

# 湘钢冶炼临氢用 12Cr2Mo1R 钢的生产实践

黄治成 史志凌

(华菱湘钢五米宽厚板厂,湘潭 411101)

**摘要** 当临氢用 12Cr2Mo1R 钢采用转炉 + LF 脱磷工艺时,转炉终点控制 [P] < 0.010%, [O] > 0.06%, LF 平均脱磷率 73%。通过 LF 扒渣后钢水平均返磷率为 28%,中间包 [P] 稳定控制在 0.005% 以下,较“留渣 + 双渣”工艺平均 [P] 降低了 0.001%,吨钢生产成本降低了约 30 元,磷的控制不再是生产和低磷钢品种升级的限制性环节。

**关键词** 超低磷钢 12Cr2Mo1R LF 脱磷 扒渣

## Production Practice of Steelmaking 12Cr2Mo1R Steel for Hydrogen Atmosphere at Xianggang

Huang Zhicheng and Shi Zhiling

(Hualin Xianggang Five-meters Wide Heavy Plate Mill, Xiangtan 411101)

**Abstract** By converter + LF dephosphorization process for 12Cr2Mo1R steel for hydrogen atmosphere the BOF end [P] can be controlled  $\leq 0.010\%$  and end [O]  $\geq 0.06\%$ , the average dephosphorization rate of steel in LF is 73% and average rephosphoration rate of steel after slagging is 28%, the tundish [P] can be stably controlled below 0.005%. The average phosphorus content is reduced by 0.001% compared with the initial retained slag + double slag method, the production cost is reduced by about ¥30/t steel. Phosphorus control is no longer a restricted link in production and upgrading of low phosphorus steel grade.

**Material Index** Super Low Phosphorous Steel 12Cr2Mo1R, LF Dephosphorization, Slagging

随着国民经济的快速发展,对石油产品的品质要求越来越高,加氢炼油工艺技术得到了越来越广泛的应用,临氢用钢板的需求量随之大幅上升,12Cr2Mo1R 钢是炼油化工中加氢裂化、加氢精制装置的加氢反应器的主要材料,此类钢使用工况恶劣,长期在高温、高压、临氢环境中使用,用户对其钢板性能和化学成分要求极其苛刻。湘钢五米板厂初期采用“留渣 + 双渣法”冶炼,但由于其超低磷的要求,现场过程操作控制难度大,一次冶炼成功率只有 80% 左右,生产顺行和产能均受到影响。湘钢结合铁水条件及设备等情况,开发了“转炉 + LF”脱磷新工艺,可将钢水中磷含量稳定控制在要求范围内,有效降低了生产成本,保障生产顺行。

### 1 成分及工艺设计

临氢用 12Cr2Mo1R 钢需要满足常规力学性能

和高温下强度、抗回火脆化等要求<sup>[1-2]</sup>,因此,除基本化学元素要求外,还需满足(1)  $([P] + ([Sn])) \leq 0.012\%$ ; (2) 回火脆化敏感性系数  $J = ([Si] + [Mn]) \times ([P] + [Sn]) \times 10^4 \leq 100$ 。为此,湘钢结合铁水和废钢残余元素控制情况,在标准基础上,制定了更加严格的成分内控要求,如表 1 所示。

研究表明<sup>[3,4]</sup>,回火脆化是由 P、As、Sn、Sb 在晶界处的非平衡偏聚造成,在这些脆化杂质元素中,P 被认为是回火脆性最主要的影响因素,其在钢水中的含量越低越好。另外夹杂物 A 类、B 类、C 类及 D 类、Ds 类均不得大于 1.5 级,且应满足  $(A + C) \leq 2.0$ ,  $(B + D) \leq 2.0$ ,夹杂物总数  $\leq 4.0$ 。因此,12Cr2Mo1R(H) 钢冶炼的主要难点在于微量元素、P、S、N、O 含量以及夹杂物的控制。

湘钢五米宽厚板厂炼钢工序有 2 座 120 t 复吹

表 1 12Cr2Mo1R 钢的成分要求 / %  
Table 1 Composition requirements of 12Cr2Mo1R steel / %

