

双辊薄带连铸 304 不锈钢中非金属夹杂物研究

黄福祥¹ 王盛林¹ 张炯明¹ 王新华¹ 方园² 于艳²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083;

2 宝钢集团有限公司技术中心前沿技术研究所,上海 201900)

摘要 采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对双辊薄带连铸 304 不锈钢中的大型夹杂物和微细夹杂物进行了研究。结果表明,薄带中的夹杂物一般呈球形,主要为 CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ 组成的复杂氧化物和硫化锰;薄带中除了有少量的 50 μm 大型氧化物夹杂外,其余均为 ≤10 μm 细小的氧化物和硫化物夹杂;与传统连铸相比,双辊薄带连铸 304 不锈钢薄带中的细小氧化物夹杂尺寸明显减小,数量相对增多;在钢液凝固过程中形成最后聚集在晶界夹杂的直径大多小于 0.7 μm。

关键词 双辊薄带连铸 304 不锈钢 非金属夹杂物

A Study on Non-Metallic Inclusion in 304 Stainless Steel Produced by Twin Roll Thin Strip Casting

Huang Fuxiang¹, Wang Shenglin¹, Zhang Jiongming¹, Wang Xinhua¹, Fang Yuan² and Yu Yan²

(1 School of Metallurgy and Ecology, University of Science and Technology, Beijing 100083;

2 Advanced Technology Institute, Technology Center, Baosteel, Shanghai 201900)

Abstract Large inclusions and ultra-fine inclusions in 304 stainless steel thin strip produced by twin roll strip casting have studied by scanning and transmission electron microscope. Results indicated that inclusions in thin strip were spheroidal compound oxide inclusions with ingredient CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ and manganese sulphide inclusion; besides minor 50 μm large inclusions, majority of inclusions in thin strip were less than 10 μm fine oxides and sulfides; in contrast to traditional concasting, size of inclusions in thin strip obviously decreased, of which number relatively increased; diameter of inclusions formed in solidification of liquid steel and finally accumulated in grain boundary was mainly less than 0.7 μm.

Material Index Twin Roll Thin Strip Casting, 304 Stainless Steel, Non Metallic Inclusion

亚快速凝固的冷却速度介于中等速度凝固和快速凝固之间,典型的亚快速凝固的冷却速度为 1 ~ 10³ K/s,凝固组织中二次枝晶间距为 5 ~ 50 μm。属于亚快速凝固范畴的凝固技术有薄带连铸、压铸、半固态成形、喷射成型等^[1]。薄带连铸与传统工艺相比,能显著缩短工艺流程,大幅降低产品成本,提高产品质量和性能^[2]。本试验采用扫描电镜、透射电镜和能谱分析等手段,对双辊薄带连铸试验机组浇铸的 304 不锈钢薄带中的非金属夹杂物的类型、形貌、大小和分布进行研究。

1 试验方法

薄带在双辊薄带连铸试验机组上浇铸,工艺过程为:用感应炉将 SUS304 不锈钢废钢熔化,熔清后脱氧、去渣、出钢。将钢水通过钢包浇铸到水平双辊

薄带连铸机中,钢水在双辊的作用下凝固,经过空冷形成薄带。薄带的冶炼成分如表 1 所示,铸机的基本技术参数如表 2 所示。

将取下来的薄带试样,经过处理后置于扫描电镜下(SEM)观察夹杂物的形貌、大小和分布,并通过 X 射线能谱仪(EDS)分析夹杂物的成分;通过双喷减薄制成薄膜试样后,在透射电镜(TEM)下观察薄带中微细夹杂物(直径 d ≤ 1 μm)的形貌,并通过 EDAX 确定其成分。

2 试验结果与讨论

2.1 薄带中非金属夹杂物的 SEM 分析结果

SEM 实验结果表明,304 不锈钢薄带坯中的非金属夹杂物主要有以下几种:(1) CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ 类夹杂物;(2) MnO-Al₂O₃-SiO₂ 类夹杂物;(3)

