

## 铝镇静钢 SPHC 浸入式水口结瘤成因和控制工艺

张大江 王翠娜 向 华 万国喜 郑 飞  
(安阳钢铁集团公司技术中心, 安阳 455004)

**摘 要** SPHC 钢( $\% : \leq 0.08C, \leq 0.05Si, 0.10 \sim 0.30Mn, \leq 0.025P, \leq 0.025S, 0.020 \sim 0.045Al$ )的工艺流程为铁水预处理-150 t 顶底复吹转炉-LF-双流板坯连铸-1 780 mm 热连轧工艺。通过水口结瘤物分析得出,水口结瘤物主要成分为  $Al_2O_3$  和高熔点(1 750 °C)  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  夹杂,结瘤物外层为结构疏松的堆积状氧化铝层,中间层为网状氧化铝层,内层为水口材料的脱碳层。通过控制转炉终点  $[C] > 0.04\%$ , 调整喂钙铁线用量,使钢液中平均钙铝比由 0.03 提高至 0.06,精炼时软吹氩搅拌由 6 ~ 8 min 提高到 8 ~ 10 min,连铸过程防止钢液二次氧化等工艺措施,48 炉 SPHC 钢生产结果表明,避免了水口结瘤事故的发生。

**关键词** SPHC 钢 浸入式水口结瘤  $Al_2O_3$  夹杂物 钙处理 工艺改善

## Cause for Submerged Entry Nozzle Blocking during Casting of Aluminium Killed Steel SPHC and Control Process

Zhang Dajiang, Wang Cuina, Xiang Hua, Wan Guoxi and Zheng Fei  
(Technology Center, Anyang Iron and Steel Group Co Ltd, Anyang 455004)

**Abstract** The flowsheet for steel SPHC ( $\% : \leq 0.08C, \leq 0.05Si, 0.10 \sim 0.30Mn, \leq 0.025P, \leq 0.025S, 0.020 \sim 0.045Al$ ) is hot metal pretreatment- 150 t top and bottom combined blown converter- LF- double strand slab casting process- 1 780 mm hot continuous rolling process. By analysis on nozzle blocking substance it is obtained that the main ingredient of blocking substance is  $Al_2O_3$  and high melting point (1 750 °C)  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  inclusion, the outlet of blocking substance is piled up alumina with loose structure, the middle layer is net type alumina and the inner layer is decarburized zone of nozzle materials. With the process measures including controlling converter end  $[C] > 0.04\%$ , adjusting feeding calcium wire amount to increase the liquid average calcium-aluminium ratio from 0.03 to 0.06, increasing soft argon blowing time from 6 ~ 8 min to 8 ~ 10 min and preventing liquid secondary oxidizing in casting process, the results of 48 heats steel SPHC production show that the nozzle blocking accidents are averted.

**Material Index** Steel SPHC, Submerged Entry Nozzle Blocking,  $Al_2O_3$  inclusion, Calcium Treatment, Process Improvement

SPHC 钢属于低碳低硅铝镇静钢系列,主要用于镀锌板和冲压成型等深加工用材。在连铸生产过程中浇注铝镇静钢时,常因固态  $Al_2O_3$  夹杂物或含  $Al_2O_3$  的高熔点复合夹杂物沉积在水口内壁导致水口结瘤,水口结瘤不仅降低连铸机的生产效率,而且是引起钢铁产品缺陷的主要原因之一<sup>[1]</sup>。安钢二炼轧厂在浇注 SPHC 钢种时,水口结瘤事故时有发生。据统计,二炼轧厂 2#连铸机生产的 32 个浇次的 SPHC 钢中,其中 7 个浇次出现水口结瘤,这些事故极大地影响连铸正常浇注,甚至导致部分浇次直接停浇,因此有必要改善 SPHC 钢液的浇注性能,以提高铸坯生产率。

有关结晶器浸入式水口结瘤机理与现象的研究报道很多<sup>[2-7]</sup>,但是以往针对水口结瘤物的研究比较分散,本文较系统地研究了 SPHC 钢实际生产中的水口结瘤物的结构图,并用 FEI Quanta200 扫描电子显微镜(SEM)及 Oxford INCA X-Stream 能谱分析仪

