



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103031492 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 10

(21) 申请号 201210535052. X

(22) 申请日 2012. 12. 12

(71) 申请人 攀钢集团成都钢钒有限公司

地址 610303 四川省成都市青白江区团结南路 268 号

(72) 发明人 马欢鱼 苏雄杰 冯文全 尹人洁

(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286

代理人 王占杰 韩明星

(51) Int. Cl.

C22C 38/22 (2006. 01)

C22C 33/04 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

一种高强韧性气瓶用钢及其冶炼方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高强韧性气瓶用钢及其冶炼方法,该冶炼方法包括:初炼钢水;当钢水中的 $C \geq 0.08\%$ , $P \leq 0.006\%$ , $As \leq 0.030\%$ , $Sn \leq 0.010\%$ 时,向钢包出钢,在出钢过程中进行预脱氧和合金化操作;在钢包精炼炉中进行精炼,并在精炼过程中分段控制钢水的化学成分,其中,在第一段,进行合金化;在第二段,调节钢水中的磷和Al含量;在第三段,调节钢水中的硫含量,然后出钢;对钢水执行真空脱气工序,然后执行连铸工序,从而得到高强韧性气瓶用钢,所述高强韧性气瓶用钢包含:0.26%~0.34%的C,0.17%~0.37%的Si,0.40%~0.70%的Mn,0.012%~0.020%的P,0.012%~0.020%的S, $P+S \leq 0.030\%$ ,0.80%~1.10%的Cr,0.15%~0.25%的Mo,0.020%~0.045%的Al,不大于0.030%的As,不大于0.010%的Sn,余量为Fe和不可避免的杂质。

1. 一种高强韧性气瓶用钢的冶炼方法,包括以下步骤:

(a) 初炼钢水;

(b) 当钢水中的  $C \geq 0.08\%$ ,  $P \leq 0.006\%$ ,  $As \leq 0.030\%$ ,  $Sn \leq 0.010\%$  时,向钢包出钢,在出钢过程中进行预脱氧和合金化操作;

(c) 在钢包精炼炉中进行精炼,并在精炼过程中分段控制钢水的化学成分,其中,在第一段,进行合金化;在第二段,调节钢水中的磷和 Al 含量;在第三段,调节钢水中的硫含量,然后出钢;

(d) 对钢水执行真空脱气工序,然后执行连铸工序,从而得到高强韧性气瓶用钢,

所述高强韧性气瓶用钢包含:0.26%~0.34%的 C,0.17%~0.37%的 Si,0.40%~0.70%的 Mn,0.012%~0.020%的 P,0.012%~0.020%的 S, $P+S \leq 0.030\%$ ,0.80%~1.10%的 Cr,0.15%~0.25%的 Mo,0.020%~0.045%的 Al,不大于 0.030%的 As,不大于 0.010%的 Sn,余量为 Fe 和不可避免的杂质。

2. 根据权利要求 1 所述的冶炼方法,其中,在步骤 (c) 中,在第一段中,加入 FeMn、FeCr、FeSi、FeMo 合金和增碳剂进行 C、Si、Mn、Cr、Mo 的成分调节,从而钢水包含:0.27%~0.33%的 C,0.17%~0.33%的 Si,0.45%~0.68%的 Mn,0.85%~1.05%的 Cr,以及 0.16%~0.23%的 Mo;在第二段中,加入磷铁对钢水中的磷进行调节,使钢水的磷含量稳定在 0.012%~0.018%的范围内,并喂入 Al 线,以将 Al 含量调节至 0.048%~0.065%;在第三段中,去除钢包中 50%~67%的渣子后,加入硫铁对钢水中的硫含量进行调节,使钢水中的硫含量达到 0.012%~0.018%。

3. 根据权利要求 1 所述的冶炼方法,其中,所述高强韧性气瓶用钢包含:0.27%~0.33%的 C,0.17%~0.35%的 Si,0.45%~0.68%的 Mn,0.012%~0.018%的 P,0.012%~0.018%的 S, $P+S \leq 0.030\%$ ,0.85%~1.05%的 Cr,0.16%~0.23%的 Mo,0.028%~0.045%的 Al,不大于 0.030%的 As,不大于 0.010%的 Sn,余量为 Fe 和不可避免的杂质。

4. 根据权利要求 1 所述的冶炼方法,其中,在步骤 (b) 和 (c) 中,出钢温度均在 1620°C~1660°C 的范围内。

5. 根据权利要求 1 所述的冶炼方法,其中,在步骤 (b) 中,当出钢量为 1/3 时,加入脱氧剂 CaBaAlSi 或 CaAlSi 进行预脱氧,并加入 Al 以及锰铁合金进行合金化。

