دانشگاه شهید چمران اهواز
انجمن آهن و فولاد ایران
گروه ملی صنعتی فولاد ایران

سمپوزیوم فولاد ۸۷
۱۳ و ۱۴ اسفند ماه ۸۷
اهواز - دانشگاه شهید چمران

بررسی عوامل مؤثر بر گرفتگی نازل پاتیل و کاهش آنها در ریخته گری مداوم شرکت فولاد مبارکه

حامد ادریس[1] ،حسین ادریس[2]، اردشیر نظامی نیا[3] ،عباسعلی ابراهیمی[3]، محمد علی توحیدی[3]
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد نجف آباد و کارشناس موسسه مطالعات فولاد نقش جهان- شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان
۲- دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه صنعتی اصفهان
۳- شرکت فولاد مبارکه

چکیده

در ریخته گری مداوم برای عبور مذاب از پاتیل به تاندیش و از تاندیش به قالب از نازلهای سرامیکی استفاده می شود. یکی از مواردی که در هنگام ریخته گری مداوم رخ می دهد تجمع و رسوب ذرات غیرفلزی بر روی جداره داخلی نازلهای عبور مذاب است. در صورتی که مقدار رسوبات زیاد باشد ممکن است به گرفتگی مجرا و کاهش شدید جریان مذاب منجر می شود که اخیرا در شرکت فولاد مبارکه برای فولادهای Al_Si Killed نمود پیدا کرده است.

در این پژوهش عوامل گرفتگی نازل با انجام آزمایشات XRD , SEM بر روی نمونه ای از ذوب ها با بیشترین مقدار گرفتگی طی دوره ۴ ماهه و تطبیق آنها با دیگر تحقیقات انجام شده در کارخانه‌های دنیا، بررسی و شناسایی گردیدو در نهایت راه حلهایی جهت کاهش عوامل گرفتگی ارایه گردید.

کلمات کلیدی: گرفتگی نازل، آخال غیر فلزی، ریخته گری مداوم.

[1] ha_edris@yahoo.com

مقدمه

گرفتگی نازل های پاتیل و تاندیش یکی از عواملی است که برنامه‌ریزی تولید، مقدار ضایعات، میزان و هزینه‌های تولید را تحت تأثیر قرار می‌دهد. گرفتگی نازل یک رخداد طبیعی در ریخته‌گری مداوم فولاد است، ولی در صورتی که بیش از حد طبیعی آن تکرار شود تأثیرات نامطلوبی بر تولید می‌گذارد. گرفتگی نازل معمولاً در گریدهای Al-Killed اتفاق می‌افتد ولی در شرکت فولاد مبارکه کاهش شدید جریان مذاب فولاد از پاتیل به تاندیش در گریدهای Al-Si-Killed بیشتر از گرفتگی نازل در گریدهای Al-Killed رخ می‌دهد. این مشکل منجر به انجام طرح تحقیقاتی و اجرای آن با همکاری واحدهای فولادسازی و ریخته‌گری مداوم و تحقیق و توسعه از شرکت فولاد مبارکه شد. در مرحله اول انواع عوامل گرفتگی درگریدهای مختلف فولاد مطالعه شد. سپس آمار مربوط به نیامدن مذاب از پاتیل به تاندیش برای گریدهای مختلف بررسی شد و با استفاده از آنالیز کردن رسوبات روی دیواره داخلی نازل، منشأهای ممکن برای تشکیل رسوبات تعیین شد.

در ادامه در مورد گرفتگی ناشی از آخال، تحقیقات انجام گردید. سپس وضعیت ذوبهایی که در شرکت فولاد مبارکه دچار گرفتگی شده‌اند و تاریخچه تولید آنها بررسی گردید. در نهایت از رسوبات جداره داخلی نازل پاتیل که دچار گرفتگی شده نمونه‌گیری گردید و نوع رسوبات و منشأ آن تعیین شد و پیشنهادهای اجرایی برای کاهش مشکل ارائه گردید.

