

Q355B加Ti降Mn工艺开发

陈小龙, 潘建设, 汪 晔

宝武集团鄂城钢铁有限责任公司炼钢厂, 湖北 鄂州

收稿日期: 2022年2月7日; 录用日期: 2022年3月4日; 发布日期: 2022年3月14日

摘 要

针对加Ti降Mn新工艺生产Q355B时出现的钢水纯净度和铸坯表面质量下滑等问题, 采用氧氮分析仪、金相显微镜、扫描电镜等分析手段, 对加Ti降Mn新工艺进行研究。结果表明, 钢水氮含量高、氧化钛夹杂多、[Mn/S]降低是造成质量下滑的主要原因。通过系统性的优化工艺, 采用“BOF-LF-CC”工艺生产的Q355B质量达到原工艺质量指标, 实现了低成本工艺冶炼Q355B的控制目标。

关键词

加Ti降Mn, 氮含量, 氧化钛, Q355B, 冶炼

Technology Development of Reducing Manganese by Adding Titanium for Q355B Steel

Xiaolong Chen, Jianshe Pan, Xian Wang

Steelmaking Plant of Baowu Group Echeng Iron and Steel Co., Ltd., Ezhou Hubei

Received: Feb. 7th, 2022; accepted: Mar. 4th, 2022; published: Mar. 14th, 2022

Abstract

Aiming at the problems of molten steel purity and slab surface quality decline in the production of Q355B by the new process of adding Ti to reduce Mn, the new process of adding Ti to reduce Mn was studied by means of oxygen-nitrogen analyzer, metallographic microscope and scanning electron microscope. The results show that the main reasons for the quality decline are the high nitrogen content of molten steel, more titanium oxide inclusions and the decrease of [Mn/S]. Through systematic process optimization, the quality of Q355B produced by “BOF-LF-CC” process reaches the original process quality index, and the control goal of low-cost process smelting Q355B is rea-

lized.

Keywords

Adding Ti to Reduce Mn, Nitrogen Content, Titanium Oxide, Q355B, Smelt

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

Q355B 是典型的低合金结构钢[1], Q355 级低合金钢(简称 Q355B)是鄂钢板坯产线主要钢种之一, 产量占板坯产线比例约 20%。Ti 在很多微合金化钢中具有良好作用[2] [3] [4], 以钛代锰可部分降低生产成本[1] [5] [6] [7]。本文针对 Q355B, 在降本增效的大背景下, 为降低工序成本, 在原有成分设计标准的基础上, 开展钛微合金化技术开发, 拟采用钛部分替代锰, 以降低合金成本, 同时通过过程优化, 在采用新工艺即以 Ti 降 Mn 的条件下, 力求使产品质量达到或优于原工艺水平。

2. 工艺优化技术原理及实施方案

2.1. 钛微合金化原理

微合金元素钛为钢中极为有效的强化元素, 其强化作用主要有两种方式: 一是细化碳氮化物的析出强化, 在微合金化钢中, 通过沉淀析出可获得沉淀相质点, 钢中细小的、弥散的沉淀相与位错发生交互作用, 造成对位错运动的阻碍, 使钢的强度得以提高[4]; 二是碳氮化物阻止晶粒长大的细晶强化[8], 晶粒细化既可以提高钢的强度, 又能提高钢的韧性[2] [3], 由于晶粒细小, 其外力可以由更多的晶粒所承担, 晶粒内部和晶界附近的应变程度相差小, 材料受力均匀, 应力集中较小, 不易形成裂纹。综合考虑利用钛的析出强化和细晶强化作用, 在钢中加入一部分钛来代替锰来保证低合金钢的强度和韧性是可行的, 利用钛与锰在提高强度上合金消耗存在数量级的差别, 以钛代锰具备明显的成本优势。

2.2. 优化技术方案

Q355B 低合金钢采用 BOF-LF-CC 流程生产。为降低 Q355B 合金成本, 我厂对 Q355B 进行了成分优化, 采用了加钛替代部分锰工艺, 根据相关 Ti 在钢种的应用实践, 确定其目标范围为 0.030%~0.050%, 在含量稳定的情况下, 目标同等替代 0.5%~0.6%的 Mn 的强化效果, 具备明显的成本优势。按此设计思路, 其冶炼成分控制标准见下表 1。对冶炼过程进行取样, 其中化学成分采用 ARL4460 直读光谱仪进行分析, 氧氮含量采用 ON736 氧氮氢联合分析仪进行分析, 夹杂物和产品缺陷试样、水口试样采用 DSX-CB 金相显微镜结合 ZEISS ULTRA PLUS 扫描电镜金相形貌观察和成分分析。

