

304 奥氏体不锈钢 180 t AOD-LF 精炼过程夹杂物衍变行为的研究

翟俊^{1,2} 郎炜昀² 刘浏¹

(1 钢铁研究总院冶金工艺研究所,北京 100081; 2 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003)

摘要 采用氧氮分析仪、扫描电镜、金相显微镜研究了 160 t EAF-180 t AOD-LF-CC 工艺生产 304 不锈钢的冶炼过程中全氧含量和夹杂物数量、尺寸、成分、类型等的衍变行为。AOD 初始 [C] 2.0% ~ 3.0%, [Si] 0.2% ~ 0.4%, 终点 [C] 0.04% ~ 0.06%, AOD 终渣为 (%): 53.9% CaO, 30.1SiO₂, 1.34Al₂O₃, 5.22MgO, 8.74CaF₂, 0.39Cr₂O₃, 0.53TFe, 0.62MnO, LF 终渣为 (%): 57.9CaO, 21.6SiO₂, 1.70Al₂O₃, 6.30MgO, 0.03Cr₂O₃, 11.9CaF₂, 0.26TFe, 0.31MnO。结果表明, AOD-LF-CC 过程中氧含量逐渐降低, 脱氧率达到 71.0%, 铸坯氧含量为 25×10^{-6} ; 在精炼过程中大型夹杂物数量明显降低, 铸坯中没有出现 $\geq 20 \mu\text{m}$ 的夹杂物; 在精炼过程钢中夹杂物主要以低熔点的硅酸盐为主, 从 LF 终点至铸坯夹杂物中 MgO 和 Al₂O₃ 含量分别升高了 12% 和 17.5%, 因温度降低, 铸坯中残余的 Mg、Al 和 O 不断结合析出 MgO-Al₂O₃ 尖晶石, 同时残余的 Mg、Al 与低熔点的硅酸盐夹杂物发生反应形成高熔点的硅酸盐, 所以铸坯中夹杂物主要以镁铝尖晶石和高熔点硅酸盐为主。

关键词 160 t EAF-180 t AOD-LF-CC 流程 304 不锈钢 夹杂物 氧含量 硅酸盐 镁铝尖晶石

A Study on Evolution Behavior of Inclusions in Austenite Stainless Steel 304 during 180 t AOD-LF Refining Process

Zhai Jun^{1,2}, Lang Weiyun² and Liu Liu¹

(1 Institute for metallurgical Technology, Center Iron and Steel Institute, Beijing 100081;
2 Technology Center, Shanxi Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The evolution behavior of total oxygen content and amount, size, ingredient and type of inclusions in steel during steelmaking process of stainless steel 304 by 160 t EAF-180 t AOD-LF-CC flowsheet has been studied by nitrogen-oxygen analyzer, optical and scanning electron microscope. The AOD refining process main operation data are initial [C] 2.0% ~ 3.0%, [Si] 0.2% ~ 0.4%, end [C] 0.04% ~ 0.06%, end AOD slag ingredient (%): 53.9CaO, 30.1SiO₂, 1.34Al₂O₃, 5.22MgO, 8.74CaF₂, 0.39Cr₂O₃, 0.53TFe, 0.62MnO, and end LF slag ingredient (%): 57.9CaO, 21.6SiO₂, 1.70Al₂O₃, 6.30MgO, 0.03Cr₂O₃, 11.9CaF₂, 0.26TFe, 0.31MnO. Results show that in AOD-LF-CC process the oxygen content in steel decreases gradually, the deoxidized ratio is up to 71.0% and the oxygen content in casting slab is 25×10^{-6} ; the amount of large inclusions decreases obviously in refining process, and there is no $\geq 20 \mu\text{m}$ inclusion occurring in casting bloom; during refining process the main inclusions in steel are low-melting silicate, and from end LF to cast slab the MgO and Al₂O₃ content in inclusions increase respectively by 12% and 17.5%, due to temperature decreasing, in cast slab the residual Mg, Al continuously combined with O to precipitate MgO-Al₂O₃ spinel and residual Mg and Al reacting with low-melting silicate to form high-melting silicate, therefore the inclusions in cast slab are mainly magnesium-aluminum spinel and high-melting silicate.

