

50 t EAF-AOD-LF-10 t 铸锭流程 AISI 321 不锈钢含钛夹杂物演变行为

陈瑞梅¹ 白雪峰¹ 孙彦辉¹ 张一民¹ 卓超¹ 金吉男² 付少朋² 朱雪珍²

(1 钢铁共性技术协同创新中心, 北京科技大学, 北京 100083; 2 浙江青山钢铁有限公司, 丽水 323903)

摘要 研究了模铸工艺生产的 AISI 321 不锈钢含钛夹杂物的演变。工业试验表明, LF 喂钛线后, 发生钛的氧化行为, 随着冶炼过程的进行, Ti_2O_3 在夹杂物平均成分中的比例逐渐升高, TiN 主要以均质氮化钛和含芯氮化钛为主, 含芯 TiN 核心成分为 MgO 及 $MgO \cdot Al_2O_3$, 也有少量的 $TiO_x-MgO-Al_2O_3$ 核心。通过热力学软件 Factsage 计算了钢水中 Ti-Al-O、Ti-N 稳定相图以及凝固过程 TiN 的析出行为。

关键词 AISI 321 不锈钢 含钛夹杂物 演变 热力学

Evolution and Formation of Ti-bearing Inclusions in AISI 321 Stainless Steel in 50 t EAF-AOD-LF-10 t Ingot Casting Flow Sheet

Chen Ruimei¹, Bai Xuefeng¹, Sun Yanhui¹, Zhang Yimin¹, Zhuo Chao¹,
Jin Jinan², Fu Shaopeng², Zhu Xuezheng²

(1 Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083; 2 Zhejiang Qingshan Iron & Steel Co Ltd, Lishui 323903)

Abstract Evolution and formation of Ti-bearing inclusions in AISI 321 stainless steel in ingot casting process was investigated. The industrial test results show that titanium oxidation occurs after Ti addition in LF process and the proportion of Ti_2O_3 in the average inclusions compositions increased along with the smelting process. The TiN inclusions observed were pure TiN and TiN with core MgO and $MgO \cdot Al_2O_3$ or with minor core $TiO_x-MgO-Al_2O_3$. Moreover, the stable diagram of Ti-Al-O and Ti-N in the liquid steel and precipitation of TiN during solidification were also calculated by thermodynamic software Factsage.

Material Index AISI 321 Stainless Steel, Ti-Bearing Inclusions, Evolution, Thermodynamic

由于钛与钢中的碳、氮有着较强的结合力, 因此钛作为稳定元素加入钢中以降低原子间隙的碳、氮含量, 进而提高不锈钢的耐蚀性能, 在铁素体中加入钛还可以起到细化晶粒的作用^[1-3]。在重化工、航天以及能源领域, 321 含钛奥氏体不锈钢仍占有重要地位^[4]。含钛不锈钢在连铸过程中容易出现水口堵塞等问题, 严重影响连铸工艺的顺利进行, 众多学者对含钛不锈钢钢水的可浇性进行了大量研究^[5-8], 但模铸工艺生产的 AISI 321 含钛夹杂物也会呈现出不同于连铸工艺的行为特征。

通过全流程取样的方式, 对模铸工艺生产的 AISI 321 不锈钢含钛夹杂物行为演变进行了研究, 并通过热力学计算软件 Factsage 7.0 对含钛夹杂物的生成进行了热力学计算分析。

1 冶炼条件及试验方法

冶炼钢种为 AISI 321 不锈钢, 其主要化学成分如表 1 所示。工艺路线为: 中频炉/电弧炉→40 t 氩氧脱碳炉 (AOD)→钢包精炼炉 (LF)→模铸浇注平

台→铸锭 (10 t)。其中中频炉和电弧炉容量分别为 25 t、50 t, 氩氧脱碳炉精炼过程中先进行硅预脱氧, 后铝深脱氧, 精炼时间为 8.5 h, 渣料有石灰、萤石和镁钙砂等, 硅铁和铝锭加入量分别为 440 kg、1 kg。LF 精炼 (钢包精炼) 过程中加入钛合金 145 kg, 不进行钙处理。

