

253MA 耐热不锈钢 EAF-AOD-LF-板坯连铸生产工艺实践

刘睿智 谭建兴 闫建新 武鹏 谢恩敬 王昕 姚吕金 卫敏

(山西太钢不锈钢股份有限公司一炼钢厂,太原 030003)

摘要 253MA 钢($\% : 0.05 \sim 0.10\text{C}, 1.2 \sim 2.0\text{Si}, 20 \sim 22\text{Cr}, 10 \sim 12\text{Ni}, 0.14 \sim 0.20\text{N}, 0.03 \sim 0.08\text{Ce}$)是在 21Cr-11Ni 不锈钢的基础上,通过 N 合金化和添加稀土元素 Ce 开发的耐热奥氏体不锈钢。由于该钢种的熔点偏低,钢液的流动性差。因此,氮气合金化、稀土合金化是冶炼过程中的工艺难点。通过对稀土加入方式、过程脱氧、以及精确控 N 模型等研究,采用 AOD 全程氮气搅拌,AOD 出钢前按照 $1.8 \sim 2.2 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{钢}}$ 吹氩降氮,钢中 [O] 可降低到 $15 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$, LF 按 $13 \text{ m}/\text{t}_{\text{钢}}$ 喂入铈线,实现了 253MA 不锈钢的批量生产。

关键词 氮合金化 稀土合金化 253MA 不锈钢

EAF-AOD-LF-Slab Casting Process Practice of Heat Resistance Stainless Steel 253MA

Liu Ruizhi, Tan Jianxing, Yan Jianxin, Wu Peng, Xie Enjing, Wang Xin, Yao Lujin and Wei Min
(No.1 Steelmaking Works, Shanxi Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract Based on 21Cr-11Ni stainless steel, steel 253MA ($\% : 0.05 \sim 0.10\text{C}, 1.2 \sim 2.0\text{Si}, 20 \sim 22\text{Cr}, 10 \sim 12\text{Ni}, 0.14 \sim 0.20\text{N}, 0.03 \sim 0.08\text{Ce}$) as a heat resistance austenite stainless steel is developed by adding nitrogen and Ce. Because of low melting point of this steel, the fluidity of molten steel is poor. Consequently, the addition of nitrogen and Ce is a difficult problem. The adding RE method, the deoxidization processes and the model for N_2 content control are studied. With process measures including using N_2 stirring in whole AOD process and using Ar stirring $1.8 \sim 2.2 \text{ m}^3/\text{t}$ before AOD taping to decrease nitrogen, and decreasing [O] to $15 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$, and feeding Ce coils $13 \text{ m}/\text{t}$ in the steel at LF, the 253MA stainless steel can be produced commercially.

Material Index Adding N_2 with Nitrogen Gas, Ce Addition Technology, Stainless Steel 253MA

耐热不锈钢由于具有优异的高温强度,高温抗氧化性及高温耐腐蚀,在锅炉和压力容器中有广泛的应用。传统的奥氏体耐热不锈钢一般镍含量在 13% 以上,如 309S (23Cr-13Ni), 310S (25Cr-20Ni), 而 253MA (21Cr-11Ni) 的镍含量在 11% 以内,节省了贵金属 Ni。与耐热镍基合金 Incoloy 800 (21Cr-32Ni) 和 Inconel 601 (23Cr-60Ni) 相比,253MA 的节镍就更为明显。虽然 253MA 不锈钢的化学成分中只含有 21% 的 Cr, 11% 的 Ni, 但通过加入氮元素与稀土元素,使得它具有良好的抗氧化性能及高温蠕变强度并具有全奥氏体组织,使用温度一般在 $850 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由于 253MA 含镍量低,耐硫侵蚀能力较强,其晶间氧化和硫化深度仅为 309S 和 310S 奥氏体钢的 1/2。此外 253MA 不锈钢还具有较好的抗高温渗碳与高温渗氮的性能。因此在很多高温设备上应用,253MA 不锈钢可以替代含有更高铬镍合金的钢种及价格昂贵的镍基合金。目前世界上较早完成开发并可以生产 253MA 钢的有瑞典的 Avesta Sheffield AB 公司和 Sandvik 公司,此外还有美国的