یافته ها و بحث

دلایل اصلی گرفتگی مجرای عبور مذاب به سه گروه زیر طبقه‌بندی می‌شوند [۱]:

الف- انجماد فولاد: معمولاً در فولادهای پر کربن رخ می‌دهد. چون برای رسیدن به ساختار داخلی مناسب، ریختگری در دمای پایین انجام می‌گیرد که رخدادن گرفتگی را بیشتر می‌کند.

ب- تکه‌های نسوز: قطعه‌ای از نسوز در چاهک نازل (Nozzle Well) و یا دریچه کشویی (Slide Gate) می‌افتد و مسیر عبور مذاب را می‌بندد.

ج- آخال غیر فلزی جامد: این آخال شامل آلومینا، سولفید کلسیم، اسپینل اکسید آلومینیوم و اکسید منیزیم، و کلسیم آلومینات جامد هستند. هر چهار گروه در دمای ریختگری، جامد می‌باشند و با رسوب کردن روی جداره نسوز و صفحه‌های کشویی باعث گرفتگی می‌شوند.

آخال غیر فلزی جامد غوطه‌ور در فولاد مذاب در اثر تغییر جریان مذاب، گذشت زمان و همچنین انجام واکنش بین مذاب و نسوز بر روی جداره نسوز پاتیل یا نازل می‌نشینند و رشد می‌کنند. تحقیقات Dawson نشان داده است که در شرایط معمولی ریخته‌گری اگر یک آخال از هر ۱۵۰۰ آخال روی

دیواره نازل رسوب کند منجر به گرفتگی خواهد شد [۲]. رسوب کردن آخال در قسمتهای مختلف به دلیل یکسان نبودن شرایط دمایی، شکل هندسی محیط و جریان مذاب، متفاوت می‌باشد. ضخامت رسوب (Clog) در Submerged Entry Nozzle (SEN) و Ladle Shroud (LS) هیچ پروفیل خاصی را نشان نمی‌دهد و در امتداد طول و یا در ارتفاع یکسان، متفاوت می‌باشد. ولی طبق شکل۱ پروفیل رسوب در Well Nozzle دارای یک انحنا است که اثر جریان مذاب را نمایان می‌کند. در منافذ بین این رسوب‌ها، فولاد منجمد شده وجود دارد. این فولاد ممکن است پس از توقف ریخته‌گری در این محل منجمد شده باشد و یا ممکن است در حین ریختگری نیز وجود داشته باشد.

تحقیقات Cramb و Rastogi نشان داده است که مورفولوژی ذرات رسوب کرده در نازل همانند مورفولوژی محصولات اکسیژن‌زدایی است. البته باید توجه کرد اگر ذرات آلومینا در دمای بالا نگه داشته شده باشند شکل و اندازه آنها تغییر خواهد کرد. آنالیز شیمیایی رسوبات در این محل با استفاده از آزمایشات XRD، SEM و WDS انجام شده است و عمدتاً نشان‌دهنده حضور آلومینیم و اکسیژن می‌باشد که می‌توان آن را آلومینا (Al_2O_3) در نظر گرفت. در صورت حضور کلسیم می‌توان گفت که نوعی از فازهای کلسیم آلومینات می‌باشد [۳].

آلومینا (Al_2O_3)

آلومینیوم عنصری است که به منظور اکسیژن‌زدایی و در حین تخلیه از کوره به پاتیل و یا در کوره پاتیلی به فولاد مذاب اضافه می‌شود. آلومینیوم در اثر اکسیژن‌زدایی، اکسیداسیون مجدد و یا اشباع شدن مذاب که ناشی از کاهش دما است تبدیل به آلومینا می‌گردد. چون از دیواره نازل به اتمسفر تلفات حرارتی وجود دارد، در حین عبور مذاب از نازل، دما کاهش می‌یابد و حد حلالیت اکسیژن و آلومینیوم در مذاب کم می‌شود و به عبارت دیگر مذاب از آلومینیوم و اکسیژن اشباع می‌شود که منجر به تولید آلومینا و رسوب آن بر روی دیواره داخلی نازل می‌گردد.[۳]

