

· 工艺技术 ·

120 t BOF-LF-RH-CC 流程冶炼石油套管钢时 TiN 的析出和控制

方忠强 孙彦辉 汪成义 蔡开科
(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要 石油套管用钢($\% : 0.26 \sim 0.29\text{C}, 0.25 \sim 0.35\text{Si}, 0.40 \sim 0.50\text{Mn}, \leq 0.009\text{P}, \leq 0.004\text{S}, 0.95 \sim 1.05\text{Cr}, 0.09 \sim 0.11\text{V}, 0.02 \sim 0.04\text{Al}, 0.015 \sim 0.020\text{Ti}, \leq 0.006\text{ON}$)的生产流程为铁水预处理-120 t BOF-吹氩-LF-喂 CaSi 线-RH-合金化-喂 CaSi 线-软吹氩- $\Phi 220$ mm 圆坯连铸工艺。通过热力学分析得出钢中 N 含量超过 50×10^{-6} 以及工业试验得出生产的圆铸坯中的 N 含量为 67×10^{-6} 时,在铸坯中易形成 $2 \mu\text{m}$ 以上的 TiN 夹杂。通过控制 BOF 终点 $[\text{N}] \leq 30 \times 10^{-6}$, LF 终点 $[\text{S}] \leq 25 \times 10^{-6}$, $[\text{O}] \leq 25 \times 10^{-6}$, $[\text{N}] \leq 35 \times 10^{-6}$, RH 合金化后终点 $[\text{N}] \leq 35 \times 10^{-6}$, $[\text{H}] \leq 1.5 \times 10^{-6}$, 稳定喂 CaSi 线速度 $300 \sim 400$ m/min, 控制中间包 $[\text{N}] \leq 40 \times 10^{-6}$, 严格连铸保护浇铸工艺, 则铸坯中的 N 含量 $\leq 50 \times 10^{-6}$, 钢中 TiN 夹杂数量显著下降, 未发现大尺寸 TiN 夹杂物。

关键词 120 t BOF-LF-RH-CC 石油套管钢 TiN 热力学计算 氮含量

Precipitation and Control of Titanium Nitride in Oil Casing Tube Steel Steelmaking by 120 t BOF-LF-RH-CC Flow Sheet

Fang Zhongqiang, Sun Yanhui, Wang Chengyi and Cai Kaike
(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The production flow sheet for oil casing tube steel ($\% : 0.26 \sim 0.29\text{C}, 0.25 \sim 0.35\text{Si}, 0.40 \sim 0.50\text{Mn}, \leq 0.009\text{P}, \leq 0.004\text{S}, 0.95 \sim 1.05\text{Cr}, 0.09 \sim 0.11\text{V}, 0.02 \sim 0.04\text{Al}, 0.015 \sim 0.020\text{Ti}, \leq 0.006\text{ON}$) is hot metal pretreatment-120 t BOF-argon blowing-LF-CaSi wire feeding-RH-Alloying-CaSi wire feeding-soft argon blowing- $\Phi 200$ mm round bloom casting process. By commercial test as the N content in produced round casting bloom is 67×10^{-6} and by thermodynamic analysis as the N content in steel is more than 50×10^{-6} , the more than $2 \mu\text{m}$ TiN inclusions easily form in casting bloom. With controlling BOF end $[\text{N}] \leq 30 \times 10^{-6}$, LF end $[\text{S}] \leq 25 \times 10^{-6}$, $[\text{O}] \leq 25 \times 10^{-6}$ and $[\text{N}] \leq 35 \times 10^{-6}$, after alloying RH end $[\text{N}] \leq 35 \times 10^{-6}$ and $[\text{H}] \leq 1.5 \times 10^{-6}$, stably feeding CaSi wire speed $300 \sim 400$ m/min and controlling tundish $[\text{N}] \leq 40 \times 10^{-6}$ and strict casting-shielding process, the N content in casting bloom shall be $\leq 50 \times 10^{-6}$, the amount of TiN inclusions in steel decreases markedly and there are not larger size TiN inclusions to be found in steel.