项目	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr	Ni	Cu	As	Alt	Sn	Sb	N	O	H
标准	0.08 ~ 0.15	$\leq 0.10$	0.3 ~ 0.6	$\leq 0.010$	$\leq 0.010$	0.90 ~ 1.10	2.00 ~ 2.50	$\leq 0.20$	$\leq 0.20$	$\leq 0.010$	-	$\leq 0.010$	$\leq 0.003$	$\leq 0.008$	$\leq 0.0020$	$\leq 0.0002$
内控	0.10 ~ 0.15	$\leq 0.08$	0.4 ~ 0.6	$\leq 0.005$	$\leq 0.003$	0.90 ~ 1.10	2.20 ~ 2.50	$\leq 0.20$	$\leq 0.20$	$\leq 0.008$	0.020 ~ 0.050	$\leq 0.005$	$\leq 0.003$	$\leq 0.007$	$\leq 0.0018$	$\leq 0.00015$

转炉、1 台扒渣机、3 座双工位 LF 精炼炉、1 座双工位 RH 精炼炉、1 座双工位 VD 精炼炉、2 台板坯连铸机。其中 1 座 LF 炉前增配了扒渣系统,冶炼低磷品种钢时使用,针对临氢用 12Cr2Mo1R 钢种订单量不断增加,经过不断摸索实验,开发了“转炉 + LF”脱磷工艺,转炉采用沸腾出钢,出钢过程中加入适量石灰、合成渣进行造渣。进 LF 后利用大氩气搅拌结合石灰等造高碱度渣,钢水磷满足要求后将高磷渣扒去,再次进 LF 进行脱氧、造渣、合金化等操作,然后进行真空处理脱气后浇铸成合格铸坯。其工艺路线为:120 t 转炉→120 t LF→扒渣→120 t LF→120 t RH→300 mm × (2 070 ~ 2 270) mm 板坯连铸。

## 2 工艺控制

### 2.1 铁水及废钢选取

根据公司铁水实际成分控制及 12Cr2Mo1R 钢成分设计要求,制定了适合的铁水条件要求,如表 2 所示。通过优化转炉冶炼工艺,达到低磷出钢的目的。同时全部选取专用废钢,以利于微量元素控制。

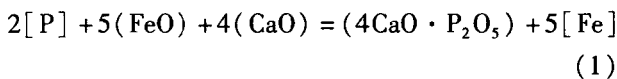
表 2 铁水成分的要求 / %

Si	P	S	As	Sn	Sb
0.3 ~ 0.6	≤ 0.13	≤ 0.035	≤ 0.006	≤ 0.004	≤ 0.003

通过严格控制转炉入炉铁水和废钢,使转炉终点钢水微量元素 As、Sn、Sb 满足要求。

### 2.2 转炉工艺控制

利用石灰脱磷,钢液在氧化性气氛下的脱磷反应如下<sup>[5]</sup>:



$$\lg K^\theta = \lg \frac{\alpha_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{[\text{P}]^2 \cdot \alpha_{\text{FeO}}^5 \cdot \alpha_{\text{CaO}}^4} = \frac{40\,067}{T} - 15.06 \quad (2)$$

式中:  $K^\theta$ - 反应平衡常数;  $\alpha$ - 熔渣中成分的活度;  $[\text{P}]$ - 钢中磷的质量分数;  $T$ - 钢液温度/°C。从脱磷反应方程式(1)中可以看出,适当提高炉渣中 CaO、FeO 含量,对脱磷有利;从反应平衡常数公式(2)中可以看出,随着反应温度降低,平衡常数增大,对脱磷有利。

转炉冶炼过程的脱磷反应<sup>[6]</sup>包括两个反应区域:第一反应区是超音速氧气流股吹开炉渣直接接触金属液面发生  $[\text{P}] + \{\text{O}_2\}$  的直接氧化反应,第二反应区是在渣-钢界面上发生  $[\text{P}] + (\text{FeO})$  的间接氧

