

· 试验研究 ·

VOD + LF 精炼的工艺流程 304 不锈钢夹杂物的演变

王传东 王志军

(山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003)

摘要 对 304 不锈钢采用 VOD + LF 精炼工艺流程的夹杂物的变化进行研究,分别在其连铸连浇第 2 炉 VOD 炉冶炼开始前和结束后、LF 炉弱搅拌工艺开始前和结束后、中间包浇铸中期、连铸坯进行取样,并利用化学成分分析、金相观察以及电镜能谱分析进行检测。研究发现 304 不锈钢生产过程 T[O] 随流程逐渐降低;夹杂物数量在 LF 弱搅拌前呈上升趋势,随后工艺流程中逐渐降低;而夹杂物形态在进行还原工艺前以 Cr_2O_3 、 MnO 的氧化物为主,还原工艺后以硅酸盐夹杂物为主;而 LF 精炼弱搅拌后,夹杂物变为以钙铝酸盐球形夹杂物为主。同时对夹杂物的产生机理进行了分析和研究。

关键词 304 不锈钢 VOD-LF-CC 工艺流程 夹杂物

Evolution of Inclusion in 304 Stainless Steel during VOD + LF Refining Process

Wang Chuandong and Wang Zhijun

(Technical Center, Taiyuan Iron & Steel (Group) Co LTD, Taiyuan 030003)

Abstract The change of inclusions in the VOD + LF refining process of 304 stainless steel was studied. Before and after the beginning and end of the smelting process of the second VOD furnace with continuous casting and continuous casting, before and after the beginning and end of the weak agitation process of the LF furnace, mid-term tundish casting, the continuous casting billet is sampled, and the use of chemical composition analysis, metallographic observation and electron microscopy were used to detect it. It is found that the T[O] production process of 304 stainless steel gradually decreases with the process. The number of inclusions is on the rise before LF weak agitation. Then the process flow is gradually reduced. The morphology of inclusions is dominated by oxides of Cr_2O_3 and MnO before the reduction process is carried out. After the reduction process, the main silicate inclusions are found. After the weak agitation of LF refining, the inclusions changed into spherical inclusions with calcium aluminate as the main inclusions. At the same time, the formation mechanism of inclusions was analyzed and studied.

Material Index 304 Stainless Steel, VOD-LF-CC Process, Inclusions

304 不锈钢由于具有良好的低温强度、弯曲热加工性能以及较高的表面光洁度而成为工业和民用领域应用最广泛的一种奥氏体不锈钢产品。研究表明:连铸板坯和热轧产品的缺陷,很多情况下都与夹杂物有关;而夹杂物还可以引起如表面质量降低、抛光性变差、线性缺陷和分层等产品缺陷的产生^[1]。因此,针对 304 不锈钢使用 AOD 或 AOD + LF 精炼工艺生产的不锈钢连铸或模铸钢锭中夹杂物的研究已有许多报道^[2-8],本文重点从其使用 VOD + LF 精炼工艺生产过程中夹杂物的变化规律进行研究。

1 生产条件

钢厂 304 不锈钢使用脱磷铁水($\% : 3.0 \sim 4.2\text{C}, 0.2 \sim 0.5\text{Mn}, \leq 0.010\text{P}, \leq 0.005\text{S}, \leq 0.20\text{Si}$, 温度 $\geq 1280\text{ }^\circ\text{C}$) 在 90 t 的 K-OBM-S 中配入合金进行粗脱碳,随后在 90 t 的 VOD 进行深脱碳和脱硫,然后经 90 t 的 LF 精炼微调温度和成分后上连铸机

浇铸。连铸机为方板坯兼容立弯式弧形连铸机,拉速 0.9 m/min ,浇铸温度 $1503\text{ }^\circ\text{C}$,铸坯尺寸为 $200\text{ mm} \times 1219\text{ mm}$ 。

2 研究方法

为研究冶炼过程夹杂物的变化,在连铸连浇第 2 炉 VOD 冶炼开始前和结束后、LF 弱搅拌工艺开始前和结束后及中间包浇铸中期分别取钢样各 1 个,另在连浇板坯同炉次第 2 块连铸坯取铸坯试样 1 个。将所取钢样加工成 $\Phi 25\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的金相试样。同时对 VOD 开始前、LF 弱搅拌开始前取渣样进行化学成分分析。