اسپینل $MgO.Al_2O_3$

اسپینل $MgO.Al_2O_3$ یکی از آخالیی است که در رسوبات روی دیواره نازل یافت می‌شود. پارامترهای متعددی بر حضور MgO و تشکیل $MgO.Al_2O_3$ مؤثر هستند. در پاتیل برای بهتر شدن گوگردزدایی و گاززدایی، از به هم زدن شدید مذاب استفاده می‌شود و سرباره بازی است. در این شرایط با افزایش آلومینیوم محلول، درصد منیزیم محلول افزایش می‌یابد (شکل۲). چون با افزایش غلظت آلومینیوم، اکتیویته اکسیژن کم می‌شود و نرخ احیای MgO و در نتیجه Mg% محلول بیشتر می‌شود [۱]. شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش شرایط احیایی و بازیسیته سرباره پاتیل، مقدار Al و Mg محلول

افزایش می‌یابد [۱ و ۴]. طبق تحقیقات Frank در شرکت Ispat در بازیسیته ۱/۴-۱/۱ بیشترین افزایش Al و Mg محلول رخ می‌دهد. ولی اکتیویته اکسیژن افزایش و پتانسیل گوگردزدایی کاهش می‌یابد [۱]. زمان حضور مذاب در پاتیل و ترکیب سرباره نیز بر حضور MgO و تشکیل اسپینل $MgO.Al_2O_3$ مؤثر است. طبق تحقیقات Frank، اگر فولاد Al-Killed بیش از یک ساعت در پاتیل با نسوز حاوی Mg بماند، آخالی MgO و $MgO.Al_2O_3$ تشکیل می‌شوند. شکل ۴ نشان می‌دهد که با کاهش FeO+MnO در سرباره نهایی پاتیل، مقدار آخالی $MgO.Al_2O_3$ و رخدادن گرفتگی بیشتر شده است [۱].

ترکیبات جامد کلسیم آلومینات

در فولادهایی که با آلومینیوم اکسیژن‌زدایی می‌شوند، کسر زیادی از آخال شامل آلومینا هستند که بصورت جامد در فولاد مذاب وجود دارد و با آگلومره شدن و رسوب کردن بر روی دیواره مجراهای عبور مذاب باعث کاهش جریان مذاب و گرفتگی مجرا می‌شود. علاوه بر اینکه حضور آلومینا در فولاد ریخته‌گری شده نیز مانعی برای تولید فولاد تمیز می‌باشد.

برای کاهش خطر آلومینای جامد از عملیات Ca-treatment یا کلسیم‌دهی به مذاب استفاده می‌شود. با افزایش درصد کلسیم در مذاب تغییرات ترکیب آخال بصورت زیر انجام می‌شود و نقطه ذوب آلومینا کاهش می‌یابد:

$$Al_2O_3 \rightarrow CaO.6Al_2O_3 \rightarrow CaO.2Al_2O_3 \rightarrow CaO.Al_2O_3 \rightarrow Cas$$

هرچه ترکیب آخال از $CaO.6Al_2O_3$ به $CaO.2Al_2O_3$ و $CaO.Al_2O_3$ نزدیکتر شود نسبت $\frac{CaO}{Al_2O_3}$ در آخال بیشتر می‌شود و نقطه ذوب آخال کاهش می‌یابد. بنابراین از مقدار آخالی جامد و در نتیجه گرفتگی کاسته می‌شود. شکل ۵ نشان می‌دهد که چگونه با افزایش نسبت $\frac{\%Ca}{\%Al}$ در مذاب، تناژ فولاد ریختگری شده قبل از رخدادن گرفتگی تاندیش افزایش می‌یابد [۱].

در صورتی که کلسیم وارد شده به مذاب به مقدار کافی نباشد، ترکیبات کلسیم آلومینات با نقطه ذوب بالا تشکیل می‌شوند و بر روی دیواره داخلی نازل می‌نشینند و باعث گرفتگی نازل می‌شوند. خطر گرفتگی ناشی از کلسیم آلومینات جامد بیشتر از گرفتگی ناشی از آلومینا است. در مواردی که مقدار کلسیم کافی نبوده است آخال جامد دیواره نازل و آخال تختال از نظر ترکیب شیمیایی شامل کلسیم آلومینات غنی از Al_2O_3 هستند و از نظر مورفولوژی نیز مشابه یکدیگر می‌باشند. [۵].

