

试验研究

# 含Ti焊丝钢钢水可浇性的研究与控制措施

王冰<sup>1,2</sup>, 李生根<sup>1</sup>

(1 山东钢铁集团永锋淄博有限公司, 山东 淄博 255000; 2 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:**永锋淄博有限公司钢轧厂于2015年开始试制高附加值含Ti焊丝钢,但在连铸生产过程中,钢水可浇性差,出现严重的水口“套眼”现象,连浇炉次仅为1、2炉。针对造成水口“套眼”的典型夹杂物类型系统检测与产生机理的研究,通过优化生产过程中各项工艺,有效控制钢中 $[Ti]/[Al]^{43} > 84.49$ 、 $[Ti] \cdot [N] \leq 3.5 \times 10^{-3}\%$ 、钢中 $[O]$ 含量以及抑制固态二氧化硅或是固溶体富硅酸锰类夹杂物产生条件,尽最大可能降低含Ti焊丝钢水口“套眼”产生的可能性,目前含Ti焊丝钢连浇炉数可达5炉以上。

**关键词:**含Ti焊丝钢;钢水可浇性;夹杂物

中图分类号:TF762

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2016)06-0062-03

## 1 前言

日本首先研发出了含有适量Ti元素的低飞溅气体保护焊丝,成品典型Ti含量0.12%~0.25%,这种焊线钢在大电流焊线时,与同类型不含Ti的焊线相比,减少飞溅50%,减少焊接烟尘25%,焊接效率高,焊缝成型性好。该含Ti焊线钢进入国内市场后,深受市场欢迎,需求量与日俱增,为此国内多家钢企开始对此类钢种进行研发与生产,但由于此类钢种含有较高的Ti,冶炼生产中钢水可浇性差,连铸过程易出现水口“套眼”,一方面恶化铸坯质量,另一方面连铸生产无法稳态浇注,甚至出现非计划停浇事故,最终导致焊丝生产厂家无法顺利拉拔及使用。除个别钢企掌握其核心技术外,绝大多数钢企目前仍处在试制阶段,市场缺口大,价格居高不下。

山东钢铁集团永锋淄博有限公司(简称永锋淄博公司)普通焊丝钢占据一定焊接用钢市场份额,为了进一步抢占高端焊丝钢市场份额,永锋淄博有限公司钢轧厂于2015年开始试制高附加值含Ti焊丝钢,但在连铸生产过程中,钢水可浇性差,出现严重的水口“套眼”现象,连浇炉次仅为1、2炉,造成铸坯收得率低,综合成本高等一系列问题。针对此现象,永锋淄博公司通过系统优化炼钢、精炼和连铸生产工艺,最大程度控制了含Ti焊丝钢水口“套眼”事故的发生。

## 2 生产工艺流程与钢种成分

生产工艺流程为:高炉铁水→120 t顶底复吹转炉→LF炉外精炼→150 mm×150 mm连铸→检查入

库。钢种化学成分见表1(技术协议标准)。

表1 ER50-6G钢化学成分(质量分数)%

C	Si	Mn	P	S	Ti
0.06~0.10	0.80~1.15	1.50~1.85	≤0.025	≤0.025	0.08~0.15

水口“套眼”夹杂物类型分析。对影响钢水可浇性,造成连铸水口“套眼”的结瘤物进行检测分析,发现存在较多大颗粒、高熔点夹杂物,其中主要典型夹杂物类型:1)氧化钛和氧化铝复合的 $Al_2O_3 \cdot TiO_x$ 类夹杂物;2)TiN类夹杂物;3)固态的二氧化硅或是固溶体富硅酸锰类夹杂物。这些夹杂物流动性较差;与钢液之间浸润角 $< 90^\circ$ ,不易上浮去除;同时,导热性较好,钢液会因温度下降而凝固在结瘤物上,进而加剧水口“套眼”程度。