金相试样上随机统计 100 个视场,放大倍数 100 倍,每个视场实际大小为直径为 1 mm 的圆,实际面积约为 0.80 mm^2 ,总面积为 80 mm^2 ,进行夹杂物数量统计;并对每个试样进行全面检测,选取典型夹杂记录其直径并进行照相及电镜能谱分析其

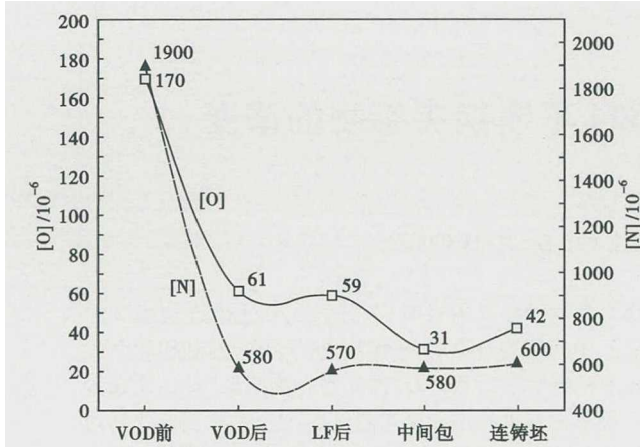


图 1 304 不锈钢炼钢过程T[O]、[N]变化

Fig. 1 T[O], [N] change of 304 stainless steel in steelmaking process

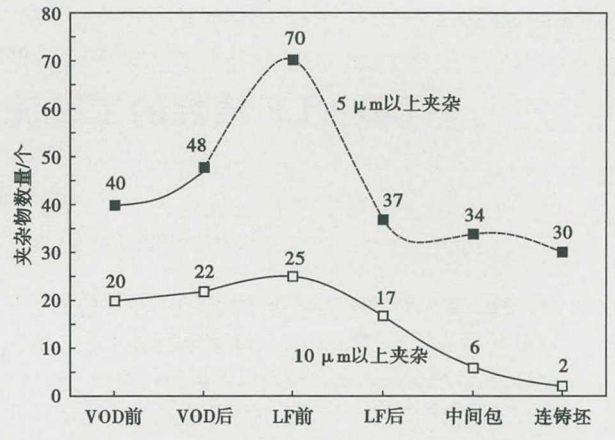


图 2 304 不锈钢炼钢过程夹杂物数量的变化

Fig. 2 Change of amount of inclusions in 304 stainless steel in steelmaking process

成分。

3 检验结果及分析

3.1 生产过程洁净度变化

304 不锈钢 VOD-LF-CC 工艺流程生产过程 T[O]、[N]变化如图 1 所示。

由图 1 可见,304 不锈钢 VOD-LF-CC 工艺生产过程中 VOD 的脱氧率达到 64.11% (VOD 前的 [O] 为 170 × 10⁻⁶ 降到结束后的 61 × 10⁻⁶)、脱氮率为 64.21% (VOD 前的 [N] 为 1900 × 10⁻⁶ 降到结束后的 680 × 10⁻⁶),表明 VOD 工序对于提高不锈钢的洁净度有明显效果,同时也有利于较少钢中金属氧化物夹杂物的生产。VOD 精炼后由于没有去除 [N] 的有效工艺,故其变化不明显;而 T[O] 由于经过钢水镇静、钢包和中间包钢渣吸附等工艺,其含量进一步降低。

3.2 VOD-LF-CC 工艺夹杂物数量的变化规律

304 不锈钢在 VOD-LF-CC 工艺生产过程中,夹杂物数量的变化见图 2 所示。

从图 2 可见,采用 VOD-LF-CC 工艺流程生产的 304 不锈钢,在炼钢过程夹杂物数量在 LF 精炼弱搅拌前呈增加趋势,特别是 5 ~ 10 μm 的小型夹杂;但随 LF 精炼弱搅拌后总体上夹杂物呈下降趋势,特别是大于 10 μm 的大夹杂。造成这种现象主要由精炼操作工艺变化操作,在 LF 弱搅拌前无论在 VOD 还是 LF 精炼前期为保证温度和成分的均质化,都采取了强搅拌工艺,而随后的操作中以使钢中夹杂物上浮为目的,通过钢液弱搅拌、镇静以及改变中间包流畅以达到通过炉渣吸附夹杂的任务。

