

铁水预处理-80 t LD-RH-LF-CC 生产流程对管线钢夹杂物的影响

王国承¹ 黄浪²

(1 江西理工大学材料与化学工程学院, 赣州 341000; 2 新余钢铁公司, 新余 338001)

摘要 通过鱼雷罐铁水喷粉脱硫处理, 转炉加低硫废钢、出钢挡渣和加 Si-Fe、Mn-Fe 脱氧, 控制终点 [C] 0.026% ~ 0.030%, RH 脱气处理和加 Mn-Fe 合金化, LF 高碱度渣精炼和喂 Ca 线冶炼管线钢 (% : 0.039 ~ 0.042C, 1.56 ~ 1.62Mn, 0.01Ti, 0.05Nb, 0.03V)。检验结果表明, 生产管线钢铸坯中的硫含量为 $(10 \sim 18) \times 10^{-6}$, T[O] 30×10^{-6} , 铸坯中大部分夹杂物尺寸 $\leq 40 \mu\text{m}$, 主要夹杂物为钙铝酸盐, Al_2O_3 夹杂和单独存在的 MnS 夹杂很少, 有利于提高管线钢抗 HIC(氢致开裂)性能。

关键词 LD-RH-LF 管线钢 洁净度 夹杂物

Effect of Metal Pretreatment-80 t LD-RH-LF-CC Process Flow on Inclusion in Pipeline Steel

Wang Guocheng¹ and Huang Lang²

(1 School of Material and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000; 2 Xinyu Iron and Steel Co, Xinyu 338001)

Abstract The pipeline steel (% : 0.039 ~ 0.042C, 1.56 ~ 1.62Mn, 0.01Ti, 0.05Nb, 0.03V) was melted by torpedo desulfurization, adding low sulphur scrap in LD, LD tapping with slag stopper and adding deoxidizer Si-Fe and Mn-Fe and controlling end [C] 0.026% ~ 0.030%, RH degassing treatment and alloying added Mn-Fe, LF refining with high basicity slag and feeding Ca wire. Examination results showed that in cast billet of pipeline steel the sulphur content was $(10 \sim 18) \times 10^{-6}$, the T[O] = 30×10^{-6} , the size of most inclusions $\leq 40 \mu\text{m}$, and the main inclusion was calcium aluminate with few Al_2O_3 and individual MnS being available to increase the resistance on hydrogen-induced cracking (HIC).

Material Index LD-RH-LF, Pipeline Steel, Cleanliness, Inclusions

管线钢在输送油气过程产生的氢致开裂(HIC)和硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)都与钢的纯净度和钢中的非金属夹杂物密切相关^[1,2]。随着管线钢强度级别的提高,对其抗 HIC 和 SSCC 要求也越高^[3]。

1 实验过程

1.1 冶炼工艺

管线钢采用铁水预处理-80 t 转炉炼钢-RH 精炼-LF 精炼-连铸工艺生产。首先,在鱼雷罐车内对铁液进行喷粉脱硫预处理。转炉冶炼时,为了防止钢液发生“回硫”,采用加低硫废钢。转炉终点碳为 0.026% ~ 0.030%,出钢时采用挡渣球和挡渣帽挡渣,加 SiFe 和 MnFe 合金进行弱脱氧。随后进入 RH 进行脱碳、脱气处理,RH 真空度为(0.10 ~ 0.12) kPa,加 MnFe 进行合金化,RH 出站后进入 LF,通过

造高碱度精炼渣脱硫,最后进行喂钙线处理。连铸过程中,采用保护浇铸,使用碱性中间包和高碱性覆盖剂,控制中间包和结晶器液位保持稳定。

1.2 取样和分析方法

分别在 RH 前、RH 结束、LF 结束和喂线结束时取钢液和炉渣试样;在中间包浇铸约达一半时,取钢液试样。铸坯取样为沿铸坯横截面方向(垂直拉坯方向)截取长度 100 mm 的一段试样。

用金相法和电解夹杂法^[4]通过扫描电镜(SEM)-X 射线能谱分析(EDX)研究铸坯中的夹杂物。

2 结果分析与讨论

2.1 钢液成分

从表 1 可以看出,两炉钢液中总氧(T[O])为 $(35 \sim 38) \times 10^{-6}$, [S]为 $(11 \sim 18) \times 10^{-6}$, [P]和[N]