Material Index 160 t EAF-180 t AOD-LF-CC Flowsheet, Stainless Steel 304, Inclusions, Oxygen Content, Silicate, Magnesium-Aluminum Spinel

304 系不锈钢属于典型的奥氏体不锈钢, 约占奥氏体不锈钢产量的 40% 以上, 因其具有良好的耐腐蚀性、耐热性、低温强度和机械特性, 在大气中耐腐蚀, 适用于食品的加工、储存、运输、装饰等行业。

304 系不锈钢中的非金属夹杂物对钢材的耐腐蚀性能和表面质量有明显的影响。研究表明, 当钢中的氧含量超过 35×10^{-6} 以上时, 在冷轧板表面极易出现各种缺陷, 且材料在焊接过程中极易出现浮渣等缺陷, 当钢中存在大于 $5 \mu\text{m}$ 的硬质夹杂物时, 材料在抛光加工过程中极易出现针孔、麻点等缺陷, 影响最终产品的美观性^[1-2]。

1 生产工艺与取样分析

1.1 304 不锈钢生产工艺

太钢公司生产 304 不锈钢的工艺流程为: 160 t EAF → 180 t AOD → LF → CCM, 成分控制如表 1 所示。冶炼工艺过程如下: (1) EAF 入炉原料包括废钢、脱磷铁水、铁合金, 终点控制如表 2 所示; (2) AOD 初始碳含量 2.0% ~ 3.0%, 硅含量 0.2% ~ 0.4%, 采用顶枪与侧吹枪相互配合吹氧脱硅脱碳, 吹氧结束后, 终点碳含量控制在 0.04% ~ 0.06%, 加入硅铁、石灰和萤石对钢液进行脱氧、脱硫并造还原渣, 炉渣碱度 (CaO/SiO₂) 控制在 1.7 ~ 2.1; (3)

AOD 采用钢渣混出, LF 进站前扒渣, 留渣厚度 100~200 mm, LF 进站加入石灰和萤石调渣, 终渣碱度控制在 2.5~3.0, 弱搅拌时间 ≥ 10 min, 钢水镇静时间 ≥ 15 min。冶炼过程炉渣成分见表 3。

1.2 研究方法

研究过程共取样、分析了 2 炉 304 不锈钢生产过程中的数据, 其中 T[O] 检验用美国 Lteo 制造的 TC600 氧氮分析仪, 夹杂物采用自动图像分析系统, 该系统由 LeicaMD4000 正置式金相显微系统、LECD 自动图像分析系统和 PRICR 自动载物台及其控制系统等组成。

2 分析结果与讨论

2.1 钢中全氧含量

冶炼过程全氧含量变化情况如图 1 所示。在 AOD 还原结束后, 钢中 T[O] 为 88×10^{-6} , 经过 LTS 扒渣、节奏等待过程氧含量进一步降低, LF 进站后全氧含量降低至 63×10^{-6} , 脱氧率达到 28.4%, 随着 LF 造渣、精炼和弱搅拌工艺的实施, 全氧含量进一步降低, LF 出站时降低至 38×10^{-6} , 从 LF 出站至铸坯全氧含量进一步降低, 最终铸坯全氧含量为 25×10^{-6} 。从 AOD 出钢至铸坯, 脱氧率达到 71.6%。

2.2 夹杂物尺寸和数量变化

对冶炼过程进行全流程取桶样并加工成 (mm) $30 \times 30 \times 30$ 金相样, 在 200 倍下选取 100 个视场, 用 ASPEX 统计夹杂物数量和尺寸。夹杂物尺寸按当量直径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 、 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 以及 $\geq 50 \mu\text{m}$ 进行分类, 夹杂物数

表 1 304 不锈钢化学成分/%

Table 1 Chemical composition of stainless steel 304 / %								
项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
标准	≤ 0.07	≤ 0.75	≤ 2.00	≤ 0.045	≤ 0.015	18.00~20.00	8.00~10.50	≤ 0.10
内控	≤ 0.07	0.30~0.70	1.00~1.25	≤ 0.040	≤ 0.010	18.00~18.60	8.00~8.50	0.02~0.06

表 2 电弧炉终点 304 不锈钢成分控制目标/%

Table 2 EAF end stainless steel 304 composition control target / %							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
2.0~3.0	0.20~0.40	≤ 1.00	≤ 0.040	-	15.50~20.50	1.00~10.00	≤ 0.025

