

Q345R 抗酸钢 120 t BOF-LF-RH-260 mm × 2 070 mm CC 冶炼工艺实践

黄治成 杨建周 凯
(湖南华菱湘潭钢铁有限公司,湘潭 411101)

摘要 分析了“BOF-LF-RH-连铸”生产 Q345R 抗酸钢的工艺和不同的钙处理方式对钢 Ca/S、夹杂物的影响,以及低过热度结合动态轻压下浇铸对铸坯低倍质量的影响。研究表明:采用“LF + RH + 钙处理”工艺冶炼,可提高钢中 Ca/S,降低钢中 A 类和 B 类夹杂物尺寸。RH 真空后进行钙处理,成品钢板中出现 2.0 级的 Ds 类夹杂,延长钙处理后软吹时间,可减少该类夹杂的尺寸和数量。采用 LF/RH 双步钙处理工艺,RH 钙处理后软吹时间 16 ~ 20 min,可达到钢板 B 类、Ds 和 D 类夹杂尺寸控制在 ≤1.0 级,A 类和 C 类夹杂尺寸控制在 ≤0.5 级。利用 5 ~ 12 °C 过热度结合动态轻压下技术浇铸,铸坯低倍评级中心偏析达到 C 类 1.0 级,各元素偏析度较低。采用该工艺,可实现 Q345R 抗酸钢成分、夹杂物、低倍质量满足标准要求。

关键词 抗酸钢 夹杂物 钙处理 低过热度

Practice of 120 t BOF-LF-RH-260 mm × 2 070 mm CC Smelting Technology of Q345R Acid Resistant Steel

Huang Zhicheng, Yang Jian and Zhou Kai
(Hunan Hualin Xiangtan Iron and Steel Co. Ltd, Xiangtan 411101)

Abstract The effects of process and different calcium treatment methods on Ca/S and inclusions in steel and the effects of low superheat match and dynamic soft reduction technology on macrostructure quality of billets of acid resistant steel Q345R smelting by “BOF-LF-RH-CC” process are analyzed. Research shows that “LF + RH + calcium treatments” process can significantly increase the Ca/S in molten steel and reduce the size of A and B inclusions in steel. As calcium treatment is carried out after RH breaking vacuum, the class 2.0 Ds inclusions appear in finished plate, but the size and quantity of these inclusions can be reduced by prolonging the soft blowing time. With LF/RH two steps calcium treatments process and soft blowing time for 16 ~ 20 min after RH calcium treatments, the inclusion size of B, Ds, D can be controlled ≤1.0 rating and the inclusion size of A, C can be controlled ≤0.5 rating in steel plates. Core segregation of billet macrostructure rating is C type 1.0 by 5 ~ 12 °C superheat casting match and dynamic soft reduction technology, the segregation rating of each elements is low. Using the process, the composition, inclusions and macrostructure quality can meet the acid resistant steel Q345R requirements.

Material Index Acid Resistant Steel, Inclusions, Calcium Treatment, Low Superheat

随着我国国民经济的快速发展,油气存储用钢需求量大幅增加,使用条件和环境越来越苛刻。H₂S 是石油和天然气中最具腐蚀作用的有害介质之一,其会导致钢板氢致开裂 (Hydrogen Induced Cracking, 简称 HIC)。氢致开裂是评价抗酸性能最重要的指标,其机理前人已经在抗酸管线钢上有了较多的研究^[1-2],而研究抗酸容器钢较少。对于抗酸容器钢,Nb、V 等合金都是禁止有意添加的,只能通过提高 C、Mn 含量来保证强度,使得 Q345R 抗酸钢的中心偏析更难控制,心部杂质控制要求也更高^[3-4]。为保证油气储存的安全性,要求其具备良好的抗 HIC 性能。湘钢结合铁水条件及现有设备等情况,通过一系列的工艺技术攻关,成功生产

了能满足设计要求的铸坯。

1 生产工艺

影响抗 HIC 性能的主要因素是元素偏析和非金属夹杂物的控制^[1]。湘钢在生产 Q345R 抗酸钢时,采用低磷、超低硫成分体系,对钢液进行钙处理和软吹,减少钢中的夹杂物。采用低过热度结合动态轻压下技术,降低铸坯中心偏析。主要工艺流程为:“120 t BOF-120 t LF-120 t RH-CC”。根据前期试验结果,制定了 Q345R 钢化学成分、铸坯中心偏

表 1 Q345R 钢化学成分和中心偏析要求
Table 1 Q345R steel chemical composition and core segregation requirements