6. 根据权利要求 1 所述的冶炼方法,其中,在步骤 (d) 的真空脱气工序中,保持真空度  $\leq 66.7\text{Pa}$ ,保持时间  $\geq 15$  分钟,直到炉渣不再发泡并继续保持 2 分钟以上;破真空后,喂 Si-Ca 线 0.5~0.8kg/t,然后对钢水进行静吹,静吹时间  $\geq 12$  分钟。

7. 根据权利要求 1 所述的冶炼方法,其中,在步骤 (d) 的真空脱气工序中,控制真空脱气炉的出罐钢水温度,使得连浇第一炉的温度为 1575°C~1590°C,第二炉及以后为 1570°C~1580°C。

8. 根据权利要求 1 所述的冶炼方法,其中,在步骤 (d) 的连铸工序中,铸坯采用坑冷方式进行缓冷,进坑温度  $\geq 500^\circ\text{C}$ ,出坑温度  $\leq 100^\circ\text{C}$ 。

9. 一种高强韧性气瓶用钢,所述高强韧性气瓶用钢以重量计包含:0.26%~0.34%的 C,0.17%~0.37%的 Si,0.40%~0.70%的 Mn,0.012%~0.020%的 P,0.012%~0.020%的 S, $P+S \leq 0.030\%$ ,0.80%~1.10%的 Cr,0.15%~0.25%的 Mo,0.020%~0.045%的 Al,不大于 0.030%的 As,不大于 0.010%的 Sn,余量为 Fe 和不可避免的杂质。

10. 根据权利要求 9 所述的高强韧性气瓶用钢,其中,所述高强韧性气瓶用钢包含: 0.27% ~ 0.33% 的 C,0.17% ~ 0.35% 的 Si,0.45% ~ 0.68% 的 Mn,0.012% ~ 0.018% 的 P, 0.012% ~ 0.018% 的 S, $P+S \leq 0.030\%$ ,0.85% ~ 1.05% 的 Cr,0.16% ~ 0.23% 的 Mo,0.028% ~ 0.045% 的 Al,不大于 0.030% 的 As,不大于 0.010% 的 Sn,余量为 Fe 和不可避免的杂质。

## 一种高强韧性气瓶用钢及其冶炼方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及冶金行业炼钢技术领域,具体地涉及一种汽车用薄壁高强韧性高压气瓶用合金钢及其冶炼方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,已经广泛地开始应用压缩天然气作为汽车用燃料,其最显著的优势是降低燃料费用、解决汽油短缺、延长发动机寿命及节省维修费用等。在天然气燃料汽车供应系统中,作为其载体的压缩天然气(CNG)瓶,不仅需要具有足够的强度来承受来自瓶内的较高气体压力以及每天刹车、路面颠簸、充气加载和放气卸载等;而且还要控制其总重量以减少汽车的燃料消耗。此外,对于压缩天然气而言,其中还会含有 $H_2S$ 、 $CO_2$ 等腐蚀性有害成分,其中 $H_2S$ 应力腐蚀最为严重。因此,压缩天然气瓶须使用高强度、D/S大的薄壁无缝钢管来制造。而且,为了保证气瓶的安全和后续的生产及使用性能,气瓶用钢不仅应具有很高的钢质纯净度,还要具有良好的强度、韧性、成形性和耐腐蚀性等综合性能。

[0003] 随着清洁燃料的使用和天然气汽车的普及,高强韧性薄壁无缝钢管越来越多地被用作高压气瓶。高强韧性薄壁无缝钢管作为高压气瓶的主要原材料,其生产难度高。

[0004] 30CrMo 钢是一种常用的 Cr-Mo 系列的气瓶用钢,主要用于汽车用高压气瓶,其突出的优点是强度高、抗 $H_2S$ 腐蚀性和综合性能优良。30CrMo 钢的成分一般包含以重量计:0.26%~0.34%的C,0.17%~0.37%的Si,0.40%~0.70%的Mn,不大于0.020%的P,不大于0.020%的S,且 $P+S \leq 0.030\%$ ,0.80%~1.10%的Cr,0.15%~0.25%的Mo,余量为Fe和不可避免的杂质。然而,现有的30CrMo钢要求进行的抗 $H_2S$ 腐蚀检验存在周期长、费用高的问题。

### 发明内容

[0005] 为了实现上述一个或多个目的,本发明提供了一种高强韧性气瓶用钢,所述高强韧性气瓶用钢以重量计包含:0.26%~0.34%的C,0.17%~0.37%的Si,0.40%~0.70%的Mn,0.012%~0.020%的P,0.012%~0.020%的S, $P+S \leq 0.030\%$ ,0.80%~1.10%的Cr,0.15%~0.25%的Mo,0.020%~0.045%的Al,不大于0.030%的As,不大于0.010%的Sn,余量为Fe和不可避免的杂质。更优选地,本发明提供的高强韧性气瓶用钢以重量计包含:0.27%~0.33%的C,0.17%~0.35%的Si,0.45%~0.68%的Mn,0.012%~0.018%的P,0.012%~0.018%的S, $P+S \leq 0.030\%$ ,0.85%~1.05%的Cr,0.16%~0.23%的Mo,0.028%~0.045%的Al,不大于0.030%的As,不大于0.010%的Sn,余量为Fe和不可避免的杂质。