## 3 水口“套眼”夹杂物产生机理简析

### 3.1 氧化钛和氧化铝复合的 $Al_2O_3 \cdot TiO_x$ 类夹杂物

精炼加入钛铁后,钢中 $[Al]$ 含量有所降低,钢中同时存在 $Al_2O_3$ 和 $TiO_x$ 夹杂物。由于 $Al_2O_3$ 夹杂比例降低,上水口处最初形成的附着层在钢液侵蚀力的冲击下受到破坏,上水口结瘤减轻。但部分铝推迟钛氧化,钛氧化形成较晚,在软吹过程上浮排除不及时,未上浮的钛可降低 $Al_2O_3$ 夹杂物的尺寸,形成了 $Al_2O_3 \cdot TiO_x$ 类夹杂物。 $Al_2O_3 \cdot TiO_x$ 类夹杂物比纯 $Al_2O_3$ 夹杂物的润湿性更好,很难从钢液中排除,最终在水口壁形成了氧化钛和氧化铝复合的 $Al_2O_3 \cdot TiO_x$ 结瘤物,反而加重 $Al_2O_3$ 结瘤产生,因此含Ti焊丝钢水口套眼相对未加Ti的炉次更为严重。通过优化Al-Ti-O比例关系,使钢液中铝含量在铝-钛竞争氧化平衡曲线之上,控制钢中夹杂物在钛氧化物形成优势区内。根据相关文献,当 $[Ti]/[Al]^{43} > 84.49$ 时<sup>[1]</sup>,Ti优先氧化;即以目标 $[Ti] = 0.08\% \sim 0.10\%$ ,当钢液中 $[Al] < 0.0054\%$ 时,可控制钢中夹杂物在钛氧化物形成优势区内,避免钢中生成大量

收稿日期:2016-08-08

作者简介:王冰,男,1973年生,1998年毕业于北京科技大学采矿工程专业,2011年毕业于内蒙古科技大学钢冶专业,硕士。现为山东钢铁集团永锋淄博有限公司工程师,从事炼钢工艺技术工作。

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_x$ 夹杂物。

### 3.2 TiN类夹杂物

钢液中 $[\text{Ti}]$ 和 $[\text{N}]$ 在一定条件下会发生如下反应: $[\text{Ti}]+[\text{N}]=\text{TiN}(\text{S})$ 。

该反应的标准反应吉布斯自由能 $\Delta G$ 可以由以下几个反应合并而来:

$$\text{Ti}=[\text{Ti}], \Delta G_1=-25\ 100-44.98T, 1/2\text{N}_2=[\text{N}],$$

$$\Delta G_2=3\ 600+23.89T, \text{Ti}+1/2\text{N}_2=\text{TiN}(\text{S}),$$

$$\Delta G_3=-335\ 750+93.95T,$$

$$\Delta G=\Delta G_3-\Delta G_2-\Delta G_1=-314\ 250+115.04T.$$

在标准状态下,当 $T < 2\ 732\ \text{K}$ 时,该反应能顺利进行,由于含Ti焊丝钢中Ti元素是必须添加,导致钢中Ti元素含量较高,活度高,更促进了上述反应的进行,但相关资料表明,当 $[\text{Ti}] \cdot [\text{N}] \leq 3.5 \times 10^{-3}\%$ ,最佳目标范围 $\leq 2.5 \times 10^{-3}\%$ ,可有效控制钢中高熔点TiN形成。

### 3.3 固态二氧化硅或固溶体富硅酸锰类夹杂物

结合 $\text{SiO}_2$ 饱和脱氧产物成平衡的钢中临界Si、Mn含量(见图1)与 $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 三元相图(见图2)分析可知,Mn/Si较低( $< 2.5$ ),生成的 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂物中 $\text{SiO}_2$ 含量饱和,则 $\text{SiO}_2$ 析出。 $\text{SiO}_2$ 熔点高,黏度大,在钢水中呈固态,上浮困难,固态的 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂物影响钢水的可浇性,易造成水口“套眼”;Mn/Si较高( $> 2.5$ ),生成液态的 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (典型:MnO 54.1%, $\text{SiO}_2$  45.9%),夹杂物易于上浮到渣相,钢水可浇性好,水口不“套眼”。ER50-6G钢中Mn含量没有达到与Si含量相平衡的数值,实际生产中 $\text{Mn}/\text{Si} < 2.0$ 。采用常规的脱氧合金化工艺(先强后弱),Mn基本不参加脱氧反应,Si为主脱氧元素,脱氧产物中固态的 $\text{SiO}_2$ 及富硅酸锰夹杂物易偏多,恶化钢水的流动性,大大加剧水口“套眼”的可能性。

