

VOD 冶炼超低碳马氏体不锈钢

刘剑辉 朱 荣 李士琦 林腾昌

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

摘 要 利用 40 t VOD 精炼炉脱碳冶炼 $00\text{Cr}13\text{Ni}4\text{Mo}$ 超低碳马氏体不锈钢. 通过合理控制炉内参数得到, 吹氧时炉内真空度在 26 660 Pa 左右, 停吹氧时真空度在 7 998 Pa; 开吹温度控制在 1 600 °C 左右, 停吹温度在 1 750~1 800 °C 左右; 开吹时提高供氧强度至 $570 \text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 左右, 吹炼后期降低供氧强度至 $550 \text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 左右, 可以避免铬的大量氧化; 控制氧枪高度在 75 mm; 开吹供氩强度控制在 $48.4 \text{NL}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 提高低碳区供氩量至 $117.5 \text{NL}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 用以加快钢包内钢水环流速度.

关键词 VOD 精炼; 超低碳; 马氏体不锈钢

VOD refining of ultra-low carbon martensitic stainless steel

LIU Jian-hui, ZHU Rong, LI Shi-qi, LIN Teng-chang

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT The $00\text{Cr}13\text{Ni}4\text{Mo}$ ultra low-carbon martensitic stainless steel was decarbonization refined by a 40 t VOD. The vacuum degree, temperature, supplying oxygen intensity, and argon intensity were controlled as about 26 660 Pa, 1 600 °C, $570 \text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, and $48.4 \text{NL}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, respectively, during inputting oxygen by regulating the optimal parameters in the furnace. However, after finishing blowing oxygen, these four parameters changed to 7 998 Pa, 1 750 to 1 800 °C, $550 \text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, and $117.5 \text{NL}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. The height of oxygen lance was controlled as 75 mm. It should be pointed that the increase of supplying argon intensity at the same stage can expedite the circular speed of molten steel in the ladle.

KEY WORDS VOD refining; ultra-low carbon; martensitic stainless steel

炉外精炼技术的发展使不锈钢的生产发生了很大的变化, 特别是该技术在低碳不锈钢生产上的应用, 使得超低碳不锈钢, 尤其是碳含量(质量分数)低于 0.03% 以下的超低碳不锈钢的冶炼比电弧炉冶炼容易得多. VOD 真空吹氧脱碳法是一种采用真空装置降低 CO 分压进行脱碳的炉外精炼法, 通过控制真空度, 可以在铬几乎不被氧化的情况下脱碳, 由于是在钢包中精炼, 精炼后不吸收氮、碳, 更适合冶炼超低碳、超低碳氮的不锈钢^[1].

传统铬马氏体不锈钢的不锈耐蚀性在所有类型不锈钢中处于劣势, 而且塑性、韧性差, 焊接性不良, 从而大大限制了它们的广泛应用. 为了克服传统马氏体铬不锈钢的一些不足, 通过用镍元素代替钢中的碳, 以达到低碳($\leq 0.08\%$)和超低碳(0.03%)含量(质量分数), 使得此类钢在高温下仍为奥氏体组

织, 淬火后在室温下为低碳或超低碳马氏体为主的组织, 钢中进一步添加入钼、铜等元素作为补充强化手段, 使得此类钢既保留了马氏体铬不锈钢的高强度, 又具有良好的韧性和焊接性^[2].

本文采用电炉-LF 炉-VOD 炉现场实验, 利用 40 t VOD 精炼炉精炼超低碳马氏体不锈钢 $00\text{Cr}13\text{Ni}4\text{Mo}$. 通过控制真空度、供氧强度、氧枪高度等参数得到满意的碳含量, 并且保证铬元素的高回收率, 为 VOD 冶炼超低碳马氏体不锈钢提供了可靠的数据, 为指导实际生产提供理论依据.