Material Index 120 t BOF-LF-RH-CC, Oil Casing Tube Steel, TiN, Thermodynamic Calculation, Nitrogen Content

钢中存在的微米级的大颗粒 TiN 夹杂具有尖利的棱角,脆而硬,不会在轧制和热处理过程中消失。因此,不但起不到细化晶粒的作用,还会对钢的疲劳性能和韧性有很大的危害^[1-3]。同尺寸条件下, TiN 夹杂物的危害远大于氧化物夹杂^[4]。研究人员对轴承钢、车轮钢、帘线钢中 TiN 的析出行为和控制措施进行过研究^[5-9],但是对石油套管钢中 TiN 的析出和控制则很少见报道。

1 生产试验和研究方法

石油套管钢的工艺路线为:铁水预处理→120 t 转炉→小平台吹氩→LF→RH→ $\Phi 220$ mm 圆坯连铸。转炉出钢控制下渣量 ≤ 50 mm, 根据终点碳含量加入 Fe-Al 脱氧剂预脱氧,合金化后加入高碱度精炼渣、低铝调渣剂;炉后小平台喂入 Al 线进行脱氧;LF 到站后加入高碱度精炼渣和铝丸,LF 加热时间 ≥ 30 min, 全程吹氩搅拌,LF 加热结束后喂入

$400 \sim 500$ m CaSi 线,喂线后软吹时间 ≥ 5 min; RH 真空处理 ≥ 12 min, 真空度 ≤ 300 Pa, 循环 5 min 后进行合金化,真空处理后每炉喂入 $300 \sim 500$ m CaSi 线,喂线后软吹 ≥ 6 min; 连铸全程采用保护浇注,拉速 $1.5 \sim 1.6$ m/min。钢的主要化学成分($\%$): $0.26 \sim 0.29\text{C}, 0.25 \sim 0.35\text{Si}, 0.40 \sim 0.50\text{Mn}, \leq 0.009\text{P}, \leq 0.004\text{S}, 0.95 \sim 1.05\text{Cr}, 0.09 \sim 0.11\text{V}, 0.02 \sim 0.04\text{Al}, 0.015 \sim 0.020\text{Ti}, \leq 0.006\text{ON}$, 在计算活度系数时,化学成分取平均值或按上限计算。对一个浇次 3 炉钢在转炉终点、小平台吹氩后、LF 钙处理前后、RH 钙处理前后、中间包取过程样,连铸后取 15 mm 厚圆坯样。圆坯样加工如图 1。

2 试验结果与讨论

2.1 试验结果

冶炼过程钢液中的夹杂物按照 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物 $\rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 或 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系

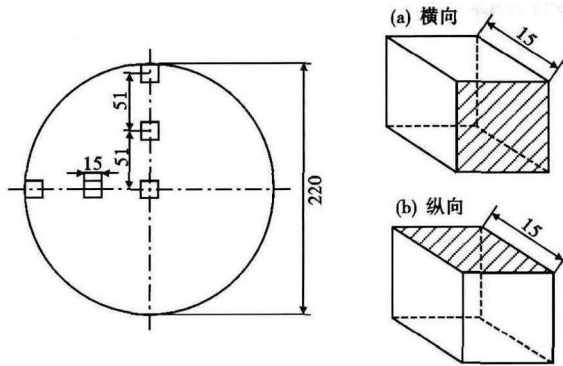


图1 圆坯取样示意图:(a)横向;(b)纵向
Fig.1 Schematics of sampling at casting round bloom: (a) cross-sectional; (b) longitudinal

夹杂物的过程演变:(1)钢液[Al]将精炼渣和耐火材料中的MgO还原,产生的[Mg]进入钢液,同未上浮的Al₂O₃反应生成Al₂O₃-MgO系夹杂物;(2)喂入硅钙线后,钢液中的溶解钙迅速增加,MgO·Al₂O₃尖晶石与溶解钙反应转变为低熔点的CaO-Al₂O₃-MgO或CaO-Al₂O₃系夹杂物。

圆坯中夹杂物主要是3种类型:单独CaS、单独TiN和复合夹杂物,TiN夹杂物尺寸均大于2 μm,复合夹杂物中除了以Al₂O₃或Al₂O₃·MgO为核心,(Mn,Ca)S为外壳的夹杂物外,还有一定数量的以CaS或氧化物为核心析出TiN的复合夹杂物(图2)。圆坯中未发现单独存在的MnS夹杂。

