

· 组织和性能 ·

超纯铁素体不锈钢 B439M 200 mm × 1 260 mm 连铸板坯中 TiN 夹杂物的分布

沈中芳¹ 段豪剑² 张立峰²

(1 宝钢不锈钢有限公司, 上海 200431; 2 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要 采用自动扫描电镜 Aspex 研究了超纯铁素体不锈钢 B439M (/% : 0.01C, 0.40Si, 0.25Mn, 0.020P, 0.001S, 17.50Cr, 0.15Ni, 0.20Ti, 0.008 0N, 0.004 0O) 200 mm × 1 260 mm 连铸板坯中 TiN 夹杂物的分布, 结果表明, 由于连铸坯凝固过程中由外向内冷却速率减小, 在连铸坯宽度方向边部, 生成了大量小尺寸 (平均 1.26 μm) TiN 夹杂物; 而在连铸坯宽度方向的 1/4 处和中部, 由内弧表面到厚度 1/4 处再到厚度方向中部, TiN 形核速率降低, TiN 夹杂物的数量减少而尺寸增大。动力学分析结果得出, 冷却速率减小会使得 TiN 夹杂物的生成尺寸增大, 与 TiN 夹杂物在连铸坯中的分布规律相吻合。

关键词 超纯铁素体不锈钢 B439M 200 mm × 1 260 mm 连铸板坯 TiN 夹杂物 分布 动力学分析

Distribution of TiN Inclusions in 200 mm × 1 260 mm Cast Slab of Ultra-Pure Ferrite Stainless Steel B439M

Shen Zhongfang¹, Duan Haojian² and Zhang Lifeng²

(1 Baosteel Stainless Steel Co Ltd, Shanghai 200431; 2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The distribution of TiN inclusions in 200 mm × 1 260 mm cast slab of ultra-pure ferrite stainless steel B439M (/% : 0.01C, 0.40Si, 0.25Mn, 0.020P, 0.001S, 17.50Cr, 0.15Ni, 0.20Ti, 0.008 0N, 0.004 0O) has been studied by automated scanning electro microscope Aspex. Results show that due to decrease in cooling rate from surface to inside of cast slab during solidifying process, lots of small size (average 1.26 μm) TiN inclusions form at edge of slab width, while at 1/4 of width and center of slab, from narrow side surface to 1/4 of thickness and from 1/4 of thickness to center of thickness the TiN nucleation rate decrease, the amounts of TiN inclusions decrease and size of TiN increases. It is obtained by kinetics analysis that the size of TiN inclusion increases with decreasing cooling rate coincides well with the distribution regulation of TiN inclusions in cast slab.

Material Index Ultra-Pure Ferrite Stainless Steel B439M, 200 mm × 1 260 mm Cast Slab, TiN Inclusion, Distribution, Kinetics Analysis

铁素体不锈钢系指 Cr 含量为 11% ~ 30%, 具有体心立方晶体结构, 在使用状态下以铁素体为主的 Fe-Cr 或 Fe-Cr-Mo 合金。近年来, 通过降低铁素体不锈钢中的 C、N 含量, 调整其中的 Ti、Mo、Nb 含量, 使得其性能得到改善, 而发展出了超纯铁素体不锈钢^[1]。由于其有含镍不锈钢所具有的成形性、耐蚀性、抗氧化性等性能, 同时由于成本低、耐应力腐蚀性能优异等显著特点, 称为经济型不锈钢, 被广泛应用于电梯面板、建筑装饰和汽车排气系统等领域^[2]。

在超纯铁素体不锈钢冶炼过程中, Ti 元素常常作为有效固定超纯铁素体不锈钢中的 C、N 元素的合金元素而被大量加入, 防止晶界处 Cr 的贫化。同时通过合适的控制, 生成 TiN 夹杂物作为铁素体异质形核的核心, 促进等轴晶的生长, 同时还能起到细化晶粒、沉淀强化等作用^[3]。然而, 如果控制不当,