بررسی وضعیت گرفتگی نازل پاتیل در شرکت فولاد مبارکه

در ادامه فعالیت‌های انجام شده که شرح آن بیان شد. تصمیم بر آن شد که تاریخچه تولید ذوبهایی که دچار مشکل گرفتگی نازل شده‌اند با ذوبهایی از همان گرید که بدون مشکل گرفتگی ریخته‌گری شده‌اند مقایسه گردد تا تفاوتهایی که احتمالاً منجر به بروز این مشکل می‌شوند مشخص گردد. از بین گریدهای ۳۰۳۴، ۳۰۳۵، ۳۴۳۵ و ۳۲۳۵ که بیشترین آمار گرفتگی نازل را دارند، گرید ۳۲۳۵ انتخاب گردید. هرچند تعداد ذوبهایی این گرید کمتر از دیگر گریدهای فوق‌الذکر می‌باشد ولی درصد ذوبهای گرید ۳۲۳۵ که دچار گرفتگی می‌شوند بیشتر است. به این منظور تاریخچه تولید این ذوب‌ها در طول ۴ ماه جمع‌آوری گردید. میانگین اطلاعات حاصل در جدول ۱ آورده شده است.

تنها پارامترهایی که در مورد ذوبهایی که دچار گرفتگی شده‌اند و ذوبهای بدون گرفتگی تفاوت مشخصی را نشان می‌دهند، عمر صفحه، عمر نازل، دمای خروج از LF و دمای ورود به CCM هستند. برای ذوبهایی که دچار گرفتگی نازل شده‌اند مقادیر این چهار پارامتر کمتر از ذوبهای بدون مشکل است. در فروردین و تیرماه زمان دمش برای ذوبهایی که دچار گرفتگی شده‌اند کمتر از ذوبهای بدون مشکل بوده است. در اردیبهشت و خرداد شش ذوب از هفت ذوب مشکل‌دار در دمش پاتیل دچار مشکل بوده‌اند. عرض تختال برای اکثر ذوبهای مشکل‌دار و بدون مشکل یکسان و ۱۰۵۹، ۱۴۰۰ و ۱۶۵۰ بوده است. نکته قابل توجه این است که پارامترهایی نظیر زمان دمش آرگون در LF، مقدار آلومینیوم مصرفی و ppm اکسیژن ورودی به LF که انتظار می‌رفت برای ذوبهای مشکل‌دار وبدون مشکل، تفاوت قابل توجهی را در طول این چهار ماه نشان دهند، روند یکنواختی ندارند.

برای بررسی بیشتر، یک نازل پاتیل که دچار گرفتگی شده بود بدون اکسیژن کاری جدا شد و پس از شکستن آن، استوانه فولاد منجمد داخلی، رسوبات جداره داخلی نازل و رسوبات جداره داخلی واشر مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۶ تصاویر قطعات نازل را نشان می‌دهد. این شکل به وضوح رسوبات روی دیواره نازل را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل نشان دیده می‌شود استوانه فولادی درون نازل از حالت دایره‌ای خارج شده است. به عبارت دیگر سایش و گرفتگی روی دیواره های نازل در یک عمق یکسان از آن، یکنواخت نیست. قطر درونی نازل در دو مقطع عمود بر هم متفاوت است به طوری که یک برآمدگی در استوانه فولادی ایجاد شده است. این مطلب با گزارش دیگران نیز مطابقت دارد[۳].

