

超纯铁素体不锈钢品种和精炼技术的进展

游香米 姜周华 李花兵

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要 超纯铁素体不锈钢中(C+N)含量 $\leq 150 \times 10^{-6}$,其耐蚀性、焊接性能、韧性等显著高于普通铁素体不锈钢。介绍了新开发的 409 改进型、429 及改进型、444 及改进型超纯铁素体不锈钢的钢种、成分和性能;采用三步法工艺冶炼 18Cr 超纯铁素体不锈钢,用 SS-VOD 精炼时,钢中 $[C+N] \leq 70 \times 10^{-6}$;VOD-PB 精炼时, $[C+N]$ 为 80×10^{-6} ;VCR 精炼时, $[C+N]$ 为 $(80 \sim 100) \times 10^{-6}$ 。

关键词 超纯铁素体不锈钢 [C+N] 精炼

Progress in Grades and Refining Technology of Ultra Purity Ferritic Stainless Steels

You Xiangmi, Jiang Zhouhua and Li Huabing

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract The (C+N) content in ultra purity ferritic stainless steels is $\leq 150 \times 10^{-6}$, its corrosion resistance, weldability and toughness are obviously higher than that of common ferritic stainless steels. The grade, chemical composition and properties of new developed ultra purity ferritic stainless steels including modified 409, 429 and modified, 444 and modified steels are presented; and by using 3-step steelmaking process to produce 18Cr ultra purity ferritic stainless steels, with SS-VOD refining, the (carbon + nitrogen) content in steel- $[C+N]$ is $\leq 70 \times 10^{-6}$, with VOD-PB refining, $[C+N]$ is 80×10^{-6} , and with VCR refining, $[C+N]$ is $(80 \sim 100) \times 10^{-6}$.

Material Index Ultra Purity Ferritic Stainless Steel, [C+N], Refining

铁素体不锈钢系指含 11% ~ 30% Cr、在使用状态下组织结构以铁素体为主的 Fe-Cr 或 Fe-Cr-Mo 合金^[1]。它具有比奥氏体不锈钢好得多的耐氯化物、苛性碱等应力腐蚀性能,还具有很好的耐海水局部腐蚀(抗点蚀、抗缝隙腐蚀和应力腐蚀开裂)性能和抗高温氧化性能。普通铁素体不锈钢的缺点是对晶间腐蚀敏感,塑性和韧性较低,延-脆性转变温度在室温以上。又由于焊接热影响区的晶粒粗化、475 °C 脆性、高温脆性以及 δ 相形成所引起的焊缝韧性不足,焊接裂纹倾向较大。20 世纪 60 年代的研究表明,铁素体不锈钢的上述缺陷是由间隙元素 C、N 造成的。通过降低钢液中 C、N 的含量,可使上述缺陷得到改善。

受冶炼和加工技术的制约,铁素体不锈钢的生产和消费比例一直较低。2003 年全球不锈钢粗钢产量 2 280 万 t,400 系列不锈钢约占 21%,中国 2003 年不锈钢产量约 177.8 万 t,400 系列约为 10%。近几年铁素体不锈钢的开发与应用受到国内外的广泛重视,其主要原因是:(1) Ni 资

源严重短缺,Ni 价格波动幅度较大,导致 300 系列不锈钢的生产成本大幅上升,而且原材料供应没有保证;(2)随着生产设备和技术进步,可以生产出性能优异的铁素体不锈钢,替代 300 系列的一些品种;(3)含 Ni 不锈钢对人体有一定危害,如对皮肤有过敏反应等。

超纯铁素体不锈钢主要应用在汽车制造、厨房设施、家用电器、建筑装饰、化工设备和五金制品等方面。

1 超纯铁素体不锈钢品种

铁素体不锈钢的耐点蚀性首先决定于钢液中的 Cr 和 Mo,但是钢液中的稳定化元素如 Ti 和 Nb,杂质元素如 S 对点蚀也有显著的影响^[2]。

因 C、N 含量的增加,铁素体不锈钢的冲击韧性下降,脆性转变温度上移,钢的缺口敏感性、冷却速度效应和尺寸效应显著恶化。当把 C、N 总量降到 150×10^{-6} 以下,即为超纯铁素体不锈钢时,钢的各种性能会有明显改善。超纯铁素体不锈钢中的 Cr 含量一般 $\leq 30\%$ ^[3]。

