



## 高级别管线用焊丝 EF3 超低磷冶炼工艺实践

张行利, 亓奉友, 苏永泽, 崔贵博, 唐庆, 侯建伟  
(中信泰富特钢研究院青钢分院, 青岛 266000)

**摘要:**为实现高级别管线用超低 P 焊丝 EF3 的批量稳定生产,对脱 P 的热力学条件和动力学条件研究,明确脱 P 的条件。通过铁水脱 P、100 t 转炉脱 P、钢包脱 P 配合扒渣、二次 LF 精炼防回 P 工艺,配合低 P 合金,实现了超低 P 焊丝 EF3 的稳定生产。控制铁水  $w[\text{Si}] \leq 0.15\%$ ,造高碱度( $R=6$ )的炉渣,可同时脱 P、脱 S,实现铁水  $w[\text{P}] \leq 0.020\%$ 、铁水  $w[\text{S}] \leq 0.005\%$ ;转炉终点温度在  $1595 \sim 1610 \text{ }^\circ\text{C}$ ,终渣碱度 4.0 左右,终渣中  $w[\text{FeO}]$  在  $23.0\% \sim 26.0\%$ ,可实现转炉出钢  $w[\text{P}] \leq 0.008\%$ ;采用钢包脱 P,可实现钢水  $w[\text{P}] \leq 0.004\%$ ;钢包脱磷后配合扒渣工艺,扒渣前后基本不回 P,采用二次 LF 精炼防增 P,配合低 P 合金,增 P 量极少;从而可实现中间包钢水  $w[\text{P}] \leq 0.005\%$ 。

**关键词:**超低 P 焊丝 EF3; 转炉; 脱 P; 扒渣; P 含量

**DOI:**10.20057/j.1003-8620.2024-00024 **中图分类号:**TF03+3

## Ractice of EF3 Ultra-low Phosphorus Smelting Process for High-grade Pipeline Welding Wire

Zhang Xingli, Qi Fengyou, Su Yongze, Cui Guibo, Tang Qing, Hou Jianwei  
(Qingdao Branch, CITIC Pacific Steel Research Institute, Qingdao 266000, China)

**Abstract:** In order to realize the stable batch production of ultra-low P welding wire EF3 for high-grade pipelines, the conditions of dephosphorization were determined by studying the thermodynamic and dynamic conditions of dephosphorization. Through the process of molten iron dephosphorization, 100 t converter dephosphorization, ladle dephosphorization, slagging, secondary LF refining and anti-return P process, combined with low P alloy, stable production of ultra-low P welding wire EF3 is realized. By controlling molten iron  $w[\text{Si}] \leq 0.15\%$  and making high basicity slag with  $R = 6$ , it can remove P and S at the same time, achieve molten iron  $w[\text{P}] \leq 0.020\%$ , iron  $w[\text{S}] \leq 0.005\%$ ; The end temperature of converter is from  $1595 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $1610 \text{ }^\circ\text{C}$ , the basicity of the final slag is about 4.0, the content of FeO in the final slag is  $23.0\% \sim 26.0\%$ , the tapping  $w[\text{P}]$  of the converter is less than  $0.008\%$ ; The molten steel  $w[\text{P}]$  is less than  $0.004\%$  by ladle dephosphorization; After dephosphorization with slag removal process, slag removal before and after the basic does not return P, Secondary LF is used to prevent P increase. P increase is very little with low P alloy. The slag removal process is adopted, the P content of molten steel  $w[\text{P}] \leq 0.005\%$  in tundish can be achieved

**Key Words:** Ultra-low P Welding Wire EF3; Converter; Dephosphorization; Slag; P Content

随着全球对能源需求的持续增加,但由于油气田大多集中于荒漠、极地冻土带、深海等环境特殊地区,导致开采环境越发恶劣,抗低温韧性、抗腐蚀性、抗裂性等高级别管线钢的研发也随之进入快车道,随着 X100 及 X120 管线钢的研发成功<sup>[1-2]</sup>,与之配套的焊接材料也亟待开发。焊接接头要求具有和所焊接材料相同或相近的性能,以保证管线整体的安全性。

除少数钢种为提高强度或耐大气腐蚀性,要求有一定含 P 外,P 对大多数钢种都是有害元素。钢水中的 P 越高,在凝固过程中偏析越严重,钢材的低温韧性降低就越大。同时,P 能够降低钢水表面张力,易富集在晶界处,引起局部组织异常,造成各向