表 1 304 不锈钢铸带的冶炼成分/%
Table 1 Analysis of casting thin strip of 304 stainless steel /%

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	Mo	N	Als	T[O]
0.08	1.37	0.026	0.008	0.62	9.09	17.77	0.14	0.14	0.025	0.008 2	0.014

表 2 双辊薄带连铸的基本技术参数

Table 2 Basic technical and process parameters of twin roll thin strip casting

项目	技术参数
铸机类型	双辊等径铸机
铸带厚度/mm	2.0
辊径/mm	800
浇铸速度/(m·min ⁻¹)	70~90
浇铸温度/℃	1 470~1 550
带宽/mm	1 050

内部为 MnO-Al₂O₃, 外面是 CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ 的复合夹杂物;(4) Al₂O₃ 夹杂物;(5) MnS 夹杂物. 薄带中的非金属夹杂物大多数呈球形, 只有 Al₂O₃ 夹杂物和少量的大型夹杂物形状不规则. 薄带中典型的细小非金属夹杂物形貌如图 1(a、b、c) 所示, 大型夹杂物形貌如图 1(d、e、f) 所示.

将薄带通过双喷减薄制成薄膜试样后置于透射电镜(TEM)下观察, 发现在薄带中存在较多极微细

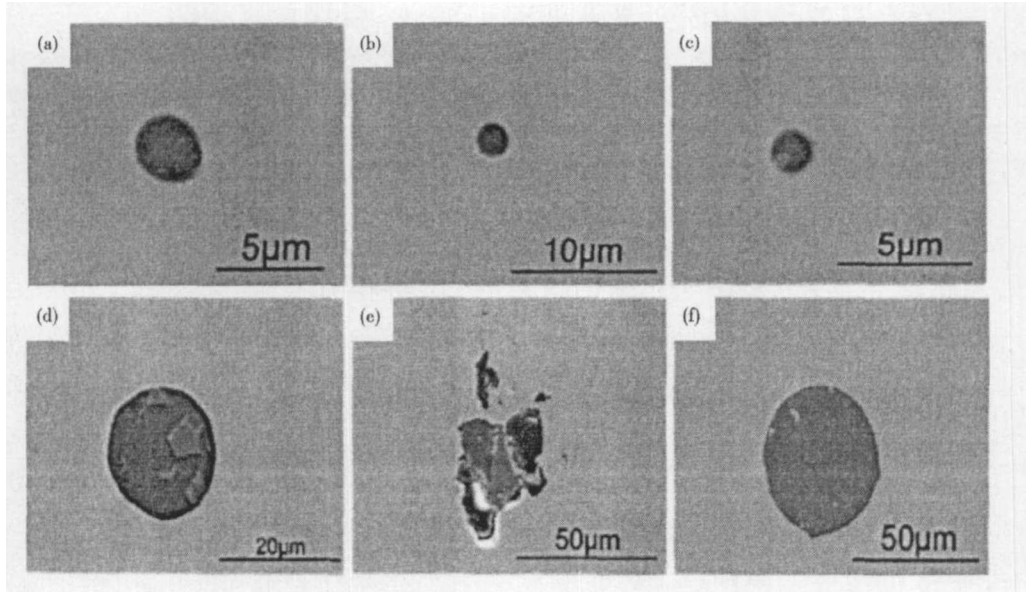


图 1 薄带中的细小氧化物(a、b、c)和大型非金属夹杂(d、e、f)形貌, SEM

Fig. 1 Morphology of fine oxide (a,b,c) and large inclusions (d,e,f) in thin strip, SEM

的氧化物夹杂, 直径一般小于 0.7 µm。主要是 MnO-Al₂O₃-SiO₂ 类夹杂物, 这些微细的氧化物夹杂基本上呈圆形, 并主要存在于晶界上, 如图 2(a)(c) 所示, 对应的能谱如图 2(b)(d) 所示。

