

EAF-LF-VOD-铸造流程 ZG06Cr13Ni4Mo 钢中 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 系夹杂物转变研究

刘剑辉^{1,3} 朱 荣² 李士琦² 董 瀚^{1,3}

(1 钢铁研究总院结构材料研究所,北京 100081; 2 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083;

3 先进钢铁材料技术国家工程研究中心,北京 100081)

摘 要 对大型水轮机组用超低碳马氏体不锈钢 ZG06Cr13Ni4Mo 中夹杂物进行了全面的分析和研究。在 40 t EAF-LF-VOD-铸造流程的工业试验取样分析的基础上,运用 Fact Sage 热力学软件,研究了不锈钢冶炼过程中 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系夹杂物的转变过程,得到夹杂物的熔点和塑性的变化规律。基于 Fact Sage 软件的计算,找到合理的夹杂物低熔点塑性控制区域,即在 MgO 含量为 10% 的 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 四元系相图中,夹杂物组分(%) 为 50~70SiO₂、10~20Al₂O₃、10~40CaO 时,其熔点低于 1 280 ℃。为得到低熔点的夹杂物,工业生产超低碳不锈钢应将脱氧剂 Si/Al 比控制在 2~5。

关键词 40 t EAF-LF-VOD-铸造流程 ZG06Cr13Ni4Mo 不锈钢 低熔点夹杂物 热力学计算

A Study on Transformation of Inclusions of CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO System in Stainless Steel ZG06Cr13Ni4Mo with EAF-LF-VOD-Casting Flow Sheet

Liu Jianhui^{1,3}, Zhu Rong², Li Shiqi² and Dong Han^{1,3}

(1 Institute for Structural Materials, Central Iron and Steel Research Institute; Beijing 100081;

2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;

3 National Engineering Research Center of Advanced Iron and Steel Technology, Beijing 100081)

Abstract A comprehensive analysis and study on inclusions in ultra-low carbon martensite stainless steel ZG06Cr13Ni4Mo for large scale hydraulic turbine sets has been carried out. Based on sampling analysis in commercial test with 40 t EAF-LF-VOD-casting flow sheet the transformation process of inclusions of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO system in the stainless steel during steelmaking is studied by using Fact Sage thermodynamic software to get variation law of melting point and plasticity of the inclusions. According to calculation by Fact Sage software, the reasonable low-melting-point inclusions plasticity control area is found out i. e. in quaternary phase diagram CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO with 10% MgO as ingredient of inclusion (%) is 50~70 SiO₂, 10~20 Al₂O₃ and 10~40 CaO, its smelting point is lower than 1 280 ℃. In order to get low-melting-point inclusions, the silicon/aluminium ratio of deoxidant should be controlled between 2~5 in commercial production of ultra-low carbon stainless steel.

Material Index 40 t EAF-LF-VOD-Casting Flow Sheet, Stainless Steel ZG06Cr13Ni4Mo, Low-Melting-Point Inclusions, Thermodynamic Calculation

随着冶金装备、工艺技术的不断进步,钢中杂质已降低到 $< 10 \times 10^{-6}$ [1~10]。提高钢材疲劳寿命的主要途径就是提高钢水的洁净度,以及将夹杂物控制成为低熔点夹杂物 [11,12]。钢中的夹杂物并非简单的两种或三种氧化物的结合,而是四种甚至更多种复合在一起的夹杂物 [13,14]。ZG06Cr13Ni4Mo 是低碳马氏体不锈钢,因其优异的铸造和焊接性能、良好的强韧性及耐腐蚀性被广泛用于水轮机组、阀体、核电站压力容器及海上的钻井平台中 [15~17]。本文主要以三峡水轮机组用超低碳 ZG06Cr13Ni4Mo 钢为研究对象,在工业生产数据的基础上,分析夹杂物随冶炼过程的转变情况,根据热力学软件 Fact Sage 计算,得到 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 四元系的相图低熔