در شکل ۷ تغییرات قطر استوانه فولادی در دو مقطع عمود بر هم با پروفیل تغییرات قطر داخلی نازل براساس نقشه آن مقایسه شده است. انحناهای موجود در استوانه فولادی نشان می‌دهد که نازل در بعضی نقاط دچار سایش شده است.طبق این نمودار در مقطعی که برآمدگی در استوانه فولادی ایجاد شده است نازل دچار سایش شده ولی قطر داخلی دهانه نازل ۱۳/۵ mm کاهش یافته است. در مقطع عمود بر آن

سایشی دیده نمی‌شود ولی باز هم ۱۲ mm کاهش قطر داخلی دهانه مشاهده می‌شود. سایش غیر یکنواخت در دو طرف نازل می‌تواند به این دلیل باشد که نازل کاملا عمودی نصب نشده است. ولی نکته قابل توجه این است که تقریبا ۱۵٪ از قطر داخلی نازل کاسته شده است.

برای بررسی بیشتر، از رسوبات دیواره داخلی نازل و واشر نمونه‌گیری شد و با آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) فازهای موجود در آن شناسایی شدند. شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب آخال رسوب کرده بر روی دیواره داخلی واشر و نازل پاتیل را نشان می‌دهند که شامل فازهای Al_2O_3، Fe_3O_4، $MgO.Al_2O_3$، $FeO.Al_2O_3$ و $CaO.6Al_2O_3$ می‌باشند. ترکیبات Al_2O_3، $MgO.Al_2O_3$ و $CaO.6Al_2O_3$ از جمله ترکیباتی هستند که نقش اساسی در گرفتگی‌ها دارند. Al_2O_3 در اثر اکسیژن‌زدایی و اکسیداسیون مجدد تشکیل می‌گردد و با آگلومره شدن و چسبیدن به دیواره نازل باعث کاهش قطر عبور مذاب می‌شود. اسپینل $MgO.Al_2O_3$ از منابع مختلفی نظیر آلومینیوم، سرباره و نسوز پاتیل وارد می‌شود. نگهداری طولانی مدت مذاب در پاتیل (بیش از یک‌ساعت) [۱]، کاهش FeO+MnO سرباره پاتیل [۱] و استفاده از نسوزهای دولومیتی [۶] به تشکیل این اسپینل کمک می‌کند. این اسپینل علاوه بر اینکه خودش با رسوب کردن روی دیواره نازل به کاهش قطر آن کمک می‌کند، سینتر شدن و آگلومره شدن ذرات آلومینا را نیز تسهیل می‌کند و از انحلال آن در سرباره هم می‌کاهد. بنابراین نقش مهمی در رخدادن گرفتگی دارد.

ترکیب $CaO.6Al_2O_3$ یکی از ترکیبات کلسیم آلومینات با نقطه ذوب بیش از ۱۶۵۰°C است که بیش از Al_2O_3 در گرفتگی نازل نقش دارد. این ترکیب در اثر حضور کلسیم ناکافی برای تکمیل عملیات اصلاح آخال تشکیل می‌شود. بنابراین باید منبع ورود این مقدار کلسیم به مذاب مشخص می‌گردید. پس از بررسی مواد افزودنی مختلف، مشخص شد که فروسیلیسیم (FeSi) مصرفی دارای ۰/۸٪ کلسیم می‌باشد که مقدار قابل توجهی است.

نتیجه گیری

راه حل‌های پیشنهادی برای کاهش فازهای موجود در رسوبات نازل

الف- کلسیم آلومینات جامد ($CaO.6Al_2O_3$)

۱- تا حد امکان FeSi که در کوره پاتیلی اضافه می‌شود کاهش یابد و یا حذف شود و به جای آن در زمان تخلیه در پاتیل اضافه شود.

۲- استفاده از FeSi با کلسیم باقی مانده کمتر.

۳- تا حد امکان آلومینیوم در زمان تخلیه در پاتیل اضافه شود تا از اکسید شدن همه کلسیم در زمان تخلیه جلوگیری شود.

ب- اسپینل آلومینات منیزیم ($MgO.Al_2O_3$)

۱- اجتناب از طولانی شدن زمان نگهداشتن مذاب در پاتیل

۲- استفاده از نسوزهای مقاوم‌تر

۳- جلوگیری از کاهش شدید FeO+MnO در سرباره

ج- آلومینا (Al_2O_3)

۱- اجتناب از مصرف آلومینیوم در گریدهای Al-Si-Killed به اندازه مقداری که در گریدهای Al-Killed اضافه می‌شود.