[0006] 根据本发明的高强韧性气瓶用钢的冶炼方法包括以下步骤:(a)初炼钢水;(b)当钢水中的 $C \geq 0.08\%$ , $P \leq 0.006\%$ , $As \leq 0.030\%$ , $Sn \leq 0.010\%$ 时,向钢包出钢,在出钢过程中进行预脱氧和合金化操作;(c)在钢包精炼炉中进行精炼,并在精炼过程中分段控制钢水的化学成分,其中,在第一段,进行合金化;在第二段,调节钢水中的磷和Al含量;在第三段,调节钢水中的硫含量,然后出钢;(d)对钢水执行真空脱气工序,然后执行连

铸工序,从而得到高强韧性气瓶用钢,所述高强韧性气瓶用钢包含:0.26%~0.34%的C,0.17%~0.37%的Si,0.40%~0.70%的Mn,0.012%~0.020%的P,0.012%~0.020%的S, $P+S \leq 0.030\%$ ,0.80%~1.10%的Cr,0.16%~0.23%的Mo,0.020%~0.045%的Al,不大于0.030%的As,不大于0.010%的Sn,余量为Fe和不可避免的杂质。

[0007] 在步骤(c)中,在第一段中,加入FeMn、FeCr、FeSi、FeMo合金和增碳剂进行C、Si、Mn、Cr、Mo的成分调节,从而钢水包含:0.27%~0.33%的C,0.17%~0.33%的Si,0.45%~0.68%的Mn,0.85%~1.05%的Cr,以及0.16%~0.23%的Mo;在第二段中,加入磷铁对钢水中的磷进行调节,使钢水的磷含量稳定在0.012%~0.018%的范围内,并喂入Al线,将Al含量调节至0.048%~0.065%的范围内;在第三段中,去除钢包中约50%~67%的渣子后,加入硫铁对钢水中的硫含量进行调节,使钢水中的硫含量达到0.012%~0.018%。

[0008] 在步骤(b)和(c)中,出钢温度均在1620℃~1660℃的范围内。

[0009] 在步骤(b)中,当出钢量为1/3时,加入脱氧剂CaBaAlSi或CaAlSi进行预脱氧,并加入Al以及锰铁合金进行合金化。

[0010] 在步骤(d)的真空脱气工序中,保持真空度 $\leq 66.7\text{Pa}$ ,保持时间 $\geq 15$ 分钟,直到炉渣不再发泡并继续保持2分钟以上。破真空后,喂Si-Ca线0.5~0.8kg/t,然后对钢水进行静吹,静吹时间 $\geq 12$ 分钟。

[0011] 在步骤(d)的真空脱气操作中,控制真空脱气炉的出罐钢水温度,使得连浇第一炉的温度为1575℃~1590℃,第二炉及以后为1570℃~1580℃。

[0012] 在步骤(d)的连铸工序中,铸坯采用坑冷方式进行缓冷,进坑温度 $\geq 500\text{℃}$ ,出坑温度 $\leq 100\text{℃}$ 。

[0013] 另一方面,本发明提供了一种高强韧性气瓶用钢,所述高强韧性气瓶用钢以重量计包含:0.27%~0.33%的C,0.17%~0.35%的Si,0.45%~0.68%的Mn,0.012%~0.018%的P,0.012%~0.018%的S, $P+S \leq 0.030\%$ ,0.85%~1.05%的Cr,0.16%~0.23%的Mo,0.028%~0.045%的Al,不大于0.030%的As,不大于0.010%的Sn,余量为Fe和不可避免的杂质。

[0014] 根据本发明的高强韧性气瓶用钢的冶炼方法,能够生产出P、S和Al成分范围窄而且稳定、非金属夹杂物级别低的薄壁高强韧性抗H<sub>2</sub>S腐蚀气瓶用30CrMo钢,其综合性能优异,并能够满足气瓶用钢的高质量要求。

### 具体实施方式

[0015] 为了降低抗H<sub>2</sub>S检验频次,需要开发一种含有一定量的P、S、Al元素,即,含有临界P、S含量且满足细化晶粒的Al含量,同时又重视抗腐蚀性,并确保钢质纯净度的薄壁高强度高压气瓶用钢,从而使得低于此P、S临界含量的高强韧性高压气瓶免于进行抗H<sub>2</sub>S腐蚀检验。

