高压锅炉管用钢 P12的洁净度分析

阳 燕[1], 刘建华[1], 包燕平[1], 赵 鹏[2], 胡建成[2]

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 中原特钢股份有限公司, 河南 济源 454685)

摘 要: 通过对 EAF-LF-VD-MC工艺生产 P12各工艺环节系统取样, 采用多种分析方法分析夹杂物的形貌、尺寸、数量及组成, 系统研究了 P12生产过程中洁净度演变规律。研究结果表明, 在精炼环节, 钢中 T[O]和显微夹杂分别下降 51. 2%、50 8%; VD处理后到锻材中, 钢液增氮率为 54 2%, 钢液二次氧化较为显著; 锻材中 T[O]、显微夹杂和大型夹杂数量平均值分别为 20×10^{-6}、6. 19个 /mm^2、0. 35 mg/kg 达到了较高水平。

关键词: 高压锅炉管用钢; P12; 夹杂物; 洁净度; 模铸

中图分类号: TG142. 41 文献标识码: A 文章编号: 1004- 7638(2010) 04- 0062- 05

Analysis of Cleanliness of P12 High-pressure Boiler Steel

Yang Yan[1], Liu Jianhua[1], Bao Yanping[1], Zhao Peng[2], Hu Jiancheng[2]

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Zhongyuan Special Steel Co., Ltd., Jiyuan 454685, Henan, China)

Abstract The cleanliness of P12 steel produced with EAF-LF-VD-MC process was studied systematically by sampling in various process stages in the production and with multiple analyzing techniques investigating the shape, size, quantity and component of inclusions. The results indicate that, in the refining process, T[O] and microinclusions in steel reduce 51. 2 percents and 50. 8 percents respectively. After VD treatment, average nitrogen increase rate of molten steel is 54. 2 percents right to forging ingot and secondary oxidation of molten steel is rather noticeable. The average amount of oxygen, microinclusions and large inclusions are 20×10^{-6}, 6. 19 per square millimeter and 0. 35mg/kg respectively, reaching rather high levels.

Key words high-pressure boiler steel; P12; inclusions; cleanliness; mold casting

0 引言

高压锅炉管经常在高压、高温下长时间工作, 服役条件比较恶劣。在温度和压力长期作用下, 其零部件将产生蠕变, 并有可能发生持久断裂, 同时管子在高温烟气和水蒸汽的作用下也将发生氧化和腐蚀。为了使管子在工作时安全可靠, 要求其具有高的持久强度、蠕变强度和好的抗蒸汽、氢、碱等腐蚀以及抗氧化性能, 并有良好的组织稳定性[1]。高压锅炉管使用的特殊性决定了必须有很高的洁净度, 本试验通过对中原特钢电炉炼钢厂生产高压锅炉管用钢 P12现场取样及实验室分析检验, 对其生产全过程钢中夹杂物的行为进行了系统分析和研究, 弄清钢中夹杂物的主要来源、组成及演变规律, 找出影响铸坯清洁度的主要因素, 为提高钢中夹杂物控制水平提供一定的依据。

收稿日期: 2010- 06- 24

作者简介: 阳 燕 (1984-), 男, 重庆市开县人, 硕士研究生, 主要从事钢的质量及夹杂物控制研究。

1　试验条件与方法

1.1　生产工艺流程

中原特钢生产高压锅炉管 P12工艺流程为: 电弧炉 (EAF)冶炼→ LF精炼→ VD真空处理→ 模铸, P12化学成分标准要求见表 1。在出钢过程中, 加 Si-Ca块、Si-Al-Ba硅铁、锰铁等进行脱氧合金化; 脱氧主要在 LF精炼钢包到位后, 喂铝线进行深脱氧, 并加适量脱硫剂进行脱硫; VD主要用来脱气, 真空处理时间保持在 30 min左右; 精炼结束后, 采用下注法在锭模中浇注, 然后经锻造成材。

表 1　P12钢主要化学成分

Table 1　Main chemical compositions of P12 steel　%

C	Si	Mn	P	S	Als
0.06~0.14	0.21~0.40	0.40~0.60	≤0.015	≤0.010	≤0.02

1.2　试验方法

通过对全流程系统取样分析夹杂物的演变规律。根据中原特钢的生产规程, 在试验中选取了 4炉作为研究对象, 每炉分别在电炉终点、LF前后、VD处理后、钢锭锻造后系统取样, 分析其各工序的影响。钢锭锻造后, 在距帽口端 400 mm的横截面上切割电击样和金相样, 锻材横截面取样位置见图 1。从 0到 4分别表示锻材中心、距中心 1/2处、距中心 2/4处、距中心 3/4处和锻材边缘取样。