۲- جلوگیری از اکسیداسیون مجدد در مراحل مختلف

مراجع

[1] A. Frank Larry, "Castability- From Alumina to Spinels", 84th Steelmaking Conference Proceedings, March 25-28, 2001, Baltimore, Maryland, pp. 403-417.

[2] J. Dawson, "Tundish Nozzle Blockage During Continuous Casting of Al-Killed Steel, Steelmaking Conference Proceedings, 1990, pp. 15-31.

[3] R. Rastogi and A. W. Cramb, "Inclusion Formation and Agglomeration in Aluminum Killed Steels", 84th Steelmaking Conference Proceedings, March 25-28, 2002, Baltimore, Maryland, pp. 789-831.

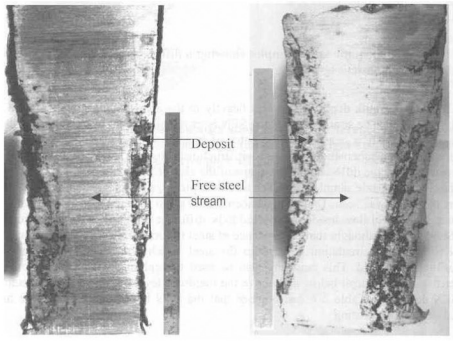
[4] R. Story .Scott, "Analysis of the Influence of Slag, Metal and Inclusion Chemistry on the Cleanliness and Castability of Steel", 84th Steelmaking Conference Proceedings, March 25-28, 2002, Baltimore, Maryland, pp. 883-895.

[5] Carlos Cicutti and et al, "Optimisation of Calcium Treatment to Improve Castability", 84th Steelmaking Conference Proceedings, March 25-28, 2002, Baltimore, Maryland, pp. 871-883.

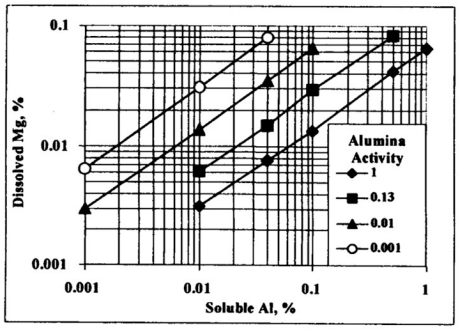
[6] C. Garlick, P. Whitehouse and M. Powell, "The Castability of Aluminum Killed Resulfurised Billets at ONESTEEL Whyalla", 84th Steelmaking Conference Proceedings, March 25-28, 2002, Baltimore, Maryland, pp. 831-851.

جدول ۱. میانگین اطلاعات جمع آوری شده برای چهار ماه.

