

# 321H 不锈钢精炼-连铸全流程夹杂物演变规律

陈卓<sup>1</sup>, 濮广强<sup>1</sup>, 堵伟桐<sup>1\*</sup>, 黄华平<sup>2</sup>, 蔡博<sup>2</sup>

1.江苏科技大学, 张家港校区冶金与材料工程学院, 江苏 张家港 215600;

2.浦项(张家港)不锈钢股份有限公司, 江苏 张家港 215600;

## Evolution of inclusions in the whole process of 321H stainless steel refining and continuous casting

Chen Zhuo<sup>1\*</sup>, Pu Guangqiang<sup>1</sup>, Du Weitong<sup>1</sup>, Huang Huaping<sup>2</sup>, Cai bo<sup>2</sup>

1.School of Metallurgy and Material Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China; 2.POSCO (Zhangjiagang) Stainless Steel Co., Ltd., Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China;

### 1. 前言

高钛钢因具有高强度、耐腐蚀性和良好的焊接性能等优点已被广泛应用在航空航天、医药、化工、船舶等诸多领域<sup>[1]</sup>。但是,高钛钢水中的 TiN 夹杂具有良好的热力学析出条件,可上浮至钢渣界面协同钢水中的 Ti 和 Al 等易氧化组分与保护渣组元发生竞争氧化还原反应,从而诱发保护渣性能恶化和结晶器“结鱼”等问题,且非金属夹杂物过多会导致水口结瘤,恶化浇铸顺行,严重情况下会造成漏钢事故<sup>[2-4]</sup>。研究表明高钛钢中氮化钛夹杂大多数以氧化物作为形核核心析出长大,导致钢中产生大量的氧化物夹杂,其中部分夹杂如镁铝尖晶石很难通过搅拌及吹入氩气泡上浮等去除干净<sup>[5-7]</sup>。钛合金化后的钢水会析出大量的氮化钛和氧化钛夹杂物,会导致水口结瘤和浇铸困难等问题,同时氧化钛夹杂与连铸保护渣中氧化钙结合形成高熔点的钙钛矿,严重影响保护渣润滑和传热性能的发挥,最终导致铸坯产生纵裂、凹陷等大量的表面质量缺陷<sup>[8]</sup>。因此有必要明确高钛钢在精炼和连铸流程中夹杂物的形成和演变规律,为精炼制度的优化以及后续连铸工艺的改进(保护渣优化、工艺参数)提供理论指导。本文以国内某钢厂的 321H 不锈钢为研究对象,重点研究精炼-连铸全流程中夹杂物的生成机理及演变规律,为 321H 不锈钢的夹杂物控制、精炼制度以及连铸工艺的优化提供思路。

### 2. 取样及分析方法

国内某钢厂生产 321H 不锈钢的工艺流程为:“AOD→VOD→LF→CC→Slab”,铸坯尺寸为 1800 mm×200 mm。该钢种各阶段的化学成分如表 1 所示。采用取样棒在各流程终点处取柱状试样,切割钢样并获取中心位置处钢样作为金相样,金相样尺寸均为 15 mm×15 mm×15 mm。采用氧氮分析仪检测钢中氧氮含量、XRF 检测渣样成分;对金相样进行磨样和抛光处理,采用 Thermo-Fisher 公司的 Explorer 4 对钢中尺寸大于 1 μm 的夹杂物的成分、数量、尺寸等特征进行分析统计,保证夹杂物的特征具有代表性和统计意义。每个试样扫描面积为约为 50 mm<sup>2</sup>。

根据电镜能谱结果,夹杂物多为非金属氧化物夹杂、TiN 夹杂和以氧化物形核核心的氮化钛型复合夹杂,因此根据精炼工艺将夹杂物分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-MnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO、TiN 夹杂和以氧化物为形核核心的氮化钛复合型夹杂共 6 种。

表 1 321H 钢水各流程的工艺温度（°C）及化学成分（wt%）

Table 1 Process temperature (°C) and chemical composition (wt%) of each process of 321H molten steel

	Temperature	C	N	S	T[Al]	Ti	Si	Cr	Ni	T[O]	Fe
AOD 出站	1735	0.1010	/	0.0032	/	/	0.4360	18.64	9.59	0.00257	Bal.
VOD 起始成分	1667	0.2420	/	0.0031	/	/	0.1120	18.09	9.25	0.00351	Bal.
VOD 吹氧结束	1647	0.0949	0.0107	0.0049	/	/	0.0390	17.74	9.29	/	Bal.
VOD 出站	1659	0.0224	0.0090	0.0029	0.0651	0.0170	0.3110	17.90	9.19	0.00268	Bal.
LF 出站	1659	0.0440	0.0088	0.0022	0.0669	0.3030	0.5140	17.90	9.19	0.00265	Bal.