Table 1. Compositions of Q355B (mass fraction, %)

表 1. Q355B 钢成分(质量分数, %)

工艺	C	Si	Mn	P	S	Ti	Als
原工艺	0.16~0.20	0.25~0.35	1.20~1.40	≤0.030	≤0.025	—	0.015~0.040
新工艺	0.16~0.20	0.25~0.35	0.70~0.90	≤0.030	≤0.025	0.030~0.050	0.015~0.040

3. 试验过程及结果

3.1. 钢水纯净度检验

在初期生产试验过程中,对钢板进行探伤检验,部分批次出现探伤不合格,取样分析为夹杂物造成的探伤不合。扫描电镜及能谱仪分析除含氧化铝类夹杂物外,新增的典型夹杂物主要表现为出现氮化钛类夹杂(谱图 11 成分见表 2),扫描电镜及能谱仪分析结果如图 1 所示。

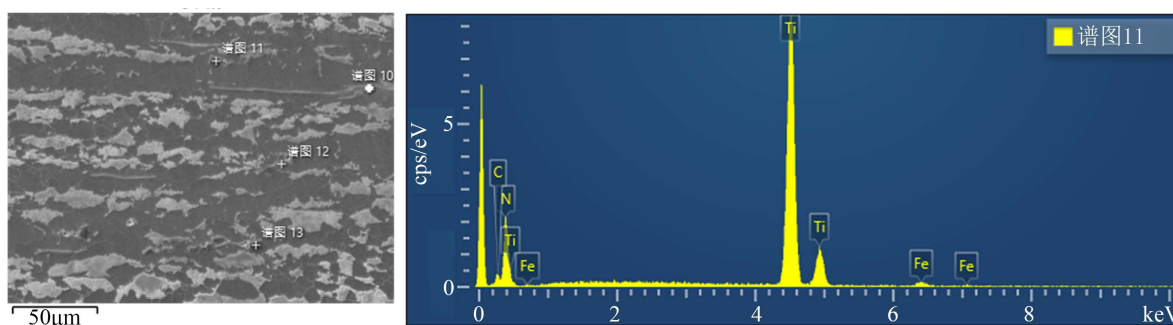


Figure 1. Morphology and energy spectrum analysis of inclusions at non-conforming parts of sample flaw detection
图 1. 试样探伤不合部位夹杂物形貌及能谱分析

Table 2. Compositions of the inclusion (mass fraction, %)

表 2. 夹杂物成分分析(质量分数, %)

元素	N	Ti	Fe
质量分数, %	20.85	77.00	2.14

针对谱图 11 中氮含量达到 20.85%,对 Q355B 生产过程中钢中[N]含量进行了梳理,统计结果如表 3 所示。

Table 3. Analysis of Nitrogen contents in the process of smelting

表 3. 冶金过程[N]含量分析

	终点[N], ppm	出钢后[N], ppm	LF 出站[N], ppm	中包[N], ppm
平均值	40.6	50.7	56.7	57.4
范围值	29.8~89.9	43.3~100.1	48~109.6	48.2~64.1

分析结果显示,转炉终点[N]太高且波动太大;对全工序增氮环节分析,转炉出钢过程平均增氮 10.1 ppm,LF 精炼过程增氮 6 ppm,连铸过程增氮 0.7 ppm;出钢过程增氮达 10.1 ppm,也应重点加以控制。

3.2. 性能检验对比

工艺优化后,典型质量缺陷为出现偶发性拉伸断口出现分层,性能方面表现为强度延伸不合格(R_m 391 MPa; A 3.88%) (见图 2、图 3)。

缺陷特征检测缺陷主要为 MnS 类夹杂, MnS 与钢基体的物理性质,膨胀系数相差较大。在夹杂物区域内,由于膨胀系数的差异而形成了一种所谓的预破坏区,是造成拉伸断口的主要原因。

