次的变化

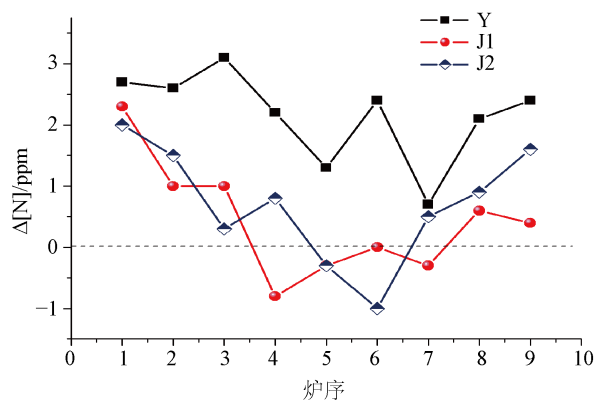


Figure 6. Change of [N] in molten steel in tundish with using of different covering flux
图 6. 不同覆盖剂使用过程中中间包钢液 [N] 含量随炉次的变化

从图 6 中看出, 与图 5 的总体趋势一致, Y 覆盖剂使用时全浇次钢液均处于增氮状态, 平均增氮超

过 2 ppm。相应地, J1、J2 高碱度覆盖剂首炉增氮超 2 ppm, 随着浇注进程, 增氮量均值开始迅速减小, 中期基本无增氮, 但是, 在浇注后期, J2 覆盖剂使用条件下的钢液增氮量开始明显增加, 平均超过 1.5 ppm, 而 J1 中通过加入适量的助熔剂, 并未发生因局部结壳引起的二次氧化通道现象, 增氮仍控制在 1 ppm 以下, 比较而言, J1 的稳定性总体明显更好。

在 RH 结束和硫印坯中取样, 加工为指定规格圆柱试样, 用酸电解法电解并通过滤网收集夹杂物并干燥称重, 其中大样电解滤网直径 50 μm , 小样电解滤网直径 0.5 μm , 每种条件下 3 件试样均值如表 3。

Table 3. Electrolytic inclusion in slabs with different covering flux

表 3. 不同覆盖剂应用条件下的铸坯中电解夹杂物

类别	小样电解, 尺寸 $\geq 0.5 \mu\text{m/ppm}$		大样电解, 尺寸 $\geq 50 \mu\text{m/ppm}$		铸坯 T [O]
	RH 结束	连铸坯	RH 结束	连铸坯	
Y	89.54, 其中 Al_2O_3 , 54.32	104.54, 其中 Al_2O_3 , 73.32	23.72	31.41	19
J1	96.61, 其中 Al_2O_3 , 69.82	71.22, 其中 Al_2O_3 , 46.06	31.69	0	12
J2	106.54, 其中 Al_2O_3 , 70.21	82.34, 其中 Al_2O_3 , 53.14	29.51	9.82	14

从表 3 可以看出, 使用覆盖剂 Y, 由于反应(1)的持续存在, Al_2O_3 的生成量大于上浮去除量, 中间包冶金过程中, 夹杂物总量呈增加趋势, 而 J1 和 J2 使用时, 纯净度均有一定程度优化, 而 J1 的优化效果比 J2 更好。

结合图 3~图 6 和表 3, 覆盖剂使用过程中 Al_2O_3 含量的增加趋势并不直接体现为其吸收钢液中 Al_2O_3 夹杂物的能力, 在碱度较低的情况下, 覆盖剂中自由 SiO_2 较多, 易与钢液中的 Al 反应, 造成二次污染, 夹杂物总量还可能增多, Al_2O_3 含量较少的碱性覆盖剂 J2 在吸收钢液中 Al_2O_3 夹杂物方面并未显示出优势, 这与钢液中该类夹杂物含量持续处于较优水平有关。

连铸坯经缓慢冷后送至加热炉加热, 采用相同工艺进行轧制, 使用 Y 覆盖剂的轧后钢板探伤合格率在 92%~96%之间波动, J1 使用后, 钢板探伤合格率均达到 99%以上, J2 则在 95%~98%之间波动, 说明 J1 的使用效果和稳定性更优。

4. 结论

1) 碱度为 5.0 左右高碱度中间包覆盖剂对合金钢液纯净度控制效果最佳, 主要表现为连铸过程夹杂物总量减少明显, [N]含量总体保持稳定。

2) 覆盖剂中 Al_2O_3 含量的增加趋势并不直接体现为其吸收钢液中 Al_2O_3 夹杂物的能力, 也与低碱度覆盖剂应用时钢液中的 Al 的氧化有关。

参考文献

- [1] 朱苗勇. 现代冶金工艺学钢铁冶金卷[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- [2] Tanaka, H., Nishinara, R., Mirura, R., *et al.* (1994) Technology of Cleaning of Molten Steel in Tundish. *ISIJ International*, **34**, 868-875. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.868>
- [3] 刘昱, 卢汝, 李光强, 等. 碱性中间包覆盖剂对钢水洁净度的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2017, 40(1): 5-9.
- [4] 廖光权, 屈毅, 王兆达, 等. 复合型碱性中间包覆盖剂的研制及冶金效果[J]. 特殊钢, 2009, 30(4): 52-55.
- [5] 谢健. 碱性中间包覆盖剂结壳机理分析[J]. 材料与冶金学报, 2010, 9(1): 15-17.