

· 工艺材料进展 ·

150 t VD/VOD 超纯铁素体不锈钢的开发

何立波 黄宝 高真凤 张志勤
(鞍钢股份公司技术中心, 鞍山 114009)

摘要 蒂森克虏伯 AST 厂采用新单罐 150 t VD/VOD, 通过 EAF-AOD-VOD 三步工艺试制了 409LI、439M、460LI 以及 470LI 等 4 个级别不含 Ni 和 Mo 的超纯铁素体不锈钢。生产实践表明, 采用 EAF-AOD-VOD 三步工艺比 EAF-VOD 两步工艺明显减少处理时间, 实现了低成本生产超纯铁素体不锈钢的工艺目标, 所生产的新一代超纯铁素体不锈钢 AST460LI (% : $\leq 0.010C, 21.0 \sim 21.4Cr, \leq 0.002S, 0.10 \sim 0.20Ti$) 和 AST470LI (% : $\leq 0.007C, 23.8 \sim 24.2Cr, \leq 0.002S, 0.10 \sim 0.20Ti$) 的耐蚀性和耐高温性能均优于标准奥氏体不锈钢 304 (% : $\leq 0.08C, 8.0 \sim 11.5Ni, 18.0 \sim 20.0Cr$) 和 316 (% : $\leq 0.08C, 10.0 \sim 14.0Ni, 16.0 \sim 18.0Cr, 2.0 \sim 3.0Mo$)。

关键词 超纯铁素体不锈钢 150 t VD/VOD 开发

Development of Super-purifying Ferritic Stainless Steels by 150 t VD/VOD Process

He Libo, Huang Bao, Gao Zhenfeng and Zhang Zhiqin
(Technology Center, Anshan Iron and Steel Co Ltd, Anshan 114009)

Abstract Four grades of super-purifying ferritic stainless steel 409LI, 439M, 460LI and 470LI without containing Ni and Mo are pilot-produced by using a new 150 t VD/VOD unit with EAF-AOD-VOD three steps process at AST, Thyssen-Krupp. Production practice shows that the refining operation cycle time of EAF-AOD-VOD three steps process is obviously less than that of EAF-VOD two steps process to realize the process goal for production of super-purifying ferritic stainless steel with low cost; and the corrosion resistance and heat resistance of produced new generation super-purifying ferritic stainless steel AST460LI (% : $\leq 0.010C, 21.0 \sim 21.4Cr, \leq 0.002S, 0.10 \sim 0.20Ti$) and AST470LI (% : $\leq 0.007C, 23.8 \sim 24.2Cr, \leq 0.002S, 0.10 \sim 0.20Ti$) are higher than that of standard austenitic stainless steel 304 (% : $\leq 0.08C, 8.0 \sim 11.5Ni, 18.0 \sim 20.0Cr$) and 316 (% : $\leq 0.08C, 10.0 \sim 14.0Ni, 16.0 \sim 18.0Cr, 2.0 \sim 3.0Mo$).

Material Index Super-Purifying Ferritic Stainless Steel, 150 t VD/VOD, Development

超纯铁素体不锈钢是指 C、N 元素含量极低的一类铁素体不锈钢, 它保留了常规铁素体钢耐应力腐蚀破裂性能的特点, 同时极大地改善了焊接性能, 并将传统铁素体不锈钢的塑-脆性转变温度降到室温以下^[1]。铁素体不锈钢广泛用于近海设备和海岸发电厂的热交换器, 化工运输容器, 食品工业, 太阳能电池或锂电池以及电动车催化剂转换器等^[2]。

铁素体不锈钢的二次冶金有两个目标: 一是使钢中的 C 和 N 含量降至最低 ($C + N \leq 200 \times 10^{-6}$); 二是用最经济、最有效的方法实现此目标。蒂森克虏伯不锈钢公司 AST 厂于 2008 年投入了 1 座新型 150 t VD (vacuum decarburization)/VOD (vacuum oxygen decarburization), 并通过 EAF-AOD-VOD 三步工艺缩短二次冶金时间, 开发出 409LI-12Cr、439M-18Cr、460LI-21Cr 以及 470LI-24Cr 等不含 Ni 和 Mo 的低 Cr (11% ~ 13%) 和中 Cr (18% ~ 30%) 超纯铁素体不锈钢。

1 150 t VD/VOD 工艺装备

AST 钢厂拥有 125 t 和 150 t 两座电弧炉, 年产

钢 145 万 t, 采用 EAF (electric arc furnace)-AOD (argon oxygen decarburization)-LF (ladle furnace)-VOD-CCM (continuous casting machine) 三步法和 EAF-VOD-CCM 工艺路线生产不锈钢。

