

## 含钛超纯铁素体不锈钢的铝脱氧及钙处理实验研究

顾磊明<sup>1,2</sup> 陈兆平<sup>2</sup> 徐迎铁<sup>2</sup> 疏达<sup>1</sup>

(1 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240; 2 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900)

**摘要** 通过 500 kg 真空感应炉对 0.007% ~ 0.015% C- 15.96% ~ 16.94% Cr- 0.08% ~ 0.36% Ti- 0.015% ~ 0.124% Al 铁素体不锈钢的铝脱氧和钙处理实验, 以及相应的热力学计算, 对 Al、Ti 竞争氧化及夹杂物改性进行了研究。结果表明, 当  $[Ti]/[Al]$  低于 2.50 时, 氧化物夹杂主要为  $Al_2O_3$ , 随  $[Ti]/[Al]$  的增加, 钢中的主要夹杂由  $Al_2O_3$  向  $MgO-Al_2O_3-TiO_x$  及  $Al_2O_3-TiO_x$  转变, 夹杂物平均尺寸逐步减小; 钙处理后随  $[Ca]/[Al]$  (0.01 ~ 0.08) 的升高, 钢中含钙复合夹杂的数量比例增加; 包裹形复合夹杂的中心为氧化物, 周边为 TiN 或 Ti(CN)。

**关键词** 超纯铁素体不锈钢 铝脱氧 钙处理 夹杂物 变质

## An Experimental Study on Aluminium Deoxidation and Calcium Treatment of Ultra-Clean Ferritic Stainless Steel Containing Titanium

Gu Leiming<sup>1,2</sup>, Chen Zhaoping<sup>2</sup>, Xu Yingtie<sup>2</sup> and Shu Da<sup>1</sup>

(1 State Key Lab for Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240;  
2 Research Institute, Baoshan Iron and Steel Co Ltd, Shanghai 201900)

**Abstract** Competitive oxidation of Al and Ti and the modification of inclusions in steel have been studied by aluminium deoxidation and calcium treatment test of 0.007% ~ 0.015% C- 15.96% ~ 16.94% Cr- 0.08% ~ 0.36% Ti- 0.015% ~ 0.124% Al ferrite stainless steel liquid in a 500 kg vacuum induction furnace and relative thermodynamics calculation. Results show that as  $[Ti]/[Al]$  is less than 2.50, the main oxide inclusions are  $Al_2O_3$ , with increasing  $[Ti]/[Al]$ , the main inclusions in steel change to  $MgO-Al_2O_3-TiO_x$  and  $Al_2O_3-TiO_x$  from  $Al_2O_3$  and the average dimension of inclusions gradually decreases; after calcium treatment with increasing  $[Ca]/[Al]$  (0.01 ~ 0.08), the amount of compound inclusions containing calcium in steel increases; the compound inclusion consists of oxide core and TiN or Ti(CN) periphery.

**Material Index** Ultra-Clean Ferrite Stainless Steel, Aluminium Deoxidation, Calcium Treatment, Inclusion, Modification

在超纯铁素体不锈钢冶炼过程中, 为固定钢中的 C、N 等间隙元素, 提高钢的耐蚀性能, 常加入稳定化元素 Ti<sup>[1,2]</sup>, 但钢液中过多的含 Ti 夹杂物易产生水口结瘤<sup>[3]</sup>、铸坯表面翻皮<sup>[4]</sup>、引发点蚀<sup>[5]</sup>等不利影响。钙处理工艺可对氧化铝夹杂进行有效改性, 从而减少水口堵塞现象<sup>[6-8]</sup>。本文将通过理论计算和实验分析研究超纯铁素体不锈钢中 Ti、Al 含量对夹杂物形成的影响, 以及钙处理对夹杂物的改性作用。

### 1 铝脱氧及钙处理实验

采用纯铁和铬铁为原料, 在 500 kg 真空感应炉内加热熔化, 制成 Fe-17%Cr 的铁素体不锈钢, 钢水约 300 kg。先加入适量石灰造渣, 再加入适量氧化铁皮在真空下脱碳脱氮。在氩气保护下, 向脱碳后的 1873 K 钢液中加入适量铝块, 弱搅拌 5 min, 然后加入含钛 70% 的钛铁, 吹氩搅拌 5 min 并静置 2 min 后取样 a 以分析钢液成分, 留样用于观察夹杂物以