Cu 在铁素体不锈钢中的作用也越来越受到重视,它提高钢的耐腐蚀性和冷加工性能。

20 世纪 70 年代,汽车排气系统用材为铸铁和碳钢等。1980 年前后逐渐转向不锈钢,并以铁素体不锈钢 409 系列为主。随着发动机性能的提高和尾气排放标准日趋严格,409 系列难以满足高温强度和抗氧化性的要求,特别是离发动机较近的歧管材料。因此开发了 430 系列,如 SUS430JIL 和 430LX,并在此基础上添加 Mo、Cu 和 Nb、Ti 等元素,以进一步提高其高温性能,如

SUS436L、SUS436JIL 和 SUS444 等。为了兼顾材料良好的高温性能、加工性能和降低成本,以日本的不锈钢生产企业为代表,研制开发了 13% ~ 15% Cr 排气歧管用铁素体不锈钢系列。如低碳高铌无钼的 R429EX 钢,使之具有高的加工性(接近 409 系列),并有较好的高温强度(相当于 403JIL)。通过减少 Si 含量并添加 1.6% Mo,研制成功了高加工性、高耐热性(高温氧化性)兼优的钢种 RMH-1(15Cr-0.3Si-0.5Nb-1.6Mo)。具体的钢种开发见表 1^[4]。

表 1 近来新开发的汽车排气系统用超纯铁素体不锈钢
Table 1 New developed ultra purity ferritic stainless steels for auto exhaust system

合金类型	钢种及成分/%	成分设计	性能特点
409 改进型	0.01C-0.01N-12Cr-0.6Nb	SUS409L(11Cr-0.56Si-LCN)、SUS410L(12Cr-0.53Si-LCN)的基础上加 0.6% Nb 和 0.2% Cu,并且增加 Mn 量至 0.7%。	无晶间腐蚀倾向,400 ~ 800 °C 的高温强度等同 于 18Cr 钢,其它性能等同或优于 12Cr 钢。
	T466 (11.5Cr-0.57Si-0.3Mn-0.009C-0.017N)	采用 Nb、Ti 双稳定化, m(Nb): m(Ti) = 2: 1, 其中 w(Nb) ≥ 7w(C + N)。	550 ~ 750 °C 的高温强度明显高于 T409, 可行工作温度比 T409 高 50 ~ 100 °C。
429 及改进型	YUS450 (14Cr-0.3Nb-0.1Ti-0.5Mo-0.01C-0.01N)	综合考虑到高温强度、耐盐腐蚀、加工性能和制钢成本,在 900 °C 下使用。	高温强度,耐高温盐腐蚀、高温热疲劳性能、加工性能均优于 SUS430JIL(19Cr-Nb-Cu-LCN), 950 °C 以下的抗氧化性能同 SUS430JIL。
	R429EX (0.01C-14Cr-0.45Nb)	以提高加工型为目的,只加 Nb 不加 Mo。	具有 430EX(17Cr-Nb-LC)的高温强度;加工性能高于 430EX, 接近 409; 热疲劳性为 SUS430JIL 的 1.5 倍以上, 抗氧化性优于 SUS409。
	RMH-1 (0.004C-15Cr-0.3Si-0.5Nb-1.6Mo)	Mo 即提高高温强度又改善抗氧化性,而 Si 仅提高抗氧化性。充分利用 Mo 减少 Si 含量,使 R429 和 R444EX 之间成分最优。	具有 R429EX 钢的加工性和 R444EX 的高耐热性。
	13Cr-Si-Mn-0.5Nb-0.01C-0.01N	Si 改进抗氧化性,0.5% Nb 提高高温强度。改善 SUS409L 高温强度不足的缺点,降低 SUS430JIL 的合金成本。	与 SUS430JIL 同等的 950 °C 高温氧化性,900 °C 高温强度,200 ~ 900 °C 的热疲劳寿命及加工性。
444 及改进型	YUS190EM (19Cr-2Mo-0.5Nb-Ti)	19Cr 保证了 950 °C 的抗氧化性,较高的 Nb、Mo 和 Ti 保证了高温组织稳定性和高温强度以及较高的热疲劳性能。	能在 950 °C 的超高温下服役。
	R444EX (0.006C-19Cr-2Mo-0.56Nb)	保证 950 °C 的耐实效性能,比 SUS430JIL 高的高温性能。	高耐热性。与 430JIL 相比,950 °C 高温特性达到其 900 °C 高温性能的水平,加工性、抗氧化性比其优越,高温疲劳性为其 2 倍。
	NSSEM3 (0.004 ~ 0.015)C-18Cr-1Mn-2.1Mo-0.65Nb-0.2Cu	加 Nb、Mo 改善 800 ~ 1000 °C 的高温强度,Nb 应加入 0.4% 以上;1% Mn 保证氧化膜的致密性,0.2% Cu 改善低温韧性。	具有优良的 800 ~ 1000 °C 高温强度和抗氧化性,良好的加工性和韧性。
	NSSEM1 (0.01C-19Cr-1Mn-0.5Nb-0.5Cu)	基于 SUS430JIL,降低 S ≤ 0.002%, 添加 Mn、Nb、Cu,开发摩托车排气歧管用不锈钢。	1000 °C 的抗氧化性优于 304 钢,使用温度 ≥ 900 °C。