表 3 AOD 终渣和 LF 终渣成分/%

Table 3 Ingredient of AOD end slag and LF end slag / %								
工序	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	TFe	MnO	CaF ₂
AOD 出钢	53.9	30.1	1.34	5.22	0.39	0.53	0.62	8.74
LF 出站	57.9	21.6	1.70	6.30	0.03	0.26	0.31	11.9

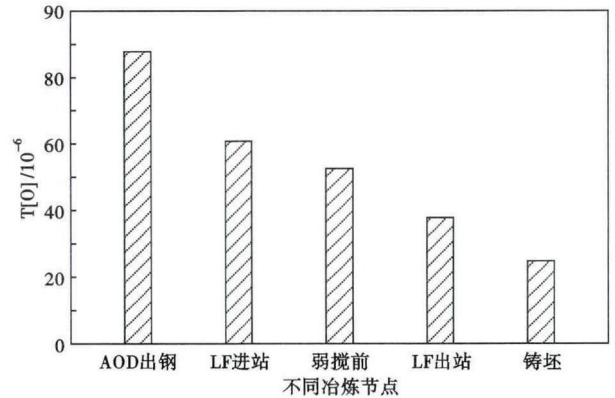


图 1 304 不锈钢 AOD-LF-CC 过程 T[O] 的变化

Fig. 1 Variation of T [O] in stainless steel 304 during AOD-LF-CC process

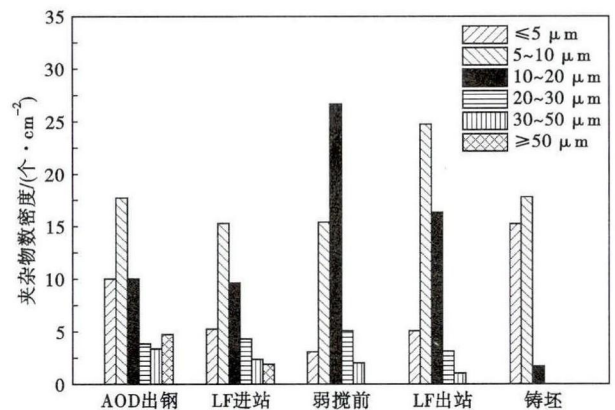


图 2 304 不锈钢 AOD-LF-CC 过程夹杂物尺寸和数量的变化
Fig. 2 Variation of size and number of inclusions in stainless steel 304 during AOD-LF-CC process

量单位为: 个/cm²。

由图 2 可知, 从 AOD 出钢至 LF 弱搅拌前尺寸 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物数量逐渐降低, 尺寸 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 的大颗粒夹杂物数量增加, 夹杂物数量由 10 个/cm² 增加到 27 个/cm², 主要是由于 LF 弱搅拌前底吹搅拌强度达到 500 L/min, 小直径夹杂物不断聚集长大。从 AOD 出钢至 LF 出站, 尺寸 $\geq 20 \mu\text{m}$ 的夹杂物数量呈降低的趋势, 由 12 个/cm² 降低至 7 个/cm², 但存在尺寸 $\geq 30 \mu\text{m}$ 的大颗粒夹杂物, 由图 3 可知, LF 出站大型夹杂物成分中含有 F 元素, 属于典型的精炼渣与夹杂物的混合产物, 说明目前的弱搅拌流量 300 L/min 较大, 容易引起卷渣, 较为合理的流量范围在 200~250 L/min。

从 LF 弱搅拌至铸坯尺寸 $\geq 5 \mu\text{m}$ 的夹杂物数量继续减少, 由 49 个/cm² 降低至 19 个/cm², 主要与 LF 弱搅拌和开浇前的镇静时间有关系, 也反映出弱搅拌和镇静时间对去除夹杂物的重要性^[3]。但是该过程中 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的夹杂物数量显著增加, 数量由