AST 钢厂的新 VD/VOD 为单真空罐, 可与该厂的 40 t、64 t 和 144 t 的 3 台不同容量的 LF 钢包配合使用。

150 t VD/VOD 在作为 VD 时, 可用于生产锻造用钢, 能将钢中的氢脱至 1.0×10^{-6} 以下, 同时完成一定程度的脱硫; 作为 VOD 时, 可用于生产超纯铁素体不锈钢和各种特殊合金钢。

150 t VD/VOD 有一个可移动的、安装有中心氧枪的真空罩。在真空盖上配有半自动取样器, 测温仪和测氢仪。真空罩由液压机构升降, 配有一套真空锁和喷吹系统, 以便在真空处理期间加入块料和真空处理之后喂入金属丝。

2 超纯铁素体不锈钢试制

AST 钢厂开发的超纯铁素体不锈钢化学成分见

表 1^[3]。以 460LI 为例,其进入 VOD 处理前钢液的初始化学成分见表 2^[4]。

对从 AOD 出来的钢液进行除渣同时送入 VOD。当钢包放入真空罐后,将底部搅拌系统与钢包底部的两块多孔塞砖联通,并立即进行底吹搅拌,同时调整搅拌速度,使之与处理工艺要求相适应。人工测量钢包净空高度和钢液熔池温度,如果钢液质量为 125 t,钢包净空高度为 1 500 ~ 1 800 mm,钢液熔池的初始温度为 1 620 ~ 1 640 ℃。

表 2 VOD 处理前钢液的初始化学成分和 N 含量/%
Table 2 Chemical composition and nitrogen content of liquid before VOD treatment /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	N
≤0.35	0.10	0.50	0.025	≤0.004	22.0	≤0.020

2.1 吹氧阶段

当真空压力达到约 16.8 Pa 时开始吹氧,吹氧速度在 1 000 ~ 1 400 m³/h,间隔距离为 1 600 ~ 1 900 mm。理论上吹氧速度最高可达 2 500 m³/h。吹氧阶段被分为初期、静态和动态三个时期:

(1) 初期吹氧仅持续几分钟,吹氧速度低,喷嘴与熔池间的间距很小。一旦 CO 产生强烈反应,会观测到明火,即进入了“点火”期,此时需提高吹氧速度和加大喷吹间距。

(2) 静态期吹氧速度和距离保持不变,但需连续降低真空压力,使 CO 分压下降,防止 Cr 被氧化。

(3) 动态期通过一次或多次降低吹氧速度,以便接下来进行消除 CO。吹氧即将结束时,随着真空压力的进一步降低,吹氧间距也随之减小,此时的真空压力可保持在 1.05 Pa 以内,因为保持相对较低的压力可以最大限度降低高铬渣的形成。通常初始 C 含量为 0.30% ~ 0.40%,总吹氧时间为 60 ~ 70 min。

2.2 真空碳脱氧阶段

吹氧结束后,立即用 4A + 3A + B2 + B1 推顶器组合降低真空罐压力,达到低真空。此时进行的处理是真空碳脱氧,通常需要 15 ~ 20 min,极限时长为 35 min,这一阶段钢液温度在 1 680 ~ 1 720 ℃。

2.3 脱氧和炉渣还原阶段

最终熔炼一结束,立即添加脱氧剂、炉渣还

表 1 超纯铁素体不锈钢的化学成分和 N 含量/%

Table 1 Chemical composition and nitrogen content of super-purifying ferritic stainless steels %

AISI	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	N
409LI	≤0.010	0.20 ~ 0.30	0.20 ~ 0.40	≤0.004	11.1 ~ 11.7	0.20 ~ 0.30	≤0.006
439M	≤0.025	0.40 ~ 0.50	0.20 ~ 0.40	≤0.002	17.5 ~ 17.9	-	≤0.015
460LI	≤0.010	0.20 ~ 0.40	0.20 ~ 0.40	≤0.002	21.0 ~ 21.4	0.10 ~ 0.20	≤0.020
470LI	≤0.007	0.20 ~ 0.40	0.20 ~ 0.40	≤0.002	23.8 ~ 24.2	0.10 ~ 0.20	≤0.020