[0016] 目前,已公开的高压气瓶管用CrMo钢的冶炼方法为:电弧炉冶炼(转炉吹炼)+炉外精炼+真空脱气+连铸成圆坯(铸锭+开坯)。因为磷和硫在高压气瓶钢中是有害元素,它们会降低高压气瓶的抗H<sub>2</sub>S腐蚀性能并增加合金钢的热裂倾向,所以对气瓶用钢的热加工性能有着不利的影响。因此,气瓶用钢从钢质纯净度要求方面,无论哪种方法,都是控制钢中的P、S含量越低越好;而且在低氧(如果冶炼气氛是高氧条件,那么加入钢水中的Al合

金只能起脱氧剂作用,而无法进入钢中起到微合金-细化晶粒作用,同时钢中非金属夹杂难以去除)条件下,S元素收得率不稳定,并且硫化物、氧化物等非金属夹杂物的级别控制变得困难,从而影响钢的使用性能。现有的这些冶炼方法都很难使含P、S和Al的CrMo钢实现P、S和Al三种元素的稳定控制,并同时保证抗H<sub>2</sub>S腐蚀性能、使用及生产性能达到与其它低P、S高压气瓶钢相同的水平。

[0017] 根据本发明的高强韧性气瓶用钢为含S、P、Al的30CrMo钢,以重量计包含:0.26%~0.34%的C,0.17%~0.37%的Si,0.40%~0.70%的Mn,0.012%~0.020%的P,0.012%~0.020%的S,P+S≤0.030%,0.80%~1.10%的Cr,0.15%~0.25%的Mo,0.020%~0.045%的Al,不大于0.030%的As,不大于0.010%的Sn,余量为Fe和不可避免的杂质。更优选地,本发明提供的高强韧性气瓶用钢以重量计包含:0.27%~0.33%的C,0.17%~0.35%的Si,0.45%~0.68%的Mn,0.012%~0.018%的P,0.012%~0.018%的S,P+S≤0.030%,0.85%~1.05%的Cr,0.16%~0.23%的Mo,0.028%~0.045%的Al,不大于0.030%的As,不大于0.010%的Sn,余量为Fe和不可避免的杂质。在本说明书中,涉及到的成分的含量均为重量百分比含量。

[0018] 下面将详细地描述根据本发明的高强韧性气瓶用钢的冶炼方法,根据本发明的高强韧性气瓶用钢的冶炼方法包括初炼钢水、钢包精炼炉(LF)精炼、真空脱气以及连铸。

[0019] 首先,执行电炉冶炼,以初炼钢水。具体地,在电炉(例如,EBT-电炉)中进行钢液的初炼,原料由30%~40%的中磷铁水和60%~70%的废钢组成,在冶炼过程中采用泡沫渣埋弧工艺,熔氧结合以强化前期脱磷;保证熔池沸腾良好,促进夹杂物上浮和气体逸出。采用偏心炉底出钢和留钢操作,保证出钢时不下渣。

[0020] 电炉冶炼终点控制:C≥0.08%,P≤0.006%,As≤0.030%,Sn≤0.010%;出钢温度在1620℃~1660℃的范围内。

[0021] 当达到上述出钢条件时进行出钢、预脱氧和合金化操作。在出钢过程中,当出钢量为大约1/3时,开始加入脱氧剂CaBaAlSi<sub>2.0</sub>~3.5kg/t(或CaAlSi<sub>3.0</sub>~4.5kg/t),并加入Al<sub>1.2</sub>~1.5kg/t和合适的锰铁合金。

[0022] 然后,在钢包精炼炉中进行精炼。具体地,为了保证钢质纯净度,LF精炼全过程采用白渣冶炼,但这样会引起大量脱S,而且Al含量在精炼、VD及连铸浇铸过程中也会有所损耗。因此,为了将P、S和Al控制在合适的范围内,必须对钢水进行增P、S、Al操作。因此,在本发明中,采用分段控制化学成分的方法来保证P、S和Al的准确控制。稍后将详细描述分段控制化学成分的方法。

[0023] 通常,在精炼前喂入Al线,喂入量为3~5m/t。

[0024] 当钢包到达加热工位后,保持底吹Ar畅通,采用大渣量的埋弧操作,以减少钢水与大气的接触,并减少钢水吸气;同时分批加入还原剂进行扩散脱氧,直至渣白,白渣保持时间≥20min,且每隔5分钟检查炉渣,并根据情况调节渣况以保持白渣出钢。

[0025] 本发明的分段控制化学成分的方法主要包括下述步骤:

[0026] 在第一段中,在渣白后,根据成分分析结果,加入FeMn、FeCr、FeSi、FeMo合金和增碳剂进行C、Si、Mn、Cr、Mo的成分调节,搅拌均匀后,使钢水包含:0.27%~0.33%的C,0.17%~0.33%的Si,0.45%~0.68%的Mn,0.85%~1.05%的Cr,以及0.16%~0.23%的Mo。

