

· 工艺技术 ·

## 防止含钛焊丝钢 GF50-G 水口结瘤的生产实践

杨咏阶<sup>1,2</sup> 刘玉爱<sup>1,2</sup> 张向勇<sup>1</sup>

(1 山东广富集团有限公司技术中心, 滨州 256217; 2 山东省大规格合金结构钢棒材工程技术研究中心, 滨州 256217)

**摘要** 含钛焊丝钢 GF50-G (/% : 0.08C, 0.83Si, 1.55Mn, 0.014P, 0.012S, 0.19Ti) 生产流程为 80 t 顶底复吹转炉-LF-160 mm × 160 mm 方坯连铸, 在浇注过程中经常出现水口结瘤现象。扫描电镜和能谱仪对水口结瘤物的分析得出, 结瘤物主要物相为 TiO<sub>2</sub>。水口结瘤的热力学计算表明, 为避免钛脱氧产物被 [Al] 还原形成铝钛系夹杂物, 应控制 [Als] 在 0.008% 以下。根据生产实践, 将中间包钢水温度从 1 542 °C 提高至 1 550 °C, 控制 [Alt] ≤ 0.010%、加钛铁前使 [O] ≤ 15 × 10<sup>-6</sup>、减少钢水的二次氧化能够防止水口结瘤、连浇炉次从 3~4 炉提高到 8~10 炉。

**关键词** 含钛焊丝钢 GF50-G 水口结瘤 TiO<sub>2</sub> 工艺优化 生产实践

## Production Practice of Preventing Nozzle Clogging for Casting Ti-Bearing Welding Wire Steel GF50-G

Yang Yongjie<sup>1,2</sup>, Liu Yuai<sup>1,2</sup>, Zhang Xiangyong<sup>1</sup>

(1 Technology Center, Shandong Guangfu Group Co Ltd, Binzhou 256217; 2 Engineering Research Center of Large Size Alloy Structural Steel Bars of Shandong Province, Binzhou 256217)

**Abstract** The production flowsheet of Ti-bearing welding wire steel GF50-G (/% : 0.08C, 0.83Si, 1.55Mn, 0.014P, 0.012S, 0.19Ti) is 80 t top and bottom combined blowing converter-LF-160 mm × 160 mm billet casting, and the phenomenon of nozzle clogging often occurs in casting process. It is obtained by analysis of SEM and EDS on nozzle clogging deposit that the main phase in deposit is TiO<sub>2</sub>. The thermodynamic calculation of nozzle clogging deposit shows that the Al content in liquid steel-[Als] should be controlled less than 0.008% in order to avoid Ti-deoxidized products being reduced by [Al] and forming aluminium-titanium inclusions. Based on production practice with increasing temperature of liquid steel in tundish from 1 542 °C to 1 550 °C, controlling [Alt] ≤ 0.010%, [O] ≤ 15 × 10<sup>-6</sup> before adding ferrotitanium and decreasing reoxidation of liquid steel the nozzle clogging could be prevented, and the continuous casting heats may increase from 3~4 heats to 8~10 heats.

**Material Index** Ti-Bearing Welding Wire Steel GF50-G, Nozzle Clogging, TiO<sub>2</sub>, Process Optimization, Production Practice

含钛焊丝钢钢液粘度大, 浇注过程中水口容易结瘤, 轻者导致水口内径变小影响拉速, 严重时会造成浇注中断, 含钛焊丝钢连铸坯的表面质量普遍较差。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiN、TiO<sub>x</sub> 及由它们组成的复合夹杂物均为高熔点物质, 含钛钢钢水中形成的这些高熔点物质对浇注危害极大, 经常导致水口结瘤, 许多作者对含钛钢的结瘤问题进行了研究<sup>[1-6]</sup>。本文通过对含钛焊丝钢水口结瘤物的分析并结合热力学计算提出了防止水口结瘤的措施。

### 1 生产工艺

生产含钛焊丝钢的工艺流程: 80 t 顶底复吹转炉-LF-160 mm × 160 mm 方坯连铸机, 铸坯送至高速线材厂轧制成 Φ5.5 mm 的盘条。含钛焊丝钢的成分如表 1 所示。