为了研究薄带中不同尺寸夹杂物的分布情况, 在扫描电镜下随机选取了 250 个视场(×2 000), 共统计了 369 个夹杂物的尺寸, 在薄带中不同尺寸夹

杂物分布的统计结果如表 3 所示。由此可见, 薄带中的夹杂物主要为细小的氧化物夹杂(直径 d ≤ 5 µm), 直径 ≤ 3 µm 的夹杂物的百分含量达到了 51.8%, 由于试验机组没有对钢水采取任何精炼措施, 所以在 304 不锈钢薄带中有少量的大型夹杂物存在(d > 10 µm)。

2.2 薄带连铸与传统连铸304不锈钢铸坯中非金

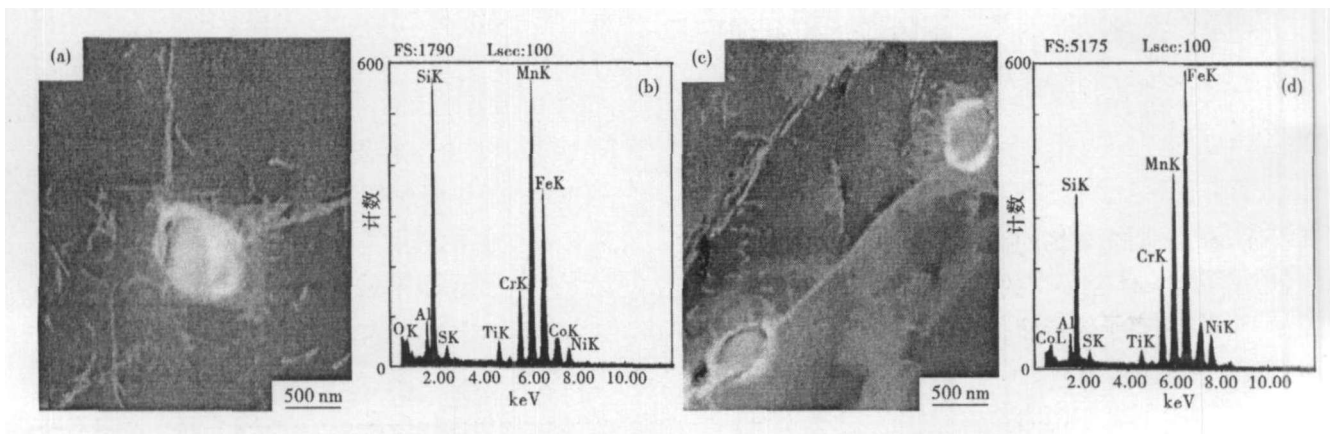


图 2 薄带中微细的非金属夹杂物形貌, TEM(a,c)和对应的 EDX 能谱图(b,d)

Fig. 2 Morphology of ultra-fine inclusions in thin strip, TEM (a,c) and corresponding energy dispersive X-ray spectrum (b,d)

表3 薄带中不同尺寸的非金属夹杂物分布统计结果
Table 3 Statistics of size distribution of non metallic inclusions in thin strip

夹杂物直径/ μm	个数百分比/%
1~3	51.0
4~5	27.5
6~10	14.3
>10	7.2

属夹杂物大小的比较

为了和传统连铸304不锈钢铸坯中的非金属夹杂物进行比较,对钢厂生产的304不锈钢铸坯中的非金属夹杂物进行了研究,扫描电镜随机选取了250个视场($\times 2000$),共统计了253个夹杂物,并与双辊薄带连铸铸带中非金属夹杂物的大小分布情况进行了比较,结果如表4所示。虽然试验机浇铸的薄带没有采取任何精炼措施,薄带中的全氧含量较高,高达 140×10^{-6} 。薄带中较大尺寸(主要为脱氧产物, $d \geq 6 \mu\text{m}$)的非金属夹杂物的绝对数量比传统连铸铸坯要多些,但是薄带中直径小于 $5 \mu\text{m}$ 的细小夹杂物所占的百分比仍然比传统铸坯要高。