点区域,确定了水轮机组用钢 ZG06Cr13Ni4Mo 中的夹杂物低熔点控制范围。

1 研究方法

工业试验在钢厂进行,工艺流程为:40 t 电弧炉 (EAF)→40 t LF 精炼→扒渣→40 t VOD 精炼→铸造。冶炼过程参数如图 1 所示。

工艺特点:(1) 电弧炉小还原出钢,在 LF 精炼时进行温度和成分的微调;(2) VOD 精炼前期真空吹氧脱碳,后期真空碳脱氧工艺, $[C] \leq 0.03\%$;(3) 破真空后,采用 Fe-Si 和 Al 进行脱氧还原;(4) VOD 脱氧后,精炼渣碱度 ≥ 3 ;(5) 多炉合浇,冶炼工序温度、化学成分控制难度大。

在冶炼过程中取样有:(1)LF 精炼期:LF 精炼 20 min(LF 前期)、LF 精炼 40 min(LF 中期)、LF 精炼结束;(2)VOD 精炼期:VOD 脱氧前后,用圆饼状取样器取样;(3)铸造成品:在成品的边部切取实验样品。

所取样品采用 S360 型扫描电镜分析钢中夹杂物成分,计算夹杂物中 CaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃ 各相的组成比例,并结合 Fact Sage 热力学软件分析夹杂物转变的过程。最终确定 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系夹杂物的低熔点区域。

2 结果及讨论

2.1 夹杂物的形貌和尺寸变化

对精炼期和浇铸成品试样中夹杂物的变化情况如图 2 所示:

(1)LF 精炼前期主要以 CaO-SiO₂ 为主的 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 系夹杂物,MnO-Cr₂O₃ 夹杂物,也有极少量的以 SiO₂ 为主的 SiO₂-Cr₂O₃-MnO 夹杂物,同

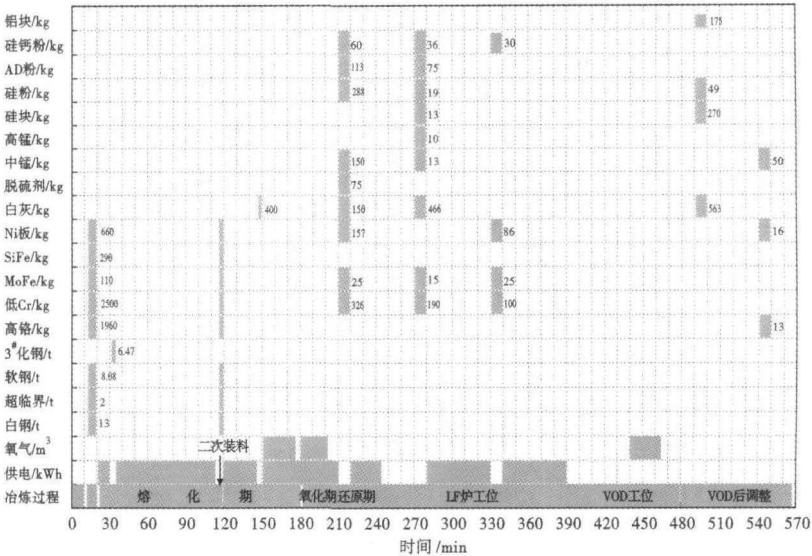


图1 ZG06Cr13Ni4Mo 钢 40 t EAF-LF-VOD 冶炼过程总的操作时间表
Fig. 1 Timetable for steel ZG06Cr13Ni4Mo 40 t EAF-LF-VOD steelmaking process