含钛焊丝钢是较难浇注的钢种之一, 在连铸生产中面临的问题有:

表 1 含钛焊丝钢 GF50-G 成分 / %

Table 1 Chemical composition of Ti-bearing welding wire steel GF50-G / %

C	Si	Mn	P	S	Ti
0.08	0.83	1.55	0.014	0.012	0.19

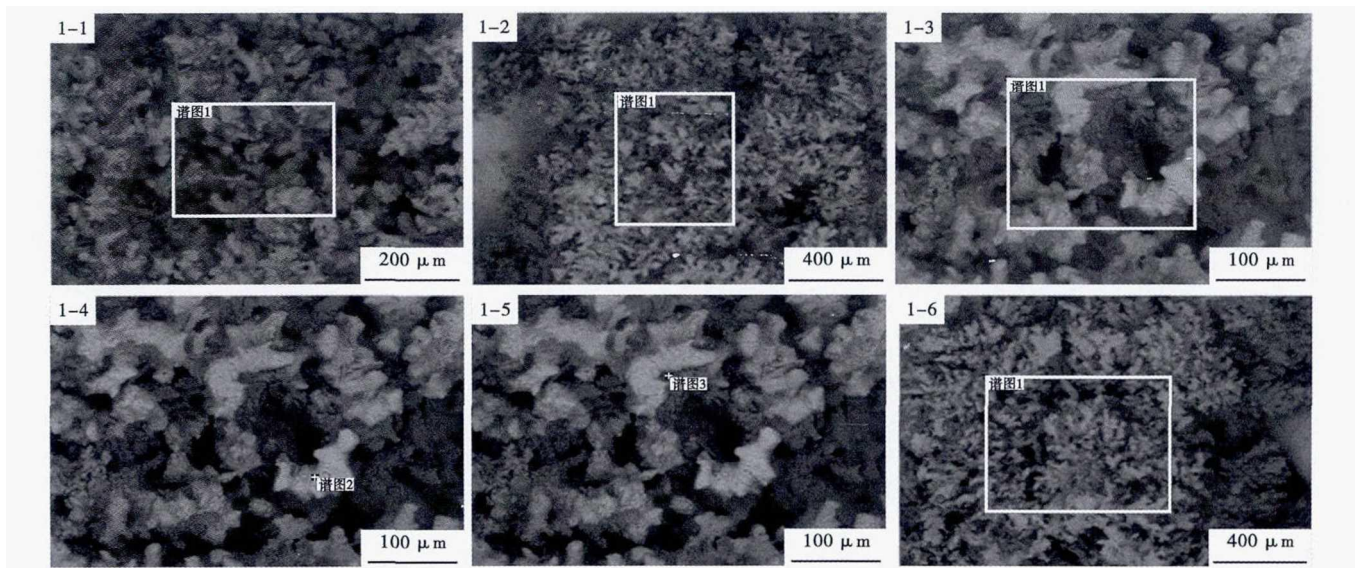
(1) 容易发生水口结瘤现象导致拉速降低, 结晶器液面不稳, 结瘤严重时必须进行烧氧处理。

(2) 浇注过程中容易发生“溢钢”现象, 即钢液从浸入式水口与上水口结合处溢出。

(3) 连铸生产过程无论是否顺畅, 水口内壁均存有一定的结瘤物, 结瘤物中通常有冷钢, 结瘤物导致浸入式水口内径变小。

(4) 连铸坯表面质量不好, 振痕较深。在水口结瘤严重的情况下, 表面质量会更差。

浇注含钛焊丝钢时, 钢液中容易析出高熔点夹杂物, 析出物附着于中间包上水口、浸入式水口内壁, 造成浇注不顺畅甚至中断。水口结瘤问题是困



位置	能谱分析结果/%	结瘤物类型
1-1	1.86Mg, 1.66Al, 1.03Si, 1.07S, 1.76Ca, 51.84Ti, 40.79O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-TiO <sub>2</sub> -CaO
1-2	1.72Na, 2.73Mg, 1.30Al, 0.79S, 2.37Ca, 48.40Ti, 1.74Mn, 1.88Fe, 39.06O	Na <sub>2</sub> O-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-TiO <sub>2</sub> -MnO-FeO
1-3	2.00Mg, 1.56Al, 1.48Ca, 54.96Ti, 40.01O	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-TiO <sub>2</sub>
1-4	52.98Ti, 9.04Fe, 37.98O	TiO <sub>2</sub> -FeO
1-5	1.10S, 3.62Ca, 55.27Ti, 40.01O	CaO-TiO <sub>2</sub>
1-6	3.23Na, 2.57Mg, 1.74Al, 1.12Si, 2.47Ca, 46.31Ti, 1.90Mn, 1.99Fe, 38.68O	Na <sub>2</sub> O-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -CaO-TiO <sub>2</sub> -MnO-FeO