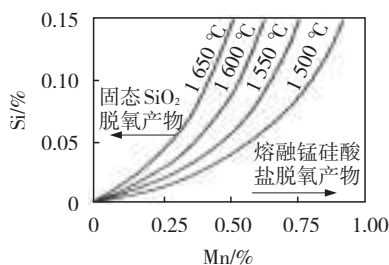


图1  $\text{SiO}_2$ 饱和和脱氧产物成平衡的钢中临界Si、Mn含量

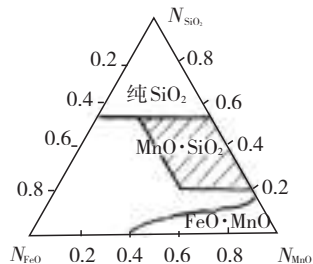


图2  $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 三元相图

## 4 关键控制点优化措施

### 4.1 转炉工序

1)由于永锋淄博有限公司无铁水预脱硫工序,因此需选用低硫铁水配加优质废钢、强化铁水扒渣、严控转炉有效脱硫率与下渣量等措施,确保转炉终点S含量控制在0.025%以下,减轻LF精炼脱硫压力,缩短精炼造渣脱硫时长,为确保软吹时长争取时间。

2)转炉工序脱氮速率与脱碳速率的2/3次方成正比,因此转炉终点严格执行一次拉碳,避免后吹过程吸氮速率高于脱氮速率,导致钢中 $[\text{N}]$ 含量偏高,从源头控制钢中 $[\text{N}]$ 含量,为后续进一步强化控制钢中 $[\text{Ti}] \cdot [\text{N}]$ 浓度积进而降低TiN类夹杂产生做好铺垫。

3)采用低Al合金,尽最大可能使钢中 $[\text{Al}]$ 得到有效控制,确保全程 $[\text{Ti}]/[\text{Al}]^{4/3} > 84.49$ ,使钢液中铝含量在铝-钛竞争氧化平衡曲线之上,控制钢中Al-Ti-O类夹杂物在钛氧化物形成优势区内。

4)由于焊线钢特殊使用要求,为避免焊接飞溅,用户对成品C要求极为严格,一般控制区间要求为0.06%~0.08%。采用常规的终点控制工艺,考虑物料、合金、耐材、电极等增碳现象,永锋淄博有限公司生产初期转炉出钢C含量 $\leq 0.04\%$ ,这虽然控制了C含量,但造成钢水过氧化严重,给后续脱氧合金化与精炼造渣工艺带来诸多不利影响。因此,通过对转炉吹炼后期脱碳特点与限制因素的研究,采用了“终点停氧后零位后搅技术”。具体措施:转炉终点吹炼提枪后,零位等待期,底吹强搅拌2 min,运用动力学条件促进碳氧反应继续进行。生产实践表明:钢中C含量可以降低0.01%~0.015%,温度散失一般在10~15 °C/min,结合计算公式:

$$\lg 1/[\text{C}][\text{O}]=1\ 160/T+2.003,$$

可知采用“终点停氧后零位后搅技术”对降低终点过氧化程度非常有利,可从源头上有效控制上述3类夹杂物产生条件。

5)结合上述Si、Mn脱氧特点以及各自物理性能,脱氧合金化工艺由“ $\text{SiFe} \rightarrow \text{Mn}$ 合金”变为“碳粉+Mn合金 $\rightarrow \text{SiFe}$ ”,这样既能保证钢水的脱氧程度,又有利于脱氧产物上浮,可较大限度地去除钢水中 $[\text{O}]$ 等有害杂质,以降低钢中高熔点 $\text{SiO}_2$ 与富硅酸锰类夹杂物的存在,提高总体的铸坯质量与可浇性能,确保进站钢中 $[\text{O}] \leq 40 \times 10^{-6}$ ,降低扩散脱氧难度,确保脱硫效率,减少LF精炼冶炼周期。注意事项:出钢目标温度区间控制在1630~1650 °C;严格控制碳粉+合金物料加入时机,在出钢30 s内须将用