研究 Al、Ti 竞争氧化规律。随后加入含钙 30% 的 SiCa 粉, 吹氩搅拌 5 min 并静置 10 min 后取样 b 以分析钢液成分, 留样用于观察钙处理后的夹杂物以研究钙处理效果。钙处理结束后出钢浇成钢锭, 空冷并取钢锭样 c 用于钢锭中夹杂物分析及全氧量分析。

### 2 实验结果分析与讨论

#### 2.1 Al、Ti 竞争氧化分析

钙处理前的钢液成分如表 1 所示。为研究 Al、Ti 竞争氧化对钢中氧含量的影响, 对炉次 No1 和 No2 进行了 Al 脱氧钛合金化后的全氧量测定, 分别为  $46 \times 10^{-6}$  和  $40 \times 10^{-6}$ , 而文献[9]计算得当钢液中的  $[Al]$  仅 0.03% 时, 溶解氧含量已降至  $12.5 \times 10^{-6}$ , 全氧量值与计算溶解氧值相差较大, 这很可能是由于过程样中夹杂物尚未充分上浮, 因此对于后续的 6 炉实验未进行过程样的全氧量测定。实验钢中的 Al 含量均高于 0.01%, 属于强铝脱氧过程。

表 1 钙处理前的铁素体不锈钢化学成分

Table 1 Chemical composition of ferrite stainless steel before calcium treatment

炉次 No	化学成分 / %					[Ti]/[Al]
	C	Ti	Al	Cr	N	
1	0.007	0.08	0.072	16.44	0.011 8	1.11
2	0.008	0.10	0.124	16.94	0.007 8	0.81
3	0.008	0.11	0.044	16.61	0.010 8	2.50
4	0.008	0.10	0.015	16.74	0.009 1	6.67
5	0.013	0.30	0.107	16.12	0.011 7	2.80
6	0.013	0.36	0.078	16.36	0.011 2	4.62
7	0.015	0.26	0.042	15.96	0.009 1	6.19
8	0.008	0.31	0.040	16.05	0.009 0	7.75

Al 脱氧 Ti 合金化后, Al、Ti 将进行竞争氧化, 生成的钛氧化物为  $Ti_2O_3$  或  $Ti_3O_5$ 。反应的方程及热力学平衡常数  $K$  如式(1)和(2)所示。

$$2[Ti] + Al_2O_3(s) = 2[Al] + Ti_2O_3(s)$$

$$\log K^{[10,11]} = -7940/T + 2.49 \quad (1)$$

$$9[Ti] + 5Al_2O_3(s) = 10[Al] + 3Ti_3O_5(s)$$

$$\log K^{[10,12]} = -44726/T + 14.59 \quad (2)$$

计算过程中, 氧化物  $Al_2O_3$ 、 $Ti_2O_3$  和  $Ti_3O_5$  的活度均取 1, Cr、Ti 间相互作用系数  $e_{Ti}^{Cr} = 0.024^{[3]}$ , 其余元素间相互作用系数参见文献[10]。根据以上两式及相关热力学参数, 计算得出 1873 K 下  $f_{Ti} = 2.30$ ,  $f_{Al} = 1.71$ , 并由此求得 Ti、Al 竞争氧化时  $[Ti]$ 、 $[Al]$  与氧化产物间的关系, 可表现为 Ti-Al-O 系夹杂物稳定区域图, 如图 1 所示。

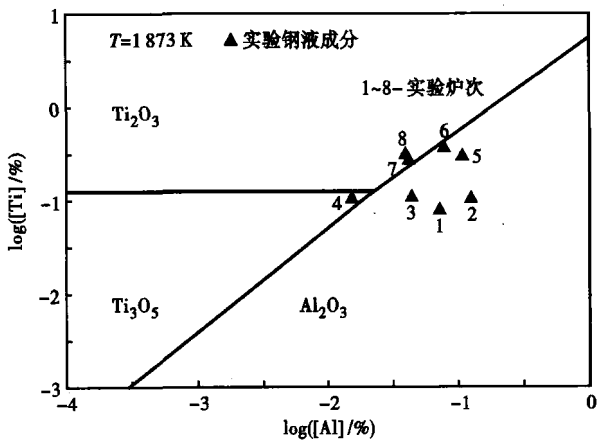


图 1 1873 K 下 Ti-Al-O 系夹杂物优势区域图

Fig. 1 Dominant region of Ti-Al-O series inclusions in steel at 1873 K

由图 1 可知, 1873 K 下的 Ti-Al-O 系中,  $[Ti] < 0.12\%$  时, 钛氧化物为  $Ti_3O_5$ ,  $[Ti] > 0.12\%$  时, 钛氧化物为  $Ti_2O_3$ , 当  $[Al]$  在  $0.01\% \sim 0.10\%$  时, Ti、Al 竞争氧化达平衡时的含量临界比  $[Ti]/[Al]$  在