分别在三个炉次的 AOD 还原结束、AOD 精炼结束、钢包 (LF) 加钛后取小提桶样, 在开浇时中注管中取球拍样, 并分别将三个炉次的 AOD 还原结束、AOD 精炼结束、钢包加钛后的小提桶样和开浇时中注管中球拍样按照图 1(a) 和图 1(b) 的方式加工成金相样和气体样。轧材 (直径 60 mm, 高 120 mm 的圆柱) 取样加工对所有钢样进行化学成分分析; 采用扫描电镜 (SEM) + 能谱仪 (EDS) 对钢样中夹杂物的形态和成分进行观察分析, 每个金相试样至少分析 30 个夹杂物。三个炉次 AOD 精炼过程中渣成分的分析结果见表 2。另外 Factsage 软件^[9]的热力学计算表明夹杂物中铬的氧化物含量远低于其他成分, 因此在本研究中, 夹杂物成分分析过程中

出现的铬元素均来自于基体。

2 结果与讨论

2.1 钢中总氧含量和氮含量变化

表 1 典型的 AISI 321 钢种成分/%

Table 1 Typical composition of AISI 321 steel/%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al	N
0.03	0.37	1.13	0.039	0.002	17.14	8.76	0.307	0.026	0.02

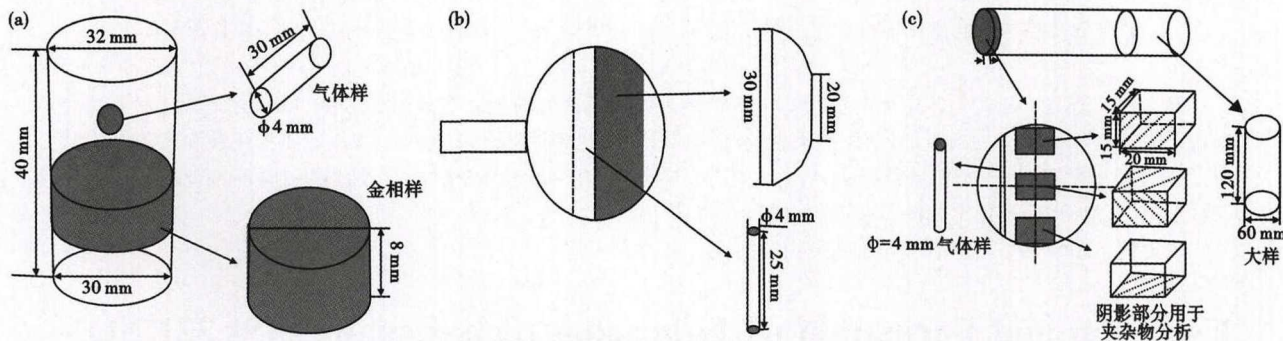


图 1 取样示意图: (a) 钢包加 Ti 后; (b) 开始浇铸(中柱管); (c) 轧材

Fig. 1 Schematic diagram of sampling: (a) after adding Ti in ladle; (b) beginning casting in central runner; (c) rolled product

表 2 AOD 精炼过程渣成分分析结果

Table 2 AOD refining process slag composition analysis results

炉次	项目	过程渣成分/%								CaO/SiO ₂
		CaO	CaF ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	MnO + FeO	
第一炉	还原结束	51.91	4.34	30.32	2.47	2.91	4.06	1.96	2.91	1.71
	精炼结束	57.51	15.26	16.52	0.29	4.04	3.52	0.12	0.57	3.48
	出钢钢包	52.26	14.60	10.00	0.15	5.63	4.34	0.07	0.50	5.23
第二炉	还原结束	56.35	8.99	24.78	1.18	2.83	2.98		1.14	2.27
	精炼结束	57.25	16.62	19.85	0.34	1.49	2.62		0.68	2.88
	出钢钢包	52.09	14.73	12.51	0.20	3.67	4.10		0.61	4.16
第三炉	还原结束	56.65	4.72	28.66	1.62	2.94	2.86		1.57	1.98
	精炼结束	56.65	15.96	20.29	0.25	1.82	2.75		0.71	2.79
	出钢钢包	46.37	17.30	15.83	0.14	4.42	4.78		0.40	2.93

