

SCS10 双相不锈钢冶炼过程中 碳元素含量控制方法

赵国伟, 胡进林, 冯周荣, 张生存, 王 平

(共享铸钢有限公司, 宁夏银川 750021)

摘要: SCS10双相不锈钢具有优异的拉伸性能、疲劳性能和抗腐蚀性能, 广泛用于炼油、化肥、造纸等耐高温、耐腐蚀部件制造, 是现代国防、化工领域重要工程材料。此双相不锈钢中Cr含量为21%~26%, 同时C含量 $\leq 0.03\%$, Cr含量高、C含量低, 冶炼过程中碳元素含量很难满足技术要求。通过对EAF、LF、VOD工艺关键过程参数进行优化, 以达到成功冶炼SCS10双相不锈钢的目的。

关键词: SCS10; 双相不锈钢; 冶炼; 碳元素

双相不锈钢根据其合金含量可分为低合金型、中合金型、高合金型及超级双相不锈钢^[1], 本研究讨论的是高合金型双相不锈钢冶炼过程控制方法, 代表牌号如SCS10, 其材料标准为 $\leq 0.03\% \text{ C}$ 、 $\leq 1.5\% \text{ Si}$ 、 $\leq 1.5\% \text{ Mn}$ 、 $\leq 0.04\% \text{ P}$ 、 $\leq 0.03\% \text{ S}$ 、21%~26% Cr、4.5%~8.5% Ni、2.5%~4.0% Mo、0.08%~0.3% N, 从化学成分要求可以看出, 其合金含量达到35%, 是普通马氏体不锈钢的2倍, 特别是Cr含量提高到约25%, 与普通不锈钢相比, 提高了11.5%以上。根据化学反应原理, 元素浓度越高, 反应越剧烈, 而在实际生产中氧气在钢液中要同时与多种元素反应, 那么元素浓度越高时, 氧气与该元素的反应越剧烈, 反应的几率也越大, 根据这个原理, 冶炼双相不锈钢时, 在VOD (Vacuum Oxygen Decarburization, 真空吹氧脱碳法) 吹氧脱碳时, 氧气与钢液中Cr元素反应的几率越大, Cr元素氧化越多, 这就导致氧与碳的亲合力下降, 即脱碳会不彻底。根据统计, 普通马氏体不锈钢VOD处理后平均碳含量为0.016%, 所以双相不锈钢VOD处理后的碳元素含量很难低于0.016%, 而VOD处理后在LF炉 (Ladle Furnace, 钢包精炼炉) 还要补加合金调整成分并调节温度, 补加合金中 (特别是氮化铬铁中) 还含有碳, 电极升温也会增碳, 这样碳含量超标的风险非常大, 所以如何控制碳含量是本研究需要解决的难题。

SCS10材料不仅碳含量低, 而且VOD处理后在LF炉需要加入的合金量大, 钢液降温快, 送电升温又会造成电极增碳, 所以如何控制LF炉碳元素含量是成功冶炼该双相不锈钢的关键所在。

1 C含量影响因素分析

SCS10是常见的双相不锈钢材质之一, 根据其材料标准, 选择冶炼工艺为EAF (Electric Arc Furnace, 电弧炉) \rightarrow LF \rightarrow VOD \rightarrow LF \rightarrow 浇注。从冶炼工艺可以看出, 影响最终成分C含量的有两个环节, 即VOD处理以及VOD处理后的LF处理, 而VOD处理主要是控制出钢前的碳含量, LF处理则主要从防止送电升温增碳以及补加合金增碳两方面进行控制。

1.1 影响 VOD 出钢 C 含量的因素分析

SCS10双相不锈钢成品中的C $\leq 0.03\%$, Cr含量达到25%, Cr含量越高, C跟O的

作者简介:

赵国伟 (1987-), 男, 工程师, 主要从事大型铸钢件冶炼及浇注工作。电话: 18795279772, E-mail: 18795279772@163.com

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2021) 10-1192-04

收稿日期:

2020-12-01 收到初稿,
2021-04-16 收到修订稿。

亲和力越低,传统冶炼工艺很难在Cr含量如此高的情况下在真空条件下将C控制在0.03%以下。影响C、O亲和力的因素主要有温度、真空度以及化学成分,化学成分无法改变,钢液温度越高,C、O亲和力越大,但是温度越高,钢包漏包风险越大,VOD吹氧温度只能控制在1 560~1 590 ℃,所以只能通过提高吹氧真空度,增加C、O亲和力,使VOD处理后C元素含量满足要求。

1.2 VOD 处理后影响 C 含量的因素分析

SCS10双相不锈钢中N含量为0.12%~0.25%,如果VOD处理后加入含N的合金,则加入量非常大,使钢液降温过快,而长时间送电会导致钢液中C元素含量超标;如果使用氮气代替氮化铬铁合金增氮,则氮气在钢中的回收率波动大,无法准确计算其含量,所以如何将N元素含量控制在要求范围内,又不影响其他元素,是本研究的一个难点。如果单纯用合金配氮,50 t钢液需要加2~3 t氮化铬铁,势必会使碳元素含量超标,而钢液吹氮极其不稳定,无法准确控制其含量,所以拟采用钢包吹氮+合金增氮的复合方式增氮,这样可以在少加合金的同时,将氮含量控制在技术要求范围内。