采用化学分析方法对钢中氧、氮和炉渣进行分析; 采用大样电解法对钢中大型夹杂物含量进行分析; 采用扫描电镜和能谱仪对大型夹杂和显微夹杂的形貌和成分进行分析; 采用图像仪对显微夹杂物的数量、尺寸分布、形貌进行统计分析。

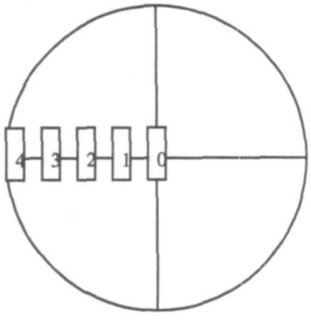

图 1　钢锭锻造后取样示意

Fig 1　Schematic diagram of sampling after forging ingot

2　试验结果与分析

2.1　T[O]和[N]含量的变化

在一定程度上, 钢水中 T[O]代表了氧化物夹杂物的总量, 并作为衡量钢水洁净度水平的标准。由图 2可知, 在 LF喂铝、LF精炼、VD处理后 T[O]含量分别为 43×10^{-6}、30×10^{-6}、21×10^{-6}, 在精炼环节 T[O]含量下降 51.2%。锻材中 T[O]含量为 20×10^{-6}, 与国内其他生产厂家采用相同工艺生产相近产品相比, T[O]含量控制已达国内先进水平, 如天津钢管高压锅炉钢 T[O]含量在 (18~24) × 10^{-6}[2]。

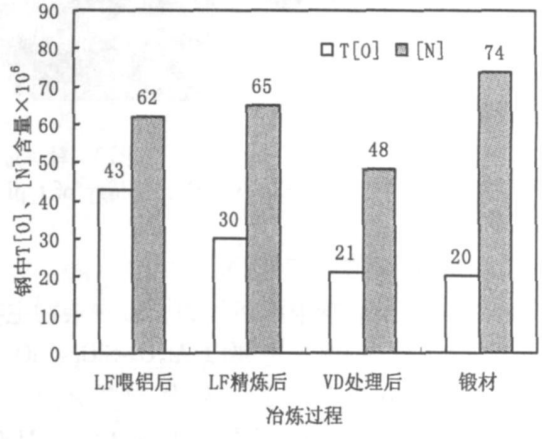

图 2　冶炼过程钢中 T[O]和[N]的变化

Fig 2　Change of T[O] and [N]

文献[3-4]中根据钢液中[N]含量变化, 分析钢液由于空气造成的二次氧化程度。由图 2可知, LF炉平均增氮量为 3×10^{-6}, 经过 VD处理后钢液去除一部分氮, 然而从 VD处理后到锻材中氮含量又急剧增加, 增氮率为 54.2%, 增氮严重, 表明浇注过程中钢液由空气引起的二次氧化较为严重。

根据下面关系式可粗略分析吸氧量[5]:

$$\Delta[O]=\frac{K_{O_2}P_{O_2}}{\rho K_N}\cdot\frac{M_{O_2}}{R}\cdot\ln\frac{C_N^s-C_N^0}{C_N^s-C_N}$$

式中　$\Delta[O]$—钢水从空气中吸氧量, $\times10^{-6}$;

ρ—钢水密度, 7.0 g/cm^3;

K_N—吸氮速率常数, 1.0×10^{-2} cm/s;

K_{O_2}—吸氧速率常数, 2.566×10^{-6} cm/(s·Pa);

C_N^s—氮在铁液中的饱和溶解度, 4.5916×10^{-4};

C_N^0—钢水初始含氮量, $\times 10^{-6}$;

C_N—二次氧化后含氮量, $\times 10^{-6}$;

P_{O_2}—大气中氧的分压, Pa;

M_{O_2}—氧的相对分子量;

R—转换系数, 22.4×10^{-3} cm^3/g。

钢水从 VD 处理后到锻材上, 增氮 26×10^{-6}, 根据上式折算得知吸氧 72.8×10^{-6}。但由于二次氧化产物尺寸较大, 较易上浮去除, 吸氧未导致 T[O] 的回升。