在连铸坯表面生成大量的 TiN 夹杂物, 将严重影响冷轧板的表面质量, 如导致白色条纹缺陷等。

1 生产流程与实验方法

1.1 生产流程

宝钢生产 B439M 超纯铁素体不锈钢的流程为: 电弧炉 → AOD → VOD → LF → 连铸。

电弧炉的钢水容量为 100 t。在精炼工序后期 LF 中进行喂 Ti 线操作, 使 Ti 含量达到目标要求。连铸工序采用立弯式板坯连铸机进行浇铸, 中间包容量为 30 t, 断面规格为 200 mm × 1 260 mm, 正常拉速为 1.0 m/min, 平均过热度为 35 °C。中间包钢水成分如表 1 所示。

1.2 实验方法

本研究检测分析了超纯铁素体不锈钢连铸坯不同位置 TiN 夹杂物的数量分布和尺寸分布。分别在连铸坯宽度方向边部、1/4 处和中部以及在厚度方

表1 B439M 试验超纯铁素体不锈钢化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of test ultra-pure ferrite stainless steel B439M /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	N	O
0.01	0.40	0.25	0.020	0.001	17.50	0.15	0.20	0.008 0	0.004 0

量密度为 140 个/mm²;而在坯厚度 1/4 处和中心, TiN 夹杂物的数量密度为 460 个/mm² 和 439 个/mm²。在整个连铸坯窄面处, TiN 夹杂物的尺寸均很小, 平均尺寸均小于 1.50 μm。这是由于在连铸坯窄面处, 冷却速率较大, 凝固坯壳的快速生成, 使得 TiN 夹杂物进行大量的形核而来不及充分的生长, 所以形成了大量的小尺寸 TiN 夹杂物。尤其是在连铸坯的角部, 由于极快的冷却速度, 形成的 TiN 夹杂物尺寸很小, 从而使得统计到的大于 1.00 μm 的 TiN 夹杂物数量偏少。

2.2 连铸坯宽度方向 1/4 处 TiN 夹杂物分布

观测和统计连铸坯宽度方向 1/4 处试样中 TiN 夹杂物的数量与尺寸分布, 其结果如表 2 和图 2(b) 所示。

表2 连铸坯宽度方向边部、1/4处和中部 TiN 夹杂物数量和平均尺寸分布

Table 2 Distribution of number and average size of TiN inclusions at edge, 1/4 and median of slab width

样号	取样部位	TiN 数量/ (个 · mm ⁻²)	TiN 平均尺寸/ μm
1-1	坯边部内弧	140	1.36
1-2	坯边部内弧 1/4 处	460	1.49
1-3	坯边部中间	439	1.48
2-1	坯宽度 1/4 内弧	434	1.26
2-2	坯宽度 1/4 处	123	2.68
2-3	坯宽度中间	94	3.05
3-1	坯中部内弧	414	1.19
3-2	坯中部内弧 1/4 处	158	2.57
3-3	坯中部中间	146	2.87

向内弧表面处、内弧厚度 1/4 处和中心进行取样, 共取得 9 个试样, 取得各试样的编号如图 1 所示。

对于取得块状试样, 沿其所在连铸坯的同一横截面进行预磨、抛光, 然后通过自动扫描电镜 Aspek 观测和统计其中的 TiN 夹杂物的数量和尺寸。对于每个试样, 观测面积均在 20 mm² 左右。由于分辨率的限制, 本研究主要观测和统计尺寸大于 1 μm 的 TiN 夹杂物。