2 C含量控制方法

2.1 EAF 冶炼过程

EAF冶炼阶段需要控制的重点主要是脱P,同时控制氧化渣防止钢液回P,具体操作方法如下。

(1) 备料。此材质成品P \leq 0.035%,合金加入量占钢液总量的60%,目前合金P含量在0.03%左右,加上后期钢液进行LF处理时会还原回P,若P含量不超过0.035%,则EAF出钢时P需要控制在0.005%以下。投炉料为优质废钢跟生铁,加入比例为8:2,同时加入钢液总量5%~10%的石灰提前进行脱P。

(2) 吹氧脱C、脱P。钢液温度达到1 620 ℃后开始吹氧脱碳,吹氧脱碳量大于0.3%后炉门向下倾斜30度开始流渣,当流渣量大于钢渣总量的90%以上,停止流渣,加入第二批石灰,加入量为钢液总量的2%~3%,继续进行吹氧脱碳,直至P含量 \leq 0.005%,吹氧结束后确保炉内氧化渣去除量 \geq 95%,防止钢液回P。

(3) 出钢。采取避渣出钢。温度升至1 650 ℃后等待5 min,钢渣结壳后开始出钢,这样可以将氧化渣留在炉内,进一步防止后期在LF冶炼时回P。

2.2 LF 冶炼第一阶段

LF冶炼第一阶段的主要目的就是脱氧、脱S以及合金化,由于此材质合金量非常大,合金中的氧化物以

及S含量非常高,所以在合金化前需将S脱至0.005%以下,防止后期合金加入后,S难以脱下来。

(1) 首先每吨钢加入2~5 kg Al粒对钢液进行充分还原,直至氧活性降低到 5×10^6 以下,加入1 000~1 200 kg活性石灰,再加入50~80 kg萤石,氩气流量调至0.4~0.6 MPa进行充分脱S,使S含量脱低至0.005%以下。取光谱样分析化学成分,调整成分时先加入不易氧化的合金,合金加入顺序为钼铁、电解镍、高碳铬铁、低碳铬铁,并且分批次少量加入,每次加入量小于300 kg,加合金过程中氩气流量调至0.4~0.6 MPa,加速合金熔化。

(2) 所有成分达到要求后,调整温度进行VOD处理。进行VOD处理前钢液温度的高低对成功冶炼超级双相不锈钢非常重要,如果温度太高,加上VOD过程中化学反应放热,钢液温度超过耐火材料荷重软化温度,则会导致漏包;而如果温度过低,则VOD过程中C、O反应亲和力减弱,不利于脱碳反应,而且VOD处理后温度低,LF冶炼第二阶段过程中需送电升温,会导致C含量超标。

2.3 VOD 冶炼过程

VOD冶炼是制造超级双相不锈钢的关键所在,其目的主要是将C元素含量控制在0.03%以下,同时减少Cr元素的氧化,即“去碳保铬”。不同于普通不锈钢,SCS10超级双相不锈钢的Cr含量为25%~26%,Cr含量高,使吹氧过程中钢液中C元素跟氧气的亲和力减弱,当钢液中C含量低于0.05%时,氧气很难再与C元素反应,而是跟钢中Cr元素反应,使VOD处理后很难将C元素含量控制在0.03%以下,所以需要提高吹氧真空度,以提高C跟O的亲和力。在钢中C含量到0.05%时,氧气进一步与钢中C元素反应。根据碳含量以及钢液量计算吹氧量:吹氧量=钢液量(kg)×碳含量/氧气利用率,氧气利用率按照20%~25%计算。

(1) 下降氧枪,开始抽真空,氧枪到钢液面距离适中、真空度达到要求后停止下降氧枪并开始吹氧脱碳,根据钢液量及温度合理控制氧气、氩气流量,此阶段由于C含量高,C、O反应剧烈,所以氧气跟氩气流量不宜过大;

(2) 吹氧量达到氧气总量的50%以后继续提高真空度吹氧直至结束,此时由于反应不是很剧烈,所以吹氧流量可适当提高,氩气流量不变;

(3) 吹氧结束后,提升氧枪,继续提高真空度,同时氩气流量调小后进入高真空时期进行碳脱氧,碳脱氧时间为15 min以上;

(4) 碳脱氧结束后,每吨钢加入1.5~2.0 kg铝粒、3~5 kg活性石灰,氩气搅拌5 min后破空取样分析C含

量, 如C含量 < 0.03%, 出钢至LF炉进行下一步冶炼, 否则继续吹氧, 直至C < 0.03%。

2.4 LF 冶炼第二阶段

钢液进行LF冶炼第二阶段的主要目的就是还原、精确调整化学成分, 所有化学成分都满足标准后出钢浇注。此阶段的难点是N元素含量控制, 由于此双相不锈钢N元素含量要求为0.12%~0.25%, 如果加入氮化铬铁合金增氮, 则合金加入量太多, 会导致C元素含量超标, 所以根据Triz发明中的替代原理^[2], 使用氮气代替氮化铬铁进行增氮, 此阶段具体操作步骤如下。