2.2 钢中典型夹杂物分析

2.2.1 LF喂铝后的夹杂物

LF精炼喂铝后夹杂物主要为: 块状及团簇状的 Al_2O_3 夹杂, 其尺寸基本都集中分布在 10 μm 左右, 见图 3(a); 由于 LF精炼时主要采用铝线作为脱氧剂, 因此 LF精炼脱氧后钢水的夹杂物主要以氧化物为主, 其主要成分为 Al_2O_3。

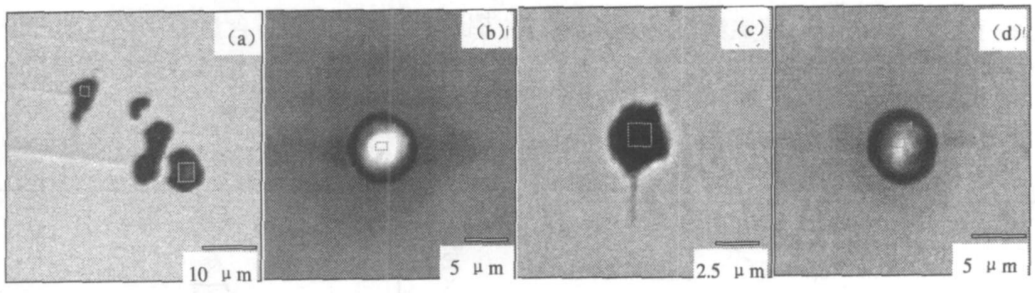

图 3　精炼过程钢中典型夹杂物形貌

Fig. 3　Morphology of typical inclusions during refining process

2.2.2 LF精炼后的夹杂物

LF精炼结束后钢中观察到的显微夹杂物主要有: ①球状复合夹杂物, 主要以 Al_2O_3–SiO_2–CaO 系为基础复合了 MgO、TiO_2 的夹杂物, 这类夹杂物主要分布在 2.5~5.0 μm, 见图 3(b); ②块状 MgO–Al_2O_3 系复合夹杂物, 这类夹杂物主要分布在 5.0~10.0 μm, 见图 3(c)。

2.2.3 VD处理后的夹杂物

VD 真空处理后的夹杂物主要为球状或近似球状 Al_2O_3–SiO_2–CaO 系为基础复合了 MgO 的复合夹杂, 见图 3(d)。VD 真空处理后钢水中夹杂物尺寸基本都集中分布在 5~10 μm, 但是还有 10 μm左右的较大颗粒夹杂物颗粒存在。

同 LF精炼后相比, 球状钙铝硅酸盐夹杂明显增加, 夹杂物中 MgO、CaO 含量继续上升, SiO_2 含量变化不大, Al_2O_3 含量大幅下降, 这主要是经过 VD 处理, 渣钢得到充分反应, 夹杂物的成分逐渐接近 VD渣的成分。

2.2.4 锻材中夹杂物

锻材中夹杂物主要有: ①长条状 Al_2O_3–SiO_2–MnO 系复合氧夹杂, 主要来源于二次氧化产物, 尺寸较大 (尺寸基本都分布在 50~100 μm), 塑性较好, 见图 4(a); ②不规则 Al_2O_3 夹杂, 主要来源于二次氧化产物, 见图 4(b); ③块状及球状 Al_2O_3–SiO_2–CaO 系复合夹杂, 这类夹杂物主要来源脱氧产物, 尺寸较小 (尺寸基本都集中分布在 5~10 μm), 熔点较高, 塑性不太好, 见图 4(c); ④硫化物夹杂, 主要成分为 MnS–CaS, 见图 4(d)。