原剂和造渣剂。此阶段通常是为了处理还原炉渣中的铬氧化物,回收吹氧阶段被氧化进入炉渣中的 Cr。还原剂通常采用硅铁 (FeSi), 根据钢种要求也可添加少量的 Al。作为还原剂的 FeSi 平均添加量在 4 ~ 6 kg/t_钢。为了中和还原阶段产生的 SiO₂, 根据炉渣碱度定量添加石灰 (CaO), 为降低炉渣粘度还可添加萤石。由于金属渣反应强烈,这个阶段的处理还需要在低真空状态下、以最大 4 L/(t·min) 的高搅拌气流速度进行处理。

2.4 后处理阶段

在大气中进行的处理包括,通过加入块状 FeSi 或废钢,并喂入与氧亲和力强的 Ti 或 Nb 金属丝进行最后的分析和温度调整。后处理工艺通常在 LF 中进行。图 1 给出了 150 t VD/VOD 超纯铁素体不锈钢 AISI460LI 处理工艺。

从图 2 可见,在每个处理阶段,N 含量与 Cr 含量都成正比,Cr 含量越高,N 含量也随之提高,这是由于 N 和 Cr 具有很高的亲和力;Cr 含量对 C 含量的影响不明显。从图 2(a, b, c) 的曲线可以看出,采用 VOD 处理与采用 VCD (vacuum carbon deoxidation) 处理基本相同。

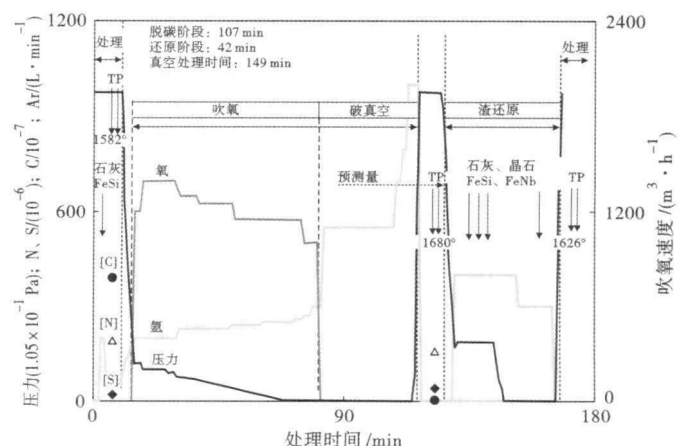


图 1 150 t VOD 超纯铁素体不锈钢 460LI 处理工艺

Fig. 1 150 t VOD treatment process for super-purifying ferritic stainless steel 460LI

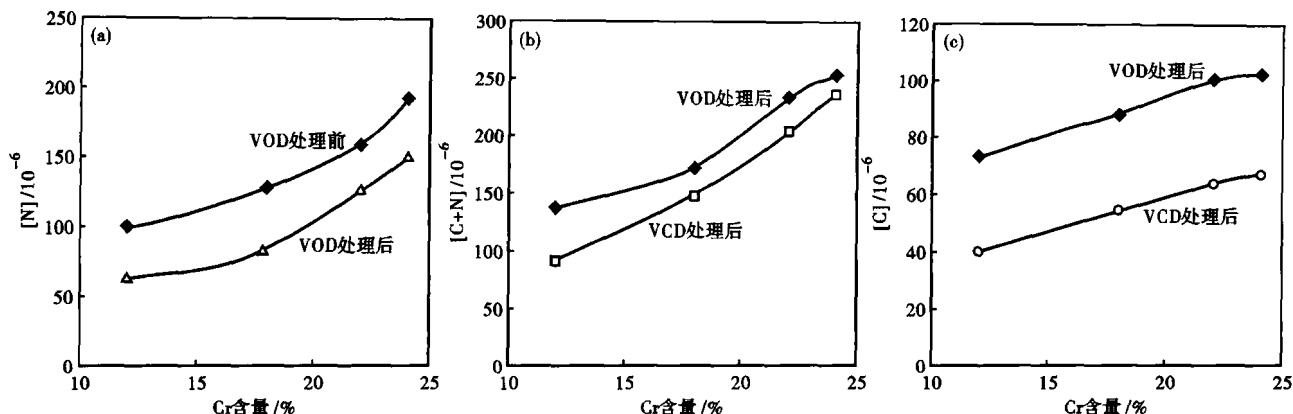


图 2 VOD 与 VCD 处理时钢液 Cr 含量对 [N] (a), [C + N] (b) 和 [C] (c) 的影响
Fig. 2 Effect of Cr content in liquid on [N] (a), [C + N] (b) and [C] (c), VOD and VCD treatment