(1) 首先每吨钢加入2~3 kg铝粒、1~2 kg铝锭进行脱氧, 同时氩气压力调整为0.5~0.6 MPa, 增加搅拌力度, 如氧化铬层厚可选择用压料坩压料, 增加还原速度; 10 min后每吨钢加入5~8 kg活性石灰造渣, 加入活性石灰的目的主要是为了防止钢液降温过快;

(2) 将钢包底部氩气换为氮气开始吹氮, 吹氮气压力控制在0.3~0.4 MPa, 压力小吹氮气时间太长, 钢液降温快, 压力过大氮气溶解度低, 吹氮气时间不宜太长, 然后再换回氩气进行搅拌, 5 min后取气体样分析N元素含量, 通过此方法可将N元素含量增加至0.15%左右, 如要再增加N元素含量, 只需加入少量氮化铬铁即可, 其加入量计算式为: 加入量 = ((N的目标值 - 钢中N元素含量) × 钢液重量) / (氮化铬铁回收率 × 氮化铬铁中氮含量);

(3) N元素含量调整完毕后开始调整其余化学成分, 调整顺序为Mo、Ni、Cr、Mn、Si, 并计算PRE

(Pitting Resistance Equivalent, 耐点蚀当量) 是否合格, C元素含量放到最后调整, 以防C含量超标, 所有成分都合格后, 调整温度出钢浇注(超级双相不锈钢VOD出钢温度在1 700 °C左右, 整个LF冶炼第二阶段过程都不需要送电, 只需自然降至出钢温度即可, 如需送电升温, 需取样分析C含量, 防止C含量超标)。最终通过以上方法, 成功冶炼SCS10双相不锈钢, 其成分见表1。

3 结束语

(1) 进行VOD处理前钢液温度控制合理, 通过VOD处理中的化学反应放热, VOD处理后钢液温度可以达到1 700 °C, VOD处理后可以不用送电升温, 避免电极增碳, 有效防止C含量超出标准。

(2) 提高VOD吹氧真空度, 增强吹氧过程中C、O反应的亲和力, VOD处理后C含量最低可以达到0.01%, Cr氧化量最少可达到0.5%, 不仅C含量达到标准要求, 而且减少了Cr的氧化。

(3) 采用钢包底部吹氮方式增氮代替加入氮化铬铁, 不仅可以减少加入氮化铬铁使钢液降温过快, 而且在LF冶炼第二阶段不需要送电, 可以避免电极送电增碳导致碳含量超标。

(4) 本研究虽然克服了双相不锈钢控制C含量的问题, 但由于瓶装液氮流量输出不够稳定, 导致采用氮气进行增氮控制水平仍然不够稳定, 而进一步改善措施主要是通过改善氮气输出方式, 使吹氮过程中能更准确地控制流量与时间, 以保证氮含量的准确性。

表1 SCS10双相不锈钢的出钢成分
Table 1 Tapping composition of SCS10 duplex stainless steel

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	PRE	w_B /%
标准	≤0.03	≤1.5	≤1.5	≤0.04	≤0.03	21~26	4.5~8.5	2.5~4.0	0.08~0.3	≥40	
实测值	0.022	0.85	1.12	0.031	0.008	25.5	6.2	3.4	0.22	40.2	

参考文献:

- [1] 高娃, 罗建明. 双相不锈钢的研究进展及其应用 [J]. 兵器科学与工程, 2005 (3): 61-63.
[2] 周苏, 张丽娜, 陈敏玲. 创新思维与TRIZ创新方法 [M]. 清华大学出版社, 2018.

Control Method of Carbon Content in Smelting Process of SCS10 Duplex Stainless Steel

ZHAO Guo-wei, HU Jin-lin, FENG Zhou-rong, ZHANG Sheng-cun, WANG Ping
(Kocel Steel Foundry Co., Ltd., Yinchuan 750021, Ningxia, China)

Abstract:

SCS10 duplex stainless steel has excellent performances of tensile, fatigue and corrosion resistance properties. It is widely used for the manufacture of high temperature and corrosion-resistant parts in the fields of oil refining, chemical fertilizer, paper making, etc. And it is an important engineering material in modern national defense and chemical industries. The Cr content of this duplex stainless steel is 21%-26%, while the C content is less than 0.03%, i.e., the Cr content is high and the C content is low. It is very difficult to meet these technical requirements in its smelting process. In this study, the key process parameters of EAF, LF and VOD procedures were optimized to successfully smelt the SCS10 duplex stainless steel.

Key words:

SCS10; duplex stainless steel; smelting; carbon