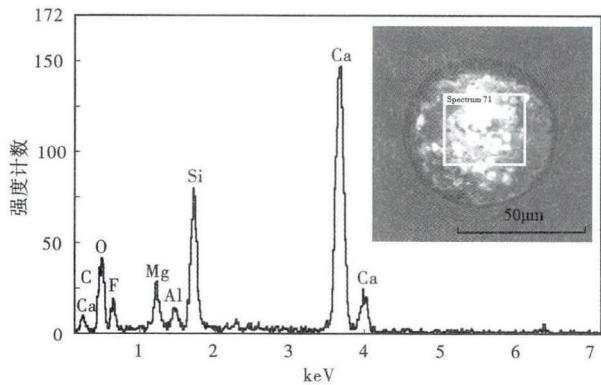


图 3 304 不锈钢 LF 出站典型大型夹杂物形貌与能谱分析
Fig. 3 Morphology and energy spectrum analysis of typical large inclusion in stainless steel 304 at end LF refining

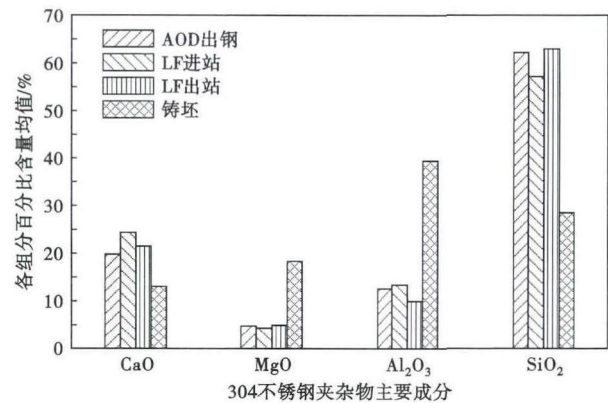


图 4 304 不锈钢 AOD 出钢、LF 进站、LF 出站和铸坯夹杂物主要成分均值

Fig. 4 Average main ingredient of inclusions in stainless steel 304 at end AOD, initial LF, end LF and cast slab

3 个/cm² 增加至 15 个/cm², 造成此种现象的主要原因是连铸过程中随着钢液温度不断降低, 钢中的残余氧继续与脱氧元素反应, 不断析出夹杂物^[4]。

2.3 夹杂物成分衍变规律

EAF-AOD-LF-CC 工艺生产 304 不锈钢的夹杂物主要成分为 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO 以及少量其它氧化物^[4]。因此将 ASPEX 分析的夹杂物成分按上述四种氧化物进行折算, 统计了全过程的夹杂物成分变化情况, 结果见图 4。

由图 4 可知, 从 AOD 出钢至 LF 出站, 夹杂物中 CaO、MgO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 含量基本控制稳定, 含量变化不大, 分别控制在 19% ~ 25%、5% ~ 6%、10% ~ 12%、55% ~ 65%, 但是从 LF 出站至铸坯, 夹杂物成分显著变化, 其中 MgO 和 Al₂O₃ 含量分别上升了 13.5% 和 29.3%, 对应的 CaO 和 SiO₂ 含量显著降低, 分别降低了 8.5% 和 34.3%。

为了进一步分析夹杂物成分的衍变规律, 将夹杂物成分加入含 MgO 为 5% 的 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 四元相图中进行对比和分析, 结果如图 5 所示, 由图 5 可知, AOD 出钢时, 夹杂物成分在相图上的分布较为集中, 主要以硅酸盐为主, 在 LF 精炼过程中部分硅酸盐夹杂物转变为高熔点的镁铝尖晶石, 夹杂物在相图中的分布离散化, 从 LF 出站至铸坯, 夹杂物

成分转变为高熔点的 SiO₂-MgO-Al₂O₃ 类型。

造成上述现象的主要原因有两个: (1) 随着连铸过程钢液温度不断降低, 残留在钢液中 [Al]、[Mg] 与溶解氧发生反应^[5], 图 6 为铸坯中的典型镁铝尖晶石形貌和成分; (2) 凝固过程中钢液中残留的 [Mg]、[Al] 还原夹杂物中的 CaO 和 SiO₂, 使夹杂物中 CaO 和 SiO₂ 含量显著降低^[6-7]。