化反应。第二反应区的动力学条件远不如第一反应区,提高底吹供气强度,加强该区域搅拌,创造良好的渣-钢接触条件,对脱磷有利。

转炉采取单渣留渣法操作,留渣量 5 ~ 7 t,留渣中含有 (CaO) 和 (FeO),可提高初期渣的碱度和氧化性,对石灰早化有利,同时也提高了炉渣的流动性。其吹炼过程控制如下:(1)吹炼初期将枪位控制在 1.4 ~ 1.6 m,氧压 0.8 ~ 0.85 MPa,底吹供气强度  $0.045 \sim 0.055 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot t_{\text{熔}})$ ,第一批料在开吹后 1 min 左右加入,加入量为 1/2 活性石灰、全部轻烧白云石。(2)吹炼中期底吹供气强度  $0.03 \sim 0.04 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot t_{\text{熔}})$ ,根据炉口反应调整氧枪枪位和加入适量铁矿石,保证渣中有合适的 (FeO),防止炉渣返干。(3)吹炼末期底吹供气强度控制在  $0.045 \sim 0.055 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot t_{\text{熔}})$ ,结合 TSC 测量结果,再次加入适量的石灰、铁矿石造渣,并适当过氧化出钢,利用高 (FeO)、高碱度的条件进一步脱磷,并合理控制终点温度,防止增磷。末期枪位控制在 1.0 ~ 1.2 m,以降低终渣的氧化性和铁损。

统计得到转炉终点 [P] 对中间包 [P] 的影响,如图 1 所示,由图 1 可以看出,中间包 [P] 随着转炉终点 [P] 的升高而增加。出钢 [P] > 0.010% 时,很难满足中间包 [P] ≤ 0.005% 要求。

为了将转炉终点 [P] 控制在 0.010% 以下,转炉宜控制如下:TSC 碳含量控制在 0.25% 以下,温度控制在 1 560 °C 以下,出钢温度控制在 1 620 °C 以下;终渣碱度控制在 3.5 ~ 4.5,渣量比控制在 95 kg/ $t_{\text{熔}}$  以上。转炉终点氧含量不能过低,否则会影响 LF 脱磷效果。实际冶炼时等样出钢,利用转炉快速分析系统检测出钢水 [P],若磷超出要求,必须进行补吹操作,在进一步降低钢水 [P] 的同时,还提高钢水

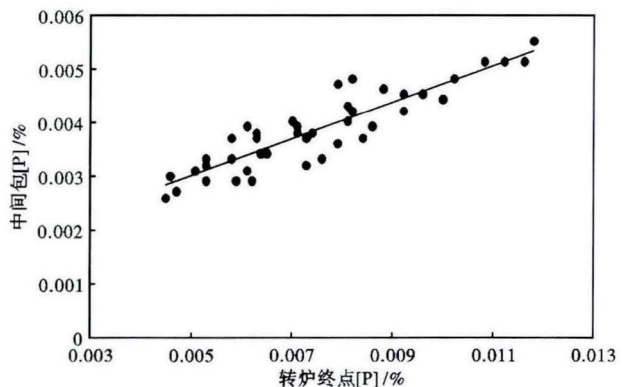


图 1 转炉终点 [P] 对中间包 [P] 的影响  
Fig. 1 Effect of BOF end [P] on tundish [P]

[O]和 LF 脱磷效果。

钢包投入要求:周转包,无包底,包口无渣沿,包壁温度  $>950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。出钢过程中,采用红外下渣检测和滑板联用进行挡渣,减少出钢下渣量,采取沸腾方式出钢,钢包底吹氩气流量为  $600\sim 800\text{ L/min}$ ,利用出钢过程中的强烈搅拌以及高的氧分压冲混脱磷。出钢开始后向钢包内加入石灰  $2.0\sim 4.0\text{ kg/t}_{\text{钢}}$ ,精炼合成渣  $1.0\sim 3.0\text{ kg/t}_{\text{钢}}$ ,在保证顶渣渣量、碱度的同时,保持顶渣有较好的流动性,达到高效脱磷的目的。