3.3. 钢水流动性变化

Q355B1 为铝镇静钢,采用加 Ti 降 Mn 优化后,由于 Ti 的成分特性,导致钢水流动性明显变差,在

连续浇铸过程中容易产生不同程度氧化物富集，造成结晶器浸入式水口堵塞(见图 4)，干扰浇铸的稳态进行，进而影响铸坯表面质量。



Figure 2. Macro morphology of tensile fracture
图 2. 拉伸断口宏观形貌



Figure 3. Microstructure of sample segregation zone
图 3. 试样偏析带组织

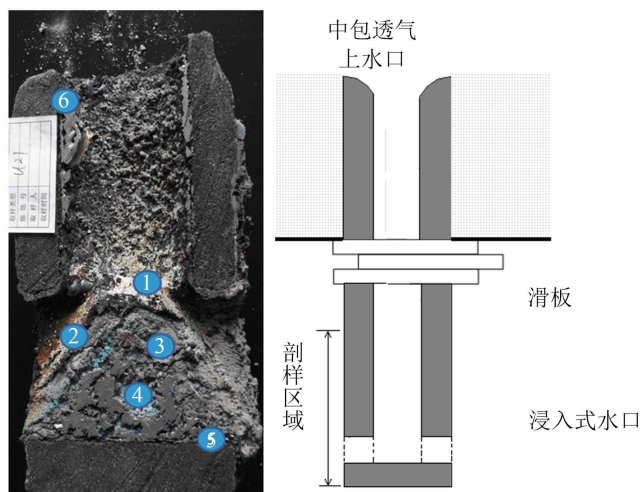


Figure 4. Blocking section and section position
图 4. 堵塞剖面及剖样位置图

印度塔塔钢铁公司的连铸实践证明含 Ti 铝镇静钢, 水口堵塞严重程度显著增加, M. Burty 等人认为二次氧化生成的 Al_2TiO_5 夹杂物, 是含 Ti 铝镇静钢结瘤加剧的根本原因。

3.4. 铸坯表面质量检验

采用加 Ti 降 Mn 工艺后, 铸坯纵裂纹的发生率明显提高。分析纵裂发生率增加原因, 在采用新工艺后(即降 Mn 加 Ti), Mn 含量相应降低 0.50%~0.60%, 但新标准未调整硫含量控制标准, 熔炼成分硫含量实际值为 0.015%~0.025%, 均值 $w(s)\%$ 为 0.021%, 导致钢水 $[\text{Mn}/\text{S}]$ 相应降低。统计 $[\text{Mn}/\text{S}]$ 与纵裂发生率关系, 具体见图 5, 可以看出, $[\text{Mn}/\text{S}] > 40$ 时纵裂发生率处于较低水平。

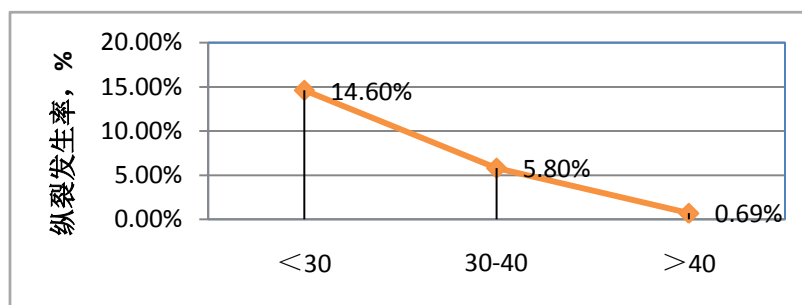


Figure 5. Relationship between $[\text{Mn}/\text{S}]$ and longitudinal crack incidence

图 5. $[\text{Mn}/\text{S}]$ 与纵裂发生率对应关系

4. 优化方案及实施

4.1. 氮含量控制

按前期试制结果, 钢水氮含量高是引起的纯净度、流动性、铸坯表面质量及性能波动等一系列问题的关键因素, 应重点对氮含量加以控制。一般大气中氮的分压为 $0.79 \text{ Kg}/\text{m}^3$, 当钢水温度为 1600°C 时, 氮在钢水中溶解度为 $[\text{N}] \approx 390 \times 10^{-6}$ 。可以发现, 1600°C 时饱和溶解度条件下的钢水氮含量约为低氮钢氮含量的 20 倍, 所以在高温状态下钢水吸氮是必然的。

4.1.1. 优化入炉原料

因冶炼终点氮高且波动大, 重点应从铁水、废钢等排查增氮原因, 一般铁水氮含量为 25×10^{-6} 以内, 三脱预处理后可降低至 10×10^{-6} 左右, 根据终点氮波动性大的特点, 铁水条件相对稳定, 而废钢种类繁多, 来源复杂, 重点从废钢料型使用方面排查氮高原因, 在转炉吹炼模式及底吹模式不变的条件下, 跟踪不同料型废钢数据, 各采集 10 炉数据, 分别对各炉次的终点氮含量的波动范围和均值进行对比分析, 具体见表 4。