为了进一步验证凝固过程中钢液中残留的 [Mg]、[Al] 对夹杂物类型的影响, 采用 EDS 面扫描分析方法, 对铸坯中 ≤ 10 µm 的典型夹杂物进行了

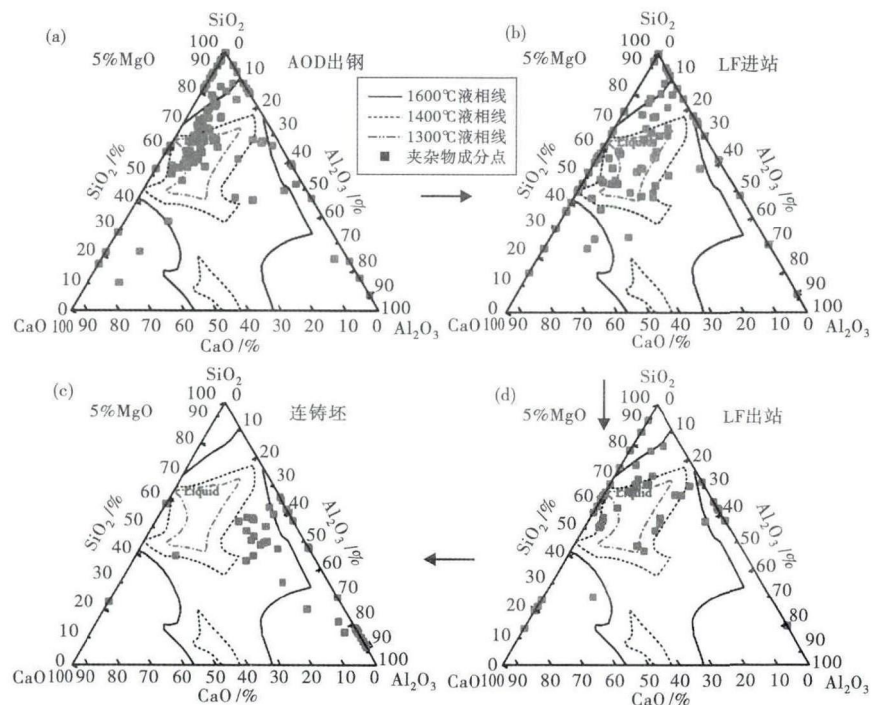


图 5 304 不锈钢 AOD 出钢、LF 进站、LF 出站和铸坯夹杂物成分在相图上分布的变化
Fig. 5 Variation of distribution of inclusion ingredient in stainless steel 304 at end AOD, initial LF, end LF and cast slab in phase diagram

分析,结果如图 7 所示,由图 7 可知,夹杂物中 Al、Mg 含量呈现中心低、边部高的现象,Ca 和 Si 则呈现中心高、边部低的现象,造成此现象的主要原因是:随着凝固过程钢液温度的降低,[Mg]、[Al]的溶解度降低,与夹杂物反应,还原夹杂物中的 CaO 和 SiO₂,使得夹杂物中 Mg、Al、Ca 元素存在一定的浓度梯度。

3 结论

(1)在冶炼全过程中 304 不锈钢的全氧含量逐渐降低,精炼和连铸过程脱氧效果明显,脱氧率达到 71.6%,铸坯全氧含量为 25×10^{-6} 。

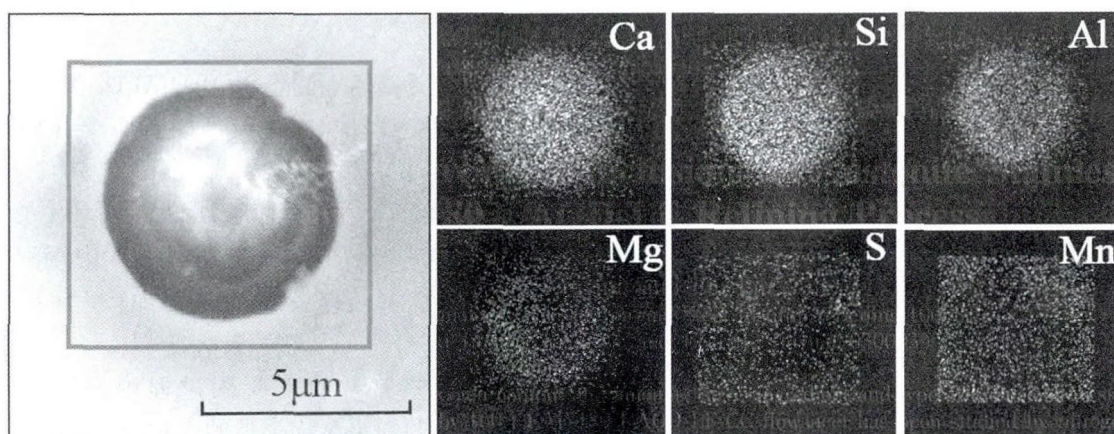


图 7 304 不锈钢铸坯中典型夹杂物 EDS 面扫描结果

Fig. 7 Face scanning results by energy dispersive spectrometer of typical inclusion in cast slab of stainless steel 304