[0027] 在第二段中,在 P 成分含量稳定后,根据钢中的 P 和 Al 的含量,加入磷铁对钢水中的 P 进行调整,使钢中的 P 含量稳定控制在 0.012% ~ 0.017% 的范围内;并喂入 Al 线,以将 Al 含量调节至 0.048% ~ 0.065%。

[0028] 在第三段中,将钢包吊出,去除钢包中的大约 50% ~ 67% 的渣子后,加入硫铁对钢水中的硫含量进行调整,使钢中的 S 含量达到 0.013% ~ 0.018%,并满足  $(P+S) \leq 0.030\%$ 。依靠钢水与渣之间快速地达到 S 平衡,不仅保证了 S 含量的稳定控制,而且有效地提高了钢水 S 的收得率。

[0029] 随后,在 1620°C ~ 1660°C 的温度范围进行 LF 出钢温度,其中,连浇第一炉出钢温度按中上限控制。

[0030] 然后,对钢水执行真空脱气工序。具体地说,将钢包吊入真空罐进行真空脱气,抽真空以保持真空度  $\leq 66.7\text{Pa}$ ,保持时间  $\geq 15$  分钟,直至炉渣不再明显发泡并继续保持 2 分钟以上。为了促使夹杂物的充分上浮,抽真空过程中随时注意钢水沸腾情况,并及时调整 Ar 气压力。破真空后,喂 Si-Ca 线 0.5 ~ 0.8kg/t,然后对钢水进行静吹,静吹时间  $\geq 12$  分钟,在静吹时,保持钢液面蠕动且钢液不得裸露。

[0031] 控制真空脱气炉的出罐钢水温度,使得连浇第一炉的温度为 1575°C ~ 1590°C,第二炉及以后为 1570°C ~ 1580°C。

[0032] 最后,执行连铸工序。具体地,为了保证弧形圆坯连铸机的铸坯质量和浇注的顺利进行,主要控制以下几个方面:(1)保证中间包烘烤良好,烘烤温度  $\geq 1100^\circ\text{C}$ ;(2)钢液从钢包到中间包的长水口采用“Ar 气 + 密封垫”保护浇铸,以防止钢水二次氧化和 Al 的烧损,保证钢质纯净度;(3)中间包液位控制要求:连铸过程中时刻注意中间包液面高度,尽可能提高中间包开浇液面高度,开浇液面高度  $\geq 650\text{mm}$ ,以保证钢水成分的均匀性和钢质纯净度;过程浇注液面高度  $\geq 700\text{mm}$ ,连浇液面  $\geq 400\text{mm}$ ;(4)连铸中间包采用双层覆盖剂进行保护,在连铸过程中随时观察中间包液面的覆盖状况,防止出现中间包钢液面覆盖不良或钢液裸露的现象;(5)中间包钢水过热度为 20°C ~ 40°C 的温度,二冷水采用弱冷模式。而且,采用低拉速浇注,拉坯速度为 380 ~ 540 公斤/分钟;(6)如果铸坯规格要求为  $\Phi 310\text{mm}$  以上,则使用结晶器电磁搅拌,以保证铸坯中心结晶组织的致密、均匀,增加中心等轴晶率;(7)铸坯采取坑冷方式进行缓冷,进坑温度  $\geq 500^\circ\text{C}$ ,出坑温度  $\leq 100^\circ\text{C}$ 。

[0033] 下面结合示例进一步说明本发明的高强韧性气瓶用钢及其冶炼方法。

#### [0034] 示例 1

[0035] 在公称容量为 70 吨的 EBT-电炉中,加入 35% 的中磷铁水和 65% 的废钢,在冶炼过程中采用泡沫渣埋弧工艺,以减少钢水吸入氮气,并保持熔池沸腾良好以促进夹杂物上浮和气体逸出。另外,采用熔氧结合工艺以强化前期脱 P。控制终点 C 为 0.12%、P 为 0.005%,并控制  $As \leq 0.030\%$ ,  $Sn \leq 0.010\%$ 。

[0036] 在达到上述出钢条件时进行出钢,出钢温度为 1637°C。在出钢过程中,当钢包内钢水量为 25t 时,按先后顺序加入脱氧剂 CaBaAlSi3.4kg/t 进行脱氧,并加入 Al1.45kg/t 及合适的锰铁合金进行合金化。在出钢完毕后且在进入 LF 前,喂入 Al 线 3.7m/t。