化学成分/%						低倍中心偏析 (C类)/级
C	Si	Mn	P	S	H	
0.16 ~ 0.20	0.15 ~ 0.30	1.20 ~ 1.40	≤0.008	≤0.0015	≤0.0002	≤1.5

表 2 Q345R 钢夹杂物要求/级

Table 2 Q345R steel inclusion requirements/rating						
A 类		B 类		C 类	D 类	Ds
粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	
≤1.0		≤1.0		≤1.0	≤1.0	≤1.0

析(YB/T 4003-2016)及钢板夹杂评级要求的企业标准,如表 1 和表 2 所示。

2 成分控制

2.1 [S]含量的控制

钢中的硫化物过高,容易形成带状组织,从而成为氢析出的聚集点,因此,[S]是影响抗酸钢抗 HIC 性能的主要元素之一^[5]。当钢中[S] < 0.002% 时, HIC 明显降低^[5]。

在实际生产过程中,保持转炉入炉铁水[S] ≤ 0.035%,LF 造高碱度低氧化性渣,精炼工位吹氩时间 ≥ 60 min,过程脱硫采用底吹氩气搅拌,使用喂 Al 线和 Al 丸进行脱氧造白渣,钢水过程[Al]₀控制在 0.03% ~ 0.04%,白渣保持时间 ≥ 25 min,终渣成分控制在如下范围:56% < (CaO) < 61%、6% < (MgO) < 8%、27% < (Al₂O₃) < 31%、5% < (SiO₂) < 8%、(FeO) < 1.0%、(MnO) < 0.1%、(S) < 0.5%。最终可将 LF 出站钢水[S]稳定控制在 0.001 2% 以下,成品(中间包)钢中[S]控制在 0.001 5% 以下。不同工序钢液中 S 含量的变化如图 1 所示:

2.2 [P]含量的控制

P 元素容易导致钢材发生冷脆,尤其是当钢中[P] > 0.015% 时,P 的偏析急剧增加,并使偏析带硬度增加,从而导致钢材的抗 HIC 性能下降。因此,要求抗酸钢成品中[P] ≤ 0.008%。

在转炉冶炼过程中,利用留渣 + 双渣法进行冶炼,将转炉二次倒渣 C 含量控制在 0.25% 以下,温度控制在 1 560 ℃ 以下,出钢温度控制在 1 620 ℃ 以下,终渣碱度控制在 4.0 ~ 5.0,(TFe)控制在 20%

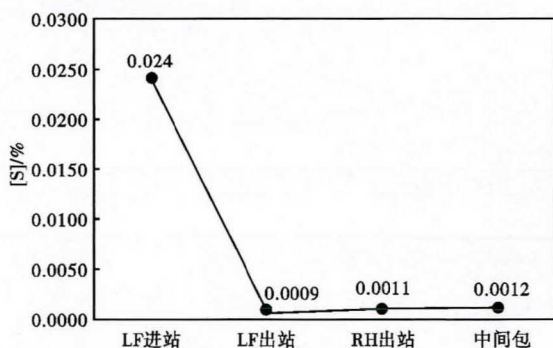


图 1 不同工序钢液中 S 含量/%

Fig. 1 S content in molten steel at different process phase/%

左右,渣量比控制在 100 kg/t 钢以上,可将转炉出钢钢水[P]控制在 0.006% 以下。出钢采用滑板进行两次挡渣,出钢过程中加入石灰 500 kg 左右防止回磷。全部选用低 P 合金进行合金化,尽可能减少钢水增 P,保证成品钢中 P 含量控制在 0.008% 以下,不同工序钢液中 P 含量的变化如图 2 所示。

2.3 [H]含量的控制

在冶炼生产过程中,保证 RH 真空度控制在 30 Pa 以下,真空保持时间 ≥ 12 min,可使 RH 破空后,钢液中[H] ≤ 0.000 15%。连铸全流程采用保护浇铸,连铸中包烘烤时间: ≥ 3 h,使用干燥的保护渣和中间包覆盖剂。生产时避免安排在浇次的第一炉,减少中间包钢水增 H,确保铸坯中[H] ≤ 0.000 2%。钢液中 H 含量的变化如图 3 所示。

3 夹杂物的控制

夹杂物是产生氢致开裂(HIC)的根源之一^[6]。冶炼 Q345R 钢时,采用铝脱氧工艺,未能去除的 Al₂O₃ 夹杂残留在钢中,经过轧制后则会在钢板上呈条串状,MnS 夹杂经过轧制后在钢板上呈长条状,降低钢的抗 HIC 能力^[7-8]。因此,采用钙处理,使 Al₂O₃ 变性为钙铝酸盐,固定钢中[S]减少 MnS 的