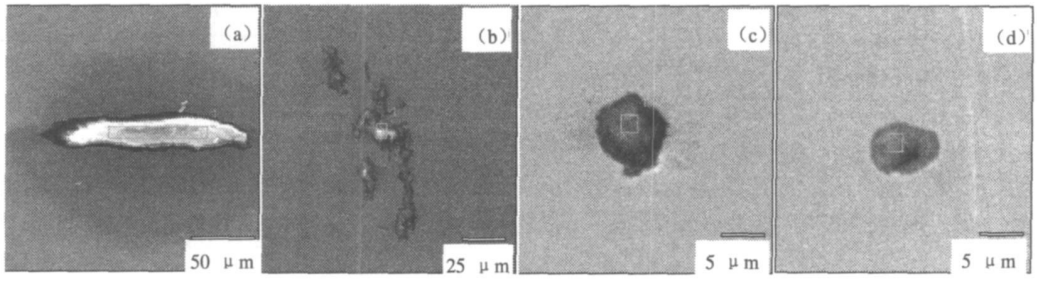

图 4　锻材中典型夹杂物形貌

Fig. 4　Morphology of typical inclusions in forging ingot

2 2 5　冶炼过程显微夹杂物的数量及尺寸变化

对 LF前后、VD后、锻材中试样在图像仪下对夹杂物进行分类统计分析, 统计冶炼过程中显微夹杂物数量变化和尺寸分布, 结果见图 5。

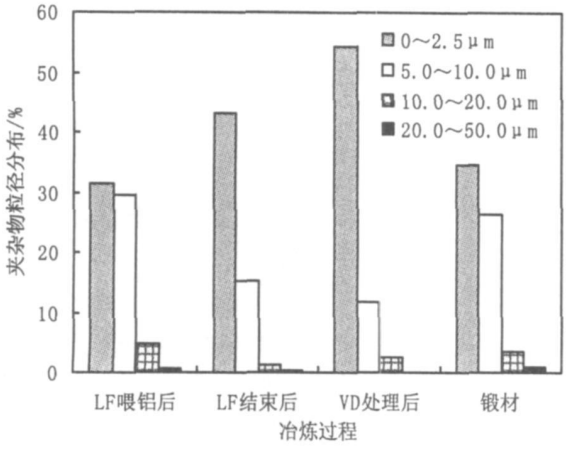

图 5　冶炼过程钢中显微夹杂物粒径分布

Fig 5　The grain size distribution of microinclusions in melting process

由图 5可知, 锻材中小于 10 μm夹杂物占 95%以上, 与 VD处理后相比, 锻材中大颗粒夹杂物有所增加, 主要是由于钢液发生二次氧化的缘故, 与脱氧产物相比, 二次氧化产物的尺寸相对较大。

由表 2可知, 从 LF到 VD处理后钢中显微夹杂从 12.30个 /mm^2 显著减少到 6.05个 /mm^2, 去除率达到 50.8%, 可见精炼环节去除夹杂物的效果很明显。从 VD处理后到锻材中显微夹杂增加了 0.14个 /mm^2, 说明浇铸时有二次氧化现象发生。

由表 3可知, 锻材中显微夹杂物在 5.30～6.89个 /mm^2, 从锻材中心到锻材距中心 3/4处钢中夹杂物在不断的增加, 说明锻材中不同位置显微夹杂物数量是不同的。

表 2　冶炼过程显微夹杂物数量变化

Table 2　The quantity change of microinclusions in melting process　　个 /mm^2

LF喂铝后	LF结束后	VD处理后	锻材 (平均)
12.30	8.57	6.05	6.19

表 3　锻材中不同位置显微夹杂物数量分布情况

Table 3　The quantity distribution of microinclusions in different positions in forging ingot　　个 /mm^2

锻材中心	距中心 1/4处	距中心 1/2处	距中心 3/4处
5.30	5.57	6.85	6.89

2 3　锻材中大型夹杂物分析

锻材中大型夹杂物主要有块状 Al_2O_3 为主的复合夹杂、近似球形钙镁铝硅酸盐夹杂。从扫描电镜和能谱仪分析结果来看, 均为外夹杂物, 锻材中典型大型夹杂物形貌及成分见图 6。