以脱氧的碳粉加完,低碳锰合金随碳粉同时加入;为防止出现翻包事故,禁止出钢前加入碳粉,必须见钢流后方可加入碳粉,并吹氩搅拌促进反应;准确掌握SiFe的加入时机,待钢包内碳—氧反应趋于平静后再加入SiFe进行终脱氧,一般在出钢1/2之后加入SiFe,以防碳粉氧化不彻底而造成钢水增碳。

#### 4.2 LF精炼工序

1)低C高Si控Al钢中,硅—铝之间的置换反应式为: $1/2[\text{Si}]+1/3\text{Al}_2\text{O}_3=2/3[\text{Al}]+1/2\text{SiO}_2$ 。通过热力学与动力学理论分析可知,含Ti焊线钢都易向增Al方向进行。但实际生产条件下钢渣之间的化学反应因受各种条件的限制不可能完全达到反应平衡,但选择适宜的精炼渣组成可以降低钢中的Al,或至少可以避免精炼过程中钢液增铝。因此,为抑制 $1/2[\text{Si}]+1/3\text{Al}_2\text{O}_3=2/3[\text{Al}]+1/2\text{SiO}_2$ 反应进行速度,需降低炉渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 活性度,提升渣中 $\text{SiO}_2$ 活性度。根据焊线钢的脱氧特点,炉渣中 $\text{SiO}_2$ 含量较高, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量较低,为进一步强化控制,除适当增加含Si造渣料的加入量外,需进一步严格控制渣系中关键组元含量,具体控制指标见表2,最终确保终点 $[\text{Ti}]/[\text{Al}]^{4/3} > 84.49$ ,尽最大可能降低形成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_x$ 结瘤物的可能性。

表2 渣系中关键组元含量控制范围

渣系组元	CaO/%	SiO <sub>2</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	R
含量控制	50~55	22~27	<5	1.8~2.2

2)结合优化控制转炉出钢温度,LF精炼需进一步强化炉内微正压还原气氛保持+埋弧加热工艺,尽最大可能缩短LF加热时间,减少电极加热过程中钢水增氮,确保出站 $[\text{Ti}] \cdot [\text{N}] \leq 3.5 \times 10^{-3}\%$ ,钛氮积处于临界条件下,减少高熔点TiN类夹杂的形成,有效控制TiN类夹杂物形成水口套眼的可能性。

3)采用冶炼初期SiC+Al粒(根据过氧化程度)+中后期SiFe粉的扩散脱氧模式,强化扩散脱氧效果,并确保配加Ti合金前,钢中 $[\text{O}] \leq 15 \times 10^{-6}$ ,目标 $\leq 10 \times 10^{-6}$ ,并采用高品位优质Ti合金,进而提升Ti的回收率,严格控制钢中Ti系夹杂物的产生。

4)添加Ti合金前严格执行定氧操作。注意事项:定氧前需把氩气调到最低软吹状态,严禁关气,使钢液面保持平静10s以上进行定氧,以确保定氧的准确性;如果白渣连续保持10min以上,定氧未达到工艺要求,严禁再次造渣脱氧,其原因是,此时渣中 $\text{FeO}+\text{MnO} < 0.5\%$ ,渣系基本不具备发泡与造还原气氛的能力,再次造渣时埋弧效果与还原气氛无法保证,易造成电弧电离空气增加氧、氮,导致渣系氧化性与钢中氧、氮含量增加,降低Ti的回收率,增加钢中Ti系夹杂物形成的可能性。

5)强化配加Ti合金前炉内气氛的保持。通过降低风机转速+减少炉门开启次数与时长,确保炉内微正压还原气氛持续保持,避免炉渣脱氧完全,炉内气氛无法保证,大量空气进入炉内氧化炉渣,渣系中氧化性增强。由于白渣连续保持阶段,钢渣界面氧含处于动态平衡状态,如果渣的氧化性增强,造成钢中氧含量增加,尤其钢水上部,在配加Ti合金,回收率降低,另外在配加Ti合金均匀搅拌过程中,如没有合理微正压还原气氛,增加了钢中Ti与大气接触造成二次氧化几率,进一步降低其回收率,易增加钢中Ti系夹杂物形成的可能性。