时出现一些硫化物。由于 LF 的精炼时间长,搅拌强度过大,钢中也存在卷渣。LF 精炼过程夹杂物个数波动在 75 ~ 550 个/mm²。

(2)VOD 脱氧前密布细小点状夹杂物,成分为 MnO-Cr₂O₃ 夹杂物,另外还有部分 Al₂O₃-SiO₂ 夹杂

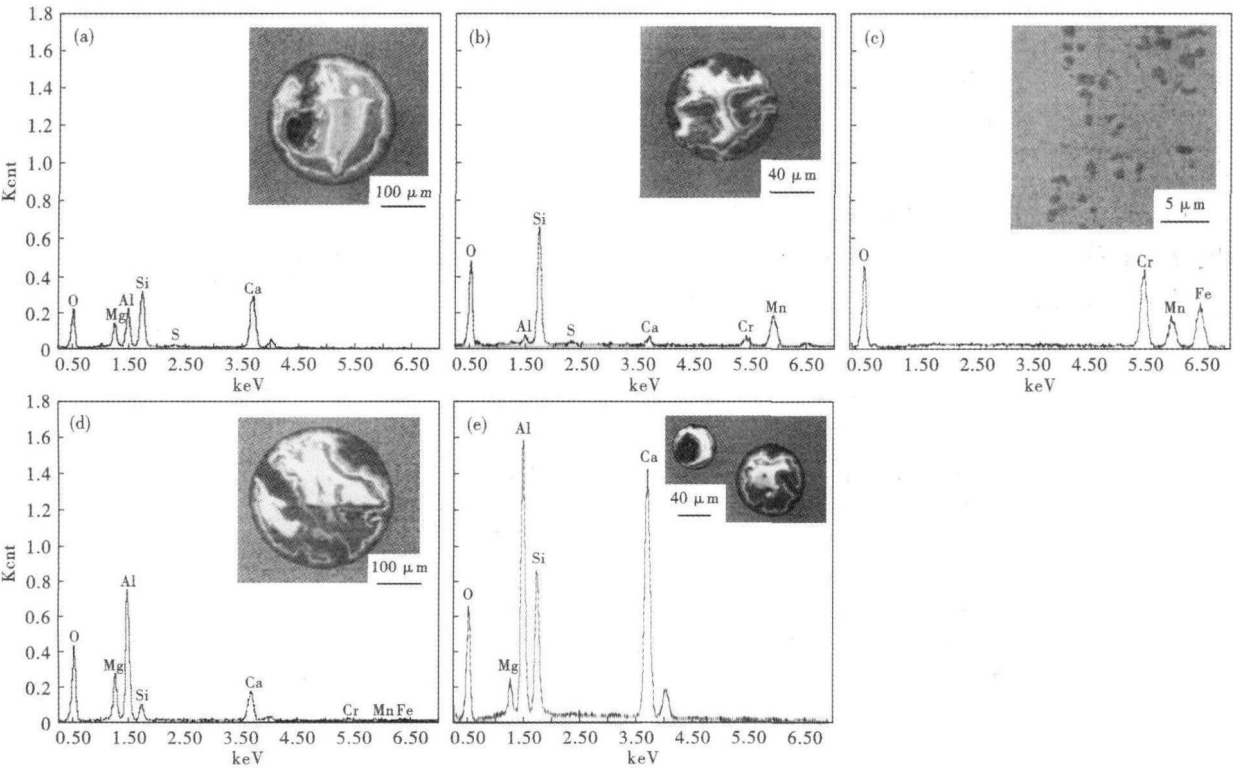


图2 精炼过程 ZG06Cr13Ni4Mo 钢中夹杂物组分和尺寸的变化:(a)LF 初,CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃, 200 μm;(b)LF 末, SiO₂-Cr₂O₃-MnO, 80 μm;(c)VOD 脱氧前,弥散 MnO-Cr₂O₃, ≤1 μm;(d)VOD 脱氧后,CaO-SiO₂-Al₂O₃, 170 μm;(e)铸件成品, CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃, ≤50 μm
Fig. 2 Change of ingredient and size of inclusions in steel ZG06Cr13Ni4Mo during refining process: (a) initial LF, CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃, 200 μm; (b) end LF, SiO₂-Cr₂O₃-MnO, 80 μm; (c) before VOD deoxidation, dispersive MnO-Cr₂O₃, ≤1 μm; (d) after VOD deoxidation, CaO-SiO₂-Al₂O₃, 170 μm; (e) casting, CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃, ≤50 μm

物。也发现有大型夹杂物的存在,如 VOD 脱氧前以 Al_2O_3 为形核中心,外表为 $(\text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ 的 $260\text{ }\mu\text{m}$ 的球形夹杂物。

VOD 真空冶炼下脱碳保铬使得钢中三氧化二铬减少,VOD 真空后,加入铝块、硅铁进行脱氧,并加入石灰造渣,采用先加硅铁后加铝脱氧方式脱氧,充分发挥铝脱氧能力强、效率高的特点。形成的夹杂物也主要以铝、硅的脱氧产物和石灰结合的产物为主。VOD 脱氧后形成的夹杂物主要类型有 Al_2O_3 、镁铝尖晶石、 $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 等夹杂物,这些夹杂物有的还伴有少量的 $\text{MnO}\text{-}\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。VOD 脱氧后夹杂物中小于 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的占 $94\%\sim 99.9\%$,而这一时期最大的球形夹杂物为 $170\text{ }\mu\text{m}$ $\text{CaO}\text{-}\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $290\text{ }\mu\text{m}$ 环状 Al_2O_3 。