### 2.3 LF 脱磷控制

转炉沸腾出钢到钢包中脱磷。通过控制钢中氧含量与适当渣中 FeO,并调整渣中 CaO 含量,以及大氩气流量搅拌,可以获得较好的脱磷效果<sup>[7-8]</sup>。钢水进入 LF 后,钢水升温达到  $1560\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上,分 2~3 批加入活性石灰  $2.0\sim 4.0\text{ kg/t}_{\text{钢}}$ ,要求石灰熔化,避免结块。加完后大氩气搅拌 5~10 min 进行测温取样,钢水 [P] 控制在  $0.003\%$  以下,加入石灰  $2.0\sim 3.0\text{ kg/t}_{\text{钢}}$  稠渣出站,否则继续进行大氩气搅拌 3~8min,扒渣出站温度控制在  $1565\sim 1580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,LF 工位处理 30~40 min。冶炼时氩气控制如下:加热升温过程使用弱搅拌,氩气流量  $100\sim 200\text{ L/min}$ ,脱磷和加料过程采用强搅拌,氩气流量  $500\sim 600\text{ L/min}$ 。选取 2 炉,LF 过程渣成分和碱度变化见表 3。

表 3 LF 过程渣成分和碱度变化

Table 3 Change of slag ingredient and basicity in LF process

炉号	工序	渣成分 / %					碱度 (R)
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	TFe	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
1#	LF 进站	8.25	48.41	7.98	22.55	0.579	6.07
	LF 中期	6.99	55.41	6.92	18.64	0.629	8.01
	LF 出站	6.89	54.09	6.88	17.75	0.604	7.86
2#	LF 进站	9.68	51.09	8.12	23.68	0.716	6.29
	LF 中期	6.95	57.02	6.82	20.12	0.721	8.36
	LF 出站	6.75	56.21	6.25	19.72	0.656	8.99

由表 3 可知,LF 进站渣中 TFe 含量为 22% 以上,二元碱度为  $6.0\sim 6.5$ ,为高碱度高氧化性渣,至反应中期 15~20min 时,TFe 含量下降超过 3%,二元碱度至 8.0 以上,反应后期 TFe 含量、碱度等变化均较小。LF 脱磷反应主要发生在前期,此时平均脱磷率达到 64%。出站渣碱度与中期接近,说明中期渣已过饱和,反应后期加入石灰未充分溶解形成有效 (CaO),主要为稠渣提高扒渣效果。LF 脱磷结束出站时,钢水平均脱磷率 73%,最高达到 80%。统计得到转炉终点 [O] 对 LF 脱磷率的影响,如图 2。

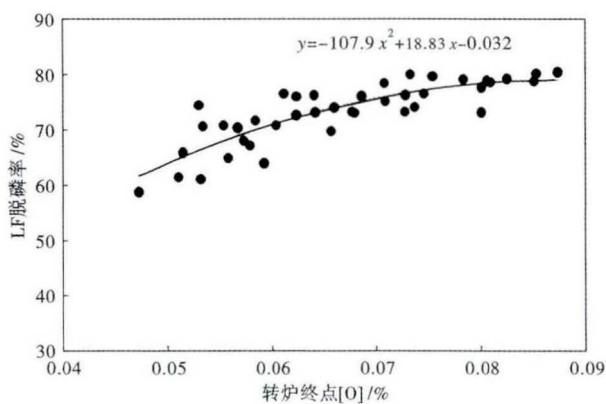


图 2 转炉终点 [O] 对 LF 脱磷率的影响

Fig. 2 Effect of BOF end [O] on LF dephosphorization rate

由图 2 可以看出,LF 脱磷率随着转炉终点 [O] 的提高而增大。在出钢 [P]  $<0.010\%$  条件下,根据 LF 脱磷效果,要将中间包 [P] 控制在  $0.005\%$  以下,转炉终点 [O] 需控制在  $0.06\%$  以上。当终点 [O] 达到  $0.08\%$  以后,再进一步增加 [O],对 LF 脱磷率影响不明显。因此,转炉也应避免严重过氧化,否则将增加铁损以及护炉难度。当终点 [P] 较低时,可适当降低钢水 [O]。从转炉出钢到 LF 脱磷都处在氧化性气氛中,脱磷效果好。