2 结果与讨论

2.1 连铸坯宽度方向边部 TiN 夹杂物分布

表 2 和图 2(a) 为连铸坯宽度方向边部, 即连铸坯窄面处, 试样中 TiN 夹杂物的数量与尺寸分布统计结果。可以看到, 在连铸坯角部, TiN 夹杂物的数

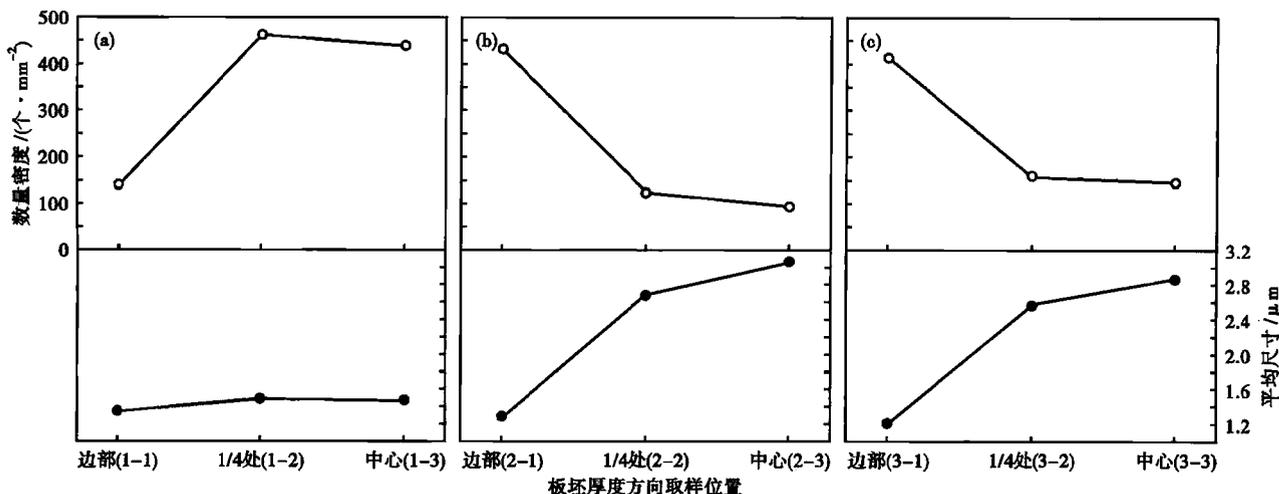


图2 连铸坯宽度方向边部(a)、1/4处(b)和中部(c) TiN 夹杂物分布图

Fig.2 Diagram of distribution of TiN inclusions at edge (a), 1/4 (b) and median (c) of slab width

在连铸坯内弧表面处, TiN 夹杂物的平均尺寸为 1.26 μm , 数量密度为 434 个/ mm^2 ; 而在连铸坯内弧厚度 1/4 处和中心, TiN 夹杂物的平均尺寸明显增大, 分别为 2.68 μm 和 3.05 μm , 同时数量密度也明显减少, 分别为 123 个/ mm^2 和 94 个/ mm^2 。

可以看到, 越靠近连铸坯的表层, TiN 夹杂物的尺寸越小而数量越多, 而向连铸坯内部延伸, TiN 夹杂物的尺寸变大而数量变少。这是由于在连铸坯表层的冷却速率快, 凝固坯壳快速生成, TiN 夹杂物大量形核而来不及充分的生长, 故连铸坯表层的 TiN 夹杂物尺寸小而数量多。而随着凝固坯壳的向内生长, 冷却速率减慢, 凝固坯壳的生长速度也同时减慢, 使得 TiN 的形核速率降低, 同时也使得生成的 TiN 夹杂物有充分的时间进行生长, 故在连铸坯内弧厚度 1/4 处, TiN 夹杂物的平均尺寸显著增大, 而数量密度显著减少。而当连铸坯壳达到一定厚度之后, 连铸坯中的冷却速度还将进一步减小, 但减小幅度将趋于缓和, 从而使得连铸坯中部 TiN 夹杂物的平均尺寸比内弧厚度 1/4 处略微增加, 而数量密度略微减少。

2.3 连铸坯宽度方向中部 TiN 夹杂物分布

连铸坯宽度方向 1/4 处试样中 TiN 夹杂物的数量与尺寸分布统计结果如表 2 和图 2(c) 所示。在连铸坯内弧表面处, TiN 夹杂物的平均尺寸为 1.19 μm , 数量密度为 414 个/ mm^2 ; 而在连铸坯内弧厚度 1/4 处和中心, TiN 夹杂物的平均尺寸明显增大, 分别为 2.57 μm 和 2.87 μm , 同时数量密度也明显减少, 分别为 158 个/ mm^2 和 146 个/ mm^2 。也可以发现, 在连铸坯的表层, TiN 夹杂物的尺寸小而数量多, 而向连铸坯内部延伸, TiN 夹杂物的尺寸变大而数量变少。在连铸坯宽度方向 1/4 处和中部, TiN 夹杂物沿厚度方向的分布规律是相似, 而造成上述分布的原因也是相似的。