(3) 铸件成品中主要有 $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{MgO}$ 、 Al_2O_3 、 $\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物,还有硫化物夹杂,这些夹杂物还附着少许的 $\text{MnO}\text{-}\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等夹杂物。这些类型的夹杂物都是 VOD 脱氧后的夹杂物,并没有新类型的夹杂物产生。铸件中靠近与型砂界面凝固区域的夹杂物的粒度和数量均较大,铸件中也有夹渣存在。

整个冶炼过程钢中都存在 $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{MgO}$ 夹杂物,且其所占的比例是最高的。此类夹杂物在各个流程的变化见图 3。

2.2 夹杂物在 $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{MgO}$ 相图中的分布

随着 LF、VOD 的精炼和成品的浇铸,钢中夹杂的成分是不断变化的,为了更好地了解夹杂物的分布情况,根据各精炼时期不同夹杂物中的 MgO 含量

分布在 $3\%\sim 12\%$,分别将 $3\%\sim 7\%$ MgO 的夹杂物标示在 5% MgO 的 $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{MgO}$ 相图上,将 $8\%\sim 12\%$ MgO 的夹杂物标示在 10% MgO 的 $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{MgO}$ 相图上^[18~20]。如图 4(a,b) 所示。

不同冶炼时期夹杂物在相图中的分布为:

LF 精炼期的夹杂物主要为黄长石 $\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})[(\text{Si,Al})\text{SiO}_7]$ 、方镁石(以 MgO 为主)和镁蔷薇灰石($3\text{CaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$),如表 1 所示。其中黄长石区域夹杂物占 64% ,熔点分布在 $1\,300\sim 1\,450\text{ }^\circ\text{C}$;方镁石相区域占 14.3% ,熔点在 $1\,500\sim 1\,800\text{ }^\circ\text{C}$;镁蔷薇辉石区域占 10.7% ,熔点在 $1\,450\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$;其余分布在钙硅灰石区域,熔点在 $1\,500\sim 1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 和钙长石区域,熔点在 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。其中熔点较高的是钙硅灰石区域和方镁石区域,熔点在 $1\,500\sim 1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

VOD 脱氧前的夹杂物主要分布在钙长石区域($\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)和透辉石区域($\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$),约占 80% ,夹杂物熔点在 $1\,200\sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$;另外有莫来石和刚玉(以 Al_2O_3 为主)存在,熔点为 $1\,550\sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ (见表 1)。

表 1 ZG06Cr13Ni4Mo 钢 LF 精炼期、VOD 精炼和铸件成品中夹杂物种类

Table 1 Type of inclusions in steel ZG06Cr13Ni4Mo during LF refining, VOD refining and in casting products

精炼期	相区	比例/%	熔点/ $^\circ\text{C}$
LF 精炼期	钙长石	5	1 300
	黄长石	64	1 300 ~ 1 450
	蔷薇辉石	10.7	1 450 ~ 1 500
	方镁石相	14.3	1 500 ~ 1 800
	钙硅灰石	5	1 500 ~ 1 700
VOD 脱氧前	钙长石	40	1 200 ~ 1 400
	透辉石	40	1 200 ~ 1 400
	刚玉相	20	1 550 ~ 1 600
VOD 脱氧后	$\text{CaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 相	50	1 400 ~ 1 750
	黄长石	20	1 400 ~ 1 500
	方镁石	13.3	$\geq 1\,500$
	刚玉	10	$\geq 1\,800$
铸件成品	钙长石	33	1 200 ~ 1 400
	透辉石、黄长石、莫来石	27	1 400 ~ 1 700
	刚玉	40	$\geq 1\,600$

VOD 脱氧后的夹杂物中 Al_2O_3 含量明显上升,主要分布在 $\text{CaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 相区域、方镁石区域和黄长石区域,还有少部分在刚玉相区域、钙长石相区域和莫来石区域($\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。其中 50% 的夹杂物分布在 $\text{CaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 相区域,熔点为 $1\,400\sim 1\,750\text{ }^\circ\text{C}$; 20% 在黄长石区域,熔点在 $1\,400\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$; 13.3% 分布在方镁石区域,熔点在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上; 10% 的夹杂物是以 Al_2O_3 为主的刚玉相,熔点很高,达到 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。