图 1 浸入式水口结瘤物的扫描电镜形貌和能谱分析

Fig. 1 Morphology and energy spectrum analysis of submerged nozzle clogging deposit

扰含钛焊丝钢生产的一个难题。

## 2 水口结瘤物分析

取出结瘤严重炉次浸入式水口的结瘤物,通过扫描电镜和能谱分析,发现结瘤物中的物相有 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO 等物质。分析区域中 TiO<sub>2</sub> 成分占比 77% ~ 92%, 见图 1。

## 3 水口结瘤热力学计算

研究表明<sup>[4-6]</sup>, (1) 含钛钢中 TiO<sub>2</sub> 型夹杂物的析出会导致水口结瘤并促使凝钢的产生,同时镁铝尖晶石会促进钢水中 TiN 的析出,加剧水口结瘤。(2) 钢水中的铝钛系夹杂物 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>x</sub>) 比纯氧化铝形成的结瘤物危害更大。

热力学计算:

(1) 活度系数

各元素的相互作用系数<sup>[7]</sup>见表 2。忽略 Al、N、

表 2 1 873 K 时钢液中各元素的相互作用系数

Table 2 Interaction coefficient of each element in liquid steel at 1 873 K

项目	C	Si	Mn	P	S	Ti
$e_{Al}^i$	0.091	0.005 6			0.03	
$e_{Ti}^i$	-0.165	0.05	0.004 3	-0.006 4	-0.11	0.013
$e_o^i$	-0.45	-0.131	-0.021	0.07	-0.133	-0.60

O 对活度系数的影响,根据表 1 的成分计算可知,在 1 873 K 时,  $f_{Al} = 1.029$ ,  $f_{Ti} = 1.086$ ,  $f_o = 0.511$ 。元素活度系数与温度的关系:  $lg f_i = (2 538/T - 0.355) lg f_{i, 1 873}$ 。

(2) 钢中钛、铝与氧结合的平衡反应<sup>[8]</sup>:



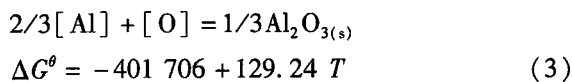
$$\Delta G^\theta = -681 600 + 228.33 T \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \left( \frac{a_{TiO_2}}{a_{[Ti]} a_{[O]}^2} \right) = -681 600 + 228.33 T + 8.314 T \ln \left( \frac{a_{TiO_2}}{a_{[Ti]} a_{[O]}^2} \right)$$

平衡状态下:

$$\ln [Ti] + 2 \ln [O] = -78 783.633 / T + 27.016 \quad (2)$$

图 2 所示 1 600 °C (钢包温度)、1 550 °C (中间包温度)、1 512 °C (液相线温度) 时的 Ti-O 平衡关系曲线。温度降低,临界平衡氧会降低。在 1 600 °C 时,当 [Ti] 在 0.12% ~ 0.25% (该钢种 Ti 成分范围 0.12% ~ 0.25%), 与之平衡的氧含量为  $15.6 \times 10^{-6} \sim 10.8 \times 10^{-6}$ 。在 1 550 °C 时,当 [Ti] 在 0.12% ~ 0.25%, 与之平衡的氧含量为  $8.8 \times 10^{-6} \sim 6.1 \times 10^{-6}$ 。



$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \left( \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3}}{a_{[\text{Al}]}^{2/3} a_{[\text{O}]}} \right) = -401\,706 +$$