表 1 中间包钢液化学成分/%
Table 1 Chemical composition of liquid steel in tundish / %

炉号	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	V	T[O]	N
第 1 炉	0.042	0.243	1.62	0.017	0.001 8	0.028	0.010	0.055	0.034	0.003 5	0.004 2
第 2 炉	0.039	0.247	1.56	0.015	0.001 1	0.037	0.013	0.051	0.031	0.003 8	0.003 4

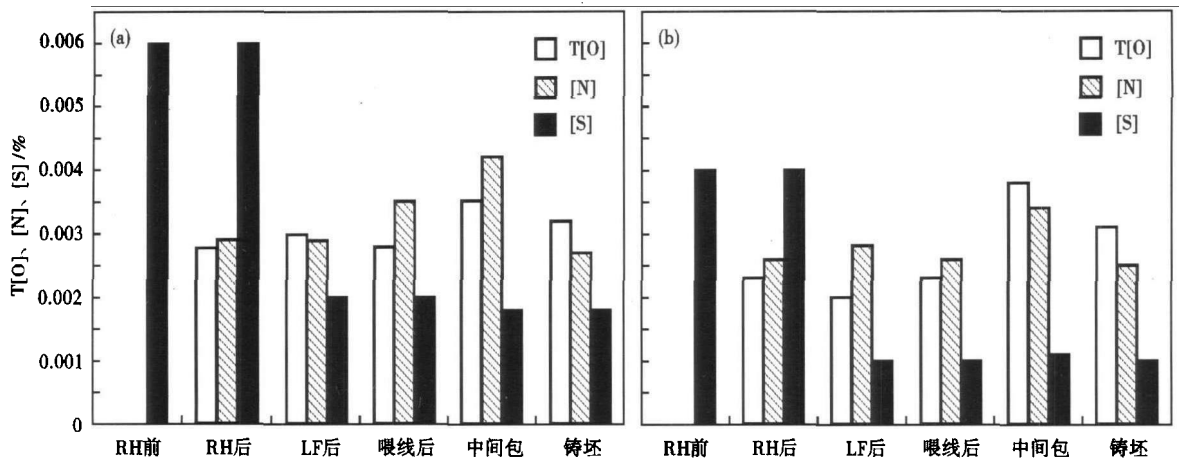


图 1 各工序T[O]、[N]和[S]的变化:(a)第1炉;(b)第2炉

Fig. 1 Change of T[O], [N] and [S] in each steelmaking phase; (a) heat No.1; (b) heat No.2

均处于较低水平,两炉钢均达到了很高的洁净度。

2.2 冶炼过程总氧、氮和硫含量的变化

从图 1 可以看出,两炉钢的T[O]、[N]变化趋势基本一致。RH 结束时,T[O]为 $(23 \sim 28) \times 10^{-6}$ 。经 LF 精炼后,T[O]变化不大,为 $(20 \sim 30) \times 10^{-6}$ 。浇铸过程中,钢液T[O]比 LF 精炼结束时有所升高,特别是第 2 炉升高幅度较大,最终铸坯中T[O]为 $(31 \sim 32) \times 10^{-6}$,说明浇铸过程中保护浇铸不严格,钢液吸氧导致氧含量增加。冶炼过程中 N 含量的变化基本与T[O]的变化趋势一致。

从图 1 中还可看出,RH 精炼前后,钢中 S 含量没有变化。经 LF 精炼,[S]从精炼前的 $(40 \sim 60) \times 10^{-6}$ 下降到精炼后的 $(10 \sim 20) \times 10^{-6}$,脱硫效果较好。铸坯最终 S 含量保持在 $(10 \sim 20) \times 10^{-6}$ 水平,达到了管线钢低硫要求。

2.3 冶炼各工序及铸坯中非金属夹杂物的变化

从表 2 可见,RH 精炼前,钢液中主要夹杂物为簇群状的 Al_2O_3 和球状 $MnO-SiO_2-FeO$,大多数夹杂物尺寸 $\geq 50 \mu m$ 。经过 RH 和 LF 精炼,钢液中簇群状 Al_2O_3 大多上浮去除,钢中存在的夹杂物主要为球状硅酸盐和块状 Al_2O_3 。与精炼前相比,夹杂物尺寸显著减小,绝大多数夹杂物尺寸 $\leq 40 \mu m$ 。浇铸前经过对钢液进行喂钙线处理,钢中 Al_2O_3 多数转变为球状或块状的钙铝酸盐夹杂物,试样中没有发现单独存在的 MnS。根据能谱分析,其组成接近化合物 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 。

