

高 S 镍生铁生产耐候钢 09CuPCrNi 转炉冶炼实验研究

Smelting Test of Weathering Resistant Steel 09CuPCrNi
Produced by High S Ni Pig Iron in Converter

供稿|李维华, 郭志强, 刘晓, 陈保战, 杜远刚 / LI Weihua, GUO Zhiqiang, LIU Xiao, CHEN Baozhan,
DU Yuangang

内
容
导
读

通过热力学和动力学理论分析了高 S 镍生铁在转炉冶炼过程合金化的可行性, 结合现有生产条件, 采用高 S 镍生铁代替镍板进行了耐候钢 09CuPCrNi 的生产工业实验研究, 实验结果表明, 高 S 镍生铁生产耐候钢 09CuPCrNi 转炉冶炼实验成功, 镍生铁在冶炼时间 230~320 s 和冶炼温度 1362~1395 °C 的区间内完成熔化过程, 并且整个冶炼过程与常规生产差异不大, 无需精炼手段可以实现成品 S 质量分数控制在 0.030% 以下, 2 炉实验钢成本降低超过 310 元/t, 具体较高的推广价值。

我国目前运营的工业建筑的平均使用寿命为 30 年左右, 80 年代、90 年代修建的公路、铁路桥梁和隧道工程结构的劣化已经到了相当严重的程度, 华南地区使用的 18 座 7~25 年的海港码头、引桥, 有腐蚀破坏的占 89%。美国国家标准局 1975 年调查当时美国国内因腐蚀造成的年经济损失为 700 亿美元, 其中因钢筋混凝土腐蚀 (图 1) 带来的损失约占 40%, 可见建筑用钢腐蚀问题已经对全球经济产生了恶劣的影响^[1-3]。为了解决建筑用钢腐蚀问题, 国内外科研人员陆续研究出了不锈钢筋、镀锌钢筋、环氧树脂涂层钢筋, 以及阴极保护法、阻锈等防腐技术, 并制定了相关标准, 在一定程度上延缓了钢筋的腐蚀, 但存在成本高、施工困难及防腐效果不理想等缺点。因此, 开展耐候钢筋的研发^[4-5]具



图 1 钢筋混凝土腐蚀情况

有十分重要的意义, 耐候钢筋是一种合金含量介于不锈钢筋和普通建筑用钢筋之间的一种钢筋, 其表

面不需要任何物理或化学方法处理,具有成本相对较低、使用方便和耐蚀性能较好等特点,09CuPCrNi是耐候钢筋的典型代表,与普通热轧带肋钢筋HRB400E相比,在其它性能一致的情况下,耐海水腐蚀性能提高30%以上。耐候钢筋09CuPCrNi主要耐蚀元素是Ni、Cr、Cu等元素,为了降低09CuPCrNi的生产成本,提高产品竞争力,公司开展镍生铁代替镍板冶炼耐候钢筋09CuPCrNi的生产实验研究,探索耐候钢筋09CuPCrNi降本增效的有

效途径。

生产实验概述

耐候钢筋09CuPCrNi生产实验共有2个炉次,化学成分控制情况如表1所示。生产工艺为:100t转炉冶炼→脱氧合金化→吹氩→连铸→热送→热轧→定尺→打捆→称重→入库。本文主要研究转炉冶炼工艺,从理论和实践研究镍生铁冶炼耐候钢筋09CuPCrNi的可行性。

表1 09CuPCrNi化学成分(质量分数)

项目	C	S	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr
内控	0.09~0.11	≤0.030	0.30~0.35	0.85~0.90	0.055~0.065	0.35~0.40	0.55~0.65	1.07~1.12
目标	0.10	≤0.020	0.33	0.87	0.060	0.38	0.60	1.10

冶炼用镍生铁主要化学成分如表2所示,从表2可以看出,S含量非常高,按出钢目标Ni质量分数0.50%预算,预计对入炉料带来S的增加量为0.012%,在转炉冶炼工艺中,铁水S含量一旦波动大,成品S含量就很难达到内控和目标要求,炉后脱硫也有一定难度;考虑到镍生铁加入量较大,出钢温降较大,对出钢温度有较高要求;另外镍生铁C含量也较高,如果炉后加入,成品C质量分数则超出范围。综上所述,镍生铁只能在吹炼前,随废钢一起入炉冶炼,镍在转炉冶炼中是否会被氧化或以其它形式减少,需要进一步研究分析。

表2 镍生铁化学成分(质量分数)