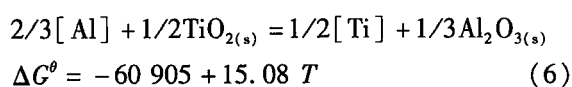
$$129.24\,T - 8.314\,T(2/3 \ln f_{\text{Al}} +$$

$$2/3 \ln [\text{Al}] + \ln f_{\text{O}} + \ln [\text{O}]) \quad (4)$$

平衡状态下:

$$2/3 \ln [\text{Al}] + \ln [\text{O}] = -46\,661.208 / T + 15.313 \quad (5)$$

Al 和 Ti 的竞争氧化关系:



$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \left( \frac{a_{[\text{Ti}]}^{1/2} a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3}}{a_{[\text{Al}]}^{2/3} a_{\text{TiO}_2}^{1/2}} \right) = -60\,905 +$$

$$15.08\,T + 8.314\,T(1/2 \ln f_{\text{Ti}} +$$

$$1/2 \ln [\text{Ti}] - 2/3 \ln f_{\text{Al}} - 2/3 \ln [\text{Al}]) \quad (7)$$

平衡状态下:

$$1/2 \ln [\text{Ti}] - 2/3 \ln [\text{Al}] = 7\,269.271 / T - 1.806 \quad (8)$$

以上各式中,  $f_{\text{Al}}, f_{\text{Ti}}, f_{\text{O}}, f_i, f_{i,1873\text{K}}$  - Al、Ti、O、元素  $i$ 、元素  $i$  在 1 873 K 时的活度系数;  $[\text{Ti}]$ 、 $[\text{O}]$ 、 $[\text{Al}]$  - Ti、O、Al 的质量百分数;  $a_{[\text{Ti}]}$ 、 $a_{[\text{O}]}$ 、 $a_{[\text{Al}]}$ 、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 $a_{\text{TiO}_2}$  - Ti、O、Al、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  的活度;  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ ,  $a_{\text{TiO}_2} = 1$ 。

由式(8)可知,平衡状态下:当  $[\text{Ti}] = 0.12\% \sim 0.25\%$ , 1 600 °C 时,与之平衡的  $[\text{Al}] = 0.009\% \sim 0.016\%$ ; 1 550 °C 时,与之平衡的  $[\text{Al}] = 0.008\% \sim 0.013\%$ 。通过 Basu 等人的研究可知,需要避免钛脱氧产物被钢中  $[\text{Al}]$  还原形成铝钛系夹杂物。因此,需要将钢水中  $[\text{Al}]$  控制在 0.008% 以下。

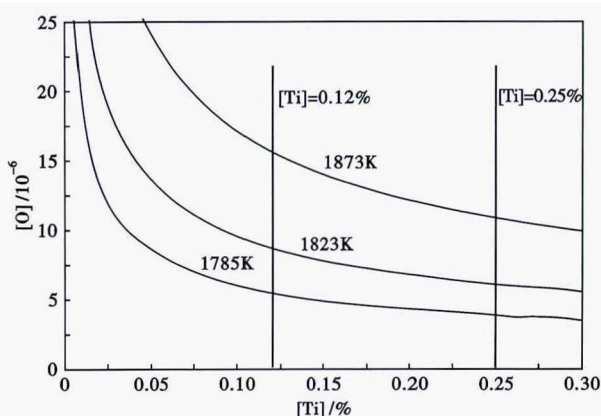


图2 钢液中 Ti 与 O 的平衡关系

Fig. 2 Equilibrium relationship between Ti and O in liquid steel

#### 4 减轻水口结瘤的工艺优化措施

(1) 提高浇注温度。适当提高中间包浇注温度,可以改善 TiN 等高熔点物质析出的热力学条件,避免钢水在浇注温度下析出高熔点夹杂物<sup>[9]</sup>。也可改善钢水的流动性,减少水口内部的凝钢。根据生产实践,控制该钢种的过热度  $\geq 35\text{ }^\circ\text{C}$ ,将中间包钢液平均温度从 1 542 °C 提高到 1 550 °C。

同时,开浇前需要充分保证中间包和中间包上水口的烘烤效果,浸入式水口使用前需达到 900 °C 以上。浇注过程中,减少钢水通过中间包上水口和浸入式水口时的温降,避免或减少 TiN、 $\text{TiO}_x$  等高熔点物质在水口内壁的析出。