钢中的氧以两种形式存在:溶解于钢中的溶解氧 [O]_溶 和存在于氧化物中的氧 [O]_夹。总氧含量可表示为:

$$T[O] = [O]_{\text{溶}} + [O]_{\text{夹}}$$

脱氧合金化后,与脱氧元素(Si, Al)相平衡的 [O]_溶 很低,所以可以用钢中总氧含量 T[O] 来表示钢中氧化物夹杂物的水平,用 T[O] 作为洁净度的量度^[10]。钢中总氧含量越低,说明钢中氧化物夹杂越少,钢就越干净。

全流程钢液中总氧平均值的变化如图 2 所示。

由图 2 可知:经 AOD 精炼结束,钢中 T[O] 由 113×10^{-6} 降到了 37×10^{-6} ,降低 76×10^{-6} ,降幅达到 67.26%。钢包中 T[O] 为 27×10^{-6} ,略有下降,这是由于钢包的静置作用。而在中注管中, T[O] 上升到 38×10^{-6} ,较钢包中增加 11×10^{-6} ,由此可以得出钢包操作对钢的洁净度影响较大,通过二次氧化、耐火材料侵蚀等方式使钢液遭到污染,从而使钢中

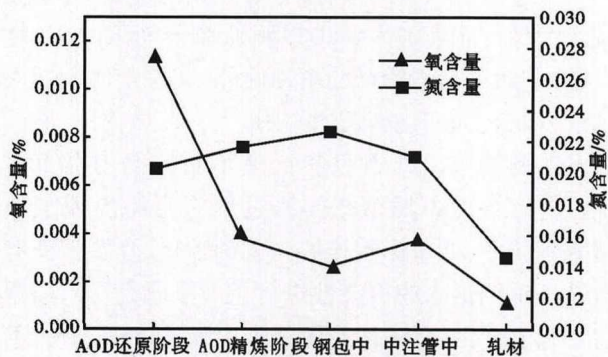


图 2 全流程氧含量和氮含量变化

Fig. 2 Changes of total oxygen content and nitrogen content in whole process

总氧升高,因此在实际操作过程中,应该合理规范浇注操作。轧材平均 T[O] 在 12×10^{-6} 左右,说明钢中夹杂物在浇注过程中部分上浮。

从三炉的氮含量平均水平来看, AOD 精炼结束后的 [N] 为 217×10^{-6} , 钢包中 [N] 为 226×10^{-6} , 上升了 9×10^{-6} , 从 AOD 到钢包中, [N] 有上升的趋

势,表明钢水有一定的氧化,这一过程[N]变化与同时期钢中 T[O]的变化趋势一致;中注管中[N]为 210×10^{-6} ,轧材为 145×10^{-6} ,从钢包钢水到轧材[N]有下降的趋势。

2.2 氧化物及硫化物夹杂行为特征

对每个试样的夹杂物的氧化物以及硫化物成分进行归一化处理,全流程氧化物及硫化物夹杂的成分及类型如图 3 以及表 3 所示,从中可以看出:

AOD 采用硅锰脱氧,还原结束后的主要氧化物夹杂物类型为 Al_2O_3 - SiO_2 - $Mn(S, O)$ 、 SiO_2 - $Mn(S, O)$

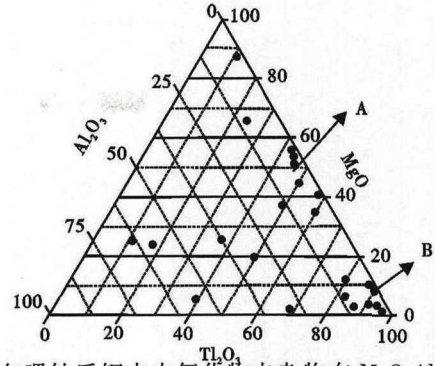


图 4 钢包喂钛后钢水中氧化物夹杂物在 $MgO-Al_2O_3-Ti_2O_3$ 体系中的分布

Fig. 4 Distribution of various oxide in molten steel in $MgO-Al_2O_3-Ti_2O_3$ system after Ti addition in ladle