异性,降低了钢材的抗裂性能,从而产生“冷脆”<sup>[3-4]</sup>。

EF3 作为高级别管线钢的焊接材料,要求钢中  $w[\text{P}] \leq 0.005\%$ ,刘浏等<sup>[5-6]</sup>研究指出,转炉冶炼很难实现  $w[\text{P}] \leq 0.015\%$  低 C 低 P 钢种的稳定生产,低 P 钢的生产成为诸多钢厂面临的关键课题。通过对超低 P 钢冶炼工艺的不断改善,获得良好效果,改善转炉冶炼工艺、钢包脱 P 配合扒渣、LF 精炼防增 P、使用高纯合金等措施,实现了超低 P 焊丝 EF3 的稳定生产。

### 1 EF3 化学成分及冶炼工艺流程

#### 1.1 化学成分

超低 P 焊丝 EF3 化学成分见表 1。从表 1 中可看出,EF3 化学成分中  $w[\text{P}] \leq 0.006\%$ ,要求十分严格。

表 1 超低 P 焊丝 EF3 化学成分要求(质量分数)

Table 1 Chemical composition requirements for EF3 ultra-low phosphorus welding wire

C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Al
0.11 ~ 0.14	0.20 ~ 0.25	1.60 ~ 1.80	≤0.006	≤0.010	0.90 ~ 1.10	0.50 ~ 0.65	≤0.010

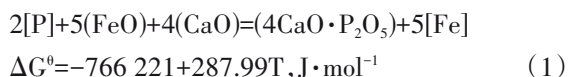
## 1.2 冶炼工艺流程

超低 P 焊丝 EF3 生产工艺流程: 铁水脱 P、脱 S → 转炉冶炼 → 钢包脱 P → LF 精炼 → 扒渣 → LF 精炼 → 连铸机连铸(180 mm×240 mm)

## 2 脱 P 机理

### 2.1 热力学条件

在转炉冶炼过程中, 目前主要依靠石灰进行脱 P, 脱 P 反应方程如式(1)。



渣-钢间 P 的分配系数如式(2)。

$$L_p = 22350/T - 16.0 + 0.08(\text{CaO}) + 2.5\lg \sum [\text{Fe}] \quad (2)$$

由式(1)、式(2)可看出, 高 FeO 含量、高 CaO 含量、较低的温度、大渣量是脱 P 的有利条件。同时, 高炉渣碱度可明显降低脱 P 氧位, 从而有利于脱 P 反应的进行<sup>[7]</sup>。

### 2.2 动力学条件

脱 P 反应主要在渣-钢界面进行, 在渣-钢界面 P 可很快进行氧化反应, 但关键脱 P 限制环节在于发生氧化反应后 P 从钢水向渣中的扩散, 故脱 P 速度主要受渣-钢两侧的传质速率限制<sup>[8]</sup>。

通过液相-液相反应的双模理论模型来探索反应的动力学, 得到脱 P 反应的速率式<sup>[9]</sup>, 如式(3)。

$$v_p = \frac{\beta_p \times A/V_m \times L_p}{\beta_p M_{\text{P}_2\text{O}_5} \rho_m / (\beta_{\text{P}_2\text{O}_5} M_p \rho_s) + L_p} \times [\text{P}] - (\text{P}_2\text{O}_5)/L_p \quad (3)$$

式中,  $\beta_p$  为 P 在钢液中的传质系数, m/s;  $\beta_{\text{P}_2\text{O}_5}$  为 P 的氧化物  $\text{P}_2\text{O}_5$  在渣中的传质系数, m/s;  $A/V_m$  为钢液-熔渣的界面面积(单位体积),  $\text{m}^2$ ;  $L_p$  为渣-钢间 P 的平衡分配比;  $M_p$ 、 $M_{\text{P}_2\text{O}_5}$  分别为 P 和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的摩尔质量, kg/mol;  $\rho_m$ 、 $\rho_s$  分别为钢液和炉渣的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $[\text{P}]$ 、 $(\text{P}_2\text{O}_5)$  分别为钢中和渣中 P 的质量分数, %。

从动力学反应式可看出, 充分的熔池搅拌和增加渣-钢接触面积(良好的炉渣流动性)是促进脱 P 反应进行的动力学条件。

## 3 脱 P 的控制和实践

### 3.1 铁水同时脱 P、脱 S

与转炉脱 P 相比, 铁水温度低, 有利于脱 P, 可在较低单耗条件下, 实现较高的脱 P 效率。采用石灰系进行铁水预脱 P, 使用喷吹法将脱 P 剂直接喷入铁水, 喷吹使反应界面增大, 可充分脱 P, 脱 P 剂利用率高。