Rolled Alloys 公司等^[1]。目前,该材料已经被纳入 ASTM A240/A240M 标准,其牌号为 S30815,属节 Ni 型耐热不锈钢,在冶金、石油化工及能源动力等方面得到了成功应用^[2]。

太钢不锈钢股份有限公司从 2006 年开始试验生产 253MA 不锈钢以来,经过十余年的生产实践,目前生产工艺、产品质量稳定,热轧中板性能优良,能够替代进口^[3]。

1 化学成分与生产工艺流程

太钢不锈钢股份有限公司采用 45 t AOD 精炼和在 LF 工位喂入稀土线的稀土合金化工艺,实现了 253MA 耐热纯奥氏体不锈钢的批量生产。253MA 不锈钢的化学成分见表 1。该钢的生产工艺流程为:90 t EAF \rightarrow 45 t AOD \rightarrow 45 t LF \rightarrow 连铸。

表 1 253MA 不锈钢的化学成分/ $\%$

Table 1 Chemical composition of stainless steel 253MA / $\%$

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Ce
0.05 ~ 0.10	1.4 ~ 2.0	≤ 0.8	≤ 0.040	≤ 0.030	20 ~ 22	10 ~ 12	0.14 ~ 0.20	0.03 ~ 0.08

连铸坯尺寸规格:180 mm × 1 238 mm。

2 AOD 脱碳

该不锈钢在太钢 45 t AOD 炉冶炼生产,电弧炉粗钢水温度为 1 470 ~ 1 530 °C,主要成分(%)为 2.0C,20.5Cr,9Ni,0.2Si,主要冶炼过程如下:

(1)在高碳区(C > 0.25%)进行顶枪、侧枪复吹脱碳,顶枪氧氮流量(m³/h)比例依次为 3 300:600,2 400:400,1 800:400,侧枪氧氮流量(m³/h)比例依次为 1 500:600,1 500:800,1 500:800。吹炼过程加入 1 500 kg 石灰造渣脱硫。

(2)碳含量从 0.25% 吹炼至 0.05%,停止顶枪吹炼,只进行侧枪吹氧氮进行脱碳精炼,氧氮流量(m³/h)比例依次为 2 040:1 020,2 160:780,2 160:540,2 100:420,吹炼过程分批加入 2 000 kg 石灰进行造渣。

(3)碳含量小于 0.05% 时准备进行还原。

3 AOD 还原

对于该不锈钢,还原采用硅铁,还原温度控制为 1 680 ~ 1 700 °C,硅铁加入量控制为 45 ~ 55 kg/t_钢。还原扒渣后,加入 500 kg 石灰,300 kg 萤石调渣,再向钢水中加入铝粉 0.5 kg/t_钢和硅钙粉 0.5 kg/t_钢进行深脱氧,钢中[O]可降低到 15 × 10⁻⁶ ~ 20 × 10⁻⁶,深脱氧的目的是减少稀土合金化过程中,稀土元素的氧化。AOD 精炼渣组成和碱度见表 2。

表 2 AOD 精炼渣组成和碱度

Table 2 Ingredient and basicity of refining slag for AOD

渣成分/%								碱度
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	(R)
30.50	1.07	58.08	7.60	0.18	0.10	0.01	0.30	1.90

