

典型含钛超纯铁素体不锈钢冶炼-连铸过程夹杂物衍变研究

郎炜昀^{1,2} 翟俊^{1,2} 赵鑫淼² 常国栋²

(1 太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室,太原 030003;2 山西太钢不锈钢股份有限公司,太原 030003)

摘要 通过热力学分析、扫描电镜和 EDS 能谱分析等方法,系统研究了一种典型含钛超纯铁素体不锈钢(质量分数:≤0.01C,17.5~18.5Cr,0.40~0.55Nb,0.10~0.25Ti)80 t K-OBM-S-VOD-LF-200 mm×1 240 mm CCM 过程夹杂物的衍变。结果表明,VOD 还原期采用 Si-Al 复合脱氧,夹杂物类型以 Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO 和 Al₂O₃-CaO-MgO 为主,钛合金化后夹杂物转变为 Al₂O₃-CaO-TiO_x-MgO,由于此类夹杂物熔点高、尺寸大,且很难通过钙处理变性,容易聚集造成水口堵塞。通过提高铝钛比至 0.11 以上,降低钛合金化前钢中全氧含量至 25×10⁻⁶ 以下,使用纯净的钛铁合金可以避免形成大尺寸的含 TiO_x 夹杂物。

关键词 超纯铁素体不锈钢 夹杂物 钛合金化 铝钛比 T[O] 纯净度

Study on Inclusion Evolution of Typical Titanium-Containing Ultra-Pure Ferritic Stainless Steel in Steelmaking-Casting Process

Lang Weiyun^{1,2}, Zhai Jun^{1,2}, Zhao Xinmiao² and Chang Guodong²

(1 State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003; 2 Shanxi Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The evolution of inclusions in a typical titanium-containing ultra-pure ferritic stainless steel (mass fraction: ≤0.01C, 17.5~18.5Cr, 0.40~0.55Nb, 0.10~0.25Ti) during 80 t K-OBM-S-VOD-LF-200 mm×1 240 mm CCM process is systematically studied by means of thermodynamic analysis, scanning electron microscopy analysis and EDS (Energy Dispersive Spectrum) analysis. The results show that while Si-Al composite deoxidization is used in VOD reduction period, the main types of inclusions are Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO and Al₂O₃-CaO-MgO; after titanium alloying, the inclusions are transformed into Al₂O₃-CaO-TiO_x-MgO. Because of the high melting point and large size of such inclusions, it is difficult to be modified by calcium treatment, and easy to cause nozzle clogging. By increasing Al/Ti ratio more than 0.11, reducing T[O] in steel to below 25×10⁻⁶ before titanium alloying and using pure ferrotitanium alloy, the large-size inclusions containing titanium can be avoided.

Material Index Ultra-Pure Ferritic Stainless Steel, Inclusions, Titanium Alloying, Al/Ti Ratio, T[O], Cleanliness

超纯铁素体不锈钢由于具有导热系数大,膨胀系数小、抗氧化性好、抗应力腐蚀优良等特点,广泛应用于汽车、铁路货车、海洋装备、建筑、家电等领域,制造耐大气、水蒸气、水及氧化性酸腐蚀的零部件^[1]。超纯铁素体不锈钢中通常加入一定量的钛、铌来固定碳、氮,增强耐晶间腐蚀性能,并且可以细化晶粒和提高焊接性能^[2]。

因为钛在钢液条件下性质活泼,含钛超纯铁素体不锈钢在冶炼过程中参与脱氧反应的元素较多,包括 Si、Al、Ti、Ca 等,因此脱氧夹杂物类型较为复杂,目前相关的系统性研究较少,本文以一种典型含钛超纯铁素体不锈钢为例,通过实际生产过程中夹杂物的取样分析,结合热力学数据,阐明了其夹杂物的衍变规律,为优化脱氧和夹杂物控制工艺提供理论依据和参考。

1 生产工艺和研究方法

1.1 含钛超纯铁素体不锈钢生产工艺

典型含钛超纯铁素体不锈钢钢种成分控制如表 1 所示。生产工艺流程为:80 t K-OBM-S→VOD→LF→CCM,连铸坯断面为 200 mm×1 240 mm。主要生产工艺为:

(1) K-OBM-S 采用硅铁还原,炉渣二元碱度 R (CaO/SiO₂) 为 1.7~2.0,出钢后扒渣,控制渣量在 1 t 以下。

(2) VOD 经过吹氧脱碳期和沸腾期后,真空下

表 1 试验含钛超纯铁素体不锈钢化学成分/%

Table 1 Chemical composition of tested titanium-containing ultra-pure ferrite stainless steel/%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	Nb	N
≤0.01	0.30~0.50	≤0.30	≤0.030	≤0.005	17.5~18.5	≤0.02	0.10~0.25	0.40~0.55	≤0.012

表2 冶炼过程炉渣组成/%

Table 2 Ingredient of slag during smelting process/%

冶炼过程	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	CaF ₂
K-OBM-S 出钢	53.43	29.56	1.99	8.31	0.15	0.68	0.24	0.32	4.02
VOD 出站	52.86	13.54	18.1	8.77	0.03	0.41	0.17	0.4	5.28
LF 出站	52.08	10.19	17.8	8.85	0.03	0.45	0.17	4.91	4.97

使用硅铁和铝丸还原,并加入石灰、萤石调渣。

(3) LF 精炼过程中喂入钛铁包芯线进行钛合金化,然后进行钙处理,弱搅拌时间 ≥ 10 min,镇静时间 ≥ 20 min。冶炼过程典型的炉渣成分如表2所示。

1.2 研究方法

冶炼过程中分别在 K-OBM-S 出钢、VOD 出站、LF 钛合金化后、LF 出站时以及铸坯取钢样,加工为 $\Phi 4$ mm \times 5 mm 的圆柱体和 25 mm \times 25 mm 的金相样,分别用于分析过程氧含量和夹杂物,共计取 3 炉钢的试样。其中 T[O] 检验用美国 Lico 制造的 TC600 氧氮分析仪,采用 Inca steel 自动图像分析系统统计夹杂物尺寸、数量。对于其中的典型夹杂物,每个样品选取 200 倍下 30 个连续视场,通过扫描电镜(FEI 公司的 NOVA NANO SEM43 型号)和能谱仪(牛津)对其中的夹杂物形貌和成分进行分析。

2 分析结果与讨论

2.1 钢中 T[O] 变化

冶炼过程全氧含量变化情况如图1所示。K-OBM-S 出钢后,钢中 T[O] 为 57×10^{-6} ,经过 VOD 吹炼还原和调渣后氧含量降低至 30×10^{-6} ,LF 钛合金化后氧含量增加至 38×10^{-6} ,随着 LF 精炼和弱搅拌工艺的进行,LF 出站时全氧含量降低至 29×10^{-6} ,最终铸坯全氧含量为 25×10^{-6} 。冶炼过程

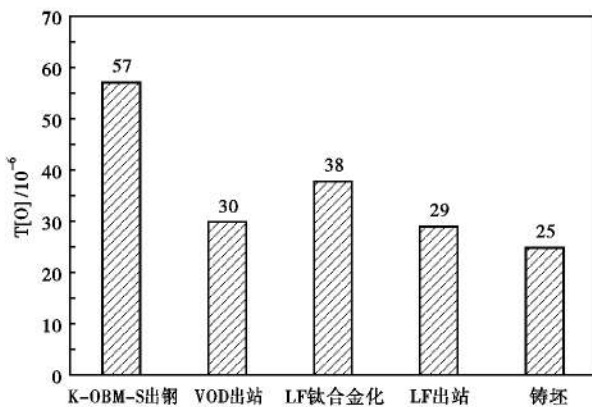


图1 试验超纯铁素体不锈钢冶炼过程 T[O] 变化

Fig.1 Changes of T[O] in tested ultra-pure ferrite stainless steel steelmaking process

从 K-OBM-S 出钢至铸坯,全氧去除率达到了 56.1%。

2.2 夹杂物尺寸和数量变化规律

在 200 倍下金相样上选取 100 个视场,统计夹杂物数量和直径。按当量直径 2~5、5~10、10~20、20~30 μm 以及 ≥ 30 μm 进行分类,夹杂物计数统一为个/ cm^2 ,图2为冶炼过程夹杂物数量和尺寸分布及变化情况。