[0037] 钢包进入加热工位,测得钢水温度为 1560°C,加入合成渣 1000kg,同时加入还原剂(包含 30% ~ 70% 的电石、5% ~ 20% 的 SiCa、30% ~ 50% 的铝渣)120kg 至渣面进行扩散脱氧;渣白后,取样分析钢水成分并测温。每隔 5 分钟检查炉渣,白渣保持时间 45 分钟,并根

据情况调节渣况以保持白渣出钢。

[0038] 根据钢水分析结果,加入 FeMn、FeCr、FeSi、FeMo 合金和增碳剂进行 C、Si、Mn、Cr、Mo 的成分调节,搅拌均匀后,钢水包含 :0.27% 的 C,0.24% 的 Si,0.51% 的 Mn,0.007% 的 P,0.006% 的 S,0.98% 的 Cr,0.18% 的 Mo,0.056% 的 Al,0.013% 的 As,0.007% 的 Sn。

[0039] 当 P 含量稳定后,根据钢中的 P 和 Al 的含量加入适当磷铁和喂入 Al 线对磷和 Al 进行微调,使钢中的 P 为 0.014%, Al 含量为 0.058%。

[0040] 然后,吊出钢包,去除钢包中的约 50% 的渣子后,加入硫铁对钢水中的硫含量进行调整,使钢中 S 含量达到 0.015%。随后,在 1620℃~1660℃ 的温度范围进行 LF 出钢温度,其中,连浇第一炉出钢温度按中上限控制。

[0041] 然后,对钢水执行真空脱气处理。即,将钢包吊入 VD 罐进行真空脱气,在  $\leq 66.7$  Pa 的真空度下保持时间 18 分钟。破真空后,喂 Si-Ca 线 0.77kg/t 对钢中夹杂物进行变性处理,取样检测钢水成分,测得钢水以重量计包含 :0.27% 的 C,0.26% 的 Si,0.51% 的 Mn,0.014% 的 P,0.015% 的 S,0.029% 的 (P+S),0.98% 的 Cr,0.18% 的 Mo,0.036% 的 Al,0.013% 的 As,0.007% 的 Sn,余量为 Fe 和不可避免的杂质。

[0042] 然后对钢水进行静吹,静吹时间为 15 分钟,在静吹时保持钢液面蠕动且钢液不裸露。静吹后向钢中加入保温剂。

[0043] 控制 VD 出罐温度为 1585℃。

[0044] 最后,将钢包送到三流圆坯连铸机进行浇铸,浇注规格为  $\Phi 280$ mm。钢包到中间包的长水口全程采用“Ar 气 + 密封圈”保护浇注。中间包浇注使用前保证清洁干燥,内表面采用 MgCa 质涂料。对中间包进行烘烤的温度为 1110℃。连铸中间包采用双层覆盖剂进行保护,在连铸过程中随时观察中间包液面的覆盖状况,防止出现中间包钢液面覆盖不良或钢液裸露的现象。中间包钢水过热度为 24℃~29℃,二冷水用量为 0.337L/kg,拉速为 422 公斤 / 分钟。连铸开浇液面高度 680mm,过程液面 720mm。将得到的铸坯采取坑冷方式进行缓冷,铸坯入坑温度为 512℃,出坑温度为 93℃。根据上述方法得到根据本发明的高强韧性气瓶用钢。

[0045] 示例 2

[0046] 在公称容量为 70 吨的 EBT- 电炉中,加入 30% 的中磷铁水和 70% 的废钢,在冶炼过程中采用泡沫渣埋弧工艺,以减少钢水吸入氮气,并保持熔池沸腾良好以促进夹杂物上浮和气体逸出。另外,采用熔氧结合工艺以强化前期脱 P。控制终点 C 为 0.13%、P 为 0.006%,并控制 As  $\leq 0.030\%$ , Sn  $\leq 0.010\%$ 。

[0047] 在达到上述出钢条件时进行出钢,出钢温度为 1660℃。在出钢过程中,当钢包内钢水量为 25t 时,按先后顺序加入脱氧剂 CaAlSi4.0kg/t 进行脱氧,并加入 Al1.5kg/t 及合适的锰铁合金进行合金化。在出钢完毕后且在进入 LF 前,喂入 Al 线 4.0m/t。

[0048] 钢包进入加热工位,测得钢水温度为 1570℃,加入合成渣 800kg,同时加入还原剂(包含 30%~70% 的电石、5%~20% 的 SiCa、30%~50% 的铝渣) 120kg 至渣面进行扩散脱氧;渣白后,取样分析钢水成分并测温。每隔 5 分钟检查炉渣,白渣保持时间 45 分钟,并根据情况调节渣况以保持白渣出钢。

[0049] 根据钢水分析结果,加入 FeMn、FeCr、FeSi、FeMo 合金和增碳剂进行 C、Si、Mn、Cr、Mo 的成分调节,搅拌均匀后,钢水包含 :0.30% 的 C,0.26% 的 Si,0.46% 的 Mn,0.009% 的 P,