表 3 标准钢种与超级铁素体不锈钢种的耐腐蚀对比

Table 3 Comparison between standard grades and super-purifying ferritic stainless steels corrosion resistance

钢号	AISI430 EN-1.4016	441 EN-1.4509	439 EN-1.4510	AISI304 EN-1.4301	AISI316 EN-1.4404	AISI444 EN-1.4521	460LI AST-21Cr	470LI AST-24Cr
PREN	17	18.7	18.2	20	24	25	21	25

注:耐点蚀当量值 PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) = Cr + 3.3% Mo + 16% N。

表 4 AST460LI, AST470LI, 304 和 316 钢的力学性能

Table 4 Mechanical properties of steel AST460LI, AST470LI, 304 and 316

钢号	$R_{p0.2}$ / MPa	R_m / MPa	伸长率/ %	硬度值 HRB
开发钢 460LI (企标值)	320	470	28	72
同级对比钢 EN10028-7:2007 (E)	-	-	-	-
奥氏体对比钢 AISI304/EN1.4301	标准值 企标值	230 300	540 ~ 750 650	45 55
开发钢 470LI (企标值)	330	490	28	72
同级对比钢 EN10028-7:2007 (E)	-	-	-	-
奥氏体对比钢 AISI316/EN1.4401	标准值 企标值	240 270	530 ~ 680 590	40 53

3 超纯铁素体不锈钢的性能

表 3 为 AST460LI 和 AST470LI 超纯铁素体钢种与 AISI 标准钢种和欧洲标准的奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢耐蚀性的对比^[5]。AST470LI 耐蚀性 (PREN = 25) 优于 AISI 316 (PREN = 24), 与 AISI 444 铁素体不锈钢相当 (PREN = 25)。AST460LI (PREN = 21) 耐蚀性优于 AISI304 (PREN = 20)。表 4 给出了 AST460LI 和 AST470LI 与 AISI304 和 AISI316 的力学性能对比^[6,7]。

4 结论

(1) EAF-AOD-VOD 三步法冶炼铁素体不锈钢比 EAF-VOD 二步法有着更为明显的优势。EAF-AOD-VOD 工艺可以缩短超纯铁素体不锈钢的处理时间, 而 EAF-VOD 工艺冶炼铁素体不锈钢要求必

须具有很高的初始 C 含量才能使钢中的 N 量达到最低, 导致 VOD 的处理需要多次循环, 加入 AOD 后反应空间较大, 使脱 C 速度提高 3 ~ 4 倍。

(2) 150 t VD/VOD 实现了低成本生产不添加 Ni 和 Mo 超纯铁素体钢的工艺目标。

(3) 新一代超纯铁素体钢 AST460LI 和 AST470LI 耐蚀性优于奥氏体不锈钢 AISI304 和 AISI316。

参考文献

- 1 康喜范. 超级不锈钢和镍基耐蚀合金的近代进展. 耐蚀金属材料第九届学术年会论文集. 四川江油, 2003 (9): 12
- 2 The Ferritic Solution, International Stainless Steel Forum, 2007 (4): 9. <http://www.world-stainless.org/ISSF/Files/ISSF%20The%20Ferritic%20Solution%20English.pdf>
- 3 Kevin Cotchen J, Thomas Eichert, Dieter Tembergen, et al. Operating Principle and Plant Design of the VD/VOD Facility at ThyssenKrupp Acciai Speciali Terni for the Production of Superferritic Stainless Steel, Iron & Steel Technology, 2010, 7 (10): 45
- 4 Thomas Eichert, Jozef Triplat, Dieter Tembergen. VD/VOD Facility for Refining Superferritic Stainless Steels at ThyssenKrupp Terni Works, MPT International, 2010, 33 (1): 26
- 5 Ng Andrea Bruno, Dr-Ing Domenico Sciaioletta. New VOD Converter Allows High-strength Steel Grades with Fewer Interstitial Elements. Thyssen Krupp Techforum, 2009 (1): 56
- 6 460LI-21Cr, ThyssenKrupp Acciai Speciali Terni, 2010 (3): 2, http://www.acciaitermi.com/db/eng/docPubblicazioni/460_LI.pdf
- 7 470LI-24Cr, ThyssenKrupp Acciai Speciali Terni, 2010 (3): 2, http://www.acciaitermi.com/db/eng/docPubblicazioni/470_LI.pdf

何立波 (1961-), 女, 高级工程师, 特殊钢、不锈钢工艺及品种研究。

收稿日期: 2010-11-17