3 TiN 夹杂物长大动力学分析

钢液在凝固过程中, 溶质元素将在液相中富集, 即产生凝固偏析。Brody 和 Flemings^[4] 给出了假定溶质元素在固相中有限扩散, 而在液相中借助于扩散、对流和搅拌等能够随时均匀化的偏析方程:

$$C_L = C_0 [1 - (1 - 2\alpha k) f_s]^{(k-1)/(1-2\alpha k)} \quad (1)$$

$$C_S = k C_0 [1 - (1 - 2\alpha k) f_s]^{(k-1)/(1-2\alpha k)} \quad (2)$$

式中: C_L 、 C_S - 溶质元素平衡液相质量分数和平衡固相质量分数/%; C_0 - 溶质元素初始质量分数/%; k -

液、固之间溶质平衡分配系数; f_s - 凝固分数, $f_s = 0$ 相当于液相, $f_s = 1$ 相当于固相; α - 凝固参数, 可以由式(3)计算得到: $\alpha = \frac{4D_s t_s}{L^2}$ (3)

式中: D_s - 溶质元素在固相中的扩散系数/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); t_s - 凝固时间/s; L - 二次枝晶间距/ μm 。

其中凝固时间 t_s 可以表示为:

$$t_s = \frac{T_L - T_S}{R_C} \quad (4)$$

式中: T_L - 液相线温度/K; T_S - 固相线温度/K; R_C - 冷却速率/($\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$)。

二次枝晶间距 L 与冷却速率 R_C 的关系可以表示为^[5]:

$$L = 190 \times 10^{-6} R_C^{-0.4} \quad (5)$$

Clyne 和 Kurz^[6] 提出了关于 α 的修正关系式:

$$\alpha' = \alpha (1 - e^{-\frac{1}{\alpha}}) - \frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2\alpha}} \quad (6)$$

本文所研究超纯铁素体不锈钢化学成分如表 1 所示, 其液相线温度 T_L 为 1776 K, 固相线温度 T_S 为 1742 K。

当凝固前沿处钢液中的 Ti 和 N 的实际浓度积大于该温度下生成 TiN 的平衡浓度积时, TiN 就会析出。凝固过程中, TiN 夹杂物的尺寸变化, 可近似表述为^[7]:

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{10^6 M_{\text{TiN}} \rho_m D_N ([\% \text{N}] - [\% \text{N}]_{\text{eq}})}{M_m \rho_{\text{TiN}}} \quad (7)$$

式中: r - TiN 夹杂物的等效半径/ μm ; M_m 、 M_{TiN} - 铁和 TiN 的摩尔系数/($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$); ρ_m 、 ρ_{TiN} - 铁和 TiN 的密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); D_N - 溶质元素 N 在钢液中的扩散系数/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); $[\% \text{N}]$ 、 $[\% \text{N}]_{\text{eq}}$ - 凝固前沿和平衡时 N 的质量分数/%。通过积分上式, 可以得到 TiN 夹杂物尺寸的表达式:

$$r = 10^4 \sqrt{\frac{M_{\text{TiN}} \rho_m D_N ([\% \text{N}] - [\% \text{N}]_{\text{eq}}) t}{50 M_m \rho_{\text{TiN}}}} \quad (8)$$

式中: t - 生成 TiN 夹杂物的生长时间。

在本研究中用到的参数如表 3 所示, 计算中用到的化学成分如表 1 所示。代入式(8)中, 可以计算得到不同冷却速率对 TiN 夹杂物的尺寸和析出时间的影响。

图 3 为不同冷却速率条件下, TiN 夹杂物的形

表3 本研究中的相关参数

Table 3 Relation parameters in current study

参数	单位	数值
k_N	-	0.25
D_s	cm ² /s	$8.0 \times 10^{-3} e^{-79\ 078/RT}$
D_N	cm ² /s	$3.25 \times 10^{-3} e^{-11\ 500/RT}$
M_m	kg/mol	0.056
M_{TiN}	kg/mol	0.062
ρ_m	kg/m ³	7 070
ρ_{TiN}	kg/m ³	5 430