C	Si	P	S	Ni	As
2.680	0.025	0.021	0.203	8.800	<0.005

镍合金化原理分析

热力学条件分析

在物理性能方面,镍是一种耐高温的元素,其熔点为1453℃,沸点为2732℃,在当前转炉冶炼条件下,钢液温度最高不超过1700℃,低于镍的沸点,因此钢液中的镍含量不会因气化而减少。

在化学性能方面,钢液中的镍大量减少的唯一途径是被氧化进入炉渣中而被去除。在当前转炉冶炼条件下,镍能接触到的氧化剂主要包括FeO、SiO₂、MnO、CO、CO₂等,参考FeO、SiO₂、

MnO、CO、CO₂与[Ni]的标准吉布斯自由能等基础热力学数据,得到5个化学反应方程式、标准吉布斯自由能 ΔG° 和温度 T 之间的关系^[6],如表3所示。

表3 镍氧化方程式及标准吉布斯自由能

序号	化学反应方程式	$\Delta G^\circ/(\text{J/mol})$
1	$[\text{Ni}]+(\text{FeO})=[\text{Fe}]+(\text{NiO})$	$31410+69.59T$
2	$[\text{Ni}]+1/2(\text{SiO}_2)=1/2[\text{Si}]+(\text{NiO})$	$182775+15.645T$
3	$[\text{Ni}]+(\text{MnO})=[\text{Mn}]+(\text{NiO})$	$176920+3.14T$
4	$[\text{Ni}]+\text{CO}(\text{g})=[\text{C}]+(\text{NiO})$	$-87660+166.78T$
5	$[\text{Ni}]+\text{CO}_2(\text{g})=\text{CO}(\text{g})+(\text{NiO})$	$56300+30.32T$

图2所示为由表3中各化学反应方程式的标准吉布斯自由能 ΔG° 与温度 T 之间的曲线图,取现场最高出钢温度 $T=1973\text{ K}$ (即温度为1700℃)作一条实线与以上5条线相交,交点即为1700℃的标准吉

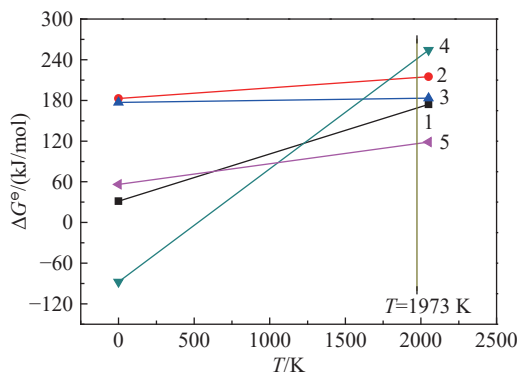


图2 镍氧化热力学分析

布斯自由能 ΔG° ，由图 2 可以看出 ΔG° 均为正值，由最小自由能原理可知，在当前炼钢环境下，[Ni] 的氧化反应均无法进行，热力学条件是不具备的，也就是说镍金属在转炉冶炼中不具备氧化的条件。

动力学条件分析

镍生铁合金化的动力学条件分析主要包括两个方面：（1）镍生铁与废钢、铁水一块装入转炉后熔化时间情况；（2）镍生铁熔化过程中对转炉冶炼生产的影响情况，如喷溅等。为了对动力学条件进行模拟分析，实验样品选取板条状的镍生铁和废钢（外形尺寸如表 4 所示），用高温耐火材料固定好并浸入温度为 1480~1500℃ 的铁水主沟内，浸入深度 100 mm，铁水流速为 4.5~5.5 t/min，研究实验样品质量随时间的变化情况，如图 3 所示。

表 4 镍生铁与废钢试样外形尺寸

试样	长度/mm	宽度/mm	厚度/mm
镍生铁	140	60	30
废钢	150	70	35

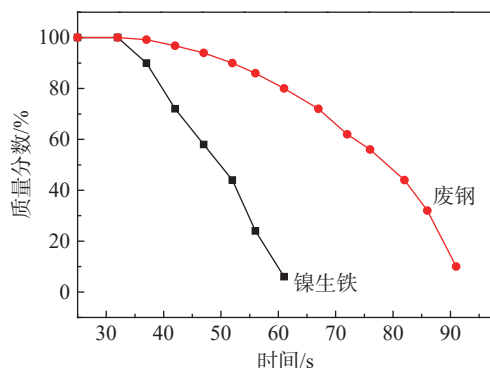


图 3 镍生铁和废钢熔化情况

从图 3 可知，镍生铁和废钢开始熔化前均需要超过 30 s 的预热时间，且镍生铁开始熔化时间较废钢要稍微提前，主要原因是其熔点较低；还可知镍生铁熔化速度更快，完全熔化需要大约 60 s，较废钢提前了约 30 s。