但实现铁水同时脱 P、脱 S 必须满足几个条件:

(1) 控制初始铁水 Si 含量。铁水脱 P 时要求反应区的氧位高, 当加入脱 P 剂提高氧位时, Si 首先与氧反应而降低铁水中的氧位。因此, 为保证脱 P 效果, 需在脱 P 前控制铁水  $w[\text{Si}] \leq 0.15\%$ 。

(2) 提高炉渣碱度, 研究表明<sup>[5]</sup>, 炉渣碱度控制在  $R=6$  时, 可以获得较好的脱 P、脱 S 效果。

经脱 P、脱 S 后铁水  $w[\text{P}]$  从 0.090% ~ 0.150% 降低到  $\leq 0.020\%$ , 铁水  $w[\text{S}]$  从 0.04% ~ 0.07% 降低到  $\leq 0.005\%$ 。

### 3.2 转炉冶炼过程

#### 3.2.1 转炉操作

吹炼前期: 前期温度较低, 有利于脱 P。使用高枪位, 迅速形成高碱度、高 FeO 含量、流动性良好的炉渣, 但兼顾熔池温度, 枪位也不能过高。在吹氧的同时加入第一批渣料, 渣料加入量为总量的一半。

吹炼中期: 中期熔池温度升高, 强烈消耗渣中的 FeO, 减缓碱度的上升, 还易出现返干现象, 易出现回 P 现象。为此, 应该提枪化渣, 适时调整枪位, 确保渣中有一定的 FeO 含量, 炉渣不返干。待第一批渣料熔化后, 碳开始剧烈氧化时加入第二批渣料。

吹炼末期: 末期脱碳速率降低, 渣中 FeO 含量升高, 造渣料也充分熔化, 碱度得到进一步提高, 此时已达出钢条件, 应再使用一定量的石灰和萤石进行造渣, 保持炉渣中高 FeO 含量、高 CaO 含量, 过氧化出钢, 同时出钢温度不可过高。

#### 3.2.2 终点温度

脱 P 反应为放热反应, 适当的降低温度可促进脱 P 反应的进行。转炉终点温度和终点 P 的关系如图 1 所示, 可以看出, 随着转炉终点温度的升高, 终

点P易迅速升高,将终点温度控制在1610℃以下,可获得较低的终点P。因转炉炉后只加少量的造渣料和脱P剂,导致的温降很小,故在保证钢水不结冷钢的前提下,尽可能降低终点温度。依据实践经验,将出钢温度控制在1595~1610℃。

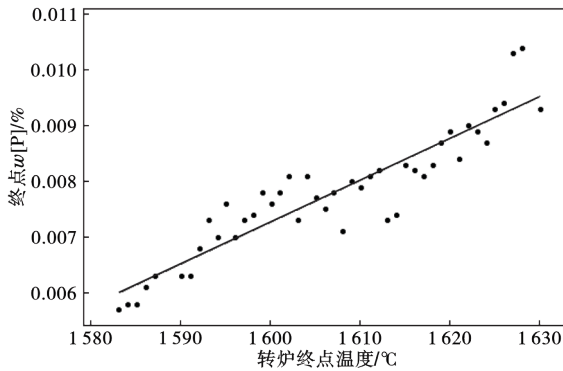


图1 转炉终点温度与终点P的关系

Fig. 1 The relation between end temperature and end P of converter

### 3.2.3 终渣碱度R

炉渣中CaO与P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的相结合是导致其活性降低的主要因素<sup>[10]</sup>,钢水中P与炉渣中的CaO相互结合形成4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,产物较稳定<sup>[11]</sup>,提高炉渣中CaO的含量,即增加CaO的活度,可促进脱P反应的进行,降低钢水P含量。转炉终渣碱度R与终点P的关系如图2所示,从图2中可以看出,随着转炉终渣碱度R的升高,终点P呈下降趋势,但随着转炉终渣碱度R的进一步升高,终点P却不降反增,因为碱度过高,炉渣随之变黏稠,从而炉渣流动性大大降低,恶化了脱P的动力学条件<sup>[12]</sup>。为保证较好的脱P效果,将转炉终渣碱度R按4.0左右控制。