0.008%的 S, 0.86%的 Cr, 0.23%的 Mo, 0.028%的 Al, 0.014%的 As, 0.008%的 Sn。

[0050] 当 P 含量稳定后, 根据钢中的 P 和 Al 的含量加入适当磷铁和喂入 Al 线对磷和 Al 进行微调, 使钢中的 P 为 0.017%, Al 含量为 0.065%。

[0051] 然后, 吊出钢包, 去除钢包中的约 67%的渣子后, 加入硫铁对钢水中的硫含量进行调整, 使钢中 S 含量达到 0.013%, (P+S) 为 0.030%。随后, 在 1620℃~1660℃的温度范围进行 LF 出钢温度, 其中, 连浇第一炉出钢温度按中上限控制。

[0052] 然后, 对钢水执行真空脱气处理。即, 将钢包吊入 VD 罐进行真空脱气, 在  $\leq 66.7$  Pa 的真空度下保持时间 20 分钟。破真空后, 喂 Si-Ca 线 0.70kg/t 对钢中夹杂物进行变性处理, 取样检测钢水成分, 测得钢水以重量计包含: 0.30%的 C, 0.27%的 Si, 0.46%的 Mn, 0.017%的 P, 0.012%的 S, 0.029%的 (P+S), 0.86%的 Cr, 0.23%的 Mo, 0.043%的 Al, 0.014%的 As, 0.008%的 Sn, 余量为 Fe 和不可避免的杂质。

[0053] 然后对钢水进行静吹, 静吹时间为 15 分钟, 在静吹时保持钢液面蠕动且钢液不裸露。静吹后向钢中加入保温剂。

[0054] 控制 VD 出罐温度为 1580℃。

[0055] 最后, 将钢包送到三流圆坯连铸机进行浇铸, 浇注规格为  $\Phi 280$ mm。钢包到中间包的长水口全程采用“Ar 气 + 密封圈”保护浇注。中间包浇注使用前保证清洁干燥, 内表面采用 MgCa 质涂料。对中间包进行烘烤的温度为 1115℃。连铸中间包采用双层覆盖剂进行保护, 在连铸过程中随时观察中间包液面的覆盖状况, 防止出现中间包钢液面覆盖不良或钢液裸露的现象。中间包钢水过热度为 24℃~29℃, 二冷水用量为 0.339L/kg, 拉速为 423 公斤/分钟。连浇液面高度 680mm, 过程液面 720mm。将得到的铸坯采取坑冷方式进行缓冷, 铸坯入坑温度为 512℃, 出坑温度为 96℃。根据上述方法得到根据本发明的高强韧性气瓶用钢。

[0056] 示例 3

[0057] 在公称容量为 70 吨的 EBT- 电炉中, 加入 40%的中磷铁水和 60%的废钢, 在冶炼过程中采用泡沫渣埋弧工艺, 以减少钢水吸入氮气, 并保持熔池沸腾良好以促进夹杂物上浮和气体逸出。另外, 采用熔氧结合工艺以强化前期脱 P。控制终点 C 为 0.15%、P 为 0.005%, 并控制 As  $\leq 0.030\%$ , Sn  $\leq 0.010\%$ 。

[0058] 在达到上述出钢条件时进行出钢, 出钢温度为 1650℃。在出钢过程中, 当钢包内钢水量为 25t 时, 按先后顺序加入脱氧剂 CaBaAlSi3.4kg/t 进行脱氧, 并加入 Al1.45kg/t 及合适的锰铁合金进行合金化。在出钢完毕后且在进入 LF 前, 喂入 Al 线 3.5m/t。

[0059] 钢包进入加热工位, 测得钢水温度为 1565℃, 加入合成渣 1000kg, 同时加入还原剂(包含 30%~70%的电石、5%~20%的 SiCa、30%~50%的铝渣)120kg 至渣面进行扩散脱氧; 渣白后, 取样分析钢水成分并测温。每隔 5 分钟检查炉渣, 白渣保持时间 43 分钟, 并根据情况调节渣况以保持白渣出钢。

[0060] 根据钢水分析结果, 加入 FeMn、FeCr、FeSi、FeMo 合金和增碳剂进行 C、Si、Mn、Cr、Mo 的成分调节, 搅拌均匀后, 钢水包含: 0.29%的 C, 0.18%的 Si, 0.68%的 Mn, 0.006%的 P, 0.004%的 S, 1.05%的 Cr, 0.16%的 Mo, 0.051%的 Al, 0.013%的 As, 0.007%的 Sn。

[0061] 当 P 含量稳定后, 根据钢中的 P 和 Al 的含量加入适当磷铁和喂入 Al 线对磷和 Al 进行微调, 使钢中的 P 为 0.012%, Al 含量为 0.055%。