1 实验方法

采用电炉-LF 炉-VOD 炉现场实验, 利用 40 t VOD 精炼炉使其碳的质量分数降至 0.03% 以下. VOD 法脱碳由供氧速度、氧枪高度、真空度和底吹

收稿日期: 2009-07-26

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划(2007BAF08B01)

作者简介: 刘剑辉(1973-), 男, 博士研究生, E-mail: lgliujianhui@hotmail.com

Ar 流量等参数控制. 冶炼得到的钢的化学成分如 表 1 所示.

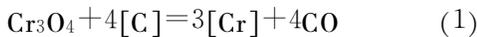
表 1 00Cr13Ni4Mo 冶炼化学成分(质量分数)

序号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
标准要求	≤0.05	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	13.0~14.0	4.0~5.0	0.5~1.0	—
No. 1	0.020	0.32	0.53	0.027	0.020	13.43	4.26	0.55	0.10
No. 2	0.020	0.26	0.65	0.029	0.017	13.64	4.31	0.54	0.08
No. 3	0.020	0.28	0.58	0.027	0.018	13.94	4.32	0.55	0.10
No. 4	0.030	0.15	0.59	0.027	0.019	13.75	4.45	0.56	0.08
No. 5	0.020	0.27	0.50	0.025	0.009	13.71	4.30	0.56	0.07
No. 6	0.024	0.36	0.55	0.026	0.012	13.34	4.27	0.52	0.11
No. 7	0.025	0.45	0.59	0.029	0.019	13.45	4.27	0.51	0.10
No. 8	0.029	0.64	0.63	0.029	0.007	13.59	4.24	0.53	0.09
No. 9	0.024	0.45	0.70	0.027	0.021	13.54	4.20	0.52	0.13

2 实验结果及分析

冶炼不锈钢的主要矛盾是去碳保铬. 在高铬钢液中, 铬比碳优先氧化, 在正常冶炼温度下, 要把碳的质量分数降到 0.03% 以下, 则平衡铬含量(质量分数)只能保持在 4% 左右. 提高冶炼温度固然能适当提高铬的平衡含量, 但炉衬耐火材料却难以承受, 如铬的质量分数为 18% 的钢液要做到脱碳保铬, 温度要达到 1900 °C 以上.

超低碳马氏体不锈钢成分要求碳的质量分数低于 0.03%, 低的碳含量又提高了不锈钢的耐腐蚀性. 高铬钢水脱碳可用下式表示^[3]:



$$K = \frac{\alpha_{\text{Cr}}^3 P_{\text{CO}}}{4 \alpha_{\text{C}}} \quad (2)$$

$$[\% \text{C}] = \frac{1}{f_{\text{C}}} \sqrt[4]{\frac{[\% \text{C}]^3 f_{\text{Cr}}^3}{K} P_{\text{CO}}} \quad (3)$$

其中 C、Cr 和温度之间的关系可表示为:

$$\text{Log} \frac{[\% \text{C}]}{[\% \text{Cr}]} = \frac{11700}{T} - 8.05 - \text{Log} P_{\text{CO}} \quad (4)$$

式中, K 为化学反应平衡常数; α_{Cr} 为钢液中铬的活度; α_{C} 为钢液中碳的活度; P_{CO} 为钢液中一氧化碳分压; f_{C} 为碳的活度系数; f_{Cr} 为铬的活度系数; $[\% \text{C}]$ 为钢液中碳的浓度; $[\% \text{Cr}]$ 为钢液中铬的浓度; T 为钢液温度.

由上式可以看出, 影响高铬钢水脱碳的热力学条件是钢水中 CO 的分压和钢水温度, 鉴于以上情况, 应把降低 CO 的分压作为努力方向. VOD 正是利用这一优势, 比较好地解决了不锈钢冶炼过程中降碳和保铬的矛盾.

2.1 真空度的影响

实验过程中选用的开吹真空度和停氧真空度如表 2 所示. 由此可以看出, VOD 精炼不锈钢吹氧时, 真空度在 26 660 Pa 左右; 停吹氧时真空度在 7 998 Pa 左右; 终点碳的质量分数小于 0.03% (表 1), 终点碳含量主要由真空氧脱碳时的 CO 分压决定. 同时, 从表 2 还可以看出, 吹氧真空度主要影响脱碳速度, 真空度低, 脱碳速度慢, 必然导致吹氧时间长, 铬的氧化增加.