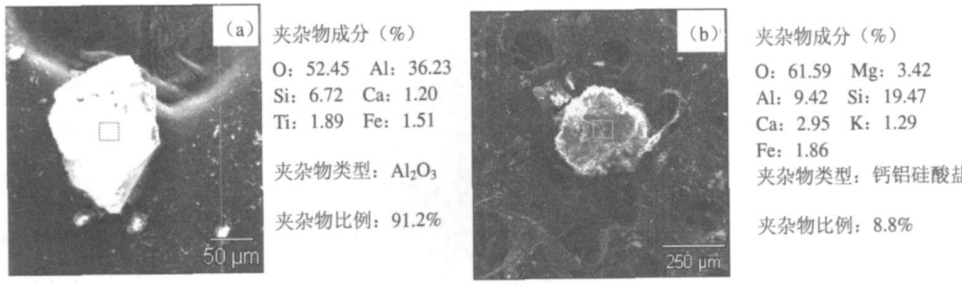

图 6　典型大型夹杂物形貌及成分

Fig 6　Morphology and compositions of large-sized inclusions

由图 6可知, Al_2O_3 复合夹杂中含有 SiO_2、FeO等弱脱氧剂的成分; 并且从 VD处理后→锭模内浇注完毕, 钢液平均增氮 26×10^{-6}, 充分说明浇注过程中钢液发生了二次氧化, 表明 Al_2O_3 复合夹杂主要来源于浇注过程中钢液的二次氧化产物。钙镁铝硅酸盐夹杂中多数都含有少量 K元素, 说明主要是由于钢包渣卷渣产生。通过扫描电镜和能谱仪统计分析, 以 Al_2O_3 为主的复合夹杂占 91.2%、钙镁铝硅酸盐夹杂占 8.8%, 说明锻材中大型夹杂物主要为二次氧化产物。

由图 7可知, 锻材中大型夹杂物数量平均为 0.35 mg/kg, 与显微夹杂物一样, 锻材中不同位置大型夹杂物含量也是不同的, 锻材中心位置的夹杂物含量是最少的。

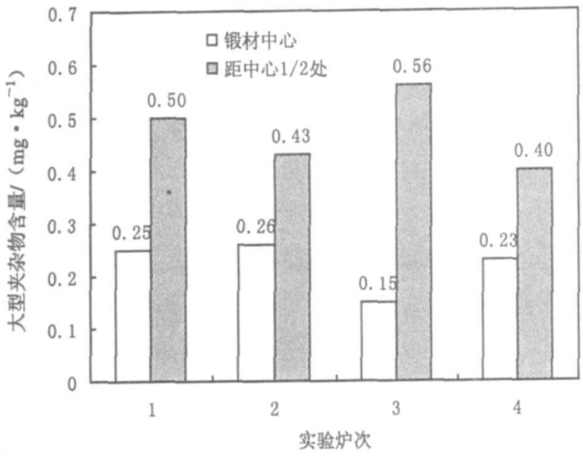

图 7　不同位置大型夹杂物含量

Fig. 7　The quantity of large-sized inclusions in different positions

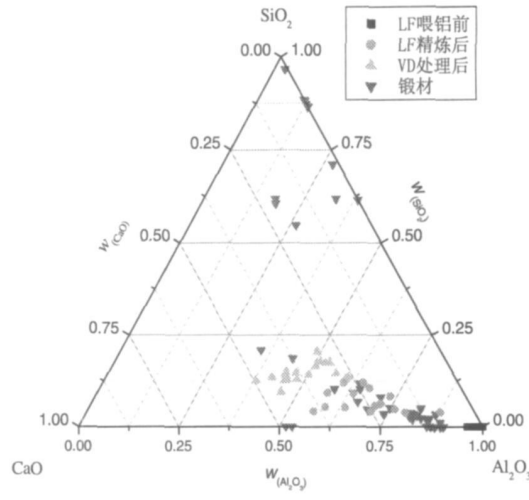

图 8　冶炼过程钢中夹杂物成分变化

Fig. 8　The composition change of microinclusions in steel melting process

3　分析与讨论

3.1　各工序夹杂物组成变化规律

各工序钢中夹杂物成分变化如图 8所示。LF精炼喂铝后夹杂物主要为 Al_2O_3 夹杂物、含 MgO–Al_2O_3 的复合夹杂物; LF精炼后夹杂物包括含 Al_2O_3–SiO_2–CaO 复合夹杂和 MgO–Al_2O_3 复合夹杂, 主要成分为 Al_2O_3; 夹杂物中 CaO 含量上升, MgO、SiO_2 含量变化不大, Al_2O_3 含量减少。VD真空处理后的夹杂物主要为 MgO–Al_2O_3–SiO_2–CaO 系, 夹杂物中 MgO、CaO 含量继续下降, SiO_2 含量上升, Al_2O_3 含量下降。锻材中夹杂物主要有 Al_2O_3–SiO_2–MnO 系、Al_2O_3–SiO_2–CaO 系和 MgO–Al_2O_3 系, 同时锻材中还有大量的硫化物夹杂物。由图 8可知, 锻材中夹杂物与 VD处理后的夹杂物组成相差很大, 锻材中夹杂物主要来源于二次氧化产物, 这说明浇注过程中二次氧化严重。另一方面, 夹杂物组成变化规律与钢中 T[O]和[N]含量变化是一致的。为了进一步提高钢的洁净度, 防止钢液的二次氧化十分关键。