6)严格执行软吹工艺制度,确保软吹时间 $> 15 \text{ min}$ ,进一步强化钢中高熔点夹杂物上浮去除效果。

#### 4.3 连铸工序

1)在原有保护浇注的基础上,进一步强化水口接缝处密封效果,必须确保长水口接缝氩封与浸入式接缝处保护渣密封良好,冲击区采用氩封保护,尽最大可能降低二次氧化的可能性。

2)中包采用高碱度覆盖剂,降低钢渣的反应 $[\text{Ti}]+(\text{SiO}_2) \rightarrow (\text{TiO}_x)+[\text{Si}]$ ,从而减少连铸过程中 $\text{TiO}_x$ 系夹杂的形成与稳定钢中Ti含量。

3)连铸中包过热度控制在 $40 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,解决钢液由于含Ti而黏稠的问题,提高钢水的可浇性<sup>[2]</sup>。

4)含Ti焊线钢与普通焊线钢连浇,起到对水口进行充分烘烤的作用,温度较高,在浇铸含钛焊线钢,水口内壁不易粘结高熔点夹杂物。但需注意混浇前一炉需严格执行含Ti的焊线钢出站 $[\text{O}]$ 含量与过热度控制。

5)单独开浇炉次,除常规工艺控制外,需根据包况及材质,进行 $10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度补偿,避免开浇前期过热偏低,造成水口内壁结瘤,影响后序生产。

## 5 结语

永锋淄博有限公司钢轧厂系统优化炼钢、LF精炼和连铸生产工艺,其实质是通过优化各项工艺措施来控制钢中 $[\text{Ti}]/[\text{Al}]^{4/3} > 84.49$ 、 $[\text{Ti}] \cdot [\text{N}] \leq 3.5 \times 10^{-3}\%$ 、钢中 $[\text{O}]$ 含量,以及抑制固态的 $\text{SiO}_2$ 或固溶体富硅酸锰类夹杂物产生条件,尽最大可能提升含Ti焊线钢钢水可浇性,降低水口“套眼”产生的可能性。目前含Ti焊线钢在不更换水口、不烧眼等情况下连浇炉数可达5炉以上,铸坯收得率得以明显提高,并有效降低冶炼成本与提升最终产品质量。

#### 参考文献:

- [1] 常金宝,马德钢,李双武,等.含钛焊线钢小方坯连铸水口的结瘤机制[J].钢铁,2013,48(7):27-31.
- [2] 亓奉友,甄先锋,李文英.含Ti焊接用钢线材的开发[J].金属制品,2009,35(3):36-38.

(下转第66页)



曲线回归结果见表2。

表2 脱磷剂各组分校准曲线回归结果

组分	线性范围/%	校准曲线方程	相关系数
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 ~ 60	y=1.031 5x+10.806	0.999 9
CaO	18 ~ 40	y=3.361 1x+1.155 0	0.998 9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 ~ 16	y=0.481 3x+1.022 0	0.999 4
SiO <sub>2</sub>	0.5 ~ 8	y=3.346 3x+0.836 6	0.999 5

### 3.4 精密度实验

为了考察本方法的精密度,对同一样品分别制成10个样片连续进行测量,得出各成分的平均值、标准偏差和相对标准偏差(RSD),结果见表3。

表3 脱磷剂各组分分析精度 %

组分	测量值(n=10)	均值	SD	RSD
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.16, 48.04, 48.29, 48.00, 48.19, 48.28, 48.11, 48.22, 48.19, 48.10	48.16	0.096	0.20
CaO	24.47, 24.40, 24.38, 24.50, 24.42, 24.31, 24.53, 24.40, 24.52, 24.48	24.44	0.07	0.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.58, 7.50, 7.46, 7.68, 7.70, 7.56, 7.49, 7.59, 7.62, 7.59	7.58	0.078	1.04
SiO <sub>2</sub>	3.56, 3.60, 3.67, 3.58, 3.63, 3.59, 3.65, 3.53, 3.57, 3.61	3.60	0.043	1.18