表 2 VOD 冶炼真空度及脱碳速率

序号	开吹真空度/ Pa	停氧真空度/ Pa	脱碳速率/ (%·min ⁻¹)
No. 1	26 993.3	4 098.9	0.014
No. 2	6 451.7	3 649.8	0.010
No. 3	26 993.3	4 969.5	0.010
No. 4	100 974.8	2 150.2	0.007
No. 5	21 994.5	3 499.2	0.008
No. 6	26 500.0	3 699.1	0.007
No. 7	18 995.3	3 999.0	0.011
No. 8	22 994.3	3 199.2	0.009
No. 9	24 993.8	3 099.2	0.009

在脱碳初期, 为防止钢水激烈喷溅, 需降低真空度, 减少 Ar 气流量; 脱碳中期, 随着脱碳反应的进行而提高真空度; 到了脱碳末期, 脱碳反应速度的限制性环节由供氧流量转变为钢中碳的扩散速度, 所以应降低真空度, 减少供氧强度, 强化 Ar 气搅拌.

2.2 钢水温度

在高碳区脱碳速度与钢中含碳量无关, 是一个常数; 在低碳区脱碳速度随碳含量的减少而减少.

脱碳速度与温度的关系可用下式来表示:

$$\lg V = \frac{45300}{RT} + 9.91 \quad (5)$$

式中, V 为脱碳速度; R 为常数; T 为钢液温度.

由此可见, 提高初钢水温度是加快脱碳的一个重要手段. 脱碳是放热反应, 所以可以适当提高初钢水的碳含量, 以提高 VOD 冶炼过程温度. 本实验过程中 VOD 开吹温度控制在 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 停吹温度在 $1750\sim 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 温度继续升高势必对炉衬耐火材料造成侵蚀, 故 VOD 炉内升温在 $150\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右为宜.

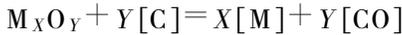
2.3 供氧强度

VOD 吹氧脱碳时分为两个阶段: 大于临界碳含量的粗真空度脱碳过程, 高真空度下低碳区的碳脱氧过程. 碳的氧化模式可分为:

直接氧化:



间接氧化:



在高碳区, 碳的直接氧化和间接氧化是同时发生的, 此时反应的限制性环节是供氧强度, 提高供氧强度将加快脱碳反应速度. 在低碳区, 脱碳反应为间接氧化, 脱碳的动力学公式为:

$$\frac{d[\%C]}{dt} = -\frac{S}{V} \times \frac{D}{\delta} ([\%C] - [\%C]_{\text{平}}) \quad (6)$$

式中, S 为接触面积; V 为钢水体积; D 为钢液中碳的扩散系数; δ 为钢液侧扩散厚度; K 为传质系数, $K = D/\delta$.

由式(6)可知, 在低碳区脱碳的限制性环节为碳在熔池中的传质, 此时如果继续供氧或提高供氧强度都将造成铬被大量氧化.

由表3中VOD吹炼供氧参数也可以看出, 吹

表3 VOD吹炼供氧参数

序号	氧气压力 变化/MPa	氧气流量开吹/(Nm ³ ·h ⁻¹)			吹氧时间/ min
		开吹	最大	吹炼后期	
No.1	0.61~0.63	547.9	567.0	556.0	27
No.2	0.58~0.65	553.1	573.2	555.3	34
No.3	0.50~0.66	547.7	566.2	555.4	32
No.4	0.57~0.65	545.3	568.5	554.4	28
No.5	0.60~0.62	545.2	566.1	554.7	29
No.6	0.59~0.64	548.3	565.5	550.0	30
No.7	0.61~0.62	544.1	565.9	555.5	25
No.8	0.60~0.63	553.1	567.0	555.3	29
No.9	0.59~0.63	552.8	572.1	555.4	30

炼前期, 氧气流量由低到高变化, 提高了供氧强度, 加快了脱碳反应速率; 在吹炼后期, 氧气流量又开始降低, 原因为此时脱碳的限制性环节为碳在熔池中的扩散, 降低氧气流量避免了铬的大量氧化.