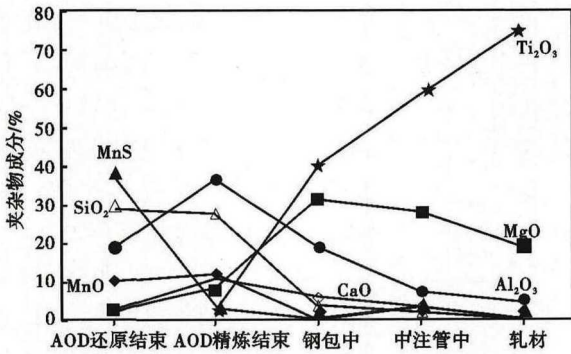


图 3 全流程氧化物及硫化物夹杂物成分

Fig. 3 Compositions of various oxide and sulfide inclusions in whole process

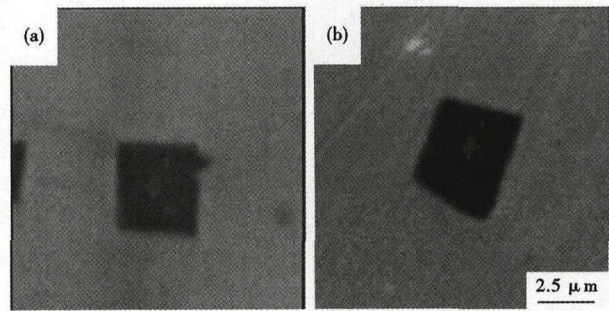


图 5 典型均质 TiN 形貌与成分

Fig. 5 Morphology and composition of typical pure TiN

表 3 各个炉次氧化物及硫化物夹杂物类型对比

Table 3 Comparison of oxide types and sulfide inclusions between each heat

工艺	炉次			
	D04	D05	D06	
AOD 还原 结束	MnS- SiO ₂ -MnS SiO ₂ -MnS-MnO SiO ₂ -MnS-MnO-CaO Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnS-MnO-CaO	MnS Al ₂ O ₃ -MnO Al ₂ O ₃ -MnS Al ₂ O ₃ -MnS-Cr ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnS-Cr ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnS-CaO	MnS- Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnS Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnO-MnS	
	AOD 精炼 结束	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO	SiO ₂ -MnS-Cr ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnO Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnS-MnO MgO-Al ₂ O ₃ -MnO MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO MgO-Al ₂ O ₃ -MnO MgO-Al ₂ O ₃ -MnO-CaO	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnO MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnO MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnO-CaO
		钢包中	Ti ₂ O ₃ -SiO ₂ Ti ₂ O ₃ -MgO-Al ₂ O ₃ Ti ₂ O ₃ -MgO-Al ₂ O ₃ -CaO	Ti ₂ O ₃ -SiO ₂ Ti ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -CaO Ti ₂ O ₃ -MgO Ti ₂ O ₃ -MgO-Al ₂ O ₃ -CaO
中注管			MgO-MnS Ti ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ Ti ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -CaO Ti ₂ O ₃ -MgO Ti ₂ O ₃ -MgO-Al ₂ O ₃ Ti ₂ O ₃ -MgO-Al ₂ O ₃ -CaO	Ti ₂ O ₃ -SiO ₂ Ti ₂ O ₃ -MgO Ti ₂ O ₃ -MgO Ti ₂ O ₃ -MgO-Al ₂ O ₃

O); AOD 精炼过程加入了铝锭,从 AOD 精炼结束夹杂物各成分平均含量图中可以看出, Al_2O_3 的含量为 36.53%, 含量比较高。这个阶段的夹杂大致分为两类:一类不含 MgO , 为 Al_2O_3 - SiO_2 - (CaO/MnO) , 一类含有 MgO , 为 $MgO-Al_2O_3$ - SiO_2 - (CaO/MnO) 。其中的 CaO 是出钢过程钢渣混冲、渣钢反应所致, MgO 主要来自炉渣与炉衬, MnO 为脱氧产物;喂钛线后,存在 Ti_2O_3 的复合夹杂物且随着冶炼过程的进行, Ti_2O_3 在氧化物夹杂中所占比例逐渐增加。能谱分析表明,大部分 Ti_2O_3 与 $MgO-Al_2O_3$ 芯伴存,未发现