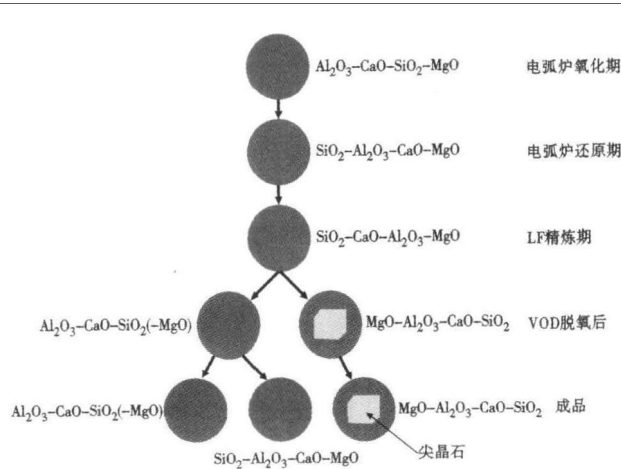


图 3 EAF-LF-VOD-铸件流程 ZG06Cr13Ni4Mo 钢中 $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{MgO}$ 系夹杂物变化示意图

Fig. 3 Schematics of change of $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{MgO}$ series inclusions in steel ZG06Cr13Ni4Mo during EAF-LF-VOD-casting flow sheet

一般保持在 1 300 ~ 1 400 ℃, 也有一部分是没有完全变性处理的刚玉相, 熔点很高。

运用 Fact Sage 热力学软件计算 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 四元系中的低熔点塑性区域^[23], 如图 6 所示, 区域内的夹杂物熔点在 1 280 ℃ 以下, 夹杂物应该控制在图 6 中圈线低熔点区域内, 范围越小越

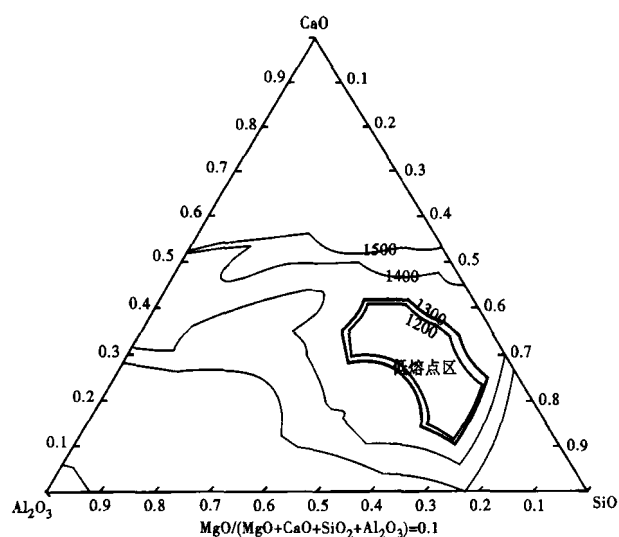


图 6 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO(10%) 相图的低熔点夹杂物区域
Fig. 6 Zone of low-melting-point inclusions in CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO (10%) phase diagram