3.3 VOD-LF-CC 工艺夹杂物类型变化

VOD 冶炼开始前主要夹杂物组成元素为 O-S-

Cr-Mn-Fe(图 3a),是以 Cr₂O₃、MnO 为主的氧化物与 MnS 组成的不规则复合夹杂,而 VOD 冶炼结束后主要夹杂物组成元素为 O-Si-Ca-Al-Mg(图 3b),为硅酸盐夹杂物的典型组成,同时含有部分镁铝尖晶石夹杂物,但 Cr₂O₃、MnO 等氧化物明显减少。LF 精炼弱搅拌前主要夹杂物组成元素也为 O-Si-Ca-Al-Mg(图 3c),与 VOD 冶炼结束后主要夹杂物基本相同,但 LF 精炼弱搅拌后主要夹杂物组成元素也为 O-Ca-Al-Mg(图 3d),为钙铝酸盐球形夹杂物的典型组成元素。连铸中间包和连铸坯主要夹杂物组成元素均为 O-Al-S-Ca-Cr(图 3e),为钙铝酸盐夹杂物和硫化钙组成的不规则复合夹杂物。

3.4 夹杂物的形成原因

VOD 冶炼前在 90 t 的 K-OBM-S 中采用三脱铁水 + 合金进行冶炼,为利用铁水中的碳元素将合金溶化,采用大吹氧和强搅拌相结合的炼钢工艺,为此 VOD 冶炼前炉渣氧化(渣中 FeO、MnO、Cr₂O₃ 渣中含量高)性较强(表 1),同时钢中氧含量(图 1)也在整个精炼工序中处于最大时期。这就造成 VOD 冶炼前夹杂物以 Cr₂O₃、MnO 的氧化物为主,同时由于合金带入较多的硫元素杂质,导致 MnS 夹杂的形成。

VOD 经过还原工艺后,炉渣中 FeO、MnO、Cr₂O₃ 含量同 VOD 冶炼前炉渣相比显著降低,同时钢中氧含量降低 64.11%,导致氧化性夹杂物明显减少。VOD 精炼中为完成“脱碳保铝”工艺目标,在真空下进行了强吹氧和强搅拌操作,导致了夹杂物数量的增加,也加剧了对炉衬的浸蚀。进入还原期后,由于脱氧操作在钢液中生成的 SiO₂ 在高温下与钢液中悬浮的其它氧化物夹杂发生反应,生成各种复合