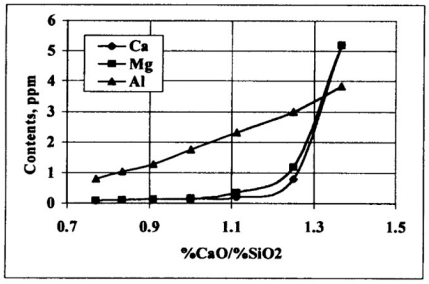
	فروردین		اردیبهشت و خرداد		تیر	
	بدون گرفتگی	گرفتگی	بدون گرفتگی	گرفتگی	بدون گرفتگی	گرفتگی
زمان دمش آرگون	۳۸/۴	۲۸/۳	۴۵/۸	۵۳/۸	۳۱/۹	۲۶
حجم آرگون	۱۱۶۶۲	۶۱۰۷	۱۲۶۸۸	۱۴۸۰۰	۶۴۷۹	۷۲۵۲/۶
مقدار café	۱۴۹	۱۳۸	----	----	----	----
مقدار CaC_2	۲۰/۷	۲۱/۳	۲۲/۶	۲۰	۲۰/۳	۲۰
مقدار Al کروی	۸۱/۵	۷۸/۸	۷۲/۲	۶۵/۷	۶۴/۲	۵۲
مقدار Al نواری	۱۰۷/۲	۱۰۹/۴	۱۲۴	۱۰۷	۱۴۵	۱۶۲/۸
اکسیژن ورودی	۳۰/۶	۴۲/۱	۴۲/۲	۲۷/۶	۴۰	۳۱/۸
دمای خروج از LF	۱۵۷۶/۹	۱۵۷۳/۵	۱۵۷۷	۱۵۷۴/۲	۱۵۷۳/۲	۱۵۷۱/۲
دمای ورود به CCM	۱۵۷۵/۹	۱۵۶۹/۱	۱۵۷۱/۶	۱۵۷۱/۱	۱۵۷۲/۲	۱۵۶۷/۲
زمان کوره تا LF	۶۵/۲	۵۲	۸۵/۳	۹۳/۵	۱۱۲/۴	۷۷/۸
طول زمان LF	۵۳/۱	۴۷/۹	۷۰/۱	۷۴/۲	۴۸/۲	۵۱/۶
زمان LF تا CCM	۲۱	۱۸/۹	۳۰/۵	۲۷/۸	۱۸/۰۵	۱۹/۴
عمر صفحه	۲/۲	۱/۵	۲/۰۷	۱/۳	۲/۰۵	۱/۴
عمر نازل	۷/۷	۳/۴	۵/۹	۴/۸	۸/۴۵	۶/۴
عمر بدنه پاتیل	۴۴/۷	۵۰	۴۴	۵۱	۳۲/۳	۱۸



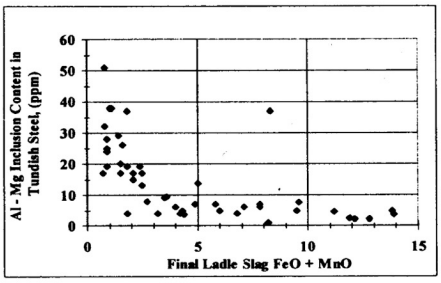
شکل ۱. مقطع طولی قطعات نازل [۳].



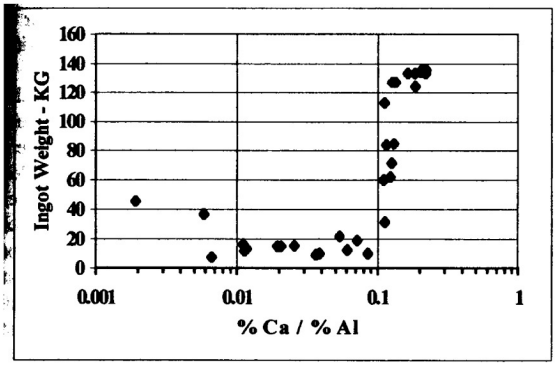
شکل ۲. تغییرات منیزیم محلول بر حسب آلومینیوم محلول به عنوان تابعی از اکتیویته آلومینیوم [۱].



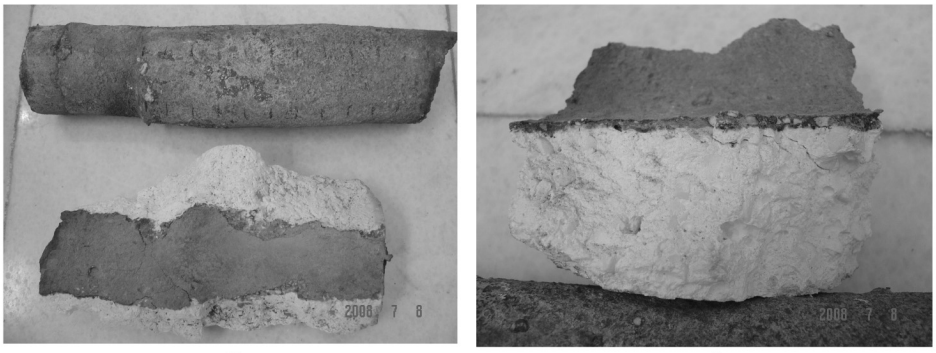
شکل ۳. اثر بازیسیته سرباره بر حلالیت منیزیم و آلومینیوم [۱].