试验炉次各过程钢样中N、Ti、O、S的平均含量变化如表1所示。

2.2 TiN 的生成热力学

根据文献[10]相关数据,结合钢的化学成分,计算得到液相线和固相线温度分别为1 507、1 467 ℃。

TiN 生成的热力学条件为^[11]:

$$[Ti] + [N] = TiN(s) \quad (1)$$

$$\lg K = 15\,198/T - 5.64 \quad (2)$$

式中:T- 温度;K- 平衡常数。

图3中所示曲线为Ti和N的平衡溶度积,当钢液成分位于曲线右上方时,则会有TiN生成。可以看出,TiN析出需的氮含量随着钢中钛含量的增加而降低。将表1中Ti、N含量(小平台吹氩后至中间包)用圆点标注在图3中,可明显看出,钢液成分远离Ti和N的平衡溶度积,因此在炼钢过程钢液中基本不会析出TiN夹杂。

2.3 凝固过程中 TiN 的析出分析

凝固过程中,随着温度的降低,当Ti和N偏析到它们的溶度积超过平衡溶度积时,TiN就有可能生成。此外,凝固过程中的成分偏析还会引起凝固前沿的液相线、固相线的移动。

TiN析出物在钢液中溶解度随温度变化为^[12]:

$$\lg [Ti][N] = -13\,850/T + 4.01 \quad (3)$$

根据质量守恒定律,当凝固分数为g时,N、Ti的凝固偏析比为:

$$\frac{[i]_i}{[i]_0} = \frac{1}{[1 - (1 - X_i)g]} \quad (4)$$

表1 炼钢过程钢中N、Ti、O、S含量变化/%

Table 1 Variation of N, Ti, O and S content in steelmaking process /%

工序	S	Ti	N	O
转炉终点	0.003 4	0.001	0.001 1	0.053 0
小平台吹氩后	0.006 0	0.001	0.001 9	0.003 4
LF进站	0.003 9	0.005	0.001 7	0.002 4
LF钙处理前	0.003 3	0.029	0.002 3	0.003 4
LF钙处理后	0.002 7	0.027	0.003 1	0.004 6
RH钙处理前	0.002 3	0.023	0.003 7	0.003 3
RH钙处理后	0.002 6	0.020	0.003 8	0.003 8
中间包	0.002 7	0.019	0.004 8	0.003 0
圆坯	0.002 3	0.019	0.006 7	0.003 1

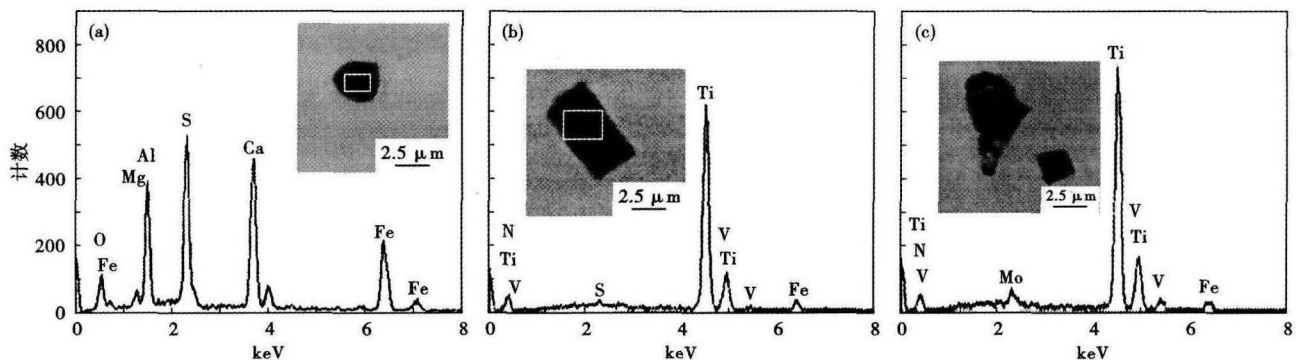


图2 圆坯中典型夹杂物形貌及对应能谱成分:(a)CaS复合夹杂;(b)TiN;(c)TiN复合夹杂

Fig.2 Typical morphology of inclusions in casting round bloom and corresponding energy dispersive spectrum analysis: (a) CaS compound inclusion; (b) TiN; (c) TiN compound inclusion