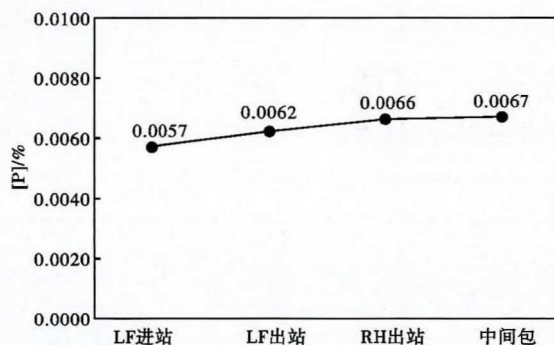


图 2 不同工序钢液中 P 含量/%

Fig. 2 P content in molten steel at different process phase/%

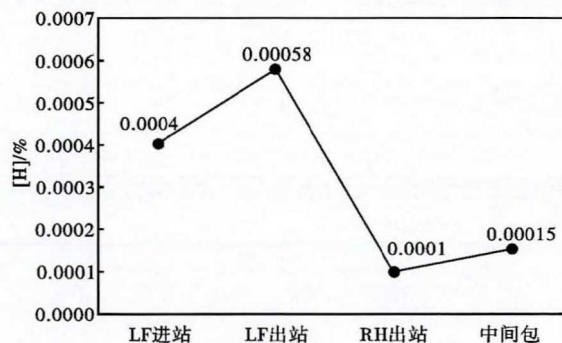


图 3 不同工序钢液中 H 含量/%

Fig. 3 H content in molten steel at different process phase/%

生成,以此来消除或降低 Al_2O_3 和 MnS 夹杂的危害,从而改善抗 HIC 能力。

用钢中夹杂物的评级来评价钙处理的效果,夹杂物评级按照 GB/T 10561-2005/ISO 4967:1998 (E) 标准进行。

3.1 LF 钙处理工艺

采用 LF 钙处理工艺冶炼,LF 出站钢水 S 含量控制在 0.001 2% 以下,出站前喂入纯钙线 0.6 ~ 0.9 kg/t 钢,软吹 6 min。然后进入 RH 真空处理,真空处理结束后软吹 10 ~ 12 min。利用该工艺冶炼 4 炉钢,铸坯轧制成厚度 10 ~ 40 mm 钢板后,每炉次抽取 4 ~ 5 块钢板进行夹杂物检测,选取夹杂物检测评级最差的作为该炉次夹杂物评级结果。中间包钢水 Ca/S、轧制钢板中夹杂物评级结果如表 3 所示。

将 Al_2O_3 夹杂进行变性处理后,充分利用 RH 净化钢水能力强的优势,将钢液中尺寸大夹杂物充分去除。但从实际生产效果看:钢水经过 RH 处理后,Ca 损失大,钢液中 Ca 含量偏低,从而使钢中

Al_2O_3 夹杂变性不充分及 MnS 夹杂超标。钢板中 B 类夹杂物最大达到 2.0 级,A 类夹杂物最大达到 1.0 级,钢板中 A 类和 B 类夹杂物形貌如图 4 所示。

3.2 RH 钙处理工艺

采用 RH 钙处理工艺冶炼,LF 出站钢水 S 含量控制在 0.0012% 以下,然后进入 RH 真空处理。RH 破空后喂入纯钙线 0.6 ~ 0.9 kg/t 钢,软吹 10 ~ 12 min 出站。利用该工艺冶炼 4 炉钢,铸坯轧制成厚度 10 ~ 40 mm 钢板后,中间包钢水 Ca/S 及轧制钢板中夹杂物评级结果如表 4 所示。

该工艺可以对 RH 真空处理时未能去除的夹杂物通过喂 Ca 线进行变性处理。利用之后的软吹氩以及钢水静置去除夹杂,由于喂线前钢中夹杂物的数量已经明显减少,可以提高钢液中 Ca 含量,缩短夹杂物变性处理时间。另外,可以提高钢水钙硫比,阻止连铸凝固过程中 MnS 夹杂的生成。从实际生产效果看,调整为 RH 破空喂钙线后,钢板未发现 0.5

级及以上 A 类夹杂。B 类夹杂大小也有所减少,其评级最大降低至 1.5 级。但出现 2.0 级 D_s 类夹杂,对夹杂物进行电镜扫描分析,主要为 CaS 与钙铝酸盐的混合夹杂,如图 5 所示。其主要为 RH 钙处理后夹杂物未能充分上浮导致。