2 超纯铁素体不锈钢冶炼工艺

极低的 C、N 含量是超纯铁素体不锈钢最显著的特征,而深度脱碳和脱氮也成为超纯铁素体不锈钢冶炼的核心技术所在。

目前,国内外许多学者认为超纯铁素体不锈钢的冶炼要采用电弧炉 + (AOD、K-OBM、MRP) 脱碳 + (VOD、SS-VOD、VOD-PB、RH-OB、RH-

KTB)真空精炼三步法工艺。因为两步法(初炼炉 + 二次精炼)中的 AOD 在大气压下冶炼,存在着低碳范围内的脱碳问题,不利于经济地生产超低碳氮不锈钢。但是太钢曾用两步法(AOD)冶炼铁素体不锈钢,其中 C、N 含量的情况见表 2。

国内外三步法冶炼超纯铁素体不锈钢的工艺路线中,VOD 及其延伸工艺如 SS-VOD、VOD-PB、

表 2 AOD 冶炼超纯铁素体不锈钢中的 C、N 含量/ 10^{-6}
Table 2 C and N content in ultra purity ferritic stainless steels refining by AOD process / 10^{-6}

元素	11% ~ 13% Cr 钢		16% ~ 18% Cr 钢	
	典型	最好	典型	最好
C	70	30	70 ~ 100	50
N	80 ~ 110	60	100 ~ 130	70

给 AOD 加上真空功能的 VCR 等精炼设备,在超纯铁素体不锈钢的冶炼过程中发挥着重要作用。不论设备上采用真空、强搅拌、还是喷吹氧化剂,它们都是通过改善低碳区脱碳的动力学条件,在深脱碳的同时促进脱氮的进行。

SS-VOD 法是在吹炼的第 1 阶段进行通常的 VOD 操作,在 $[C] \leq 0.01\%$ 的第 2 阶段提高真空度,吹氩进行强搅拌促进脱碳和脱氮的方法^[5]。传统 VOD 法的降碳、氮效果均以 0.005% (甚至 0.01%) 为界,而 SS-VOD 法采用多个包底透气砖或者是 $\Phi 2 \sim 4$ mm 不锈钢管吹氩,氩气流量可由 $40 \sim 150$ L/min 增大到 $1\,200 \sim 2\,700$ L/min。日本川崎西宫厂用 50 t SS-VOD 设备精炼 17% Cr 铁素体不锈钢时,底吹氩流量达 $1\,000$ L/min (常规 VOD 为 $100 \sim 300$ L/min),生产出了 $[C + N] \leq 100 \times 10^{-6}$ 的超高纯铁素体不锈钢。