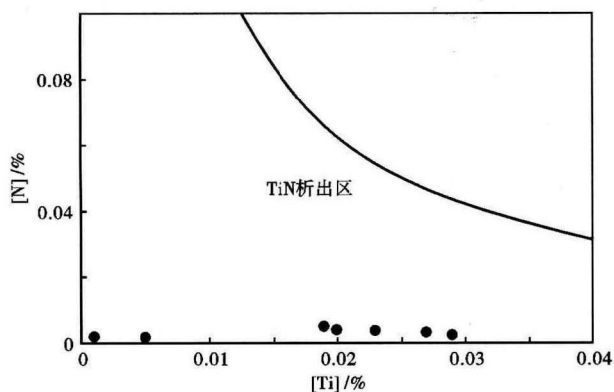


图 3 钢中 TiN 析出的钛、氮浓度关系

Fig. 3 Relation between concentration of titanium and nitrogen in precipitates of TiN in steel

式中： $[i]_0$ 、 $[i]_l$ —元素的原始质量分数和凝固界面液体中元素的质量分数/%； g —凝固分数/%； X_i —元素 i 在 γ -Fe 与钢液之间的分配系数^[13]。

计算的不同凝固分数时 TiN 析出的钛、氮浓度关系，如图 4 所示。图 4 中黑色方块标识代表本次工业试验 3 炉次钢液中 Ti、N 控制水平，可见，TiN 夹杂在凝固刚开始时就能够稳定析出。由于析出时间早，TiN 夹杂的尺寸较大并且聚集长大的倾向也大。为减少大尺寸 TiN 夹杂造成的影响，应尽可能的降低钢中钛、氮的浓度积即钢中的 $[Ti]$ 、 $[N]$ ，使 TiN 夹杂析出时间延后。从图 4 可见，如果将 $[N]$ 控制在 50×10^{-6} 以下，则 TiN 在凝固分数达到 40%~60% 时开始析出，相对于试验炉次，留给 TiN 夹杂长大的时间减少，即 TiN 不易聚集长大。

2.4 冷却强度对 TiN 析出的影响

由图 5 可知，在横向和纵向试样中，各部位钢样夹杂物中 TiN 成分所占的比例均按照由边部到中心的顺序逐渐增加。即随着冷却速率的减小，钢中夹

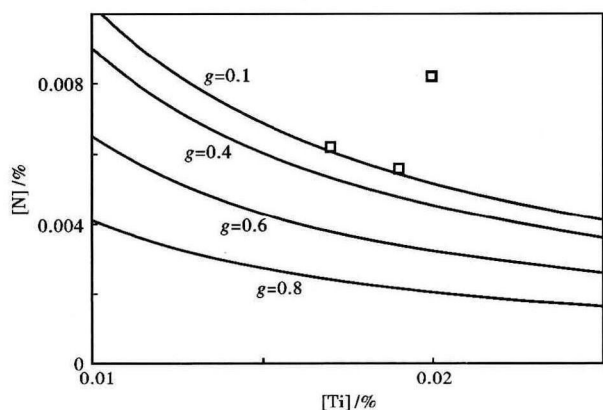


图 4 不同凝固分数下 TiN 析出的钛、氮浓度关系

Fig. 4 Relation between concentration of titanium and nitrogen in precipitates of TiN with different solidification fraction

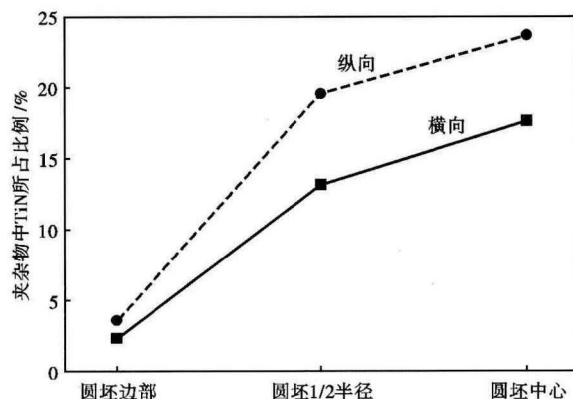


图 5 圆坯纵向和横向试样中夹杂物中 TiN 成分所占的比例
Fig. 5 Percentage of TiN in inclusions in longitudinal and cross-sectional specimen of casting round bloom

杂物 TiN 成分所占的比例增加。此外，通过对各部位钢样夹杂物形貌的分析还发现，析出的纯 TiN 的尺寸也随着冷却速率的减小逐渐增大。造成以上现象的原因是随着冷却速率的减小，钢液凝固分数相应减小，供析出的 TiN 夹杂长大的时间也就越长。因此，在钢液中 Ti、N 含量一定的情况下，可通过适当增加连铸过程二冷的冷却速率来减少 TiN 夹杂物的尺寸和数量。考虑到增加冷却速率对铸坯表面质量的影响，本试验未对二次冷却制度进行改进。