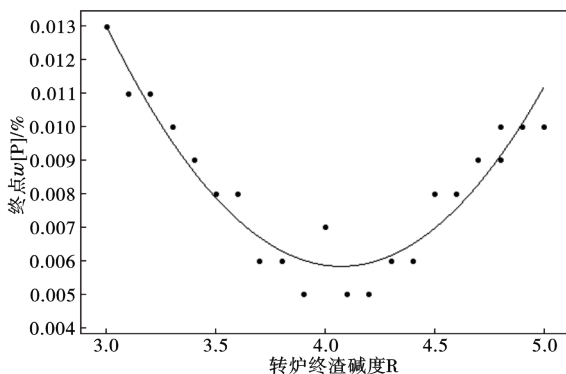


图2 转炉终渣碱度R与终点P的关系

Fig. 2 The relation between basicity R of converter final slag and final P

### 3.2.4 炉渣氧化性

由于Fe<sup>2+</sup>极化能力强于Ca<sup>2+</sup>,Fe<sup>2+</sup>使P酸根离子极化,故P酸根离子难以稳定存在于纯氧化铁渣内;Ca<sup>2+</sup>可与P酸根离子结合形成弱离子对,使P酸根离子稳定性增加,降低P的活度系数。因此,Fe<sup>2+</sup>对脱P有双重作用,一是随着O<sup>2-</sup>参加脱P反应,形成P酸根离子;二是Fe<sup>2+</sup>趋向于P酸根离子,从而降低P酸根离子稳定性,提高P的活度系数<sup>[13]</sup>。

炉渣氧化性取决于炉渣中FeO的含量,炉渣中FeO含量越高,炉渣的氧化性越强。炉渣中FeO的含量与转炉终点P的关系如图3所示,从图3中可以看出,随着炉渣中FeO含量的上升,转炉终点P也随着下降,但当炉渣中FeO含量>25%且继续上升时,转炉终点P开始出现轻微的上升趋势,因为,(1)随着FeO含量上升,转炉炉内深吹严重,致使温度急剧上升,反而不利于脱P的进行;(2)FeO虽然能促进石灰熔化,但FeO含量过高会稀释CaO,降低炉渣中CaO的活度,影响脱P效果;(3)炉渣中FeO含量过高,易产生溢渣甚至喷溅,最后还会侵蚀炉衬,影响转炉作业率。

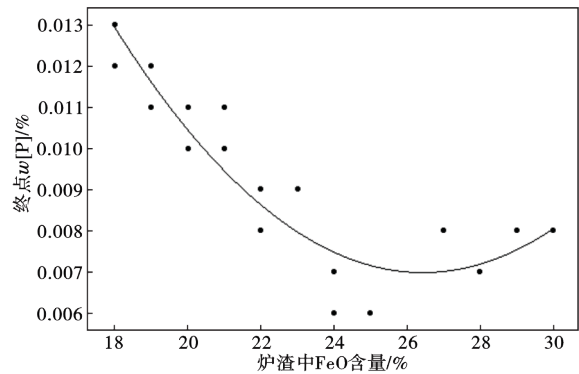


图3 炉渣中FeO的含量与终点P的关系

Fig. 3 The relationship between the content of FeO in slag and end point P

综上所述,为保证脱P效果,将炉渣中FeO含量控制在23.0%~26.0%。转炉终点温度在1595~1610℃,终渣碱度4.0左右,终渣中w[FeO]在23.0%~26.0%,可实现转炉出钢w[P]≤0.008%。

### 3.3 钢包脱P

结合上述转炉脱P“三高一低”的关键点,给钢包脱P创造了有利条件。

#### 3.3.1 热力学方面

转炉出钢前期钢水温度较低和炉渣中较高的FeO含量均有利于脱P反应的进行,然后在出钢量

20%时,陆续向钢包中加入 800 kg 脱 P 剂(脱 P 剂化学成分要求见表 2),脱 P 剂的加入大幅增加了  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的含量,结合温度低的条件,打破转炉脱 P 后的平衡,使脱 P 反应,向右进行,如式(4),在钢包中实现再一次脱 P。



表 2 脱 P 剂化学成分要求(质量分数)

%			
TCa	TFe	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
20.0 ~ 35.0	20.0 ~ 40.0	$\leq 10.0$	$\leq 1.0$