VOD-PB 法是日本住友金属公司开发的,是在真空精炼过程中利用喷枪向钢水表面喷吹铁矿石、锰矿石等氧化剂,可在高碳区促进脱氮反应,在低碳区促进脱碳^[6]。用此法冶炼 19% Cr 和 29% Cr 铁素体不锈钢时,钢中 $[C + N]$ 分别达到 37×10^{-6} 、 60×10^{-6} 。

VCR (Vacuum Converter Refiner) 法^[7] 是基于 AOD 法在大气压下深脱碳受到限制而发展起来的,1991 年日本大同特殊钢公司利用 AOD-VCR 工艺生产了 13% Cr 和 20% Cr 铁素体不锈钢,钢中氮含量可分别达到 $(20 \sim 40) \times 10^{-6}$ 和 $(70 \sim 90) \times 10^{-6}$ 的极低水平。该工艺的实质就是给 AOD 精炼炉加上真空设备。它充分利用 AOD 的强搅拌和 VCR 的真空技术,在低碳范围内改善脱碳效率。在精炼过程中,当 $[C] \geq 0.10\%$ 时,通常与 AOD 法相同,利用稀释气体 (Ar 或 N_2) 进行脱碳;当 $[C] \leq 0.10\%$ 时,利用真空进行脱碳,真空度在 $(10 \sim 50) \times 133$ Pa。实际操作表明:低碳区的表现脱碳速度常数, VCR 法是 AOD 法的 2 倍,况且用 VCR 法不需要高真空度,在较短的时间内

(一般处理时间为 $10 \sim 20$ min),能够使终点碳达到较低值。

综合比较这 3 种精炼法的效果见表 3。在 VOD 冶炼结束时, $[N]$ 有相当大的回升^[8]。所以,除了加强深脱碳、脱氮外,还要强调密封,防止吸 N_2 。

表 3 不同精炼工艺冶炼超纯铁素体不锈钢中 C、N 含量和主要效果

Table 3 C and N content in ultra purity ferritic stainless steels and main effects with different refining processes

工艺	主要效果			高纯化水平 (18Cr) / 10^{-6}		
	能力	成本	纯度	[C]	[N]	[C + N]
VOD SS-VOD			○	≤ 20	≤ 50	≤ 70
VOD-PB			○	32	48	80
AOD VCR	○	○	○	20	60 ~ 80	80 ~ 100

3 结论

(1) 现代铁素体不锈钢,尤其是超纯铁素体不锈钢,由于具有合金含量低,耐氯化物应力腐蚀性好等优点,是节镍钢种的理想选择。

(2) 我国生产的不锈钢以奥氏体系列为主,铁素体系列产量很低,而且品种结构单一,主要是 430 系列,应大力发展铁素体系列不锈钢。

(3) 高真空、强搅拌和喷吹氧化剂是超纯铁素体不锈钢冶炼的有效措施。

参考文献

- 1 陆世英,张廷凯,杨长强,等. 不锈钢. 北京:原子能出版社,1995
- 2 孟繁茂,付俊岩. 含铌不锈钢新产品开发. 2004 年全国不锈钢年会报告,2004:9
- 3 张 鉴. 炉外精炼的理论与实践. 北京:冶金工业出版社,1993
- 4 付俊岩,孟繁茂. 现代含铌不锈钢. 北京:冶金工业出版社,2004
- 5 万谷志郎. 钢铁冶炼. 李 宏译,北京:冶金工业出版社,2001
- 6 Tsuda M, Yamaguchi H, Kaneko K, et al. Production of Ultra Super Purity Ferritic Stainless Steel by the Powder Top Blowing Method under Reduced Pressure. Electric Furnace Conference Proceedings, 1992:259
- 7 Kishida T, Ushiyama H, Hasegawa H, et al. Development of New Stainless Steelmaking Process. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1993, 22(3):173
- 8 Katayama H, Kajioka H, Inatomi M, et al. Production of Extremely Low Carbon and Nitrogen Steel by VOD Process. Transaction ISIJ, 1978, 18:761

游香米 (1981-), 女, 2003 年东北大学毕业, 在读博士生, 从事不锈钢冶炼工艺研究。

收稿日期:2006-04-19