### 2.4 扒渣控制

当倾斜至钢水面略低于钢包口时,开始进行扒渣作业,扒渣速度不得过快,防止将钢水带出。当钢水面裸露达 90% 以上时,扒渣结束。扒渣是否干净直接影响到 LF 脱氧后的钢水返磷量。转炉终点 [P] 对钢水返磷率的影响如图 3。

利用 (中间包 [P]-LF 脱磷出站 [P]) / (出钢 [P]-LF 脱磷出站 [P]) 计算钢水返磷率。由图 3 可以看出,扒渣结束后,钢水返磷率为  $22\%\sim 35\%$ ,平

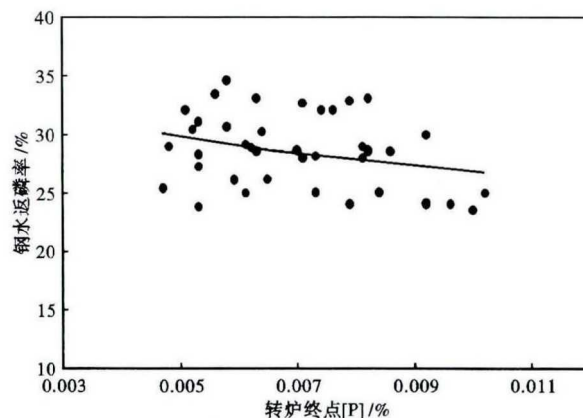


图 3 转炉终点 [P] 对钢水返磷率的影响

Fig. 3 Effect of BOF end [P] on liquid rephosphorization rate

均返磷率 28%, 返磷量为 0.000 8% ~ 0.001 8%。随着转炉终点[P]的增大, 钢水返磷率下降, 尤其是钢水[P]  $\geq 0.009\%$  时, 这主要是由于当终点[P]偏高时, 为了满足中间包[P]要求, 实际操作时扒渣更为彻底。因渣稠一个扒渣板使用约 4 炉次左右, 为此改进更换装置, 将扒渣板更换时间控制至 30 min 内, 可以在炉次间隙完成更换, 不影响生产顺行。

### 2.5 LF 精炼控制

钢水扒渣再次进 LF 后, 加入精炼合成渣 2 ~ 3 kg/t<sub>钢</sub> 覆盖钢水面, 保证前期电极埋弧效果减少增氮。钢水升温达到 1 560 °C 以上时, 喂铝线 1.2 ~ 1.5 kg/t<sub>钢</sub> 对钢水进行脱氧, 然后加入石灰、精炼预熔渣等进行造渣。过程使用喂 Al 线结合加铝丸进行脱氧, 钢水过程 [Al]<sub>s</sub> 控制在 0.025% ~ 0.040%, LF 造高碱度低氧化性渣, 白渣保持时间  $\geq 25$  min, 终渣成分控制在如下范围: 56% < (CaO) < 61%、6% < (MgO) < 8%、27% < (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) < 31%、5% < (SiO<sub>2</sub>) < 8%、(FeO) < 1.0%、(MnO) < 0.1%。使用低磷金属锰、金属铬、钼铁进行合金化, 有利于钢水[P]、[Si]、微量元素的控制。LF 钢水出站前喂入纯钙线 0.3 ~ 0.4 kg/t<sub>钢</sub> 对夹杂物进行变性处理, 软吹  $\geq 5$  min 出站, 因合金加入量较大, 要求 LF 工位吹氩大于 70 min, 保证充足的时间进行脱硫、去除夹杂效果, 出站[S]控制在 0.002 5% 以下。