5.1~6.6。图 1 中没有明显落于  $Ti_2O_3$  和  $Ti_3O_5$  优势区的成分点, 究其原因可能是由于实验过程中石灰不易熔化, 强 Al 脱氧生成的  $Al_2O_3$  上浮富集在钢液表面而很难被渣完全吸附, 其活度为 1, 致使冶炼过程中很难将  $Al_2O_3$  完全还原, 表现为 Ti 含量升高, 相应 Al 含量也升高, 这就导致实验钢液成分很难落到  $TiO_x$  优势区, 如脱氧用铝量很低或渣能完全吸附  $Al_2O_3$ , 则成分点可能落在  $TiO_x$  优势区。

扫描电镜下观测分析快速冷却试样中的夹杂物情况。发现试样中存在许多  $1 \mu m$  以下的  $Ti(CN)$  夹杂, 这些夹杂可能是在冷却凝固过程中析出, 为更好地研究钢液中氧化物的竞争析出关系, 仅对  $1 \mu m$  以上的氧化物夹杂进行统计。观测结果表明, 各炉次钙处理前的过程样 a 中, 主要存在单独  $Al_2O_3$ 、复合  $Al_2O_3-TiO_x$  和  $MgO-Al_2O_3-TiO_x$  夹杂。

由图 2 分析得出, 随钢液中  $[Ti]/[Al]$  的增加, 钢中的主要夹杂由  $Al_2O_3$  向  $MgO-Al_2O_3-TiO_x$  和  $Al_2O_3-TiO_x$  转变。文献[13]指出, 钢液中 Al 含量很高时, 很难生成  $Ti_3O_5$  夹杂, 这与本文的研究结果一致。钢中铝含量低时的情况有待进一步研究。

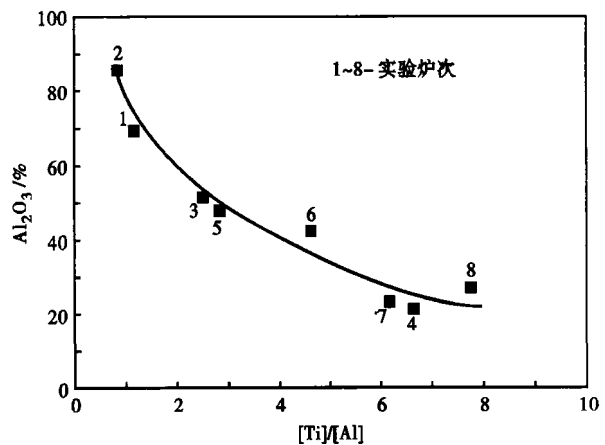


图 2 钙处理前  $[Ti]/[Al]$  对钢中  $Al_2O_3$  夹杂数量所占百分比的影响

Fig. 2 Effect of  $[Ti]/[Al]$  on percentage of  $Al_2O_3$  of total inclusions in steel before calcium treatment

图 3 中(M)表示 M 元素在夹杂物中的质量分数。由图 3 可见, Ti 含量低的复合氧化物夹杂常呈棱角长块状, 尺寸较大, 有些达  $20 \mu m$ , 随着夹杂物中 Ti 含量的增加, 夹杂物平均尺寸逐步减小。这可能是由于 Al 脱氧后, 钢中部分  $Al_2O_3$  夹杂聚集长大, 形成大尺寸的  $Al_2O_3$  夹杂, 其上面不易析出  $TiO_x$ , 而另一部分  $Al_2O_3$  夹杂未来得及长大, Ti 合金化后, 由于其尺寸小, 与  $TiO_x$  的错配度小,  $TiO_x$  易在