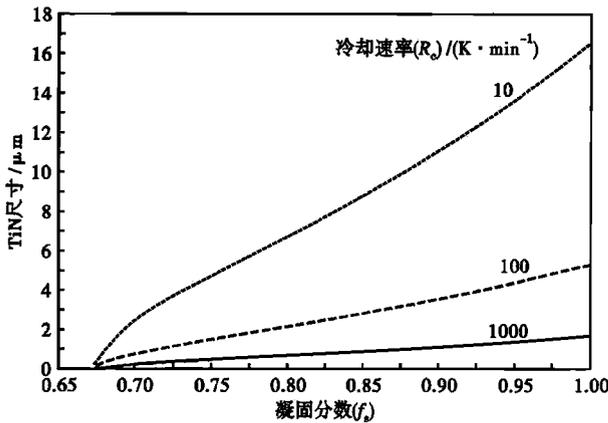


图3 冷却速率对 TiN 夹杂物析出尺寸的影响

Fig.3 Effect of cooling rate on size of TiN inclusions during precipitation

成尺寸随凝固分数的变化规律。由图3可以看出,冷却速率对 TiN 夹杂物的生成时间影响不大,当凝固分数 $f_s = 0.67$ 时, TiN 夹杂物开始生成;而冷却速率对 TiN 夹杂物的生长尺寸具有显著的影响,冷却速率越小,凝固终点 TiN 夹杂物的尺寸越大,其原因为冷却速率越小, TiN 夹杂物的生长时间越长。这也解释了在连铸坯的表层 TiN 夹杂物的尺寸较小,而随着凝固坯壳的向内生长, TiN 夹杂物的尺寸逐渐增大。

4 结论

(1) 在超纯铁素体不锈钢 B439M 200 mm × 1 260 mm 连铸坯宽度方向边部,即连铸坯的窄面

处,生成了大量的小尺寸 TiN 夹杂物,其原因为为在连铸坯窄面处,冷却速率较大,凝固坯壳的快速生成,使得 TiN 夹杂物进行大量的形核而来不及充分长大;在连铸坯宽度方向的 1/4 处和中部,其表层的 TiN 夹杂物尺寸小而数量多,而向连铸坯内部延伸, TiN 夹杂物的尺寸变大而数量变少,其原因为为在连铸坯表层冷却速率较大,凝固坯壳快速生长, TiN 夹杂物进行大量的形核而来不及充分长大,而随着连铸坯的生长冷却速率减小,凝固坯壳的生长减慢,使得 TiN 夹杂物形核速率下降,生长时间增加。

(2) 通过对凝固过程中 TiN 夹杂物长大动力学分析,得出冷却速率减小会使得凝固终点 TiN 夹杂物的生成尺寸增大,这也解释了超纯铁素体不锈钢连铸坯中 TiN 夹杂物的分布规律。

参考文献

- [1] 游香米,姜周华,李花兵.超纯铁素体不锈钢品种和精炼技术的进展[J].特殊钢,2006,27(5):40-42.
- [2] 翟瑞银,郑宏光,何 慎,等.439 铁素体不锈钢的研制[J].宝钢技术,2009(1):60-64.
- [3] 成国光,朱晓霞,彭岩峰,等.洁净钢氮化钛凝固细化的基础[J].北京科技大学学报,2002,24(3):273-279.
- [4] Bowert F, Brody H D, Flemings M C. Measurements of Solute Redistribution in Dendritic Solidification[J]. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1966, 236(5):624-633.
- [5] Hideom, Toshio S, Takateru U. Numerical Analysis for Initial Stage of Rapid Solidification of 18Cr-8Ni Stainless Steel [J]. Tetsu-to-Hagane, 1992, 78(5):767-773.
- [6] Clynet W, Kurz W. Solute Redistribution during Solidification with Rapid Solid State Diffusion[J]. Metallurgical Transactions A, 1981, 12(6):965-971.
- [7] Gotoh, Miyazawa K, Yamaguchi K, et al. Effect of Cooling Rate on Oxide Precipitation during Solidification of Low Carbon Steels[J]. ISIJ International, 1994, 34(5):414-419.

沈中芳(1960-),男,硕士(1997年上海大学),高级工程师,1983年上海工业大学(本科)毕业,冶金工程研究。

E-mail:shenzhongfang@baosteel.com

收稿日期:2015-12-25

欢迎订阅《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183

定价:16.00元/期 96.00元/年

邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社