(EDS)分 5 层对结瘤物的形貌及微区成分进行了分析,找出了结瘤物的形成原因,并通过采取一系列措施减少了该类事故的发生,降低了生产成本。

### 1 SPHC 钢的生产工艺实践

安钢 SPHC 钢的生产开发在第二炼轧厂进行,生产工艺路线为:高炉铁水-铁水预处理-150 t 顶底复吹转炉-150 t LF 精炼-双流板坯连铸机-1 780 mm 热连轧机轧制。

#### 1.1 成分控制

参照日标 JIS G 3131-2005,结合本企业的实际情况,制定了较为严格的成分体系,SPHC 钢的化学成分控制见表 1。

#### 1.2 转炉终点控制及脱氧合金化

转炉终点碳含量控制在 0.02% ~ 0.06%,其中转炉终点碳在 0.04% 以下占 17.5%,转炉终点氧含量基本上维持在  $567 \times 10^{-6} \sim 1 290 \times 10^{-6}$ ,平均值为  $919 \times 10^{-6}$ 。

表1 SPHC 钢的化学成分 / %  
Table 1 Chemical composition of steel SPHC

项目	C	Si	Mn	P	S	Al
JIS G 3131-2005	≤ 0.15	-	≤ 0.50	≤ 0.050	≤ 0.050	-
控制标准	≤ 0.08	≤ 0.05	0.10 ~ 0.30	≤ 0.025	≤ 0.025	0.020 ~ 0.045

转炉出钢采用挡渣棒配合滑板挡渣,严格控制下渣量小于 50 mm,出钢采用铝铁脱氧,氩站控制铝含量  $\geq 0.020\%$ ;脱氧剂加完后立即加入 300 ~ 500 kg 顶渣料,氩气流量控制在 300 ~ 500 L/min,确保顶渣料充分熔化;出完钢后,氩站控制氩气流量不超过 300 L/min,严禁爆吹。

### 1.3 LF 精炼工艺

LF 精炼时间  $\geq 30$  min。精炼过程石灰加入量 500 ~ 800 kg,改质剂视渣况加入;LF 过程全程控铝,进站视氩站铝含量,一次性补铝至 0.030% ~ 0.050%;LF 在前期将硫含量控制进线,脱硫期底吹氩气流量 300 ~ 500 L/min;硫进线后立即进行最后成分调整,补喂铝线至上钢要求,补喂铝线时氩气流量 200 ~ 300 L/min,底吹氩搅拌 2 ~ 3 min 后喂入钙铁线;钙铁线喂入量 300 ~ 400 m/炉,喂钙铁线时底吹氩流量控制 100 ~ 200 L/min,喂完钙铁线后逐级向下调整氩气流量至软搅拌状态,软搅拌保持时间 6 ~ 8 min。

## 2 浸入式水口结瘤原因分析

### 2.1 浸入式水口结瘤物分析

#### 2.1.1 浸入式水口图分析

水口结瘤物一般富集在上水口侧壁及浸入式水口侧孔上壁。本次试验取浇注 12 炉 SPHC 钢后的浸入式水口残样进行分析,浸入式水口残样及取样部位见图 1。

图 1(a) 为生产结束后的浸入式水口残样,图 1(b) 为水口侧孔上壁的横截面。从图 1(b) 可以看出明显的分层现象,最外层是与钢水直接接触的一层,其为白色基体,表面镶嵌灰色球状钢渣;次外层为棕色附着物,含铁的氧化物较多;中间层外层呈浅灰色;中间层内层呈深灰色,为侵蚀层;最内层为水口材料的脱碳层,呈黑褐色。