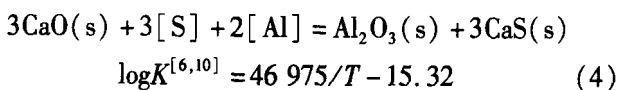
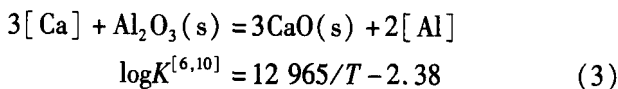
其上异质形核,从而形成小尺寸的 Ti-Al-O 复合夹杂。文献[14]研究亦发现,Ti-Al-O 夹杂的平均尺寸比团簇中单独的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂的尺寸小 2 μm,这与本观测结果是一致的。

实际生产过程中,要将 Ti、Al 含量比控制在 2.50 以下,才能有效抑制 Ti 的氧化。当然,Ti、Al 含量比高于 2.50 的情况,随着此比值的增大,Al 脱氧抑制 Ti 氧化的效果越差。热力学计算的 Ti、Al 含量临界比是 10 或 12.9,均是以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 的活度为 1 计算得出的,而实际复合夹杂物 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>x</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>x</sub> 中的 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 活度可能小于 1,这也导致了计算值与测量值的不一致。

### 2.2 钙处理结果分析

表 2 中全氧量为钢锭中的氧含量测定值,因钙处理后钢液静置较长,夹杂物已充分上浮,此时钢液中的全氧量与钢锭中的全氧量相近,均近似等于钙处理后钢液中的溶解氧。对比表 1 发现,钙处理后 Al 含量有所衰减,炉次 No1 和 No2 的全氧量亦大幅降低。

喂钙后,溶解钙与已存在的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂反应生成钙铝酸盐夹杂,此外还可能形成 CaS 夹杂,反应方程及热力学平衡常数如式(3)和(4)所示。



钢液中的 Al-Ca、Al-S、Al-O 平衡关系如图 4 所示。

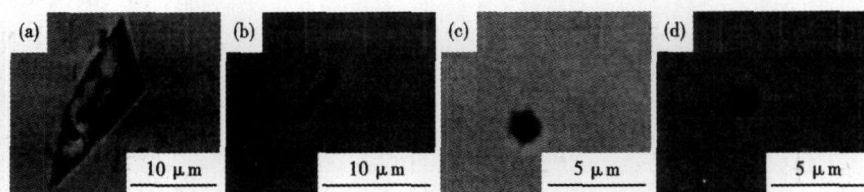


图 3 钙处理前夹杂物中(Ti)/(Al)对其形貌的影响:(Ti)/(Al)- (a)0;(b)0.14;(c)0.47;(d)1.69

Fig. 3 Effect of (Ti)/(Al) in inclusions on morphology of inclusion in steel before calcium treatment: (Ti)/(Al)- (a) 0; (b) 0.14; (c) 0.47; (d) 1.69

表 2 钙处理后的铁素体不锈钢化学成分

Table 2 Chemical composition of ferrite stainless steel after calcium treatment

炉次 No	化学成分 / %				[Ca]/[Al]
	Ca	Al	S	O <sub>total</sub>	
1	0.000 6	0.042	0.001	0.002 0	0.014
2	0.001 6	0.093	0.001	0.002 2	0.017
3	0.000 7	0.030	0.001	0.002 7	0.023
4	0.001 0	0.013	0.001	0.003 8	0.077
5	0.001 9	0.076	<0.001	0.001 9	0.025
6	0.001 4	0.056	<0.001	0.002 0	0.025
7	0.001 4	0.030	0.001	0.002 9	0.047
8	0.001 3	0.028	0.001	0.002 7	0.046

计算过程中,CaS 的活度取 0.75<sup>[6]</sup>,CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系中 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活度值参见文献[15]。图中还标出了各炉次钙处理后的实验钢液成分点,其中溶解氧含量值近似取实验测得的全氧值。由计算结果可知,随着[Ca]的增加,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可依次变性为 L/CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 态,12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,直至 CaO/L 态。1 873 K 下,当钢液中[Al]为 0.03%时,在 L/CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 态下,所需的溶解钙含量[Ca]应大于 19.3 × 10<sup>-6</sup>,[S]应控制在 0.02% 以下。由实验点的标定可知,实验中仅 S 含量控制较好,而 Ca 含量偏低,O 含量偏高,因此改性可能不充分。

对各炉次钙处理后样 b 中的夹杂物观测结果发现,氧化物夹杂类型与钙处理前相同,在[Ca]/[Al]