### 3.3.2 动力学方面

(1)在出钢过程中加入脱 P 剂,使其与钢水充分接触,增加了脱 P 剂和钢水的接触面积,使脱 P 反应充分并快速进行。

(2)钢包底吹全程使用 600 L/min 大流量氩气(标准态)搅拌,使脱 P 剂、造渣料和钢液充分接触,达到最佳的脱 P 效果。

### 3.3.3 LF 精炼配合进一步脱 P

因造渣料较多加上使用脱 P 剂,炉后吹氩过程难以将造渣料和脱 P 剂充分熔化,故将进行 LF 精炼操作,目的是将造渣料、脱 P 剂充分熔化,并与钢液充分融合,将钢水 P 含量进一步降低。

LF 精炼过程使用小电流,防止升温过高,不利于脱 P,配合钢包底吹大流量搅拌,然后加入 100 kg 石灰稠渣,便于扒渣。

转炉出钢、炉后吹氩站、LF 精炼结束 P 含量的变化如图 4 所示,可以看出, P 含量在过程中呈下降趋势,且 LF 精炼结束后  $w[\text{P}]$  低至 0.003 5%。

### 3.3.4 扒渣

经过钢包脱 P 后,炉渣的碱度、氧化性大幅降

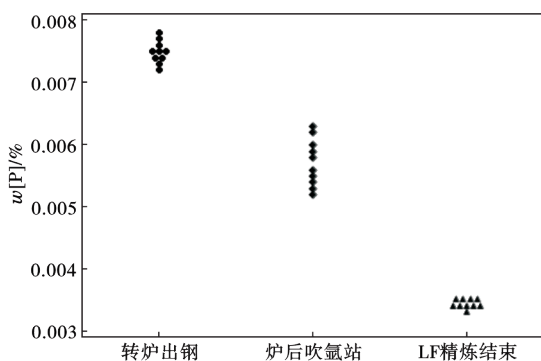


图 4 过程钢水中 P 的变化

Fig. 4 The change of P in molten steel during process

低,已不利于脱 P,后续再冶炼会从炉渣中向钢液中回 P,工序炉渣化学成分的变化见表 3,为防止钢水回 P,需进行扒渣操作。扒渣要求钢包不得有渣沿,扒渣时控制好扒渣速度,防止将钢水扒除,扒渣要求“镜面”,即将精炼渣全部扒除,防止回 P。

表 3 工序炉渣化学成分的变化  
Table 3 Change of ingredient of slag

工序	$\text{CaO}/\%$	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{TFe}/\%$	R
炉后吹氩站	51.15	11.32	24.66	4.52
LF 精炼结束	67.34	18.25	6.64	3.68

扒渣前后钢水中 P 含量的变化如图 5 所示,说明炉渣扒除较干净,未产生回 P 现象,为后续生产打好了基础。

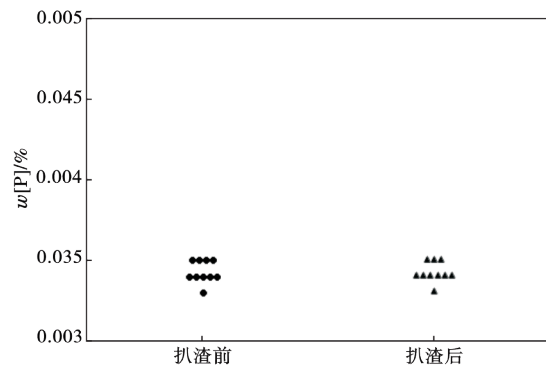


图 5 扒渣前后钢水中 P 的变化

Fig. 5 The change of P in molten steel before and after slagging

### 3.4 二次 LF 精炼防回 P+低 P 合金

钢水扒渣结束后,需再次进行 LF 精炼,LF 精炼需再次进行造渣和合金化,二次 LF 精炼过程中防止钢水增 P 成为关键。LF 精炼使用石灰+预熔型精炼渣等造渣,要求造高碱度低氧化性渣,使用电石脱氧,要求白渣。合金采用金属锰和低 P 硅铁,经陈均等<sup>[14]</sup>研究指出,即便在合金钢的生产过程中,加入量为 4 ~ 5 t 时,其增 P 量也不足 0.001%,为满足化学成分要求,仅需 1 800 kg 金属锰和 300 kg 低 P 硅铁,低 P 硅铁中  $w[\text{P}]$  为 0.010%,经核算其增 P 量仅有 0.000 03%。