3.2　夹杂物在锻材中分布

从锻材中不同位置夹杂物的数量分析, 无论大型夹杂物或显微夹杂物在锻材都会出现偏聚现象, 这与锻材的宏观偏析相似。说明钢锭浇注时, 钢液下降冲刷和钢液因温差环流过程中携带的夹杂物被钢锭横截面上的柱状晶截获的几率是不同的。

锻材中夹杂物的分布与模铸固有的冷却条件紧密相关。钢锭表层的冷却能力比钢锭中心大, 因此, 钢液中的夹杂物来不及浮出而被表层的快速凝固层所捕获, 造成钢锭表层夹杂物明显高于钢锭中心夹杂物[6]。为减少锻材中夹杂物的偏聚现象, 可适当提高浇注温度以保证钢液有一定的过热度, 推迟形核时间后移, 抑制结晶的形成, 减少夹杂物被结晶雨捕捉的几率, 为夹杂物提供充足的浮出时间, 减少钢锭表层大型夹杂物数量。

4　结论

1) 中原特钢采用电炉—LF精炼–VD真空–模铸工艺生产高压锅炉钢 P12, LF精炼后钢液 T[O]为 30×10^{-6}, VD处理后为 21×10^{-6}, 锻材中为 20×10^{-6}, 钢中 T[O]控制已达国内先进水平。

2) 浇注过程钢液增氮和二次氧化严重, 增氮 26×10^{-6}, 导致锻材中夹杂物主要为二次氧化产物, 主成分为 MnO–SiO_2–Al_2O_3 和 Al_2O_3 两种。

3) 锻材中显微夹杂和大型夹杂数量分别为 5.30~6.89个/mm^2、0.15~0.56 mg/kg(平均 0.35 mg/kg), 锻材洁净度较高。锻材中不同位置, 大型夹杂和显微夹杂数量不同。

(下转第 79页)

[10] Wang Jianjun, Bao yanping, Qu ying. Tundish metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 261- 262.
(王建军, 包燕平, 曲英. 中间包冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 261- 262.)

[11] Miki Y, Thomas B G. Modeling of inclusion removal in a tundish[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 30B(4): 639- 654.

[12] Zhang Lifeng. Effect of thermal buoyancy on fluid flow and inclusion motion in tundish without flow control devices- part II: inclusion motion[J]. J. Iron Steel Res, 2005, 12(5): 11- 17.

[13] Pradeep K JHA, Sukanta K DASH, Sanjay KUMAR. Fluid flow and mixing in a six strand billet caster tundish: A parametric study[J]. ISIJ International, 2001, 41(12): 1437- 1146.

编辑　余文华

(上接第 66页)

参考文献

[1] Zhang Yanmou. Boiler and pressure vessel steel[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1996: 269- 274.
(章燕谋. 锅炉与压力容器用钢[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1996: 269- 274.)

[2] Tang Haiyan, Li Jingshe, Liu Liang, *et al*. Research on non- metallic inclusions of high- pressure boiler steel[J]. Steelmaking, 2008, 24(4): 26- 29.
(唐海燕, 李京社, 刘亮, 等. 高压锅炉钢的非金属夹杂物研究[J]. 炼钢, 2008, 24(4): 26- 29.)

[3] Dong Lvren, Wang Zhiqiang. On the investigation of absorption oxygen from air during teeming process[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1987, 9(4): 8- 15.
(董履仁, 王志强. 浇注过程中钢液的吸氧量[J]. 北京科技大学学报, 1987, 9(4): 8- 15.)

[4] Chang E, Yu Xuebin, Yuan Jibai. Research on reoxidation of melt during process of continuous casting[J]. Continuous Casting, 2003(1): 8- 9.
(常愕, 于学斌, 袁己百. 连铸过程中钢液二次氧化的研究[J]. 连铸, 2003(1): 8- 9.)

[5] Cai Kaike. Pouring and solidification[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 14- 20.
(蔡开科. 浇注与凝固[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 14- 20.)

[6] Dong Lvren, Liu Xinhua. Large non- metallic inclusions in steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 106- 112.
(董履仁, 刘新华. 钢中大型非金属夹杂物[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 106- 112.)

编辑　余文华