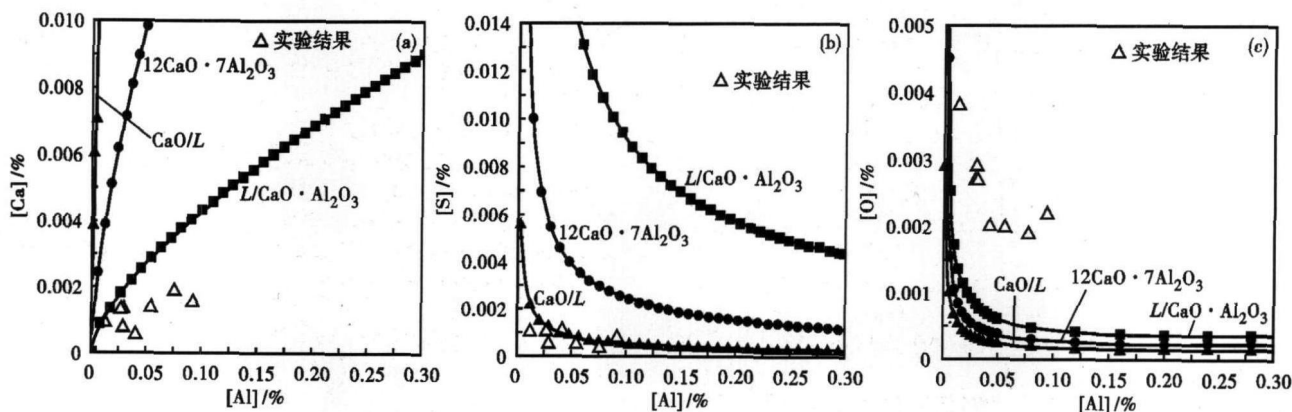


图 4 1 873 K 下形成不同铝酸钙夹杂物时[Al]与[Ca](a),[S](b),[O](c)的关系

Fig. 4 Relation between [Al] and [Ca] (a), [S] (b), [O] (c) with different calcium aluminate inclusions in steel at 1 873 K

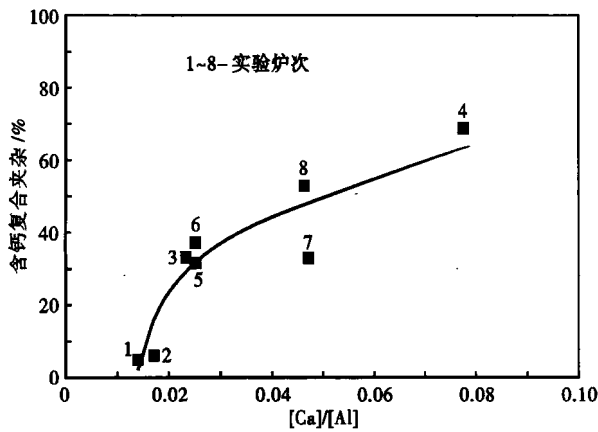


图5 钙处理后 $[Ca]/[Al]$ 对含钙复合夹杂数量所占比例的影响

Fig. 5 Effect of  $[Ca]/[Al]$  on percentage of compound inclusions containing calcium of total inclusions in steel after calcium treatment

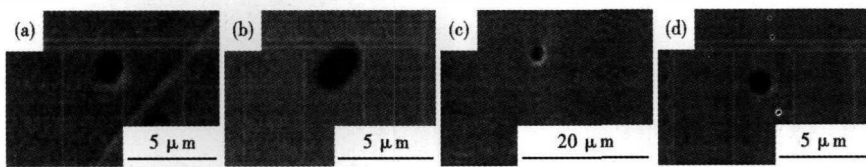


图6 钙处理后夹杂物中的 $(Ca)/(Al)$ 对其形貌的影响:(a) $(Ca)/(Al)$ -0.36;(b)1.10;(c)1.39;(d)3.09

Fig. 6 Effect of  $(Ca)/(Al)$  in inclusion on morphology of inclusion in steel after calcium treatment:  $(Ca)/(Al)$ - (a) 0.36; (b) 1.10; (c) 1.39; (d) 3.09

较低的No1、No2炉次中,钙处理后钢中仍存在大量单独的 $Al_2O_3$ 夹杂,在 $[Ca]/[Al]$ 较高的No3~No8炉次中,发现了较多的含钙复合夹杂,主要有3种类