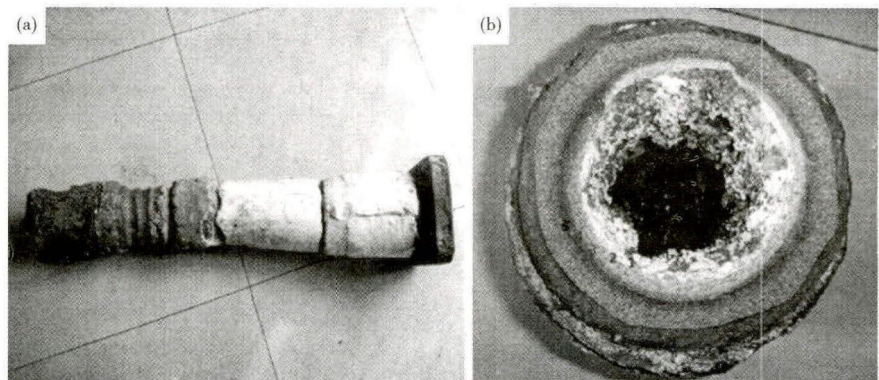


图 1 (a) 浸入式水口残样; (b) 水口内部结瘤物结构

Fig. 1 (a) used submerged entry nozzle; (b) structure of blocking substance in inner nozzle

表 2 水口结瘤物中元素原子百分比 / %

Table 2 Atomic percentage of elements in nozzle blocking substance / %										
部位	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
最外层	5.64	60.71	2.40	1.50	26.06	0.25	0.44	1.76	0.17	1.07
次外层	19.52	48.10	0.74	1.00	19.70	-	0.17	1.56	-	9.21
中层外	10.18	61.53	-	-	18.23	0.36	-	4.31	-	5.38
中层内	12.11	63.19	-	0.46	19.46	-	-	4.79	-	-
最内层	17.73	57.50	-	-	23.16	-	-	0.34	1.00	0.27

#### 2.1.2 EDS 能谱分析

用 Oxford INCA X-Stream 能谱分析仪(EDS)对微区成分进行分析,能谱分析结果中元素原子百分比含量如表 2 所示。通过表 2 可以得出如下结论:

(1) 水口结瘤物的主要成分为  $Al_2O_3$  和高熔点的  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  夹杂物(熔点 1750  $^{\circ}C$ ),水口结瘤物中未发现 MnS 和 CaS 夹杂。

(2) 外层除  $Al_2O_3$  和 Fe 外,还发现该结构层中或多或少的还会有  $SiO_2$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 、 $MgO$  等氧化物组成的物相。

(3) 在水口外层存在少量的 Na 和 K,水口中间包和内层没有发现 Na 和 K,初步判断这与中间包覆盖剂卷入钢水有关, $MgO$  存在于水口外层,说明钢包和中间包耐火材料被侵蚀脱落。

(4) 水口次外层附着物含铁的氧化物较多,所以呈棕色。

#### 2.1.3 SEM 显微组织分析

在实验室中,用 FEI Quanta200 扫描电子显微镜(SEM)对下水口侧孔上壁截面的附着物进行显微组织形貌观察,水口附着物的侵蚀层形貌如图 2 所示。

从图 2 可以得出浸入式水口附着物及侵蚀层形貌有如下特点:

(1) 外层为堆积状氧化铝层:该层结构疏松,在

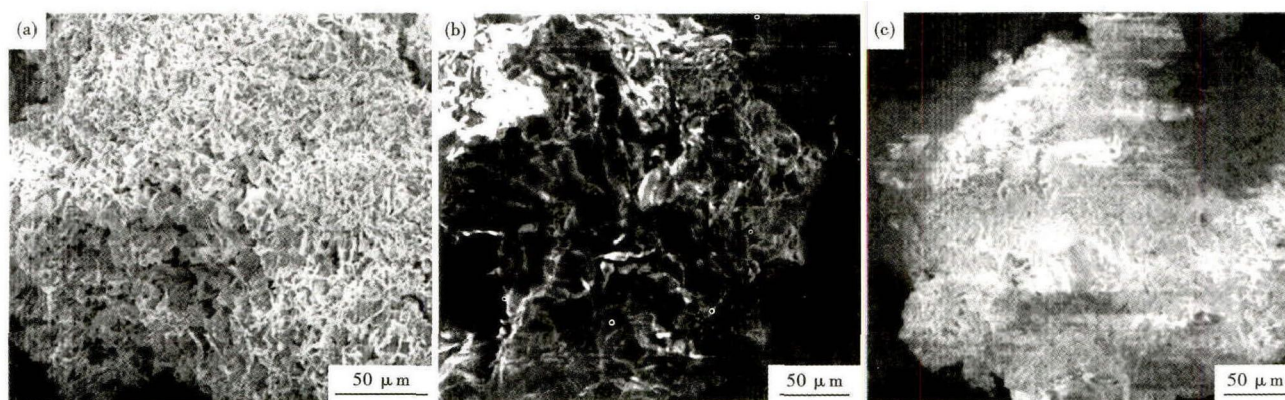


图 2 浸入式水口附着物及侵蚀层形貌:(a)外层;(b)中层;(c)内层

Fig. 2 Morphology of attached substance and etched layer of submerged entry nozzle: (a) out layer; (b) middle layer; (c) inner layer

其颗粒间除有较大的铁粒子之外,还有非常微细的铁粒,且随着远离水口有减少的趋势。堆积层的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒是网络状连接,结构松散,颗粒间没有互相烧结的现象,但从致密层到疏松层的微观组织的变化是连续发生的。

(2)中间层为网状氧化铝层:该层紧邻水口原砖脱碳层,其组织结构为致密的网络状,并且颗粒间烧结,氧化铝颗粒间含有较多微细的铁粒。

(3)内层为水口材料的脱碳层:该层位于水口内壁靠近耐火材料部分,呈黑褐色层,材质比较疏松,内有许多气孔。

## 2.2 浸入式水口结瘤原因分析

水口结瘤可分为 3 种类型:钢水冻结、析出物与冻结物混合结瘤、析出物的堵塞。据统计,二炼轧厂 2<sup>#</sup>连铸机生产 468 炉钢中仅有 3 炉 SPHC 钢中间包温度低于工艺规程要求(1550 ℃),且这 3 炉所在浇次未发生结瘤,说明安钢 SPHC 钢水口结瘤不是钢水冻结造成的。通过水口残样分析结果得出,结瘤物外层包含少量的中间包覆盖剂及被侵蚀掉的中间包耐火材料,主要是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物和 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,该类夹杂物熔点较高,容易引起水口堵塞,说明安钢 SPHC 钢水口结瘤主要是由于高熔点析出物的堵塞造成的。

### 2.2.1 钙铝比偏低

钙铝比是衡量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物变性的标志,经合理的钙处理可将钢液中固态的高熔点的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物转变为低熔点的铝酸钙( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,熔点 1455 ℃,浇注温度下为液态),则浇注顺利进行。

安钢生产 SPHC 钢时钢中 $[\text{Ca}]$ 总体控制在 0.0001%~0.0047%,平均值为 0.0014%, $[\text{Al}]$ 总体控制在 0.020%~0.050%,平均值为 0.034%;

$[\text{Ca}]/[\text{Al}]$ 总体控制在 0.002~0.220,平均值为 0.04,且 $[\text{Ca}]/[\text{Al}] \geq 0.04$ 的比例为 53.1%。钢中 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{Al}]$ 波动较大,说明冶炼过程中钙处理不稳定。发生结瘤的炉次钢中 $[\text{Ca}]$ 为 0.0004%~0.0010%,平均值为 0.0007%, $[\text{Al}]$ 为 0.022%~0.037%,平均值为 0.031%, $[\text{Ca}]/[\text{Al}]$ 平均值为 0.03,钙铝比偏低,钙处理效果不佳,容易生成高熔点的铝酸钙而发生水口堵塞。