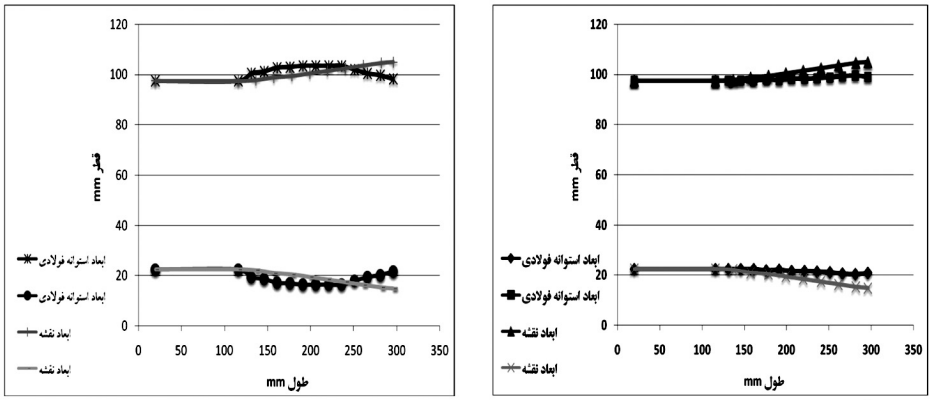
شکل ۴. تاثیر FeO+MnO سرباره بر مقدار منیزیم در آخال [۱].



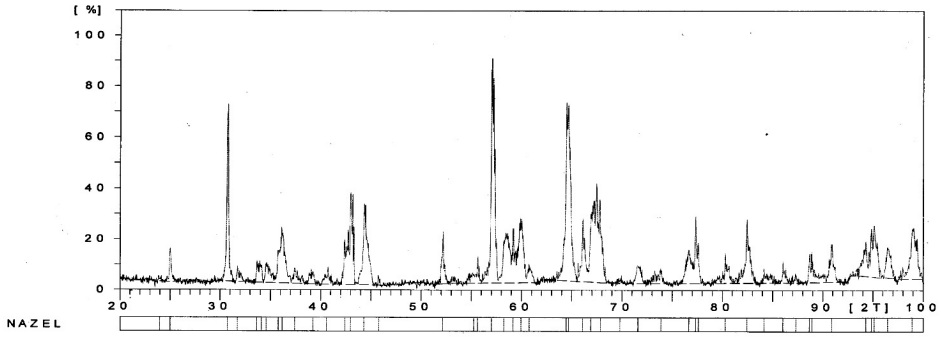
شکل ۵. وزن فولاد ریخته‌گری شده بر اساس نسبت Ca/Al [۱].



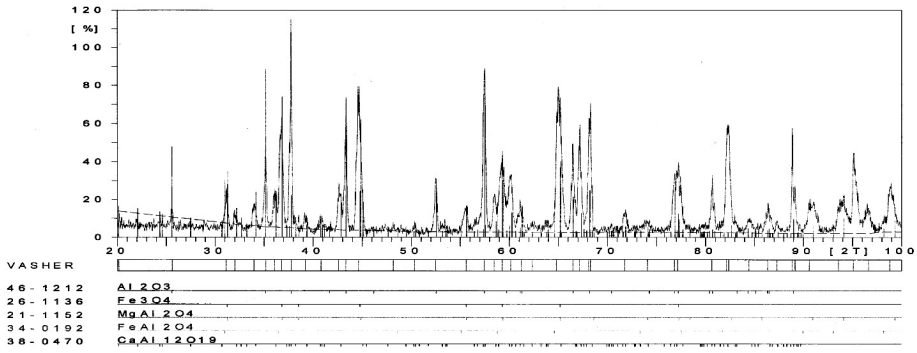
شکل ۶. تصاویر قطعات جداره نازل و استوانه فولادی درون آن.



شکل ۷. مقایسه قطر استوانه فولادی در دو مقطع عمود بر هم با تغییرات قطر داخلی نازل براساس نقشه.



شکل ۸. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) از رسوبات دیواره داخلی نازل.



شکل ۹. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) از رسوبات دیواره داخلی واشر نازل.