以上说明镍生铁合金化的动力学条件是具备的，但是以上模拟实验与实际转炉冶炼生产有 2 个主要区别：（1）实际生产中，镍生铁和废钢的重量、数量均较大，且入炉铁水温度较主沟铁水温度低很多，2 种因素叠加会显著降低镍生铁和废钢环境温度，延长了熔化时间，此项因素无法消除；（2）实际生产中，镍生铁和废钢一般是先入炉，铁水后入炉，这样会使冷料在铁水中分散不均匀，导致某些冷料“结坨”无法接触铁水，导致熔化时间增加。因此实验炉次采用铁水先入炉的装入顺序，尽量减少冷料熔化时间。

转炉冶炼工艺控制

本次实验 2 个炉次冶炼工艺操作按照以下控制要点统一操作，冶炼过程和结果根据操作过程情况有细微差别。

装入操作控制

转炉装入制度采用定量装入，具体控制情况如表 5 所示，其中 2 个炉次分别在废钢斗中加入镍生铁 6 t、铜板 380 kg 等合金，待铁水入炉后，随废钢一起共 20 t 入炉冶炼。

表 5 装入操作控制

铁水成份（质量分数）/%				铁水温度/℃	装入量/t
C	Si	P	S		
4.13	0.42	0.105	0.028	1380	113

供氧和造渣操作控制

供氧制度采用变压变枪法，装入操作完成后下枪开氧吹炼，氧枪喷头参数、氧压、氧气流量和吹炼枪位控制情况如表 6 所示，操作过程中，火焰情况不正常时枪位可以适当调节，以化渣正常为宜。造渣制度采用分批加料法，白灰总量控制在 2000~3000 kg，轻烧白云石总量控制在 1000~2000 kg，根据冶炼情况灵活调节，并控制渣料在 9 min 前加完，确保初期渣早化，过程渣化好，终渣化透作黏。

表 6 氧枪喷头参数及供氧操作控制

氧枪喷头参数					氧压/MPa	氧气流量/(m³/h)	吹炼枪位控制/mm			
类型	马赫数	喷孔夹角/(°)	扩张角/(°)	喉口长度/mm			前期	中期	后期	拉碳
四孔拉瓦尔型	2.0	12	11.5	7	0.80~0.85	20000~26000	1400~1600	1500~1800	1300~1500	1200

冶炼过程及终点操作控制

冶炼过程转炉保持全程底吹氩，过程温度控制

保证化好渣，不喷溅不返干，温度平稳上升，终点操作控制情况如表 7 所示。

表 7 终点控制

炉次	终点化学成分（质量分数）/%								温度/℃
	C	S	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	
1	0.057	0.020	痕迹	0.113	0.020	0.361	0.440	0.033	1665
2	0.052	0.021	痕迹	0.143	0.023	0.369	0.503	0.040	1668

出钢及脱氧合金化控制

出钢过程采用挡渣塞进行挡渣操作，挡渣成功率 100%，钢包顶渣渣层厚度不大于 200 mm。采用硅钙钡 FeSi45Ca11Ba10、铝铈、硅铁合金 FeSi72、硅锰合金 Mn65Si17 和铬铁进行脱氧合金化，合金加入顺序：脱氧剂→普通合金→贵重合金。脱氧合金化的同时全程吹氩处理，吹氩时间保证在 6 min 以上，钢水上连铸前加盖保温。

实验结果分析

冶炼过程分析

对 2 个实验炉次冶炼过程关键数据进行统计，如表 8 所示，从表 8 可以看出，实验炉次初渣形成时间较正常时间提前了 10 s 多，纯供氧时间延长了将近 10 s，冶炼周期延长了 10 s 左右，其它数据与正常值区别不大，主要原因是镍生铁缩短了废钢熔化时间，使液态金属与氧气反应提前，因镍生铁中含碳量较高，增加了碳氧反应时间，使纯供氧时间和冶炼周期均延长，但整体冶炼情况较正常值变化不大。

表 8 冶炼过程关键数据

项目	初渣形成时间/s	喷溅情况	纯供氧时间/s	出钢量/t	冶炼周期/s	炉况
炉次1	238	小	515	109	1525	较好
炉次2	244	小	511	110	1519	较好
正常值	255	小	507	109	1511	较好

镍合金化动力学分析

为了实践验证镍生铁的动力学条件（镍生铁熔化情况），分别在炉次冶炼到 230 s 和 300 s 时倒炉取半钢样，具体情况如表 9 所示，从表 9 可以看出，镍生铁在冶炼时间 230~300 s 和冶炼温度 1362~1395 ℃ 的区间内完成熔化过程。