3.3 LF/RH 双步钙处理工艺

采用 LF/RH 双步钙处理工艺冶炼,LF 出站钢水硫含量控制在 0.001 2% 以下,在 LF 出站前喂入纯钙线 0.30 ~ 0.45 Kg/t 钢,软吹 6 min,然后进入 RH 真空处理。RH 破空后喂入纯钙线 0.40 ~ 0.55 kg/t 钢,软吹 16 ~ 20 min。利用该工艺冶炼 4 炉钢,铸坯轧制成厚度 10 ~ 40 mm 钢板后,中间包钢水 Ca/S 及轧制钢板中夹杂物评级结果如表 5 所示。

该工艺在 LF 出站进行钙处理,降低钢水内全氧含量,对 Al_2O_3 夹杂进行变性处理。RH 炉破空再次进行钙处理,此时 Ca 与钢中的 S、 Al_2O_3 反应形成高熔点的 $CaS-Al_2O_3$,更易上浮去

表 3 LF 钙处理工艺中间包钢水中 Ca/S 及钢板夹杂物评级
Table 3 Ca/S in tundish liquid and steel plate inclusion rating in LF calcium treatment process

炉号	A 类/级		B 类/级		C 类/级		D 类/级		Ds 类/级	Ca/S
	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系		
1#	0	0	2.0	1.5	0	0	1.0	1.0	1.0	0.9
2#	0	0.5	1.0	1.0	0	0	0	1.0	1.5	0.6
3#	1.0	0.5	1.5	1.5	0	0	0.5	0.5	1.0	0.6
4#	0	0	1.0	2.0	0	0	1.0	1.5	1.0	0.8

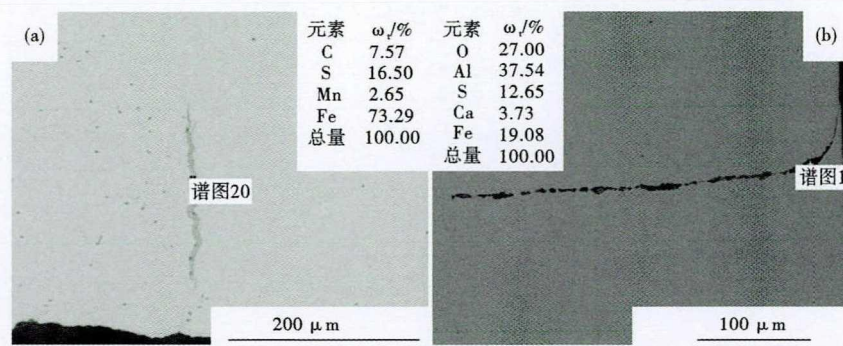


图 4 钢板中夹杂物形貌:(a) A 类;(b) B 类
Fig. 4 Morphology of inclusion in steel plate:A type (a); B type (b)

表 4 RH 钙处理工艺中间包钢水中 Ca/S 和钢板夹杂物评级
Table 4 Ca/S in tundish liquid and steel plate inclusion rating in RH calcium treatment process

炉号	A 类/级		B 类/级		C 类/级		D 类/级		Ds 类/级	Ca/S
	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系		
5#	0	0	1.0	1.5	0	0	0.5	1.0	1.0	1.2
6#	0	0	1.5	1.0	0	0	0.5	1.0	2.0	1.1
7#	0	0	0.5	1.0	0	0	0.5	1.5	1.0	1.5
8#	0	0	1.0	1.5	0	0	1.0	1.0	2.0	1.3

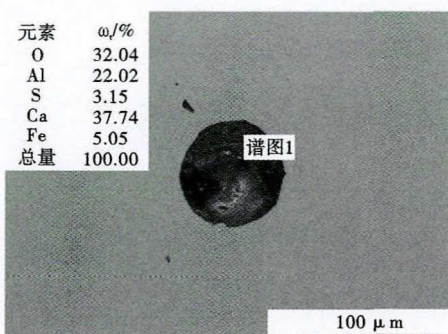


图5 钢板Ds 典型夹杂物形貌

Fig. 5 Morphology of Ds type inclusion in steel plate

表5 LF/RH 钙处理工艺中间包钢水中 Ca/S 和钢板夹杂物评级

Table 5 Ca/S in tundish liquid and steel plate inclusion rating in LF/RH calcium treatment process

炉号	A类/级		B类/级		C类/级		D类/级		Ds类/级	Ca/S
	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系		
9#	0	0	0.5	1.0	0	0	0.5	1.0	1.0	1.7
10#	0	0	0	0.5	0	0	0	0.5	0	1.5
11#	0	0	0.5	0.5	0	0	0	1.0	0.5	1.8
12#	0	0	0.5	1.0	0	0	1.0	0.5	1.0	2