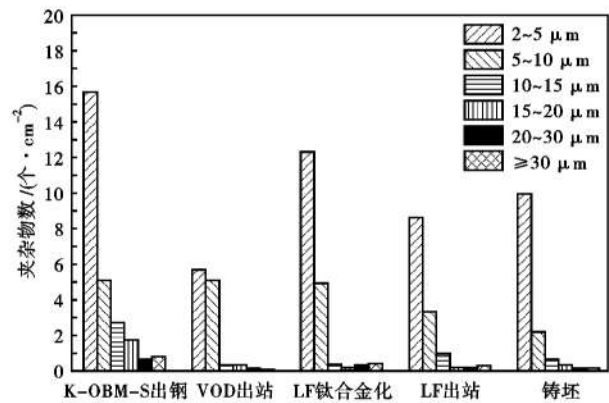


图2 冶炼过程夹杂物尺寸和数量变化

Fig.2 Variation of size and quantity of inclusions in steelmaking process

由图2可知,K-OBM-S 出钢后,钢中夹杂物数量和尺寸均较大,经过 VOD 真空吹炼以及硅铝复合脱氧和调渣后,夹杂物数量和尺寸明显减小,夹杂物总数量由 27 个/ cm^2 减少至 9 个/ cm^2 ,LF 钛合金化后,10 μm 以下和 20 μm 以上的大尺寸夹杂物数量又有所增加,说明钛合金化后生成了大量夹杂物^[3],夹杂物总数量由 9 个/ cm^2 增加至 19 个/ cm^2 。经过钙处理、弱搅拌后以及镇静后,LF 出站以及铸坯中夹杂物总数量逐渐降低,但 20 μm 以上的夹杂物去除并不明显,铸坯中仍然存在 20 μm 以上的大尺寸夹杂物。

2.3 夹杂物成分变化规律

将扫描电镜与能谱仪分析的夹杂物成分进行归一化和统计平均值,折算为 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、TiO₂ 五种主要组分的质量百分比,结果如图3所示,将各阶段典型夹杂物的形貌和类型整理后,得到典型夹杂物的衍变规律。

由图3可知,K-OBM-S 出钢后夹杂物类型主要为硅酸盐,经过 VOD 硅铝复合脱氧后,夹杂物主要为铝酸钙和硅铝酸钙,VOD 出站夹杂物中 SiO₂ 平均含量为 8.8%,Al₂O₃ 为 46.8%,LF 钛合金化后,钢中 [Ti] 与 [O] 发生式(1)的反应产生 TiO_x,另一方

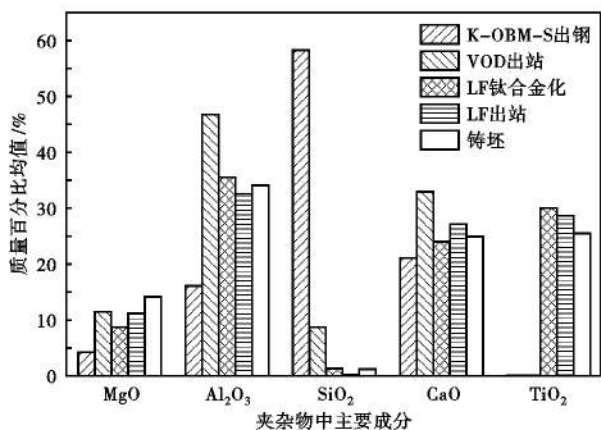


图 3 冶炼过程夹杂物成分变化

Fig. 3 Variation of inclusions composition in steelmaking process

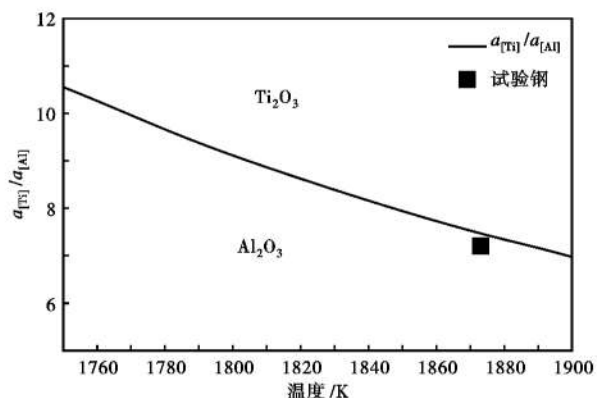
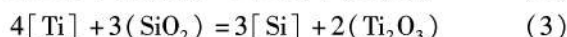
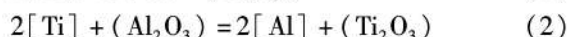
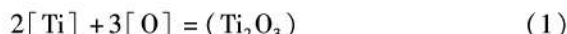