3 钢中氮含量的控制

3.1 增氮分析

从图 6 可以看出：(1) LF 精炼过程中增氮 6.8×10^{-6} ；(2) LF 钙处理过程增氮 8×10^{-6} ；(3) RH 精炼过程增氮 6×10^{-6} 。从表 1 可知，在 RH 真空处理前，钢中氧、硫含量较高。氧、硫是表面活性剂，一旦浓度高，将阻止氮通过钢液与大气之间的边界层，使钢中氮不易除去，影响脱氮效果。(4) 钢包至中间

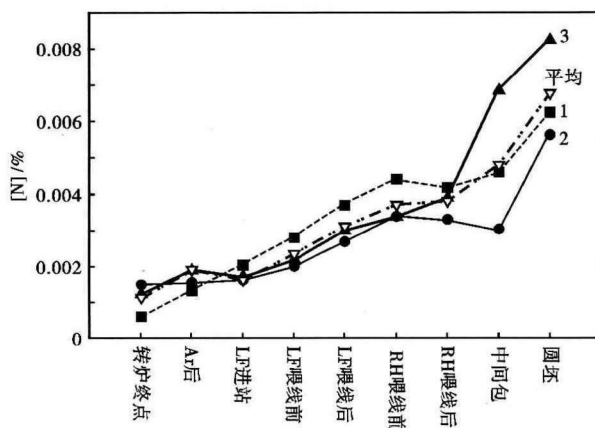


图 6 炼钢过程中钢中氮含量变化

Fig. 6 Variation of nitrogen content in steel during steelmaking process

表2 优化前后生产工艺对比

Table 2 Comparison between original and optimized steel-making process

项目	原工艺	优化后工艺
转炉	Al-Fe 合金预脱氧。	Mn-Fe 合金预脱氧。小平台铝线脱氧后 $[N] \leq 30 \times 10^{-6}$ 。
LF 精炼	全程吹氩搅拌, 流量 30 ~ 40 m ³ /h。	加热时吹氩 30 ~ 50 m ³ /h, 硫和温度达标后吹氩 ≤ 10 m ³ /h, 严禁出现钢液大翻现象, 出站 $[S] \leq 25 \times 10^{-6}$ 、 $[O] \leq 25 \times 10^{-6}$ 、 $[N] \leq 35 \times 10^{-6}$ 。
RH 精炼	真空处理 ≥ 12 min。	真空处理 ≥ 15 min, 真空度 ≤ 300 Pa, 时间 ≥ 14 min, 氩气 1 200 ~ 1 400 L/min。出站 $[H] \leq 1.5 \times 10^{-6}$ 、 $[N] \leq 35 \times 10^{-6}$ 。
钙处理	喂线速度不稳定 200 ~ 400 m/min, 吹氩强度较大, 有钢液裸露。	喂线速度 300 ~ 400 m/min, 喂线后, 弱搅拌, 吹氩强度以不吹开钢液面并有渣面凸起为准。严禁钢液裸露。
连铸	未采用保护圈	全程严格保护浇注。中间包 $[N] \leq 40 \times 10^{-6}$ 。

包、中间包至铸坯增氮严重(分别为 10×10^{-6} 、 17×10^{-6}), 这说明保护浇注效果不好, 有待改进。

3.2 改进措施

本次工业试验之后, 钢厂通过以下措施加强了对钢中氮含量的控制, 优化前后工艺对比见表 2。

(1) 转炉: 出钢过程采用 Mn-Fe 合金预脱氧, 以保持较高的氧位。当氧含量高时, 氧作为表面活性元素占据在钢液表面, 阻止氮的吸附, 从而减小吸氮速率以抑制钢水从空气中吸氮。炉后小平台喂入 400 ~ 500 m Al 线进行脱氧, 目标 $[N] \leq 30 \times 10^{-6}$ 。

(2) LF 精炼: 加热升温阶段吹氩流量控制在 30 ~ 50 m³/h, 以保证脱硫效果, 当钢中硫和温度达到要求后将吹氩流量控制在 10 m³/h 以内, 严禁出现钢液大翻现象。LF 出站时, 控制 $[S] \leq 25 \times 10^{-6}$ 、 $[O] \leq 25 \times 10^{-6}$ 、 $[N] \leq 35 \times 10^{-6}$, 温度为 1 605 ~ 1 620 ℃。