表6 Q345R 钢中各元素最大偏析系数

Table 6 Maximum segregation coefficient of each elements of Q345R steel

C	Si	Mn	P	S
1.087	1.021	1.029	1.088	1.051

除^[9]。另外,可以对钢水中剩余的 Al₂O₃ 夹杂进一步进行变性处理,以及有效提高钢水 Ca/S,阻止钢水在凝固过程中 MnS 的生成。延长软吹时间,保证钙处理生成的夹杂物有更充分的时间上浮。从实际生产效果看:该工艺下,钢板检测也未发现 0.5 级及以上的 A 类夹杂和 1.5 级及以上的 B 类夹杂。Ds 类夹杂最大降至 1.0 级, D 类夹杂物大小也有所下降,且夹杂物总量得到进一步降低。

4 铸坯低倍质量

影响钢板抗 HIC 性能最大的因素是连铸坯中心的偏析和疏松^[10],氢致裂纹多起源于偏析的带状珠光体组织,沿偏析带扩展^[11]。利用低过热度浇铸结合动态轻压下技术来改善铸坯的中心偏析。在中间包过热度 5 ~ 12 °C、拉速 0.85 m/min 下,全程采用动态轻压下技术,通过对压下量的合理分配,铸坯(260 mm × 2070 mm)的中心偏析控制满足要求。铸坯冷酸洗后的低倍评级中心偏析达到 C 类 1.0 级,铸坯的中心偏析线基本消除。

利用 OPA-100 原位分析仪对铸坯 C、Si、Mn、

P、S 元素的偏析度进行分析,得出 Q345R 钢中各元素的最大偏析如表 6 所示。

5 结论

(1) 采用 BOF-LF-RH-CC 工艺,可以实现 Q345R 抗酸钢成分、夹杂物、低倍质量满足要求,铸坯具有高纯净度和良好的内部质量。

(2) 采用 LF/RH 双步钙处理工艺冶炼,可以显著提高钢中钙含量,降低钢中 A 类和 B 类夹杂物的评级。

(3) RH 真空后进行钙处理,成品钢板中会出现 2.0 级的 Ds 类夹杂,延长钙处理后软吹时间可减少该类夹杂的大小和数量。

(4) 利用低过热度结合动态轻压下浇铸,铸坯低倍评级中心偏析达到 C 类 1.0 级,各元素偏析度控制较好。

参考文献

- [1] 李战军,刘金刚,郝宁,等. X65 抗酸管线钢冶炼生产实践[J]. 炼钢,2013,29(5):1-3.
- [2] Hara T, Asahi H and Ogawa H. Conditions of Hydrogen-Induced Corrosion Occurrence of X65 Grade line Pipe Steels in Sour Environments [J]. Corrosion,2004,60(12):1113-1121.
- [3] 赵新宇,邹扬,刘洋,等. 热处理方式对中碳抗酸容器钢性能的影响[C]//第十届中国钢铁年会暨第六届宝钢学术年会论文集,上海,2015:1-6.
- [4] 殷光虹,施青,孙元宁. 管线用钢氢致裂纹(HIC)影响因素分析[J]. 钢管,2004,33(6):20-26.
- [5] 魏巍,李虹. 抗硫管线钢 KS30 炼钢生产特点及实践[C]//第十一届中国钢铁年会论文集—S08. 海洋工程用钢,北京:冶金工业出版社,2017:91-96.
- [6] 邓叙燕,胡楚江,段宝美,等. 高端抗硫管线钢非金属夹杂物研究[J]. 钢铁钒钛,2017,38(2):136-142.
- [7] 刘亮. 太钢耐酸管线钢洁净度控制技术研究[D]. 北京:北京科技大学钢铁冶金系,2017. PH
- [8] 杜益. 抗氢致裂纹 X65 管线钢的研制[D]. 武汉:武汉科技大学材料系,2013.
- [9] 翟冬雨. 管线钢双步钙处理工艺研究[J]. 宽厚板,2017,23(5):37-40.
- [10] 李家鼎,李少坡,查春和,等. 抗酸钢中产生氢致裂纹与氢鼓包的原因分析[J]. 理化检验-物理分册,2013,49(1):20-26.
- [11] 李云涛,杜则裕,孙变芬,等. 高强度管线钢的抗氢致裂纹性能[J]. 钢铁研究学报,2008,20(12):50-54.

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

收稿日期:2020-01-07