(2)304 不锈钢精炼过程中大型夹杂物数量逐渐减少,铸坯中无尺寸 $\geq 20 \mu\text{m}$ 的夹杂物,LF 精炼过程中存在尺寸 $\geq 30 \mu\text{m}$ 的夹杂物与精炼渣的混合物,需要优化 LF 精炼过程中的搅拌工艺。

(3)精炼过程中夹杂物平均成分变化不明显,但是夹杂物类型比较离散,从 LF 出站至铸坯,夹杂物成分和类型发生较大转变,其中夹杂物成分中 MgO 和 Al₂O₃ 分别升高了 13.5% 和 29.3%,铸坯中发现了镁铝尖晶石硬质夹杂物和 MgO、Al₂O₃ 含量较高的硅酸盐夹杂物。

(4)304 不锈钢凝固过程夹杂物成分和类型的转变机理主要有两种:①钢液中的残余 Mg、Al 与溶解氧结合产生镁铝尖晶石;②钢液中残余 Mg、Al 因凝固过程中钢水温度降低,导致其在钢液中的溶解度降低,并最终还原夹杂物中的 CaO 和 SiO₂,使夹杂物转变为 MgO、Al₂O₃ 较高的硅酸盐。

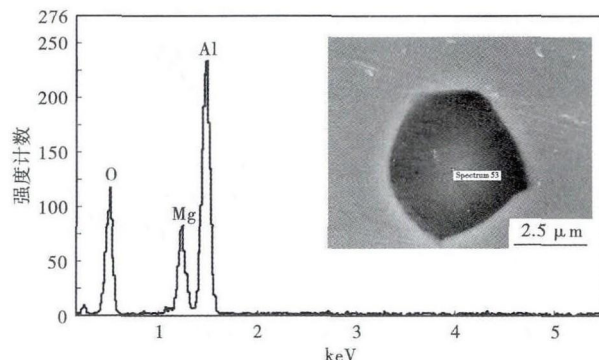


图 6 304 不锈钢铸坯中典型的镁铝尖晶石夹杂物形貌和能谱分析

Fig. 6 Morphology and energy spectrum analysis of typical magnesium-aluminum spinel inclusion in cast slab of stainless steel 304

参考文献

- [1] 任英,张立峰,杨文. 不锈钢中夹杂物控制综述[J]. 炼钢, 2014,30(1):71-78.
- [2] 茅卫东. SUS304 不锈钢表面抛光缺陷原因分析及改进措施[J]. 上海金属,2011,33(2):58-62.
- [3] 王海生. 304 不锈钢线鳞缺陷成因分析及改进措施[J]. 世界钢铁,2014(5):31-34.
- [4] 李双江,姜周华,李阳,等. 硅脱氧对 304 不锈钢夹杂物的影响[A]. 第七届中国钢铁年会论文集[C],北京,2009:367.
- [5] Park J K, Todoroki H. Control of MgO · Al₂O₃ Spinel Inclusions in Stainless Steels [J]. ISIJ International, 2010(50):1333-1346.
- [6] Ehara Y, Yokoyama S, Kawakami M. Formation Mechanism of Inclusions Containing MgO · Al₂O₃ Spinel in Type 304 Stainless Steel [J]. Tetsu-to-Hagané, 2007,93(3): 208-213.
- [7] 钱国余. GOR 法冶炼 304 不锈钢脱硫夹杂物控制工艺及理论[D]. 北京:北京科技大学,2015,122-123.

翟俊(1983-),男,博士研究生,工程师。2006 年西安建筑科技大学(本科)毕业,不锈钢脱氧及夹杂物的控制与研究。E-mail:zhaijun01@tisco.com.cn

收稿日期:2016-08-22