### 2.6 RH 精炼控制

RH 极限真空度 20 ~ 25 Pa, 在真空度 < 67 Pa 下, 保真空时间  $\geq 15$  min, 对钢水进行脱气处理, 真空处理结束时, 钢水[H]可稳定控制在  $1.2 \times 10^{-6}$  以下。再次喂入纯钙线 0.30 ~ 0.4 kg/t<sub>钢</sub>, 软吹 > 15 min, 保证钙处理生成的夹杂物充分上浮去除。

## 3 实践效果分析

### 3.1 成分控制

#### 3.1.1 磷成分控制

采用转炉 + LF 脱磷工艺后, 在转炉不同终点[P]下, 选取 5 个炉号作为代表样, 图 4 显示其钢水[P]过程控制情况, 可以看出, 转炉出钢[P] < 0.010% 时, 中间包[P]可稳定控制在 0.005% 以下, 平均[P]为 0.003 6%, 较原留渣 + 双渣法工艺均值降低 0.001%, 一次冶炼成功率 100%, 磷的控制不再是生产和低磷钢品种升级的限制性环节。

#### 3.1.2 硫成分控制

控制转炉入炉铁水[S]  $\leq 0.035\%$ , 转炉终点[S]均控制在 0.030% 以下, 选取 5 个炉号作为代表样, 扒渣结束后, 钢水[S]过程控制情况见图 5, 可以

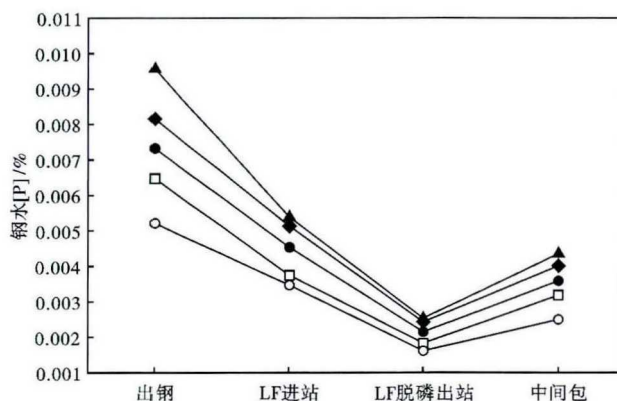


图 4 5 炉次工艺过程[P]的变化

Fig. 4 Change of [P] in 5 heats process

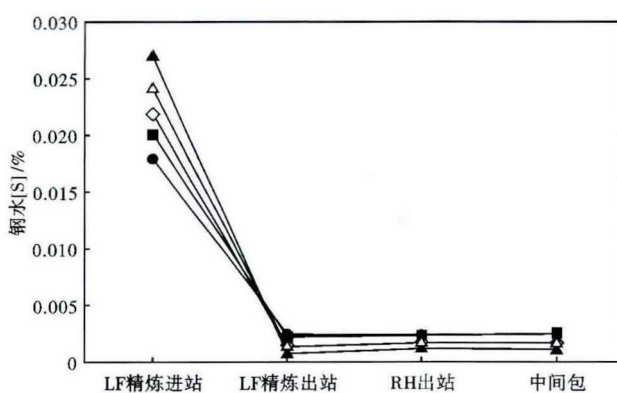


图 5 5 炉次工艺过程[S]的变化

Fig. 5 Change of [S] in 5 heats process

看出, 经过 LF 精炼脱氧造渣, 钢水[S]控制在 0.002 5% 以下, RH 处理工序会导致钢水[S]增加 0.000 2% ~ 0.000 4%, 连铸中间包[S]稳定在 0.003% 以下。

#### 3.1.3 气体含量控制

统计近期冶炼 30 炉次的临氢用 12Cr2Mo1R 钢轧制钢板检测结果得出, 钢板全氧含量为 0.001 0% ~ 0.001 7%, 平均为 0.001 4%, 钢板氮含量 0.004 1% ~ 0.006 1%, 平均为 0.005 0%, 满足产品要求。