生产中发现,低的钙铝比未必一定造成水口结瘤,这是由于炼钢生产中的工序较多,如果每个工序都严格按照工艺规程,同样可以避免水口结瘤;但是发生结瘤的炉次钙铝比都偏低。

### 2.2.2 生产过程工序控制不稳定

通过分析生产过程中不同工序的 $T[\text{O}]$ 和 $[\text{N}]$ 的变化,可以了解不同工序钢水的质量。根据二炼轧厂实际生产 SPHC 钢,在不同冶炼工序,分别取样,并加工成 $\Phi 5$  mm 圆柱试样,采用远红外脉冲法分析 $T[\text{O}]$ 和 $[\text{N}]$ ,所得数据如表 3 所示。

由表 3 可知,钢液从氩站到 LF 精炼, $T[\text{O}]$ 先减小后增加,由氩站样 $104 \times 10^{-6}$ 降低到精炼后期的 $47 \times 10^{-6}$ ,LF 上钢样中 $T[\text{O}]$ 又增加到 $51 \times 10^{-6}$ ,到浇注过程中中间包 $T[\text{O}]$ 为 $58 \times 10^{-6}$ ,比浇注前增加了 $7 \times 10^{-6}$ ,这与保护浇注未做到位,钢液发生二次氧化有关;冶炼过程中 $[\text{N}]$ 呈逐步增长趋势,由氩站样 $16 \times 10^{-6}$ 最后增长到中间包样中的 $46 \times 10^{-6}$ ,且精炼工序 $[\text{N}]$ 增长最快,从 LF 进站样 $23 \times 10^{-6}$

表 3 冶炼各期 SPHC 钢水平均氧和氮含量/ $10^{-6}$   
Table 3 Average oxygen and nitrogen content in liquid of steel SPHC in each steelmaking period / $10^{-6}$

成分	氩站	LF 进站样	LF 过程样	LF 上钢样	中间包样
$T[\text{O}]$	104	60	47	51	58
$[\text{N}]$	16	23	34	43	46

到 LF 上钢样的  $43 \times 10^{-6}$ , [N] 增加了  $20 \times 10^{-6}$ , 这可能是吹氩流量和压强过大, 钢液大面积裸露造成的; 钢液大面积裸露也会造成钢液吸氧, LF 上钢样中氧含量比 LF 过程样中氧含量要高。

### 3 减少水口结瘤采取的措施

#### 3.1 提高转炉终点碳含量

提高转炉终点碳含量可以减少转炉出钢氧含量, 降低脱氧产生的氧化物夹杂。改进后转炉终点氧含量控制在 0.04% 以上, 转炉终点氧含量下降到  $242 \times 10^{-6} \sim 718 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $455 \times 10^{-6}$ 。通过对比二炼轧厂 3 个不同转炉终点碳含量和终点氧含量之间的关系, 可得出在终点碳含量相同时, 炉龄低的转炉终点氧含量最低, 这是因为转炉炉龄越低, 底吹效果相对越好, 因此把 SPHC 钢种的生产计划安排在炉龄较低的转炉生产。

#### 3.2 调整钙铁线的用量

经钙处理后可将钢液中高熔点的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物转变成低熔点的钙铝酸盐 ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 从而改善钢液的可浇性。但要严格控制钙的加入量, 若加入量太少, 容易形成高熔点的铝酸钙, 若加入量过多, 又会生成高熔点的  $\text{CaS}$  (熔点为  $2450^\circ\text{C}$ ), 也会堵塞水口。经分析目前安钢发生水口结瘤的浇次钢液的钙铝比普遍偏低, 平均值为 0.03, 为提高钙铝比, 增加钙铁线的用量, 改进后平均每炉加入 400 ~ 500 m, 改进后钢液中的钙铝比平均值提高到 0.06,  $[\text{Ca}]/[\text{Al}] \geq 0.04$  的比例为 79.3%, 比改进前提高了 26.2%。

#### 3.3 精炼过程中充分促进 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物上浮

促进夹杂物上浮的主要手段是保证良好的底吹氩效果和足够的软搅拌时间, 生产中必须加强设备维护, 确保底吹系统状态良好, 软搅拌时间由原来的 6 ~ 8 min 提高到 8 ~ 10 min, 以促进夹杂物充分上浮。