表4 薄带连铸与传统连铸304不锈钢铸坯中非金属夹杂物的对比

Table 4 Comparison between inclusion size in 304 stainless steel with thin strip casting and traditional casting

夹杂物直径/ μm	传统铸坯/%	双辊薄带/%
≤ 5	59.4	78.5
6~10	23.5	14.3
>10	17.1	7.2

钢液中的非金属夹杂物主要包括两类:第一类是钢液中的脱氧产物或外来夹杂物,此类夹杂物的尺寸相对较大;第二类夹杂物则主要是在钢液凝固过程中由于[S]、[O]溶解度降低、化学反应平衡移动引起脱氧反应或者[Mn]、[S]反应的生成物等,此类夹杂物在晶界富集,尺寸较小^[3]。

Suzuki等人研究认为^[4],随着冷却速率的增加,钢液凝固过程中生成的夹杂物的尺寸明显减小。

Goto等人研究结果表明^[5],随着冷却速率的增加,夹杂物的形核核心增多,夹杂物的数量有所增加。所以在薄带连铸过程中,薄带的凝固速率很快,二次枝晶间距只有 $3 \sim 9 \mu\text{m}$,凝固时间较短,薄带凝固过程中形成的非金属夹杂物来不及长大,因此薄带中非金属夹杂物的尺寸明显减小;由于冷却速率显著提高,凝固过程中形成的非金属夹杂物的形核数量显著增加,与传统连铸相比,薄带坯中细小的非金属夹杂物的数量明显增多。

3 结论

(1)304不锈钢薄带铸坯中的非金属夹杂物主要呈球形,夹杂物的类型主要是 $\text{CaO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 组成的复杂氧化物。与传统连铸相比,双辊薄带连铸304不锈钢铸带中的细小氧化物夹杂的数量相对较多,但尺寸明显减小。

(2)在透射电镜下观察到很多微细的氧化物夹杂,这些微细氧化物夹杂是在凝固过程中形成,最后聚集在晶界上,其直径均小于 $0.7 \mu\text{m}$ 。

国家自然科学基金资助项目(50434040)

参考文献

- 1 Flemings M C. Solidification Processing at Near-rapid Rates. International Symposium of Solidification Processing, Ontario; Hamilton, 1990,173
- 2 Flemings M C, Shiohara Y. Fundamentals of Rapid Solidification Processing. Trans ISIJ, 1986, 26b:126
- 3 王新华. 普通热轧钢材的合理洁净度及生产工艺探讨. 河南冶金, 2003, 11(6):3
- 4 Suzuki M, Yamaguchi R, Murakami K. Inclusion Particle Growth during Solidification of Stainless Steel. ISIJ International, 2001, 41(3): 247
- 5 Goto H, Miyazama K. Effect of Cooling Rate on Oxide Precipitation during Solidification of Low Carbon Steel. ISIJ International, 1994, 34(5):414

黄福祥(1981-),男,在读博士研究生,从事近终型连铸工艺研究。

收稿日期:2007-03-09

下期要目

单孔氧枪喷头射流流场的仿真研究	刘坤等
限制淬透性 GCr4 轴承钢的组织性能	魏果能等
氩直流辉光等离子体钢液脱氮的研究	徐芳泓等
高应变速率平面压缩 00Cr22Ni5Mo3N 双相钢的变形抗力和组织变化	毛伟强等
转炉氧枪顶吹工艺的水力学模拟	包丽明等
转炉-LF-VD-CC 流程轴承钢显微夹杂物的分析	杜珊等
无取向硅钢异步冷轧织构沿厚度的演变	张正贵等