2.4 氧枪高度

降低氧枪高度, 脱碳速度会明显增大, 原因是降低氧枪高度后会使钢液面的凹坑面积增大, 当然采用此项措施时应当与防止喷溅结合起来考虑, 我们将氧枪高度控制在 75 mm , 自由空间 100 mm , 氧气利用率达到 70% .

2.5 供氩强度

VOD 精炼过程中高碳区为吹氧脱碳过程, 供氩强度不变, 氩气流量控制在 $48.4\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右. 关键在于提高低碳区即真空碳脱氧供氩量, 此时氩气流量控制在 $117.5\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右, 如表4所示. 在低碳区, 钢水表面由于铬的氧化形成了一层块状的富铬渣, 分析结果表明铬的氧化在 1% 左右, 该层氧化物阻碍了钢液内的循环, 恶化了间接氧化的动力学条件. 增大吹氩量不仅能增加传质系数, 还能把这层氧化物吹开, 并使之卷入钢中, 增加钢渣接触面. 同时, 增大吹氩量加快了钢包内钢水环流速度, 增加了悬空液滴脱碳, 也就加快了钢水表面更新速度.

表4 VOD吹炼供氩流量 (NL·min⁻¹)

序号	开吹氩流量	高碳区吹氩流量	低碳区吹氩流量
No.1	7.0	47	107
No.2	6.0	44	114
No.3	7.5	56	122
No.4	7.8	52	117
No.5	7.0	43	119
No.6	6.5	44	123
No.7	7.5	50	120
No.8	7.0	51	118
No.9	8.3	53	122

3 结论

(1) 影响脱碳工艺的主要因素有真空度、钢水温度、供氧强度、氧枪高度、吹氩强度等, 利用 VOD 炉冶炼超低碳马氏体不锈钢应合理控制这些参数.

(2) 真空度主要影响临界碳含量和脱碳速度, 极限真空度主要影响终点碳含量. VOD 精炼不锈钢吹氧时, 真空度在 26660 Pa 左右, 停吹氧时真空度在 7998 Pa 左右, 其终点碳的质量分数小于

0.03%.

(3) 实验过程中 VOD 开吹温度控制在 1600℃ 左右, 停吹温度在 1750~1800℃ 左右, VOD 炉内升温以 150~200℃ 左右为宜.

(4) VOD 吹炼过程中, 提高供氧强度, 加快了脱碳的反应速率. 在吹炼后期, 碳在熔池中的扩散成为脱碳的限制性环节, 应降低供氧强度避免铬的大量氧化.

(5) 合理控制氧枪高度在 75 mm, 自由空间 100 mm, 氧气利用率达到 70%.

(6) VOD 精炼过程中高碳区为吹氧脱碳过程, 供氧强度不变. 提高低碳区供氧量, 可以加快钢包

内钢水环流速度, 加快钢水表面更新速度.

参 考 文 献

- [1] Lu S Y, Zhang T K, Yang C Q, et al. *Stainless Steel*. Beijing: Atomic Energy Publishing House, 1995
(陆世英, 张廷凯, 杨长强, 等. 不锈钢. 北京: 原子能出版社, 1995)
- [2] Lu S Y. *Stainless Steel Introduction*. Beijing: Science and Technology Publishing House of China, 2007
(陆世英. 不锈钢概论. 北京: 中国科学技术出版社, 2007)
- [3] Gu X M. Study on VOD smelting stainless steel technology. *Spec Steel Technol*, 1998, (1-2): 31
(古晓明. VOD 冶炼不锈钢工艺研究. 特钢技术, 1998, (1-2): 31)