#### 3.4 避免连铸过程吸氧, 防止钢液二次氧化

(1) 加强耐火材料管理。中间包烘烤温度: 至少保证 3 h 的预热, 温度达到  $1100^\circ\text{C}$  以上。浸入式水口预热温度: 经过 45 min 到 1 h 的预热, 温度达到  $1000^\circ\text{C}$  以上。保证中间包耐火材料质量, 避免中间包及包盖在烘烤、浇注过程中出现变形、坍塌、开裂、缝隙较大等无法满足钢种保护浇注要求的情况。

(2) 做好连铸保护浇注。在钢包水口与长水口接缝处采用氩气保护, 并在长水口内加密封圈, 使钢包水口与长水口接触的更紧密; 中间包包盖塞棒孔使用双层石棉毡围绕塞棒遮盖密封, 塞棒上沿应露

出石棉毡 100 mm, 防止高温脱杆, 测温取样后及时封闭取样孔盖板, 中间包到结晶器之间采用“塞棒 + 浸入式水口 + 保护渣”的保护方式。

采取以上措施后, SPHC 钢中间包样 T[O] 平均值由  $58 \times 10^{-6}$  降低到  $35 \times 10^{-6}$ , [N] 由  $46 \times 10^{-6}$  降低到  $37 \times 10^{-6}$ 。

通过采取一系列的措施后, 使 SPHC 钢液的可浇性得到提高, 连续生产 48 炉 SPHC 钢, 未发生套眼事故。

### 4 结论

(1) 安钢生产 SPHC 钢时浸入式水口结瘤物包含少量的中间包覆盖剂及被侵蚀掉的中间包耐火材料, 主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物和  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。结瘤物的最外层为结构疏松的堆积状氧化铝层, 中间层为网状氧化铝层, 最内层为水口材料的脱碳层。

(2) 浸入式水口结瘤的主要原因是钢液中钙铝比偏低及生产过程工序控制不稳定。

(3) 通过采取提高转炉终点碳含量、调整钙铁线的用量、保证良好的底吹氩效果和足够搅拌时间及加强耐火材料管理, 并做好连铸保护浇注等措施, 转炉终点氧含量平均值由  $919 \times 10^{-6}$  下降到  $455 \times 10^{-6}$ ;  $[\text{Ca}]/[\text{Al}] \geq 0.04$  的比例由 53.1% 提高到 79.3%, 改善了钢液的可浇性; 中间包样 T[O] 平均值由  $58 \times 10^{-6}$  降低到  $35 \times 10^{-6}$ , [N] 由  $46 \times 10^{-6}$  降低到  $37 \times 10^{-6}$ 。

#### 参考文献

- [1] 蔡开科, 潘毓淳, 赵家贵. 连续铸钢 500 问 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 121.
- [2] 王晓峰, 陈伟庆, 裴凤娟, 等. 板坯连铸水口结瘤机理研究 [J]. 炼钢, 2007, 23(6): 20-22.
- [3] 吴苏州, 张炯明. 连铸浸入式水口结瘤现象的研究现状及发展 [J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(12): 1-4.
- [4] 王宝明, 潘贻芳, 天雷, 等. 含铝钢连铸时中间包水口结瘤物的成因分析 [J]. 炼钢, 2008, 24(6): 41-43.
- [5] 王毅, 彭胜堂. 连铸浸入式水口结瘤堵塞的机理 [J]. 钢铁研究, 1992, 65(2): 8-12.
- [6] 付衍国. ASP 连铸机中间包水口絮流问题的探讨 [J]. 宽厚板, 2010, 16(2): 21-24.
- [7] 高海潮, 刘茂林, 张良明, 等. CSP 连铸浸入式水口结瘤案例研究 [J]. 钢铁, 2005, 40(11): 21-23.

张大江 (1983-), 男, 硕士 (2009 年, 重庆大学), 工程师, 2007 年河南科技大学 (本科) 毕业, 炼钢、连铸工艺研究。

E-mail: ailinyu032@163.com

收稿日期: 2014-12-22