电解夹杂分析得出,夹杂物以球形和块状为主,尺寸多在 $40 \mu m$ 以下,夹杂物主要由 O、Al、Ca、S 组成,含少量 Mg、Ti 元素。少量近 $100 \mu m$ 的大型夹杂物主要是由于保护浇铸措施不严格致使钢液局部氧化形成的。

表 2 冶炼过程中各工序非金属夹杂物类型、形状和尺寸
Table 2 Type, size and morphology of inclusions in steel in each steelmaking phase

工序	类型、形状和尺寸	典型形貌
RH 前	簇群状 Al_2O_3 和球状 $MnO-SiO_2-FeO$, $50 \sim 130 \mu m, 10 \sim 20 \mu m$	
RH 结束	条块状 Al_2O_3 , $15 \sim 40 \mu m$;少量球状 $MnO-SiO_2-FeO$,为 $60 \mu m$ 左右	
LF 结束	球状硅酸盐和块状 Al_2O_3 , $20 \sim 40 \mu m, 5 \sim 15 \mu m$	
喂钙线结束	球状和少量块状的钙铝酸盐, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $5 \sim 40 \mu m$	
中间包	球状和块状的钙铝酸盐, $5 \sim 30 \mu m$ 。个别夹杂 $100 \mu m$,可能为二次氧化造成	
铸坯	球状和块状 Al_2O_3 、CaO 和 CaS 复合夹杂物以及少量的铝钙镁酸盐, $\leq 40 \mu m$ 。存在极少二次氧化形成的大型夹杂物	

2.4 LF 精炼和钙处理对脱硫及夹杂物的影响

如表 3 所示,精炼刚开始时,炉渣氧化性较强 (TFe 含量为 $6.4\% \sim 7.6\%$),碱度较低 ($1.85 \sim$

表3 LF 精炼前后顶渣成分变化情况/%
Table 3 Change of ingredient of slag before and after LF refining /%

炉次	工序	(CaO)	(SiO ₂)	(Al ₂ O ₃)	(CaF ₂)	(MnO)	(MgO)	(P ₂ O ₅)	(TFe)	(S)
第1炉	精炼开始	22.65	12.25	31.37	0.82	16.22	6.28	0.07	7.61	0.009
	精炼结束	52.57	8.69	28.53	2.32	0.38	5.69	0.01	0.40	0.160
	钙处理结束	50.78	10.48	29.52	2.14	0.34	4.67	0.02	0.61	0.171
第2炉	精炼开始	24.57	10.24	38.59	0.48	11.33	6.17	0.11	6.42	0.006
	精炼结束	54.74	8.25	28.42	1.95	0.14	4.88	0.02	0.41	0.141
	钙处理结束	53.82	8.53	27.58	2.21	0.23	4.97	0.03	0.67	0.152

2.40), 炉渣几乎没有脱硫作用。炉渣的氧化性越强, 则钢液中铝氧化损失越大, 钢中夹杂物含量越高^[5,6]。所以高氧化性渣不但不能脱硫, 而且增加钢液中 Al₂O₃ 夹杂含量。

随着顶渣碱度提高和 TFe 含量降低, 炉渣脱硫能力很快提高。到精炼结束时, 炉渣 TFe 含量下降至 0.4% 左右, 碱度达 6.05 ~ 6.6, 脱硫效果十分显著。精炼后, 喂钙线处理, 脱硫率进一步提高, 终点硫分配比为 85 ~ 150。精炼后消除了钢中独立存在的 MnS, 同时钢中 Al₂O₃ 含量显著降低。

但是, 钙处理后得到的钙铝酸盐夹杂物与钢液之间的表面张力比处理前的 Al₂O₃ 减小, 降低了夹杂物的上浮速度。在钢液温度为 1 873 K 时, 钢液密度取 $7.0 \times 10^3 / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$, 钢液黏度为 $0.002 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 钢液中非金属夹杂物 [夹杂物密度为 $4.0 \times 10^3 / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$] 的上浮速度可用公式(1)估算^[7]:

$$\nu = 3.27 \times 10^6 r^2 \quad (1)$$

式中: ν - 夹杂物上浮速度/ $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$; r - 夹杂物当量半径/ m 。