表 9 镍合金化分析

炉次	取样时间/s	取样温度/℃	Ni质量分数/%	
			半钢样	连铸钢液
1	230	1362	0.37	0.47
2	300	1395	0.47	0.47

S 含量控制情况分析

本次实验 2 个炉次的倒炉和成品化学成分如表 10 所示，从表 10 可以看出，成品 S 质量分数均在 0.030% 以下，且倒炉 S 含量较成品高。实验中使用的镍生铁 S 质量分数为 0.203%，按出钢目标 Ni 质量分数 0.50% 控制，预计对入炉料带来 S 的增加量为 0.012%，实验之前采用“一贯制”管理手段，对高炉铁水中 S 质量分数提前控制≤0.020%，转炉冶炼过程和吹氩过程增加了适量的石灰；倒炉 S 质量分数分别为 0.025%、0.027%，均在终点控制范围（≤0.030%）内。通过本次实验证明，转炉按终点 Ni 质量分数 0.50% 目标配加镍生铁，在铁水 S 质量分数不高于 0.020% 时，不需要经过精炼手段，终点 S 控制到≤0.030% 是可以实现的，为以后镍生铁

表 10 倒炉和成品化学成分（质量分数）

炉次	类别	C	S	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr
1	倒炉	0.027	0.025	痕迹	0.113	0.020	0.361	0.440	0.033
	成品	0.086	0.022	0.305	0.917	0.058	0.354	0.608	1.062
2	倒炉	0.032	0.027	痕迹	0.143	0.026	0.369	0.503	0.040
	成品	0.091	0.026	0.355	0.903	0.059	0.367	0.588	1.133

代替镍板的推广应用积累了经验。

降本情况分析

本次实验 2 炉钢和常规生产的铁水加入量均为

92 t, 冷料加入量和单价如表 11 所示, 2 炉实验生产节约成本为 $298900-230408=68492$ 元, 按照出钢量 220 t 计算, 降本 311.33 元/t。

表 11 降本情况分析

类别	加入量/t			单价/(元/t)			价值合计/元	出钢量/t	降本/(元/t)
	镍板	废钢	镍生铁	镍板	废钢	镍生铁			
常规生产	1.0	41.0	0				298900		
实验生产	0	29.2	12.0	180000	2900	12144	230408	220	311.33

结论

(1) 通过理论分析和实验分析, 可以看出镍生铁在转炉冶炼过程中的热力学和动力学条件是具备的, 镍在冶炼过程中基本不会被氧化, 镍生铁熔化速度较废钢更快, 镍生铁在冶炼时间 230~300 s 和冶炼温度 1362~1395 °C 的区间内完成熔化过程。

(2) 通过实验分析, 实验炉次冶炼过程在局部有所变化, 但整体冶炼情况较正常值变化不大, 不影响正常生产的进行; 通过采用“一贯制”管理, 无需精炼手段可以实现成品 S 质量分数控制到 0.030% 以下。

(3) 成本计算结果表明, 高 S 镍生铁生产耐候钢 09CuPCrNi 转炉冶炼实验较为成功, 2 炉实验钢降本在 310 元/t 以上, 具体较高的推广价值。

参考文献

[1] 陈妍, 许营, 田玉婷, 等. 海洋环境用耐候钢研发现状及发展

趋势. 鞍钢技术, 2022(1): 5

[2] 徐德祥, 王睿谦, 范增为, 等. 稀土耐候钢耐蚀性能评价方法及产业应用. 上海金属, 2020, 42(6): 74

[3] 李超, 谭广杰. 油船货油舱用耐候钢研究进展. 科技视界, 2012(34): 113

[4] 李维华, 林致明, 王伟, 等. 耐海洋腐蚀 HRB400cE 转炉冶炼生产实践. 金属世界, 2021(1): 62

[5] 李维华. 钒氮微合金化 HRB500E 钢筋的制备及热处理. 金属世界, 2022(5): 61

[6] 曹磊, 高云飞, 王国连. 含镍生铁在转炉冶炼含镍钢中的应用. 炼钢, 2022, 38(2): 20

作者简介: 李维华 (1983—), 男, 湖北天门人, 工程师, 2011 年毕业于内蒙古科技大学钢铁冶金专业, 主要研究方向: 炼钢工艺技术, 获得发明专利 10 余项, 发表论文 50 余篇。通信地址: 福建省漳州市芗城区浦南镇店仔圩福建三宝钢铁有限公司; E-mail: 2889523288@qq.com。