图 4 含钛超纯铁素体不锈钢热力学分析

Fig. 4 Thermodynamic analysis of titanium-containing ultra-pure ferrite stainless steel

面 [Ti] 与夹杂物中的 Al_2O_3 和 SiO_2 发生式 (2) 和式 (3) 的反应, 因此, 夹杂物中 SiO_2 和 Al_2O_3 平均含量分别降低至 1.2% 和 35.7%, TiO_x 含量增加至 30.2%, 夹杂物类型由硅铝酸钙转变为钛酸钙和铝钛氧化物。经过钙处理后, LF 出站以及铸坯中夹杂物成分没有明显变化。



根据文献 [4-6] 中热力学数据, 对含钛超纯铁素体不锈钢进行热力学分析, 如图 4 所示, 温度为 1873 K 时, 当前钢液成分位于 Al_2O_3 和钛氧化物稳定区的交界处附近, 因此两种氧化物均能稳定存在。

此外, 钛铁合金中通常含有 O、N 等杂质元素, 分析表明钛铁包芯线粉芯中 O、N 含量分别达到 1.56% 和 0.13%, 这也是造成钛合金化后钢中 T[O] 和含 TiO_x 夹杂物增加的原因之一。

结合前述夹杂物尺寸和数量统计结果, 经过 LF 精炼和连铸过程, 大尺寸含 TiO_x 夹杂物仍未完全上浮去除, 铸坯中发现了 20 μm 以上的 Al_2O_3 -CaO- TiO_x -MgO 夹杂物 (图 5)。

由于含 TiO_x 夹杂物的熔点普遍较高, 如 $CaO \cdot TiO_2$ 熔点高达 1980 $^{\circ}C$, 通过钙处理不能将此类夹杂物变性为低熔点夹杂物, 容易在水口处聚集形成结瘤物 [7]。而且含 TiO_x 夹杂物不易被炉渣吸收去

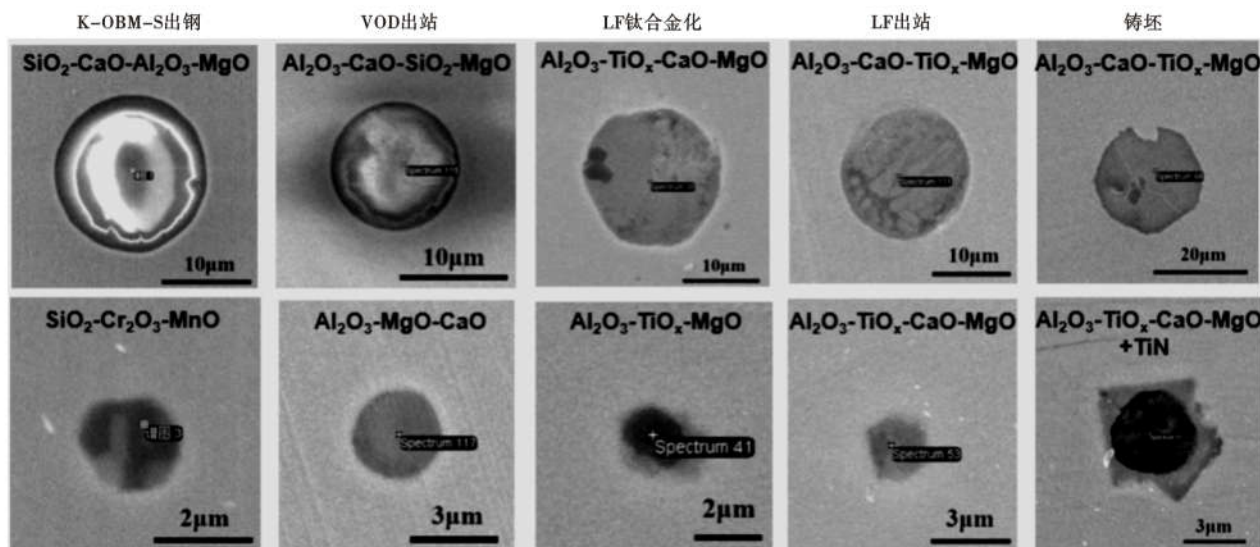


图 5 含钛超纯铁素体不锈钢冶炼过程夹杂物类型和形貌的衍变

Fig. 5 Evolutionary of type and morphology of inclusions in titanium-containing ultra-pure ferritic stainless steel in steelmaking process