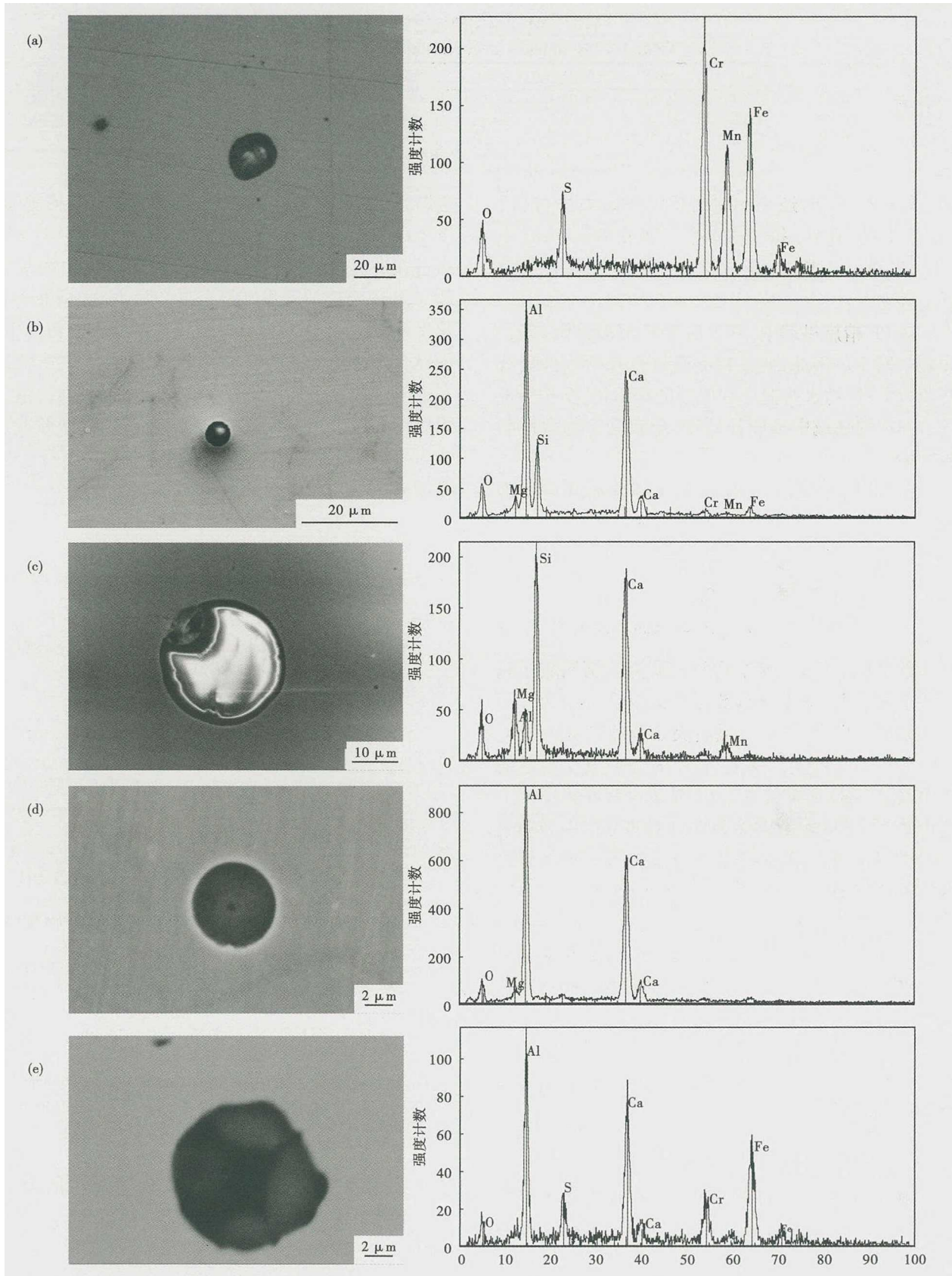


图 3 炼钢过程夹杂物的形态:(a) VOD 前;(b) VOD 后;(c) LF 前;(d) LF 后;(e) 中间包/连铸坯
Fig. 3 Form of inclusions in process of steelmaking: (a) before VOD; (b) after VOD; (c) before LF; (d) tundish/casting bloom

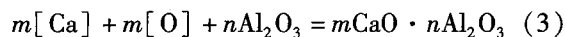
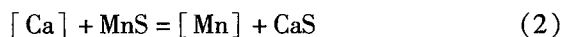
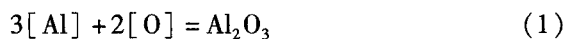
表 1 304 不锈钢精炼渣变化/%
Table 1 304 stainless steel refining slag change /%

工序	TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	Ni ₂ O	CaF ₂
VOD 前	0.73	1.410	31.56	4.05	47.05	15.15	0.854	1.438	0.059	1.982
VOD 后	0.19	0.025	28.42	5.02	58.32	4.35	0.072	<0.01	0.042	9.040
LF 前	0.21	0.245	28.21	5.91	57.08	4.05	0.110	<0.01	0.043	9.444

硅酸盐夹杂,同时还还原剂也将还原炉渣或炉衬(镁钙质)中的 Al₂O₃ 和 MgO,进入钢液中的 [Al] 和 [Mg] 达到一定成分范围后,析出 MgO · Al₂O₃ 尖晶石夹杂物^[9]。

在 LF 精炼过程中,基本保留了 AOD 还原渣系,如表 1 所示。因此,此过程夹杂物也基本以硅酸盐夹杂为主;但为进行温度和成分的均质化,操作中进行了一定的强或中强搅拌操作,导致夹杂物数量明显增加。