4 AOD 氮合金化

在炼钢过程中,氮在钢中的溶解度取决于温度、氮气压力和钢液合金成分。高氮高锰钢并非只能在高压的氮气气氛中进行冶炼,含铬、锰成分高的钢种可以在 0.101 MPa 或稍低的氮气压力下在 AOD 中进行生产。钢水温度和各元素成分会影响氮的溶解度,根据热力学数据和实验数据导出了钢液中氮溶解度的新计算式^[4]。

$$\lg w_{[N]} = 1/2 \lg(P_{N_2}/P^0) - 188/T - 1.17 - \{ (3280/T - 0.75)(0.13W_{[N]} + 0.118W_{[C]} + 0.043W_{[Si]} + 0.011W_{[Ni]} + 3.5 \times 10^{-5}W_{[Ni]}^2 -$$

$$0.024W_{[Mn]} + 3.2 \times 10^{-5}W_{[Mn]}^2 - 0.01W_{[Mo]} + 7.9 \times 10^{-5}W_{[Mo]}^2 - 0.048W_{[Cr]} + 3.5 \times 10^{-4}W_{[Cr]}^2 + \delta_N^p \lg \sqrt{P_{N_2}/P^0} \} \quad (1)$$

式中:P_{N₂}- 氮压力;P⁰- 标准大气压;δ_N^p- 压力对氮活度的作用系数。当 P_{N₂}/P⁰ > 1.0 时,δ_N^p = 0.06;当 P_{N₂}/P⁰ < 1.0 时,δ_N^p = 0。

根据式(1)代入 253MA 钢的平均化学成分可以计算出吹氮结束、吹 Ar 前温度为 1 621 °C (1 894 K) 时的平衡氮溶解量为(%) : 0.050C, 1.32Si, 0.59Mn, 0.027P, 0.002S, 10.07Ni, 20.80Cr, 0.212Ni, 0.219Nc。[N]₁/[N]₂ = 0.212/0.219 = 96.80%。氮含量实际控制结果与理论计算结果较为接近。

本钢种为高氮不锈钢,AOD 冶炼过程侧枪选用 N₂ 吹炼,出钢前钢液中氮含量约 2 000 × 10⁻⁶,为使出钢后钢液氮含量达到控制目标范围,需要在出钢前吹氩气搅拌进行脱氮。根据气泡精炼理论,脱除一部分氮,达到产品要求的氮含量范围值。考虑不锈钢中存在的氧、硫元素含量对脱氮速度的影响,根据式(2)可大致确定所需吹入的氩气量的范围。

$$[N] = 1/(f \times V_{Ar}/(8 \times k_N^2 \times P_{N_2}) + 1/[N]_B) \quad (2)$$

式中:f- 不锈钢中存在的氧、硫元素含量对脱氮速度的影响系数;V_{Ar}- 吨钢消耗氩气量;K_N- 氮的脱除反应平衡常数;P_{N₂}- 氮在大气中的分压;[N]_B- 氮在该钢种中一定温度下的溶解度值^[2]。

冶炼过程中在稳定吹 Ar 前成分、温度的前提下,确定了常压下在还原后 253MA 钢吹 Ar 量为 1.8 ~ 2.2 m³/t_钢,实现成品 N 含量的稳定控制(图 1)。

5 稀土钕合金化

自 1937 年 Pfeil L B 提出活性元素效应(Reactive

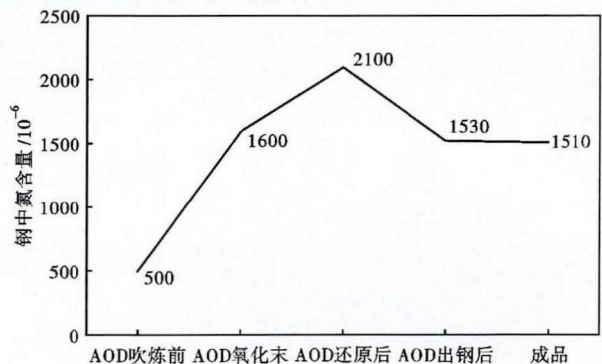


图 1 253MA 不锈钢冶炼过程氮含量变化

Fig. 1 Nitrogen content variation of stainless steel 253MA during smelting process

Element Effect, 简称 REE) 以来, 在耐热合金、耐热钢内添加稀土等活性元素的研究很多, 稀土等活性元素在抗高温氧化性的效果方面较为显著, 且有工业应用。添加稀土元素的方式主要有 4 种: (1) 冶炼时直接添加稀土丝, 或者稀土与硅的合金; (2) 采用机械合金化制备含稀土氧化物的 ODS 合金; (3) 离子注入, 形成含稀土的表面层; (4) 在合金表面涂覆稀土氧化物层^[5]。