### 3.5 准确度实验

为了判断分析数据的可靠性,分析了标准样品和内控样品以及日常分析样品,并将X荧光值与化学分析值对比,结果见表4。从分析结果可知,本法分析结果的准确度和精密度均好,完全满足生产工艺对脱磷剂精度和准确度的要求。

表4 不同标准样品化学法与X荧光法分析数据对比 %

样 品	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>	
	化学法	荧光法	化学法	荧光法	化学法	荧光法	化学法	荧光法
1 <sup>#</sup>	47.45	47.20	24.08	24.00	8.95	9.03	4.16	4.23
2 <sup>#</sup>	48.52	48.76	22.39	22.32	6.91	6.85	4.02	4.08
3 <sup>#</sup>	47.82	47.60	23.65	23.72	7.79	7.74	4.44	4.35

## 4 结 论

采用熔融法对脱磷剂中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>进行X射线荧光光谱法测定,分析快速,结果稳定,与传统化学分析法相比,在满足检验要求的同时,还能够大幅降低检验时间。实验表明,对于脱磷剂的分析完全可以用熔融法代替化学法,效果良好。

## Study on the Component Quick Determination for Dephosphorization Agent

JIANG Wei

(The Measurement and Quality Inspection Center of Jinan Branch of Shandong Iron and Steel Co., Ltd., Jinan 250101, China)

**Abstract:** The experiment of X-ray fluorescence analysis of dephosphorization agent by melting method was taken. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> in dephosphorization agent were determined in X-ray fluorescence spectrometry. The method is quick and reliable and their RSDs are 0.20%, 0.29%, 1.04% and 1.18% respectively. Compared with the traditional chemical analysis method, the method can meet the requirements of the inspection, and also significantly reduce the inspection time.

**Key words:** dephosphorization agent; X-ray fluorescence spectrometry; melting method

(上接第64页)

## Research and Control Measures for Steel Casting of Welding Wire Steel with Ti

WANG Bing<sup>1,2</sup>, LI Shenggen<sup>1</sup>

(1 Yongfeng Zibo Iron and Steel Co., Ltd., of Shangdong Iron and Steel Group, Zibo 255000, China;

2 Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract:** In order to further seize the market share of high end welding wire, Zhang Gang steel rolling mill began to produce high value added Ti welding wire steel in 2015. But in the procedure of continuous casting production, due to the poor pouring of molten steel, there exist a serious pouring nozzle blocking phenomenon. The casting furnace is only 1 or 2. Therefore, the research on the detection and generation mechanism of the typical inclusion type system in the serious nozzle blocking is carried out. By optimizing the process of the production, in steel the  $[Ti]/[Al]^{0.3} > 84.49$ ,  $[Ti] \cdot [N] \leq 3.5 \times 10^{-3}\%$  can be effective control. The content of [O] in steel and the suppression of solid silicon dioxide or the conditions for the formation of manganese silicate inclusions in solid solution, the possibility of reducing serious nozzle blocking of the steel gate with Ti welding wire is reduced as far as possible. By nowadays, the continuous casting heats with Ti welding wire steel is up to 5 heats.

**Key words:** added Ti welding wire steel; pourability of molten steel; foreign inclusion

信息园地

### 出版物上数字的用法(GB/T 15835—2011)

在使用数字进行计量、编号的场合,为达到醒目、易于辨识的效果,应采用阿拉伯数字;当数字伴随有计量单位时,如:长度、容积、面积、体积、质量、温度、音量、频率等,特别是当计量单位以字母表达时,应采用阿拉伯数字。现代生活中出现的事物、现象、事件,其名称的书写

形式中包含阿拉伯数字,已经广泛使用而稳定下来,应采用阿拉伯数字。

示例: -125.03, 63%~68%, 1:500, 97/108; 346.87 L, 100~150 kg, 34~39 °C; 章节编号 4.1.2, 产品型号 PH-3000型计算机; 3G手机, G8峰会, 93号汽油。(燕明宇)