除, 经过轧制后, 铸坯中尺寸较大的含 TiO_x 夹杂物在冷板表面形成线鳞等缺陷 [8]。

根据含 TiO_x 夹杂物的形成原因和热力学分析, 结合生产实际可知, 控制 TiO_x 类夹杂物的主要措施

和思路^[9]有:(1)降低钛合金化前的全氧含量至 25×10^{-6} 以下,减少钛的氧化;(2)VOD 采用铝脱氧,提高钢中铝钛含量比至 0.11 以上,从而减少钛与夹杂物中 Al_2O_3 和 SiO_2 的反应,使夹杂物转变为 Al_2O_3 夹杂物;(3)使用纯净的钛铁合金。

3 结论

(1)VOD 还原期采用 Si-Al 复合脱氧,夹杂物类型以 Al_2O_3 -CaO- SiO_2 -MgO 和 Al_2O_3 -CaO-MgO 为主,钛合金化后夹杂物转变为 Al_2O_3 -CaO- TiO_x -MgO。

(2)钛合金化后钢中 T[O] 由 30×10^{-6} 增加至 38×10^{-6} ,产生大量含 TiO_x 类夹杂物,2 μm 以上夹杂物总数量由 9 个/ cm^2 增加至 19 个/ cm^2 ,10 μm 以下和 20 μm 以上的夹杂物数量增加明显。

(3)含 TiO_x 类夹杂物熔点高、尺寸大,容易形成结瘤物,通过提高钢中铝钛含量比至 0.11 以上,减少钛合金化前钢中全氧含量至 25×10^{-6} 以下,使用纯净的钛铁合金等措施可以避免此类夹杂物产生。

参考文献

- [1] You Xiang-mi, Jiang Zhou-hua and Li Hua-bing. Ultra-Pure Ferritic Stainless Steels-Grade, Refining Operation, and Application [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007, 14(4): 24-30.
- [2] 施晓芳,成国光,赵沛. 钛改善 430 铁素体不锈钢凝固组织的研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(1): 396-397.
- [3] 袁纲,李光强,李永军,等. 钛稳定超纯铁素体不锈钢硅铝复合脱氧的试验研究[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(2): 34-38.
- [4] 顾磊明,陈兆平,徐迎铁. 超纯铁素体不锈钢中夹杂物形成的热力学分析[J]. 中国稀土学报, 2010, 28: 16-19.
- [5] Cha Woo-Yeol, Kim Dong-Sik and Lee Yong-Deuk, et al. A Thermodynamic Study on the Inclusion Formation in Ferritic Stainless Steel Melt [J]. ISIJ International, 2004, 44(7): 1134-1139.
- [6] 徐迎铁,陈兆平,王聪. 超纯铁素体不锈钢硅铝复合脱氧研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(1): 388-389.
- [7] 郑宏光,陈伟庆,刘青,等. 含钛不锈钢连铸浸入式水口结瘤的研究[J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(1): 15-18.
- [8] 李鑫,毕洪运,郑宏光. B436L 铁素体不锈钢鳞折缺陷成因分析[C]//第十四届全国钢质量与非金属夹杂物控制学术会议论文集,桂林, 2010: 206-209.
- [9] 张贺佳,陈伟庆,郑宏光. 含钛铁素体不锈钢中氧化钛夹杂物控制的研究[J]. 上海金属, 2010, 32(3): 20-23.

郎炜昀(1988-),男,硕士(2014年东北大学),工程师,2012年东北大学(本科)毕业,精炼和夹杂物控制研究。
E-mail: lwy2008100@163.com

收稿日期:2020-07-28

下 期 要 目

- 中间包通道式过滤器对硅钢 W470 中夹杂物的影响 时朋召等
- 矿用高强度链环钢 23MnNiMoCr54 奥氏体晶粒长大行为的研究 赵海东等
- B7 冷镦钢盘条冷拔断裂原因分析及工艺改进 史杨
- 120 t 转炉高碳出钢工艺研究和应用 管挺等
- AISI1008 圆钢混晶原因分析及有限元模拟和工艺改进 徐乐钱等
- 环保型无氟化渣剂在攀钢炼钢中的应用 喻林等
- 热处理工艺对核电站用 SA-738Gr. B 钢板组织和性能的影响 程含文等
- 开发的 1900 MPa Ti 微合金化低合金超高强钢组织和性能 苏春霞等
- 热水器内胆用热轧搪瓷钢的开发与性能 王艳等