Table 4. Terminal nitrogen content corresponding to different scrap types

表 4. 不同废钢料型对应终点氮含量

废钢料型(比例)	范围值, ppm	均值, ppm
钢筋打包块(100%)	23.1~29.3	26.2
工业打包块(100%)	39.2~109.2	53.1
自产废钢(100%)	20.1~28.4	24.2
钢筋打包块(50%) + 工业打包块(50%)	30.1~91.4	42.3

根据分析结果,可确定终点氮高来源于工业打包块,为有效控制终点氮,应限制工业打包块用量。此外,转炉冶炼过程炉内剧烈的C-O反应,为去氮提供了良好的动力学条件,条件允许时应适当提高铁水比,有利于提高转炉炉内的去氮能力,进一步降低终点氮。

4.1.2. 优化出钢过程脱氧方式

有关研究资料表明,钢水氧活度在 200×10^{-6} 以上时钢水基本不吸氮,但脱氧良好的钢水裸露吸氮严重[9]。脱氧钢种钢中[N]的控制与脱氧的先后顺序有关,因为钢液中[O]是表面活性元素,它能阻止空气中N向钢液中溶解扩散,若钢水中[O]含量过低,容易造成钢水增氮[10]。加钛降锰工艺出钢脱氧合金化过程硅锰合金已减量,优化方向取消了出钢过程铝的加入,出钢脱氧合金化方式由“强脱氧”调整为“轻脱氧”,以降低出钢过程增氮。

4.2. 钛微合金化工艺优化

钛是一种极易氧化的金属元素,与氧有极大的亲和力,形成稳定的 TiO_2 。 TiO_2 的熔点 $1840^\circ C$,颗粒细小的 TiO_2 在钢水中很难上浮,钢水中 TiO_2 含量高在连铸浇铸过程中附着在水口内壁容易造成浇铸结瘤。为此,对钛微合金化工艺优化:① 钛合金化后移并氧活度 ≤ 5 ppm以下时(即精炼后期加Ti);② 采用高品位钛铁(质量分数:70% Ti,余量为Fe)替代,减少钛铁用量,进而减少氧化钛的总量。

同时,为进一步降低连铸过程氧化钛类夹杂,使用碱度 > 1.0 的中性中包覆盖剂,可进一步吸收夹杂物,对实现了连浇过程顺行有非常重要的积极作用。

4.3. 脱氧工艺优化

4.3.1. 降低终点氧含量

全氧 $T[O]$ 等于溶解氧 $[O]_{\text{溶}}$ 和夹杂物中含氧 $[O]_{\text{夹}}$ 之和,脱氧前降低 $[O]_{\text{溶}}$ 是脱氧的关键。因此,降低终点原始氧含量,对提高钢水纯净度能起到积极作用,通过优化终点控制目标,要求一次倒炉命中率 $\geq 85\%$,并将终点碳在0.06%~0.12%之间的范围内。

4.3.2. 降低出钢温度

由于碳-氧平衡曲线中假设 $m = [\% O] * [C \%]$ 是一个常数,实际上随温度升高,当 $[C \%]$ 一定时,碳氧积在不断升高,即熔池中与碳相平衡的 $[O]$ 在升高,当其它条件相同情况下出钢温度每升高 $1^\circ C$ [11],氧含量约上升 0.1×10^{-6} 。

4.3.3. 精炼工艺优化

精炼渣碱度对精炼过程的脱硫、脱氧均有较大的影响。碱度提高可使钢中平衡氧降低,而且可提高硫在渣钢间的分配比。因此,精炼工艺优化首先从提高精炼渣碱度入手,综合低成本控制思路,原工艺石灰消耗为5.3 Kg/t,改进方案石灰消耗提至6.6 Kg/t,按目标 $R \geq 4.0$ 控制,从而提高脱硫率及降低氧含量。另外,为保证精炼渣吸附夹杂物能力,精炼结束后延长软吹氩时间,进一步降低氧化物夹杂含量,需注意的是软吹前应先在钢包顶渣上添加一层覆盖剂以防止顶渣结壳,保持软吹过程顶渣为熔融态,以利于顶渣具备更好的吸附夹杂能力。