(2) 钢水中氧、铝的控制。根据图 2 所示,温度降低,一定钛含量下的平衡氧会降低。降低钢水中的氧含量可以减少夹杂物的产生、减少夹杂物在浇注水口中的析出。为减少冶炼和浇注过程中  $\text{TiO}_2$  的析出,由图 2 和式(2)计算可知,钢水中  $[\text{O}]$  应控制在  $6.1 \times 10^{-6}$  以下。

由于焊丝中的铝对于焊接性能影响较大,含铝的焊丝容易引起飞溅,铝的含量过高还会降低焊缝金属抗热裂能力,因而焊丝钢中含铝量必须严格控制,不宜过多。生产该焊丝钢时,转炉出钢使用 Si-Mn 脱氧,转炉和 LF 均不使用含铝、含钙的脱氧剂,LF 精炼过程加入钛铁。在加钛铁前,通过定氧仪定氧。根据生产经验可发现,很难将  $[\text{O}]$  控制在  $6.1 \times 10^{-6}$  以下。

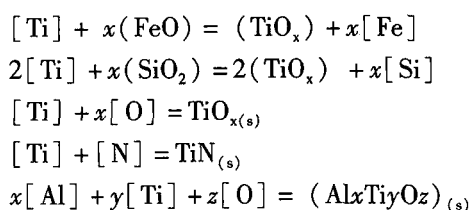
为此,根据钢种特点,优化了生产工艺:转炉终点 C  $\geq 0.05\%$ ,出钢温度  $\geq 1\,630\text{ }^\circ\text{C}$ 。转炉出钢时,先加入 0.2 ~ 0.4 kg/t 钢铝锰铁进行预脱氧,后加入硅铁和锰硅合金,在 LF 中加入钛铁。对 LF 使用的钛铁和硅铁的铝含量进行控制,钛铁的铝含量  $\leq 3\%$ ,硅铁中的铝含量  $\leq 0.5\%$ 。LF 进行强化脱氧操作,不使用含铝、含钙的脱氧剂。工艺优化后的精炼渣成分(%)为:55.0 ~ 63.4CaO, 20.8 ~ 27.1SiO<sub>2</sub>, 6.3 ~ 8.2MgO, 3.5 ~ 6.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。通过工艺优化实现下述控制目标:在加钛铁之前,将控制钢水中的  $[\text{O}] \leq 15 \times 10^{-6}$ ;同时确保钢中 Alt  $\leq 0.010\%$ 。

因该钢种钛含量较高,钢水中的 Ti 容易局部富集,且钛容易氧化,与钛平衡的氧较低。Si-Mn 脱氧条件下,钢水中 Ti-O 往往难以达到平衡,浇注过程中容易析出  $\text{TiO}_x$  型夹杂物,这也是导致含钛焊丝钢水口内壁存在结瘤物的原因之一。因此,在浇注前,需提高钢的洁净度,减少钢中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型夹杂和

TiO<sub>x</sub> 型夹杂物,优化软吹制度,促进夹杂物的充分上浮。

转炉使用铝脱氧、精炼工序进行钙处理生产高钛焊丝钢的工艺,能解决钢水结瘤问题<sup>[10]</sup>。但因钢中的钙、铝会造成焊丝焊接飞溅大,影响焊丝的使用效果,此工艺方案非最佳选择。生产高钛钢时,在转炉出钢过程中加入过量的钛,超过成分上限<sup>[11]</sup>,然后,在精炼炉将钛成分控制在中上限,能稳定控制钢中全铝含量 < 0.005%,降低钢中 B 类夹杂物,缓解钢水絮流,提高钢水洁净度。

(3)防止二次氧化。含钛焊丝钢中钛的主要反应有:



在钢水中,钛的氧化主要来自钢水的自由氧、空气的二次氧化以及渣中的(SiO<sub>2</sub>)、(FeO)。由于钛容易氧化,二次氧化不仅造成钛的氧化,而且容易造成钢水吸氮形成 TiN。在精炼炉加入钛铁后,必须采取措施减少钢水的二次氧化,包括精炼过程以及连铸过程减少钢水二次氧化的机会。因此,需要保证钢水在软吹过程中不裸露、减少精炼渣中 SiO<sub>2</sub> 的活度以及降低精炼渣氧化性;在浇注过程中做好严格的保护浇注,长水口和浸入式水口实行氩封保护。减少钢水的二次氧化和钢水增硅。Basu 等人<sup>[4]</sup>通