参考文献

- [1] 傅杰, 朱剑, 迪林, 等. 微合金钢中 TiN 的析出规律研究[J]. 金属学报, 2000, 36(8): 801-804.
- [2] Student W Y P D, Shan Y Y, Yang K. Effect of TiN Inclusions on the Impact Toughness of Low-carbon Microalloyed Steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(7): 2147-2158.
- [3] Gladstein L I, Milievskii R A, Bekreneva I V, et al. The Influence of Tin Inclusions on the Brittle Fracture of Steel[J]. Strength of Materials, 1987, 19(1): 65-71.
- [4] 张家芸. 冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [5] 施晓芳, 成国光. 430 不锈钢中 TiN 的形成和析出机理研究[J]. 炼钢, 2008, 24(4): 36-39.
- [6] 陈书浩, 王新华, 何肖飞, 等. 帘线钢中氮含量对 TiN 析出的影响[J]. 钢铁, 2012, 47(5): 29-34.
- [7] 李海波, 王 郢, 王新华, 等. 超低氧钢 20CrMoH 和 60Si2MnA 中 TiN 夹杂的控制[J]. 特殊钢, 2008, 29(2): 44-46.
- [8] Zhuo D, Fu J, Chen X, et al. Precipitation Behavior of TiN in Bearing Steel[J]. Cailiao Kexue Yu Jishu (Journal of Materials Science &

(3) RH 精炼: RH 真空处理时间 ≥ 15 min, 保证真空度 ≤ 300 Pa 的处理时间 ≥ 14 min, 氩气流量 1 200 ~ 1 400 L/min, 使钢液有较大的面积与真空直接接触。合金化后的均匀化时间应 ≥ 5 min。RH 出站时, 控制 $[N] \leq 35 \times 10^{-6}$ 、 $[H] \leq 1.5 \times 10^{-6}$, 温度 1 560 ~ 1 575 ℃。

(4) 钙处理: 硅钙线喂入速度为 300 ~ 400 m/min, 保证喂入深度, 不强搅拌, 喂线后, 弱搅拌, 吹氩强度以不吹开钢液面并有渣面凸起为准, 严禁钢液裸露。

(5) 连铸: 连铸全程采用严格的保护浇注, 钢包到中间包采用长水口吹氩 + 密封圈保护浇注, 钢包开浇前先套长水口, 禁止敞浇, 中间包塞棒不吹氩。浇注过程中间包钢液量不得低于 20 t。中间包 $[N] \leq 0.004 0\%$, 温度为 1 525 ~ 1 545 ℃。

采用以上控制措施后, 能够将石油套管钢中氮含量稳定控制在 50×10^{-6} 以下, 圆坯中的 TiN 夹杂物数量急剧下降, 并且再未发现大尺寸的 TiN 夹杂物。

4 结论

(1) 冶炼过程钢液中的夹杂物以氧化物为主, 未发现 TiN 夹杂的存在, 而圆坯中则含有大量的单个 TiN 夹杂和含 TiN 复合夹杂, 尺寸均大于 2 μm 。

(2) 为了减少大尺寸 TiN 夹杂, 应尽可能的降低钢中的 $[Ti]$ 、 $[N]$, 使 TiN 夹杂析出时间延后, 此外, 可通过适当增加连铸过程二冷的冷却速率来减少 TiN 夹杂物的尺寸和数量。

(3) 当石油套管钢中氮含量稳定控制在 50×10^{-6} 以下时, 圆坯中 TiN 夹杂物数量显著下降, 并且再未发现大尺寸的 TiN 夹杂物。

国家自然科学基金资助项目(51274032)

Technology)(China), 2003, 19: 184-186.

- [9] 杨俊, 王新华, 龚志翔, 等. 超低氧车轮钢中 TiN 夹杂析出的热力学分析及控制[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(9): 1138-1143.
- [10] 杨全, 铸造, 张真, 等. 金属凝固与铸造过程数值模拟[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1996.
- [11] 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [12] 傅杰. 钢冶金过程动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [13] 曾新光. 轴承钢中 TiN 夹杂物析出的控制[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(5): 145-149.

方忠强(1987-), 男, 博士研究生(北京科技大学), 2010 年重庆大学(本科)毕业, 钢液精炼和夹杂物控制。

E-mail: fangflying1987@gmail.com

收稿日期: 2014-04-26