参考文献

- 1 刘中柱, 蔡开科. 纯净钢生产技术. 钢铁, 2000, 35(2): 64
- 2 Masamisu Wakoh, Nobuo Sano. Behavior of Alumina Inclusions Just after Deoxidation. ISIJ International, 2007, 47(5): 627
- 3 Shinme K. 顶吹喷粉去除杂质. 国外钢铁, 1994, 4: 21
- 4 Thornton G. 英国钢铁公司碱性氧气转炉冶炼低磷钢. 炼钢与连铸, 1994, 3: 26
- 5 Philbin J P. Cost Effective Sulfur Removal at WCI Steel. Steelmaking Conference Process Toronot, 1999
- 6 Oeters F. 欧洲钢铁冶金的发展. 钢铁, 1991, 20(2): 70
- 7 Marique C. Sources and Control of Nitrogen in Oxygen Steelmaking Processes. Ironmaking and Steelmaking, 1988, 15(1): 38
- 8 肖英龙, 张化义. 川崎钢铁公司开发新钢水脱氮技术. 世界金属导报, 1998, 4: 14
- 9 崔 苹. RH-PB 熔炼极低硫钢的技术. 世界金属导报, 1999, 6: 11
- 10 Fukuzak I Y. Production of Clean Steel by Bloom Caster. Toronto, 1992, 75: 397
- 11 Bernard G, Ribound P V, Urbain G. Oxide Inclusions Plasticity. Rev Metall CIT, 1981, 78(5): 421
- 12 Malm S. On the Precipitation of Slag Inclusions during Solidification of High-Carbon Steel Deoxidized with Aluminium and Mish Metal. Scand J Metall, 1976, 15: 248
- 13 Kiessling R. 钢中非金属夹杂物. 瑞典学术讨论会, 1982
- 14 Boggelen J W K van, Tiekink K, Visser H H. Clean Steel. Ironmaking and Steelmaking, 2008, 2: 81
- 15 Friis W L, Noren T M I. Weldable, Corrosion-resisting Steel. US Pat 3378967, 1968
- 16 Bilmes P D, Solari M, Liorente C L. Characteristics and Effects of Austenite Resulting From Tempering of 13CrNiMo Martensitic Steel

好。此区域包括的相区主要有 CaMgSi₂O₆ (透辉石)、CaAl₂Si₂O₈ (钙长石)、黄长石。当低熔点区域夹杂物含量(%)为 50 ~ 70SiO₂、10 ~ 20Al₂O₃、10 ~ 40CaO 时, 夹杂物中 Al₂O₃ 含量较低, SiO₂ 含量较高, 具有较好的塑性。根据图 6 中的低熔点区域, 冶炼时应将脱氧剂中的 Si/Al 比控制在 2 ~ 5。

4 结论

(1) 随着冶炼的进程, 钢中 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系夹杂物的成分发生变化, 其熔点为先降低, 再升高, 最后再降低的过程, 而塑性变化正好相反, 是先升高, 再降低, 最后又升高的过程。

(2) 在夹杂物的低熔点控制区域为 10% MgO 的 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系相图中, 夹杂物的低熔点区域(%)为 50 ~ 70SiO₂、10 ~ 20Al₂O₃、10 ~ 40CaO, 主要包括透辉石、钙长石和黄长石。

(3) 工业生产中为了控制得到低熔点的夹杂物, 必须严格控制脱氧剂中脱氧元素的用量, 通过 Fact Sage 热力学计算的低熔点区域可知, 脱氧剂中 Si/Al 比应控制在 2 ~ 5。

“十一五”国家科技支撑计划重点项目资助 (2007BAF08B01-03)

- Weld Metals. Mater Charact, 2001, 48: 285
- 17 Gesnoux C, Hazarabedian A, Bruzzoni P, et al. Effect of Post-weld Heat Treatment on the Microstructure and Hydrogen Permeation of 13CrNiMo Steels. Corrosion Science, 2004, 46: 1633
- 18 小川兼因. 熔炼高纯净钢的渣精炼技术. 世界钢铁, 1996 (纯净钢特刊): 28
- 19 顾克井, 魏 军, 蔡开科, 等. 72A 钢非金属夹杂物行为. 北京科技大学学报, 2003, 25(1): 26
- 20 Yousef Payandeh, Mansour Soltanieh. Oxide Inclusions at Different Steps of Steel Production. Journal of Iron and Steel Research, International, 2007, 14(5): 39
- 21 Liu J, Guo M, Jones P T, et al. In Situ Observation of the Direct and Indirect Dissolution of MgO Particles in CaO-Al₂O₃-SiO₂-Based Slags. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 1961
- 22 Walter M, Katsura T, Kubo A, et al. Spinel-garnet Lherzolite Transition in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ Revisited: Anisitu X-ray Study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(12): 2109
- 23 柴国强, 王福明, 李长荣. 硬线钢 Al₂O₃-SiO₂-MgO-CaO-MnO 系夹杂物低熔点区域控制. 北京科技大学学报, 2009, 31: 141

刘剑辉(1973-), 男, 博士, 1998 年华东冶金学院毕业, 特殊钢的基础理论和冶炼工艺研究。

收稿日期: 2010-11-22