过研究含钛超低碳铝镇静钢后认为:从热力学方面考虑,铝钛复合夹杂物的产生几乎完全是由于浇注过程中钢水的二次氧化造成。

## 5 改善效果

适当提高中间包钢水温度(过热度在 35 ℃ 以上)、控制钢水中 Alt ≤ 0.010%、加钛前钢水中 [O] ≤ 15 × 10<sup>-6</sup>、减少钢水的二次氧化,能够减少高熔点夹杂物的析出、减轻水口结瘤。通过工艺优化措施,含钛焊丝钢连浇炉数从 3~4 炉提高到 8~10 炉,浇注过程较顺畅,解决了含钛焊丝钢的水口结瘤问题。

从生产实践来看,含钛低(Ti ≤ 0.10%)的焊丝钢明显比含钛高的焊丝钢浇注顺畅。在含钛焊丝钢浇注过程中,高熔点夹杂物在水口内壁析出是难以避免的,但能够改善。这一点可以从多个浇次的水口内壁可以看出,浇注不顺的炉次水口内壁结瘤物较多,浸入式水口内径变小,而浇注顺畅的炉次水口内壁结瘤物较少。

## 6 结论

(1)含钛焊丝钢水口结瘤物主要由 TiO<sub>2</sub> 组成。

(2)高钛钢浇注时,生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>x</sub> 型夹杂物危害最大,需要严格控制。同时要提高钢水的洁净度,减少镁铝尖晶石的生成,避免 TiN 夹杂物的析出。

(3)通过提高浇注温度、减少钢水的二次氧化、控制钢水中 Alt ≤ 0.010%、加钛前保持钢水中 [O] ≤ 15 × 10<sup>-6</sup> 等措施,能够减少含钛焊丝钢水口结瘤几率,实现中间包浇注顺畅,提高连浇炉数。

## 参考文献

- [1] 亓奉友,甄先锋,李文英.含 Ti 焊接用线材的开发[J].金属制品,2009,35(3):36-38.
- [2] 常金宝,马德刚,李双武,等.含钛焊丝钢小方坯连铸水口的结瘤机制[J].钢铁,2013,48(7):27-31.
- [3] 郑宏光,陈伟庆,刘青,等.含钛不锈钢连铸浸入式水口结瘤的研究[J].钢铁研究学报,2005,17(1):14-18.
- [4] Basu S, Choudhary S K and Girase N U. Nozzle Clogging Behavior of Ti-bearing Al-killed Ultra Low Carbon Steel[J]. ISIJ International, 2004,44(10):1653-1660.
- [5] 郑宏光,陆斌,李实,等.409L 不锈钢连铸浸入式水口结瘤分析和改进措施[J].特殊钢,2006,27(6):50-51.
- [6] 孙彦辉,白雪峰,殷雪.321 不锈钢小方坯浸入式水口堵塞研究[J].工程科学学报,2016,38(s1):109-118.
- [7] 黄希洁.钢铁冶金原理(第四版)[M].北京:冶金工业出版社,2013.
- [8] 战东平,姜周华,龚伟,等.轴承钢中氮化钛的生成与控制[J].过程工程学报,2009,9(s1):238-241.
- [9] 杨咏阶.控制 ER70S-G 含钛焊丝钢 TiN 析出和防止水口结瘤的工艺实践[J].特殊钢,2015,36(6):13-15.
- [10] 陈涛,唐国志,孙齐松,等.一种小方坯连铸高钛合金焊线用钢的生产方法:中国,200910076071.9[P].2009-06-17.
- [11] 罗建华,姜振生,宁东,等.一种高钛钢全铝含量的控制方法:中国,201510378552.0[P].2017-01-11.

杨咏阶(1977-),男,硕士(2007年北京科技大学),工程师,2000年武汉科技大学(本科)毕业,炼钢工艺和品种开发。  
E-mail:185031048@qq.com

收稿日期:2017-11-23