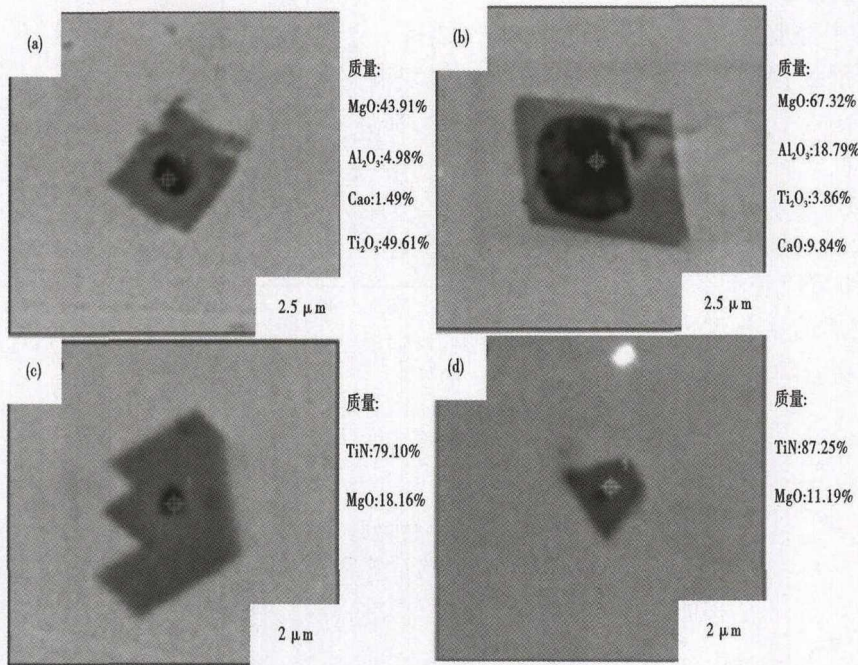


图 6 典型含有核心的 TiN 的形貌与成分

Fig. 6 Morphology and composition of typical TiN precipitated on heterogeneous nuclei

单独的 Ti_2O_3 。从图 3 可以看出, Ti_2O_3 集中在两个区域, A 区 MgO 含量为 40% ~ 60%, Ti_2O_3 含量 40% ~ 60%, B 区 Ti_2O_3 含量较高, 为 80% ~ 100%。

2.3 钢水中的氮化物夹杂物行为演变

对钢包中、中注管中及轧材进行了取样分析, 并通过扫描电镜和能谱仪分析钢液中生成的 TiN 夹杂物。扫描电镜的结果表明, 钢水中有两类 TiN:

第一类 TiN 不含有 MgO、 Al_2O_3 的核心。TiN 在电镜下观测时, 形状较为规则, 成分为均质 TiN, 如图 5。

第二类 TiN 含有 MgO、 Al_2O_3 的核心。由图 6 可知, 这类 TiN 在电镜下观测时, 存在黑色的质点, 质点有大有小, 且质点位置不固定, 中部边缘均有, 中部略多。分析核心成分, 以 MgO 及 $MgO \cdot Al_2O_3$ 为主, 也有少量 $TiO_x-MgO \cdot Al_2O_3$ 核心。

当钢液中存在 $MgO \cdot Al_2O_3$ 夹杂物时, TiN 容易以这些质点为核心析出。

2.4 热力学计算分析

AISI321 不锈钢在脱氧过程中添加了 Al 脱氧剂, 同时采用先钛合金化后钙处理的生产工艺。因此铝脱氧后, 钛合金化过程中, 需要避免 Ti 的氧化。为了确定钢中合适的 Al 含量, 通过 Factsage 7.0 计算了 AISI321 不锈钢中的 Ti-Al-O 平衡。计算选取 Fact-PS、FT-misc 对 Fe-17% Cr-8% Ni 数据库及相图

模块进行计算, 结果表明, 钛合金过程中, 对于 0.2% Ti 含量, 为了避免 Ti 的氧化, 需保证 Al 含量在 0.04% 以上。

采用 Factage7.0 对不同合金元素含量条件下的 TiN 稳定相图进行计算, 数据库选用 Fact-PS、FT-misc 数据库。结果如图 7 所示。由图 7 可知, 形成 TiN 所需的 Ti 含量和 N 含量近似为反比例曲线, 即形成所需要的钛含量随氮含量增加而减少, 平衡浓度积大约在 10^{-3} 左右, 随着铬、镍含量的增加, 平衡曲线将向右上方移动, 这意味着相同情况下, 形成 TiN 所需的 N 含量比单纯的 Fe-Ti-N 体系中含量有所增加。