二次 LF 精炼前后钢水中 P 的变化如图 6 所示,可以看出,经过 LF 精炼和合金化后,钢水增 P 几乎可忽略不计,增 P 量仅有 0.000 4%,可实现钢水  $w[\text{P}] \leq 0.005\%$ 。

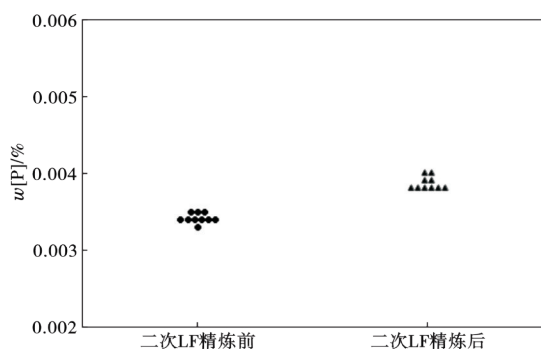


图6 二次LF精炼前后钢水中P的变化

Fig. 6 Changes of P in molten steel before and after secondary LF refining

#### 4 结论

通过对脱P机理的研究,在各个工序环节进行

控P,有效控制了钢水中的P含量,成功研发出高级别管线用超低P焊丝EF3,得到如下结论。

(1)使用铁水脱P、100 t转炉脱P、钢包脱P配合扒渣、二次LF精炼防回P工艺,配合使用低P合金生产超低P焊丝EF3,可实现中间包钢水 $w[P] \leq 0.005\%$ ,为生产其他超低P钢种提供参考。

(2)转炉终点温度在1 595 ~ 1 610 °C,终渣碱度4.0左右,终渣中 $w[FeO]$ 在23.0% ~ 26.0%,可实现转炉出钢钢水 $w[P] \leq 0.008\%$ 。

(3)采用钢包脱P,可实现钢水脱磷后钢水 $w[P] \leq 0.004\%$ 。

(4)钢包脱磷后配合扒渣工艺,扒渣前后不回P,采用二次LF精炼防增P,配合低P合金,增P量仅为0.000 4%,几乎可忽略不计。

#### 参考文献

- [1] 吴娅梅. 超高强度管线钢的发展现状及未来趋势预测[J]. 科技视界, 2014(5): 293.
- [2] 陈 妍, 牟 昊, 齐殿威. 国内外高强度管线钢专利技术研发进展[J]. 特殊钢, 2013, 34(3): 25-29.
- [3] 韩 宇, 张明博, 何 晴, 等. 100 t转炉“留渣+双渣”提钒半钢冶炼低磷钢渣成分控制的工艺实践[J]. 特殊钢, 2017, 38(1): 27-30.
- [4] 赵 斌, 张 娜, 彭国宏, 等. 复吹转炉双联工艺冶炼X80管线钢脱P试验研究[J]. 特殊钢, 2023, 44(2): 52-52.
- [5] 刘 浏. 超低P钢的冶炼工艺[J]. 特殊钢, 2000, 21(6): 20-24.
- [6] 武 贺, 李 晶, 周朝刚, 等. 120 t顶底复吹转炉双渣脱磷一次倒渣的工艺实践[J]. 特殊钢, 2013, 34(6): 30-32.
- [7] 杨利梅, 印传磊, 马庆丰, 等. ZG-12 超低P钢 90 tBOF-RH-CC工艺的生产实践[J]. 特殊钢, 2023, 44(1): 15-16.
- [8] 李任春, 王玉生, 艾晓礼, 等. 复吹转炉冶炼高级别管线钢低P控制[J]. 中国冶金, 2015, 25(2): 34-38.
- [9] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [10] 陈 均, 江南红, 龚洪君, 等. 200 t顶底复吹转炉半钢冶炼深脱磷工艺实践[J]. 特殊钢, 2017, 38(6): 40-44.
- [11] 周 凯, 黄治成. 超低P钢的冶炼生产实践[J]. 山西冶金, 2023, 211(8): 143-143.
- [12] 黄成红, 于学斌, 雷加鹏. 低磷钢生产实践的研究[J]. 钢铁研究, 2003, 31(5): 25-28.
- [13] 吕延春, 周德光, 朱国森, 等. 大型转炉超深脱P新技术研究与应用[J]. 中国冶金, 2023, 33(10): 78-78.
- [14] 陈 均, 梁新腾, 何 为, 等. 双渣法治炼低P钢工艺技术研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2012, 40(1): 208-210.