### 3.2 夹杂物控制

轧制钢板厚度 40 ~ 100 mm, 按 GB/T10561-2005 标准对钢板夹杂物进行评级, 评级结果为 B 类粗系夹杂  $\leq 1.0$ , B 类细系夹杂  $\leq 1.5$ , D 类夹杂  $\leq 0.5$ , D<sub>s</sub> 类夹杂  $\leq 1.0$ 。结果表明, 钢板中的夹杂物主要是 B 类、D 类及 D<sub>s</sub> 类夹杂物, 未见 A、C 类夹杂物, (B + D)  $\leq 2.0$ , 夹杂物总数  $\leq 3.0$ , 夹杂物控制良好。

### 3.3 成本分析

采用转炉 + LF 脱磷工艺冶炼临氢用

表 4 两种工艺物料消耗对比

Table 4 Comparison of two process on material consumption

物料名称	转炉 + LF 脱磷工艺吨钢消耗量
煤气回收	增加 13 m <sup>3</sup>
钢铁料	降低 18 kg
白云石	降低 4 kg
补炉料	减少 5 kg
电耗	增加 23 kW/h

12Cr2Mo1R 钢,转炉采取单渣操作,煤气回收量增加明显;提高连浇炉数由初期的≤4 炉升至≥6 炉、减少倒渣次数,使钢铁料消耗降低明显;显著减轻了钢水对炉衬耐材的侵蚀。与初期留渣 + 双渣法工艺相比,物料消耗对比见表 4,按照公司当前物料采购价格,吨钢平均降低成本约 30 元。

### 4 结论

(1)采用转炉→LF→扒渣→LF→RH→板坯连铸工艺冶炼临氢用 12Cr2Mo1R 钢,钢水 P、S、N、O 等成分控制满足要求,夹杂物控制良好。

(2)采用转炉 + LF 脱磷工艺,转炉终点 [P] < 0.010%, [O] > 0.06%, LF 平均脱磷率 73%,扒渣后平均返磷率 28%,中间包 [P] 稳定控制在 0.005% 以下。[P] 均值较留渣 + 双渣法降低了

0.001%,吨钢生产成本降低了约 30 元,磷的控制不再是生产和低磷钢品种升级的限制性环节。

### 参考文献

[1] 高照海,唐郑磊,许少普,等. 特厚临氢设备用钢 12Cr2Mo1R (SA387Gr. 22Cl2) 的试制[J]. 钢铁研究学报,2014,26(2):56-62.

[2] 骆晓伟. 12Cr2Mo1R(H) 临氢钢氢脆特性的研究[D]. 成都:西南交通大学材料科学与工程系,2018.

[3] 蒋善玉,夏茂森. 济钢锅炉压力容器用 12Cr2Mo1R 钢板的开发与研究[J]. 宽厚板,2013,19(3):14-16.

[4] 周 雯,吴开明,李具中,等. 中温压力容器钢 12Cr2Mo1R 的回火脆性[J]. 材料热处理学报 2015,36(增刊 1):111-116.

[5] 李任春,王玉生,艾晓礼,等. 复吹转炉冶炼高级别管线钢低磷控制[J]. 中国冶金,2015,25(2):34-38.

[6] 赵 雷,王金辉,徐国义,等. 260 t 转炉冶炼极低磷钢的生产实践[J]. 炼钢,2017,33(6):14.

[7] 史慧恩. 钢水炉外深脱磷实验研究[D]. 唐山:河北理工学院钢铁冶金系,2004.

[8] 尚世震,臧绍双,李 泊,等. 90 t 顶吹转炉冶炼超低磷钢工艺开发[J]. 鞍钢技术,2019,418(4):59-63.

黄治成(1984-),男,硕士(2009 年武汉科技大学),工程师,2006 年武汉科技大学(本科)毕业,炼钢、连铸品种工艺研究。E-mail:103103@mail.hnxc.com.cn

收稿日期:2020-05-28

**欢迎全国冶金、机械、耐材及相关  
 行业在《特殊钢》杂志上刊登工艺设备  
 和技术、产品研发宣传广告**