温度对 TiN 稳定相图的影响如图 8 所示, 随着温度的降低, 平衡曲线将向左下方移动, 这意味着随着温度降低, TiN 的生成将变得更加容易。

当温度为 1 600 °C, $[Ti] = 0.3\%$ 时, 只需要 0.029% 的 N 即可生成 TiN; 而当温度降至 1 550 °C 和 1 500 °C 时, 形成 TiN 所需要的 N 含量分别约为 0.018% 和 0.011%。对于含钛奥氏体不锈钢小方坯连铸工艺而言, TiN 夹杂物是造成水口结瘤的重要原因之一, 同时连铸过程中絮流物的剥落会对钢材质量产生不利影响, 因此钢液中 TiN 夹杂物的控制成为含钛奥氏体不锈钢小方坯连铸工艺顺行及提高产品质量的关键点; 对于模铸工艺而言, 尽管不存在水口堵塞问题, 从提高钢锭洁净度的角度看, 在合理的范围内,

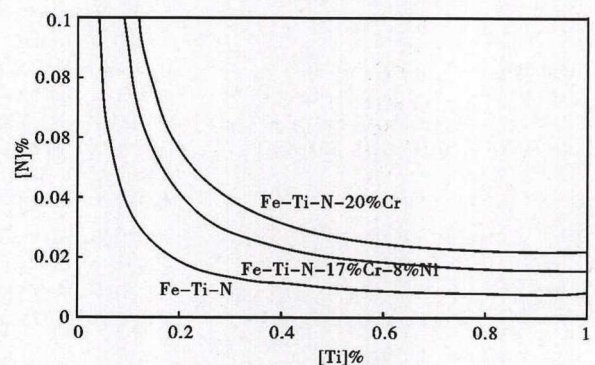


图 7 AISI321 钢不同溶液体系中的 Ti-N 平衡

Fig. 7 Relation between the Titanium and Nitrogen under different solution system in AISI 321 steels

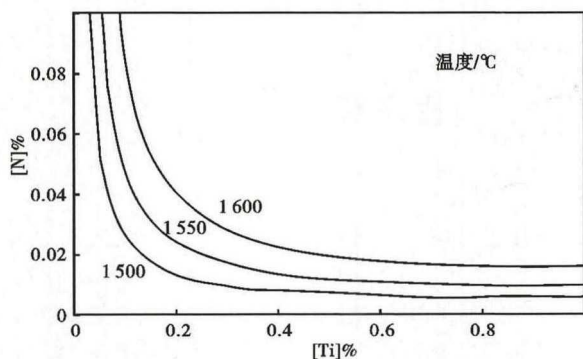


图8 不同温度下的TiN稳定相图

Fig. 8 TiN stable phase diagram at different temperature

仍然应该将钛的控制水平取下限,同时提高氮含量的控制水平。

为了预测凝固过程中TiN的析出行为,采用Factsage软件,计算了其平衡凝固过程TiN析出与温度的关系。计算过程选取Fact-PS、Fssstel数据库,钢液初始成分(%)为0.03C,0.37Si,1.13Mn,0.039P,0.002S,17.14Cr,8.76Ni,0.026Al,0.02N,0.003O。图9反映了不同钛含量变化条件下TiN的析出情况。由图可知,随着钛含量的增加,TiN的析出量也在增加,但TiN的析出温度有所降低。

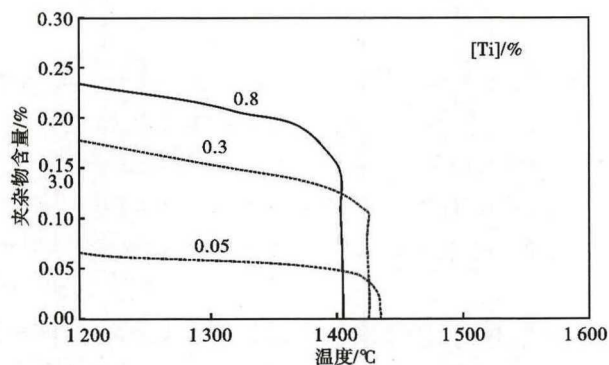


图9 不同钛含量条件下TiN的析出

Fig. 9 Precipitation of TiN at various [Ti]