型,即 $Al_2O_3-CaO$ 、 $Al_2O_3-TiO_x-CaO$ 和 $MgO-Al_2O_3-TiO_x-CaO$ ,其中No4炉次的含钙复合夹杂数量最多, No5炉次的含钙复合夹杂数量最少。由图5看出,随钢液中 $[Ca]/[Al]$ 的升高,含钙复合夹杂的数量比例增加,然而实验条件下,受喂钙收得率低的限制,很难实现夹杂物完全变性,8炉试样中均发现不少单独的 $Al_2O_3$ 夹杂。

图6表明,含钙复合夹杂尺寸均较小,钙含量较高时,复合夹杂呈球形。对各炉次钢锭试样c进行夹杂物观测发现,其中的主要夹杂物为包裹形复合夹杂,中心为复合氧化物,周边为TiN或Ti(CN)。

### 3 结论

(1) 钙处理前钢液中 $[Ti]/[Al]$ 低于2.50时,氧化物夹杂主要为单独的 $Al_2O_3$ ,随 $[Ti]/[Al]$ 增加,钢中的主要夹杂由 $Al_2O_3$ 向 $Al_2O_3-TiO_x$ 及 $MgO-Al_2O_3-TiO_x$ 转变,夹杂物平均尺寸逐步减小。

(2) 钙处理后钢中含钙复合夹杂数量显著增加,随钢液中 $[Ca]/[Al]$ 的升高,含钙复合夹杂的数量比例增加。

(3) 钢锭中的典型夹杂物为包裹形复合夹杂,中心为复合氧化物,周边为TiN或Ti(CN)。

### 参考文献

- 游香米,姜周华,李花兵,等.超纯铁素体不锈钢的开发与应用现状.中国冶金,2006,16(11):16
- 任贤霖,马文博.超纯铁素体不锈钢热轧生产控制方法.宝钢技术,2009(6):47
- Ozturk Bahri, Matway R, Fruehan R J. Thermodynamics of Inclusion Formation in Fe-Cr-Ti-N Alloys. Metallurgical Materials Transactions B, 1995, 26(3):563
- 翟瑞银,郑宏光,常 镔,等.439 不锈钢表面翻皮缺陷产生机理分析.第十三届全国钢质量与非金属夹杂物控制学术会议论文集.西宁:2008
- Lo K H, Shek C H, Lai J K L. Recent Developments in Stainless Steels. Materials Science and Engineering R, 2009, 65:39
- 何生平,王 谦,汪灿荣,等.ML08Al 钢钙处理热力学探讨.中国稀土学报,2008,26(增刊):6
- 韩志军,林 平,刘 浏,等.20CrMnTiH1 齿轮钢钙处理热力学.钢铁,2007,42(9):32
- Holappa L, Hämäläinen M, Liukkonen M, et al. Thermodynamic Examination of Inclusion Modification and Precipitation From Calcium Treatment to Solidified Steel. Ironmaking and Steelmaking, 2003, 30(2):111
- 顾磊明,陈兆平,徐迎铁,等.超纯铁素体不锈钢钙处理的热力学分析.第十四届全国钢质量与非金属夹杂物控制学术会议论文集.桂林:2010
- 顾磊明,陈兆平,徐迎铁,等.超纯铁素体不锈钢中夹杂物形成的热力学分析.中国稀土学报,2010,28(增刊):16
- Ma Zhongting, Janke D. Characteristics of Oxide Precipitation and Growth during Solidification of Deoxidized Steel. ISIJ International, 1998, 38(1):46
- Cha Woo-Yeol, Miki Takahiro, Sasaki Yasushi, et al. Identification of Titanium Oxide Phases Equilibrated with Liquid Fe-Ti Alloy Based on EBSD Analysis. ISIJ International, 2006, 46(7):987
- 杨成威,吕迺冰,王新华,等.1873K 下钢液中 Ti-Al 复合脱氧热力学分析及夹杂物生成.北京科技大学学报,2009,31(11):1390
- Ende Marie-Aline Van, Guo Muxing, Dekkers Rob, et al. Formation and Evolution of Al-Ti Oxide Inclusions during Secondary Steel Refining. ISIJ International, 2009, 49(8):1133
- Presem V, Korousie B, Hastie J W. Thermodynamic Conditions for Inclusions Modification in Calcium Treated Steel. Steel Research, 1991, 62(7):289

顾磊明(1986-),女,硕士研究生,从事不锈钢冶炼研究。

收稿日期:2010-10-25