根据公式(1)计算得到不同尺寸夹杂物的上浮速度与半径的关系如图 2 所示。对于宽度为 1 100 mm, 厚度为 250 mm 的板坯, 拉速为 1.1 m/min, 中间

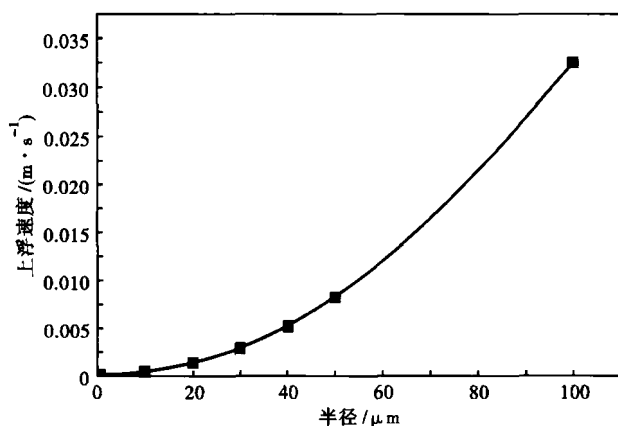


图2 钢液中夹杂物半径与上浮速度关系

Fig. 2 Relation between floating velocity and radius of inclusions in liquid steel

包容量为 80 t, 则钢液在中间包内的停留时间约为 $t = 80 / (1.1 \times 0.25 \times 1.1 \times 7.0) \approx 37.8 \text{ min}$ 。对于当量直径为 20 ~ 40 μm 的夹杂物, 在中间包内上浮距离可达 0.74 ~ 2.97 m。因此, 采用较大容量中间包, 增加钢液停留时间, 钙处理钢液中钙铝酸盐夹杂物从钢液中排出的可能性还是很大的。

3 结论

(1) 采用铁水预处理-转炉炼钢-RH 精炼-LF 精炼-喂钙线-连铸工艺生产的管线钢, 铸坯中 S 含量可降至 $(10 \sim 18) \times 10^{-6}$, 达到了管线钢的低硫要求, T[O]、P 和 N 元素含量均较低, 钢液洁净度较高。

(2) LF 采用高碱度、低氧化性渣精炼能有效脱硫, LF 结束时 S 含量可降至 $(10 \sim 20) \times 10^{-6}$ 。

(3) LF 后低 S 含量条件下, 通过喂钙线处理, 可消除钢液中独立存在的 MnS 夹杂物, 并使绝大部分的 Al₂O₃ 夹杂物转变成成为钙铝酸盐夹杂物。

(4) 浇铸过程中如保护浇铸不好, 易导致铸坯中总氧及氮含量增加, 从而增加大颗粒夹杂物。

参考文献

- Carneiro R A, Ratnapuli R C, Lins V C. The Influence of Chemical Composition and Microstructure of API Linepipe Steels on Hydrogen Induced Cracking and Sulfide Stress Corrosion Cracking. *Materials Science and Engineering A*, 2003 (A357): 104
- Lopez H F, Raghunat H R, Albarran J L, et al. Microstructural Aspects of Sulfide Stress Cracking in an API X-80 Pipeline Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996 (27A): 3601
- 张雁, 蔡庆伍, 谢广宇. 显微组织对 X65 ~ X70 管线钢抗 H₂S 性能的影响. *腐蚀科学与防护技术*, 2007, 19(6): 406
- Fang Keming, Ni Ruiming. Research on Determination of the Rare-Earth Content in Metal Phases of Steel. *Metallurgical Transactions A*, 1986, 17A: 315
- Yuasa G. Refining Practice and Application of the Ladle Furnace Process in Japan. *Transaction ISIJ*, 1984, 24(4): 412
- 王德永, 闵义, 刘承军, 等. 管线钢 LF 精炼过程夹杂物行为研究. *钢铁*, 2007, 42(4): 30
- 奥特斯 F. 钢铁冶金学. 倪瑞明, 张圣弼, 项长祥译. 北京: 冶金工业出版社, 1995

王国承(1977-), 博士, 讲师, 钢铁冶金工艺研究。