4.4. 工艺优化方案

综合以上优化方向及思路,具体实施方案如下:

1) 为提高 $[Mn / S]$ 比及改善表面质量,应降低钢水硫含量。通过KR深脱硫及精炼工艺优化,钢水目标 $[S] \% \leq 0.010\%$,目标 $[Mn / S]$ 比 ≥ 50 。

- 2) 优化终点控制模型, 终点碳 $\geq 0.06\%$, 一次倒炉出钢率 $\geq 85\%$, 降低初炼钢水氧化性。
- 3) 降低钢水氮含量。对废钢料型优化, 将工业打包块用量控制在 5% 以内, 降低转炉终点氮含量。此外, 通过采用弱脱氧出钢工艺, 降低出钢过程增氮。
- 4) 钛合金化优化。在自由氧含量 $\leq 5 \times 10^{-6}$ 后加高品位钛铁, 提高其回收率、降低氧化钛、氧化铝、氮化钛夹杂总量及改善钢水流动性。
- 5) 连铸采用碱度 > 1.0 的中性中包覆盖剂, 吸收氧化钛类夹杂物, 改善质量及进一步提高钢水流动性。

5. 效果验证

5.1. 氮含量的变化

通过优化废钢配料模型及调整出钢脱氧工艺, 控制增氮效果明显, 按统计数据, 改进后转炉终点氮均值为 25.3×10^{-6} , 出钢后氮含量均值为 30.1×10^{-6} (见图 6), 工艺改进后终点氮、出钢后氮含量分别降低 15.3×10^{-6} 、 20.6×10^{-6} 。

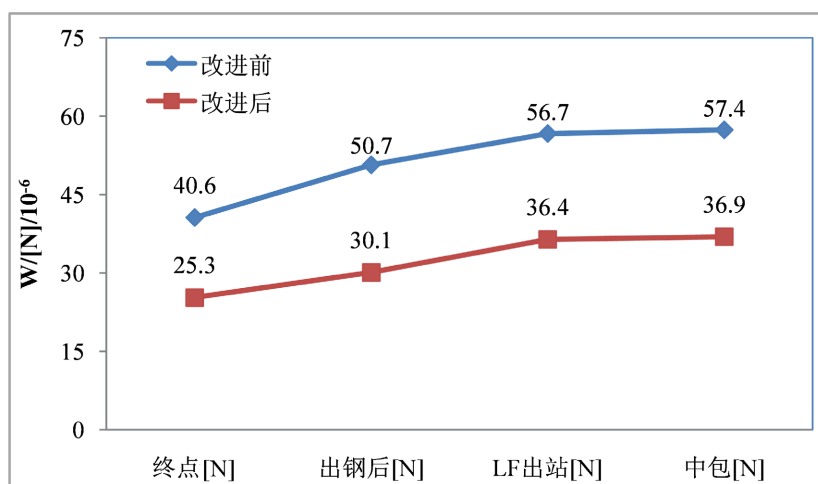


Figure 6. Nitrogen contents in the process of smelting
图 6. 各工序氮含量变化图

5.2. [Mn/S]及氧含量的变化

通过降低钢中[S]及提高[Mn/S]等手段, 边裂发生率降低至 $<0.10\%$, 具体见下表 5。

Table 5. [Mn/S] change and longitudinal crack incidence before and after improvement
表 5. 改进前后[Mn/S]变化及纵裂发生率

时间	[Mn]/%	[S]/%	纵裂发生率/%
改进前	<u>0.70~0.80</u> 0.75	<u>0.015~0.025</u> 0.021	5.8
改进后	<u>0.70~0.80</u> 0.75	<u>0.006~0.012</u> 0.009	<0.10
原工艺	<u>1.20~1.40</u> 1.30	<u>0.015~0.025</u> 0.021	<0.15

备注: 横线上为范围值, 横线下方为平均值。

5.3. 钢水氧含量变化

采用以上措施前后, 转炉冶炼终点钢液氧含量范围如下图 7 所示:

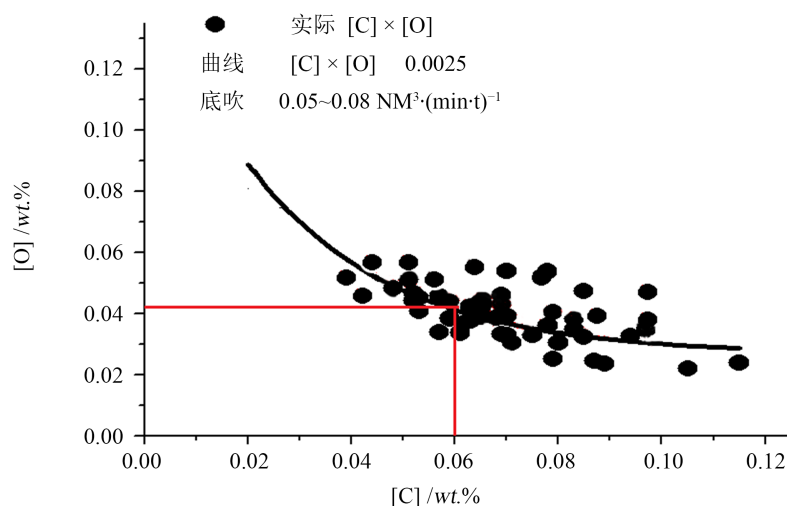


Figure 7. Trend of smelting end point [C]·[O]

图 7. 冶炼终点[C]·[O]积趋势

由图 7 可以看出, 优化后转炉出钢[O]含量基本在 600×10^{-6} 以内, [C]·[O]积中线在 0.0025 左右, 钢液氧化性控制较好。

此外, 通过降低出钢温度、提高精炼渣碱度、钛合金化工艺、软吹氩工艺优化及使用碱性中包覆盖剂, 钢水纯净度、夹杂物控制水平得到极大提升, 连铸浇注过程顺行, 结瘤问题得到根本改善。

6. 结语

1) 降低钢水氮含量的关键为对入炉废钢料型选择及控制出钢过程增氮, 通过限制工业打包块比例及改进出钢脱氧工艺, 终点氮、出钢后氮含量较改进前分别降低 15.3×10^{-6} 、 20.6×10^{-6} , 实现了低氮冶炼的控制目标。

2) 通过将钢水硫含量降低至 0.010% 以内, 提高[Mn/S]比, 采用加 Ti 降 Mn 工艺铸坯纵裂发生率低于原工艺技术水平。

3) 通过脱氧工艺优化、钛微合金化工艺优化, 钢水纯净度明显改善, 连铸生产结瘤问题得到根本改善。

4) 工艺优化后实现了批量生产 Q355B, 实现了低成本的控制目标。

参考文献

- [1] 刘复兴, 夏金魁, 杨治争. 基于转炉-氩站-连铸流程的 Q355B 低成本生产工艺研究与实践[J]. 冶金自动化, 2020, 44(S1): 43-46.
- [2] 衣海龙, 徐薇, 龙雷周, 等. 钛微合金化热轧双相钢的工艺研究[J]. 工程科学学报. 2015, 37(5): 595-599.
- [3] Yang, Y.K., Zhan, D.P., Lei, H., et al. (2021) Research on Inclusion Evolution during Re-Heating Process in Ti-Zr Deoxidized Low Carbon Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **52**, 1839-1853. <https://doi.org/10.1007/s11663-021-02150-5>
- [4] 韩孝永. 铌、钒、钛在微合金钢中的作用[J]. 宽厚板, 2006, 12(1): 39-41.
- [5] 王利, 张庆峰, 刘洪银, 等. 提高热轧窄带钢 Q355B 连续冶炼能力的生产实践[J]. 山东冶金, 2020, 42(6): 17-18.

-
- [6] 张志坚, 杨鹏辉, 李帅, 等. Mn 对高 Ti 低合金高强度钢 Q355B 组织性能影响[J]. 天津冶金, 2021(3): 33-37.
- [7] 张彦辉, 战东平, 杨永坤, 等. Ti 微合金化技术在热轧带肋钢筋中的应用[J]. 材料与冶金学报, 2020, 19(1): 51-56.
- [8] Yang, Y.K., Zhan, D.P., Lei, H., *et al.* (2020) Coupling Effect of Prior Austenite Grain Size and Inclusion Characteristics on Acicular Ferrite Formation in Ti-Zr Deoxidized Low Carbon Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **51**, 480-491. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01785-0>
- [9] 周德光. 钢中氮的控制及其对质量的影响[J]. 炼钢, 2005, 21(1): 43-57.
- [10] 祝真详. 转炉冶炼钢中氮含量的控制[J]. 本钢技术, 2010(1): 11-18.
- [11] 籍建欣. 石钢降低钢中氧含量生产实践[J]. 河北冶金, 2004(3): 29-31.