太钢不锈钢股份有限公司在研制 253MA 钢过程中采用冶炼时直接添加稀土丝的方式进行稀土合金化, 成品 Ce 含量控制范围为 0.03% ~ 0.05%。在试验生产时分别进行了结晶器喂丝法和钢包喂丝法。利用结晶器喂丝的方法进行稀土合金化, 优点是避免了连铸水口结瘤, 提高了稀土的收得率(收得率 70% ~ 80%), 存在的问题是加入量受到喂丝速度、喂丝流数的限制, 同时稀土夹杂物容易上浮, 极易与结晶器保护渣发生反应, 导致保护渣结块, 严重时发生连铸漏钢。采用钢包喂丝法进行稀土合金化, 虽然 Ce 收得率较低(30% ~ 40%), 但是更适合于连铸生产。

LF 在 (1590 ± 5) °C 温度下进行喂丝操作, 稀土丝线喂入量为 13 m/t_钢, 稀土丝线成分如表 3 所示, 为减少 Ce 的氧化, 在喂丝过程中关闭底吹, 喂丝完成后, 进行吹氩搅拌, 强搅拌时间 ≥ 15 min, 弱搅拌时间 ≥ 10 min, 然后进行连铸浇铸。

表 3 稀土丝线成分/%
Table 3 Content of RE coil /%

单位长度线芯含量/(g · m ⁻¹)	单位长度 Ce 含量/(g · m ⁻¹)
178.0	106.8

的铝粉和 0.5 kg/t_钢 硅钙粉进行深脱氧, 则钢中 [O] 可降低到 15 × 10⁻⁶ ~ 20 × 10⁻⁶, 有利于在 LF 稀土合金化过程中提高稀土 Ce 的收得率。

(2) AOD 出钢前按照 1.8 ~ 2.2 m³/t_钢 吹氩降氮, 可以实现成品 [N] 的精确控制, 范围在 1400 × 10⁻⁶ ~ 1600 × 10⁻⁶。

(3) LF 按 13 m/t_钢 喂入铈线, 喂线后强搅拌时间 ≥ 15 min, 弱搅拌时间 ≥ 10 min, 实现了 Ce 的精确控制。

(4) 通过连铸钢包开浇前对中间包进行氩气排空, 连铸过程全程氩气保护浇铸, 中间包温度控制在 (1495 ± 5) °C, 可以降低连铸过程结瘤风险, 能够实现单浇过程连铸不更换下水口, 以及通过更换下水口实现 2 连浇。

(5) 该工艺目前已处于大生产阶段, 过程控制及产品质量稳定, 能够满足用户需求, 并可替代进口。

参考文献

[1] 张良锋, 杨公升, 郭志农, 等. 节镍耐热不锈钢 253MA 的焊接工艺研究[J]. 中国造船, 2010, 51(增刊 2): 313-315.
 [2] 李国平. 253MA(S30815) 耐热不锈钢冶炼工艺研究[J]. 钢铁, 2008, 43(1): 33-35.
 [3] 张晓申. Ce 对耐热钢 253MA 中板夹杂物和性能的影响[J]. 特殊钢, 2008, 29(2): 56-57.
 [4] 范新智. 45 t AOD 精炼高氮奥氏体不锈钢 10Cr21Mn16NiN 的工艺实践[J]. 特殊钢, 2014, 35(3): 27-28.
 [5] 杜晓建, 王龙妹, 刘晓, 等. 稀土在耐热钢高温氧化中的作用机制[J]. 稀土, 2010, 31(6): 73-76.

刘睿智 (1984-), 男, 工程师, 2006 年东北大学(本科) 毕业, 不锈钢生产技术管理及产品开发。

E-mail: liurz@ tisco. com. cn

收稿日期: 2019-11-08

6 结论

(1) AOD 还原后, 再向钢水中加入 0.5 kg/t_钢

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