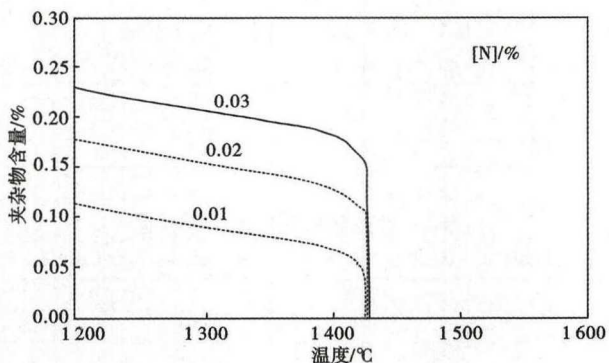


图10 不同氮含量条件下TiN的析出

Fig. 10 Precipitation of TiN at various [N]

分别考察了0.01%、0.02%和0.03% [N]时TiN的析出情况。随着氮含量提高,TiN析出量增加,但氮含量对TiN的析出时机影响并不显著。

3 结论

(1) 钛合金化后,形成TiO_x-MgO-Al₂O₃,随着冶炼过程的进行,Ti₂O₃在夹杂物平均成分中的比例逐渐升高。

(2) 钢包、中间包以及中注管中的TiN主要以均质氮化钛和含芯氮化钛为主,含芯TiN核心成分主要为MgO及MgO·Al₂O₃为主,也有少量的TiO_x-MgO-Al₂O₃核心。

(3) 钛合金过程中,对于0.2% Ti含量,为了避免Ti的氧化,需保证Al含量在0.04%以上。

(4) TiN的析出量随着钛含量和氮含量的增加而上升,其析出温度随着钛含量的增加而降低。

国家自然科学基金资助项目(51574026)和浙江青山钢铁有限公司资助。

参考文献

- [1] Jong-Oh J O, Wan-Yi K, Chang-Oh L, et al. Thermodynamic Interaction between Chromium and Titanium in Liquid Fe-Cr Alloys Containing 30mass% Cr[J]. ISIJ Int, 2011, 50(10):1373-1379.
- [2] Kong J P, Kim D U, Kang C Y. Effect of Ti Contents and Welding Current on the Mechanical Properties of Electrical Resistance Spot Welds in Complex-Phase Steel Sheets[J]. Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, 2014, 52(4):307-317.
- [3] Nakajima K, Hasegawa H, Khumkoa S, et al. Effect of Catalyst on Heterogeneous Nucleation in Fe-Ni-Cr Alloys[J]. ISIJ Int, 2006, 46(6):801-806.
- [4] 陆世英. 不锈钢[M]. 北京:原子能出版社, 1995.
- [5] Gao Y, Sorimachi K. Formation of Clogging Materials in an Immersed Nozzle During Continuous Casting of Titanium Stabilized Stainless Steel[J]. ISIJ Int. 1993, 33(2): 291.
- [6] Nunnington R C, Sutcliffe N. The Steelmaking and Casting of Ti Stabilized Stainless Steels // 59th Electric Furnace Conference and 19th Process Technology Conference Proceedings[C]. Warrendale, 2001: 361.
- [7] Zhen H G, Chen W Q. Investigation on CaO-TiO₂ type Clogging of SEN in Continuous Casting Ti-bearing Stainless Steel[J]. Steelmaking, 2006, 22(3):35.
- [8] 孙彦辉,白雪峰,殷雪,等. 321 不锈钢小方坯浸入式水口堵塞研究[J]. 工程科学学报, 2016, 38(s1):109-118.
- [9] Bale C W, Bélisle E, Chartrand P, et al. FactSage Thermochemical Software and Databases-Recent Developments[J]. Calphad, 2009, 33(2):295.
- [10] 蔡开科. 连铸坯质量控制[M]. 北京:冶金工业出版社, 2010.

陈瑞梅(1994-)女,硕士生,(北京科技大学),2017年太原理工大学(本科)毕业,钢水洁净度研究。

E-mail: chenrumei121@163.com

孙彦辉(1971-)男,教授,钢水洁净度控制研究。

E-mail: yejin420@126.com

收稿日期:2019-02-28