[0062] 然后,吊出钢包,去除钢包中的约 60% 的渣子后,加入硫铁对钢水中的硫含量进行调整,使钢中 S 含量达到 0.018%。随后,在 1620℃~1660℃ 的温度范围进行 LF 出钢温度,其中,连浇第一炉出钢温度按中上限控制。

[0063] 然后,对钢水执行真空脱气处理。即,将钢包吊入 VD 罐进行真空脱气,在  $\leq 66.7$  Pa 的真空度下保持时间 18 分钟。破真空后,喂 Si-Ca 线 0.75kg/t 对钢中夹杂物进行变性处理,取样检测钢水成分,测得钢水以重量计包含:0.29% 的 C,0.21% 的 Si,0.68% 的 Mn,0.012% 的 P,0.017% 的 S,0.029% 的 (P+S),1.05% 的 Cr,0.16% 的 Mo,0.033% 的 Al,0.018% 的 As,0.006% 的 Sn,余量为 Fe 和不可避免的杂质。

[0064] 然后对钢水进行静吹,静吹时间为 15 分钟,在静吹时保持钢液面蠕动且钢液不裸露。静吹后向钢中加入保温剂。

[0065] 控制 VD 出罐温度为 1571℃。

[0066] 最后,将钢包送到三流圆坯连铸机进行浇铸,浇注规格为  $\Phi 280$ mm。钢包到中间包的长水口全程采用“Ar 气+密封圈”保护浇注。中间包浇注使用前保证清洁干燥,内表面采用 MgCa 质涂料。对中间包进行烘烤的温度为 1113℃。连铸中间包采用双层覆盖剂进行保护,在连铸过程中随时观察中间包液面的覆盖状况,防止出现中间包钢液面覆盖不良或钢液裸露的现象。中间包钢水过热度为 24℃~29℃,二冷水用量为 0.337L/kg,拉速为 422 公斤/分钟。连浇液面高度 680mm,过程液面 720mm,停浇液面 400mm。将得到的铸坯采取坑冷方式进行缓冷,铸坯入坑温度为 515℃,出坑温度为 96℃。根据上述方法得到根据本发明的高强韧性气瓶用钢。

[0067] 根据本发明的方法得到的气瓶用钢,既可稳定地将 P、S、Al 控制在较窄的范围内,同时又能够保证钢质纯净度和铸坯质量,夹杂物高倍评级 A、B、C、D、Ds 均  $\leq 1$  级,气体 [N]  $\leq 80$ PPm,[O]  $\leq 20$ PPm,Al 含量 0.020~0.045%。在表 1 中示出了钢管按 GB/T10561-2005 中 A 法进行非金属夹杂物高倍评级检验的结果,在表 2 中示出了生产的钢管所取试样按规定的热处理制度处理后测出的力学性能数据,由此可见,所生产的钢管完全满足要求。根据 NACE TM0177—2005 标准,按照 30CrMo 钢管在硫化氢环境下的抗腐蚀性能进行了试验评定,获得了优良的抗腐蚀性能。

[0068] 表 1

[0069]

示例	批号	A 级		B 级		C 级		D		Ds
		粗细	细细	粗细	细细	粗细	细细	粗细	细细	粗细
1	311110989A	0	1.0	0	1.0	0	0.5	0	0.5	0.5
	311110989B	0	1.0	0	1.0	0	0.5	0	0.5	0.5
2	311110914A	0	1.0	0	1.0	0	0.5	0	0.5	0.5
	311110914B	0	1.0	0	1.0	0	0.5	0	0.5	0.5
3	311110911A	0	1.0	0	1.0	0	0.5	0	0.5	0.5
	311110911B	0	1.0	0	1.0	0	0.5	0	0.5	0.5

[0070] 表 2

[0071]

示例	批号	抗张强度 $R_m$ /MPa	屈服强度 $R_{el}^b$ /MPa	延伸率 (%)	-50℃冲出值（三个试样每个试样值） $A_{KV}$ /J
1	311110989A	940	855	17	40.9~44.5
	311110989B	930	845	16	39.5~44.5
2	311110914A	960	890	16	56.3~60.7
	311110914B	980	910	16.5	58.2~59.3
3	311110911A	980	905	16.5	59.3~62.1
	311110911B	1000	930	16	62.8~63.5

[0072] 本发明的高强韧性气瓶用钢的冶炼方法既能够稳定地将 P、S 和 Al 控制在较窄的范围内，又能保证钢质的纯净度和铸坯质量。使用根据本发明的高强韧性气瓶用钢制造的钢管在硫化氢环境下具有优良的抗腐蚀性能。

[0073] 本发明不限于上述实施例，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，可以对本发明的实施例进行各种变型和修改。