在 LF 精炼结束前,加入铝线和硅钙线进行进一步脱氧和钙化处理,发生如下反应:



通过以上反应,夹杂物形态变为以钙铝酸盐球形夹杂物为主,并伴随 CaS 形成的复合夹杂物。同时钙处理过程中,镁铝尖晶石夹杂物将转变为低熔点的球形钙镁铝复合夹杂物,同时还形成一定量细小游离的 MgO 和溶解 Al。LF 精炼过程的弱搅拌工艺将使铝线和硅钙线脱氧和钙化处理后的夹杂物充分上浮进入炉渣,因此夹杂物总量和大型夹杂物数量均明显减少。

在连铸中间包和铸坯上夹杂物的形态延续 LF 精炼钙处理后的夹杂物形态,但 CaS 夹杂的数量明显增加,这是由于钢液在凝固过程中发生选分结晶,钢液中的硫会发生聚集,与渣中氧化钙或钢中游离的钙离子发生反应,形成 CaS 夹杂。大型夹杂在钢包镇静和中间包渣的吸附下进一步降低,小型夹杂物数量略微增加。

4 结论

(1)304 不锈钢 VOD-LF-CC 工艺流程生产过程 T[O] 随流程逐渐降低,有利于氧化性夹杂物的抑制。

(2)304 不锈钢 VOD-LF-CC 工艺流程中夹杂物数量在 LF 弱搅拌前呈上升趋势,随后工艺流程中

逐渐降低,这种变化主要受工艺操作影响而形成的。

(3)304 不锈钢 VOD-LF-CC 工艺流程中夹杂物形态在进行还原工艺前以 Cr₂O₃、MnO 为主的氧化物与 MnS 组成的不规则复合夹杂为主,这是由于氧化工艺影响造成;还原工艺后以硅酸盐夹杂物为主,同时含有部分镁铝尖晶石夹杂物,这与脱氧产物以及炉衬浸蚀有一定关系;而 LF 精炼弱搅拌后,由于采用钙处理工艺,夹杂物变为以钙铝酸盐球形夹杂物为主,同时随后工序中硫化钙夹杂物会有一定增加。

参考文献

- [1] 张立峰,王新华. 连铸钢中的夹杂物[J]. 山东冶金,2004,26(6):1-5.
- [2] Hojo M, Nakao R and Umezaki T, et al. Oxide Inclusion Control in Ladie and Tundish for Producing Clean Stainless Steel[J]. ISIJ International. 1996,36(S):S128-S131.
- [3] Mizuno K, Todoroki H and Noda M, et al. Effects of Al and Ca in Ferrosilicon Alloys for Deoxidation on Inclusion Composition in Type 304 Stainless Steel[J]. Iron&Steelmaker,2001,28(8):93-101.
- [4] Rinaldi M and Capotosti I. Influence of AOD Practice on the Inclusion Defect on Cold Rolled Strips[C]. Proceedings of 85th Steelmaking. Conference. I&S Society. Nashville. March 10-13, 2002: 487-496.
- [5] 张雅丽,王建军,罗林根,等. 304 奥氏体不锈钢铸锭中非金属夹杂物的研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版). 2011,28(4):350-354.
- [6] 范光伟,王贵平,李志斌. 0Cr18Ni9 不锈钢中非金属夹杂物的来源[J]. 北京科技大学学报,2007,29(8):776-780.
- [7] 陈超,侯海滨,成光国,等. 脱磷铁水-110 t AOD-LF-CC-热轧流程 304 不锈钢中夹杂物的演变[J]. 特殊钢,2013,34(1):41-44.
- [8] 王贵平,李志斌,夏焱. 304 不锈钢连铸坯中的非金属夹杂物数量分布[J]. 材料与冶金学报,2009,8(3):161-164.
- [9] Michelic S K, Wieser G and Bernhard C. On the Representativeness of Automated SEM/EDS Analyses for Inclusion Characterisation with Special Regard to the Measured Sample Area[J]. ISIJ International, 2011,51(5):769-775.

王传东(1977-),男,工程师,2001 年昆明理工大学(本科)毕业,钢铁冶金工艺及质量控制。

E-mail:wanged@tisco.com.cn

收稿日期:2018-02-08