### 3. 结果与分析

在 AOD 精炼过程中, 由于还原前期采用铝硅复合脱氧, 再加入石灰进行造渣, 夹杂物类型主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MnO}$ - $\text{CaO}$  夹杂, 根据夹杂物中  $\text{CaO}$  和  $\text{MnO}$  成分, 可将夹杂物分为两类:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MnO}$ -( $\text{CaO}$ )系和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ -( $\text{MnO}$ )系, 同时还含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{MnO}$  系夹杂。

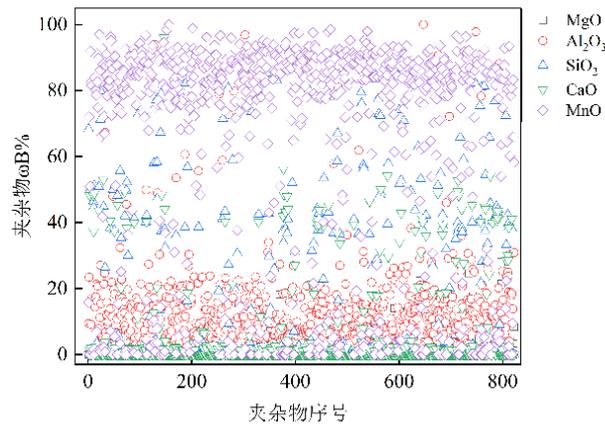
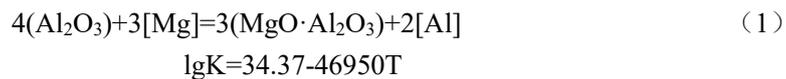


图 1 AOD 出站后夹杂物成分

Fig. 1 Inclusion composition after AOD

图 1 为 AOD 出站时钢中夹杂物的成分组成, 其中  $\text{MnO}$  含量较多, 其原因为吹氧过程中钢液中的锰被大量氧化。近年来, 由于  $\text{MgO}$ - $\text{C}$  和  $\text{MgO}$ - $\text{CaO}$ - $\text{C}$  耐火材料的广泛应用以及部分精炼渣中有  $\text{MgO}$ , 镁铝尖晶石难以避免的产生, 主要原因为反应过程中不少渣中的镁会被逐渐还原进钢中, 当钢液中的镁达到一定量后, 镁与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生如 (1) 所示反应, 这些尖晶石夹杂与  $\text{MnO}$  反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{MnO}$  系夹杂。



由于 AOD 时期使用石灰造渣, 导致钢液中存在大量的游离钙, 其会与钢液中的铝、硅反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  系夹杂 (式 (2))。



AOD 炉内还存在较多的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$  系夹杂物。该类夹杂的产生是由于采用硅脱氧后，钢液中的  $\text{SiO}_2$  含量升高，其来源可能为化渣过程中一部分  $\text{SiO}_2$  扩散到钢液中，另一部分可能由于渣中存在的  $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$  氧化性较高，与钢液中的  $\text{Si}$  反应生成  $\text{SiO}_2$  夹杂，其反应机理为式（3）和（4）。



$$\Delta G=-450096.2+91.152T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$



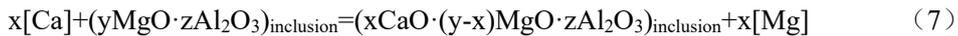
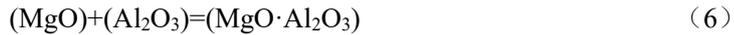
在 VOD 精炼时，由于采用铝脱氧方式，钢液中产生了大量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂，相比于 AOD 流程，其夹杂物的类型相同，主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$  等，但夹杂物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量有明显的增加。部分镁铝尖晶石在 VOD 时期已经与渣中  $\text{CaO}$  反应产生了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$  系夹杂物。图 2 为 VOD 流程的典型夹杂物形貌及  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$  系夹杂物的面扫描结果。

由于在 LF 炉内进行了钛合金化和钙处理，钢液中存在大量游离的  $\text{Ca}$  和  $\text{Ti}$ ，含钛钢水中的  $[\text{Ti}]$  易与  $[\text{N}]$  发生以下反应，生成  $\text{TiN}$ ，反应式见（5），在温度  $T$  下达到平衡时有：

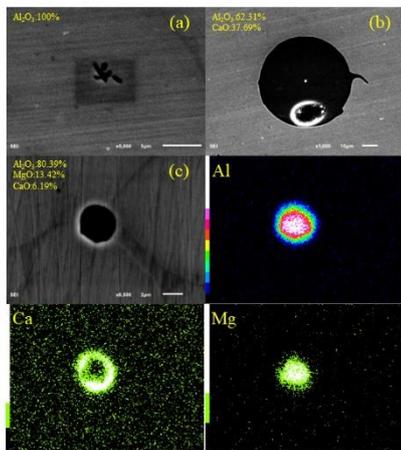


$$\Delta G^\circ = -308799+114.35T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

随着 LF 脱氧精炼的进行，钢水对耐火材料不断冲刷，使得式（6）反应发生，生成较多镁铝尖晶石；钙线被喂入后，钢液中的钙会与钢液中的  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  发生反应，形成  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  夹杂，其反应机理见式（7）。

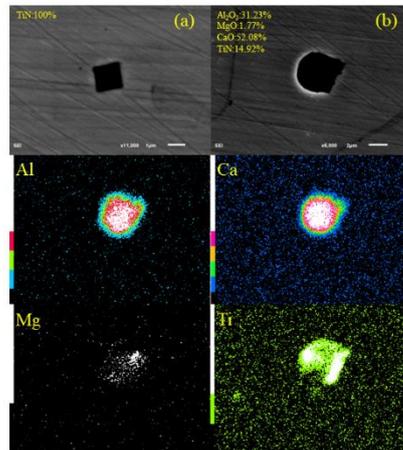


前期精炼过程产生的非金属氧化物与  $\text{TiN}$  相结合。钢水内生成部分  $\text{TiN}$  夹杂以及  $\text{TiN-(MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO)}$ 、 $\text{TiN-(MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO)}$ 、 $\text{TiN-(Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO)}$  和  $\text{TiN-(Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO)}$  这些氮化钛复合夹杂。图 3 为 LF 流程形成的典型夹杂物形貌及  $\text{TiN-(Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO)}$  夹杂物的面扫描图。



(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂形貌； (b)  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  夹杂形貌；  
(c)  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  夹杂物形貌及面扫

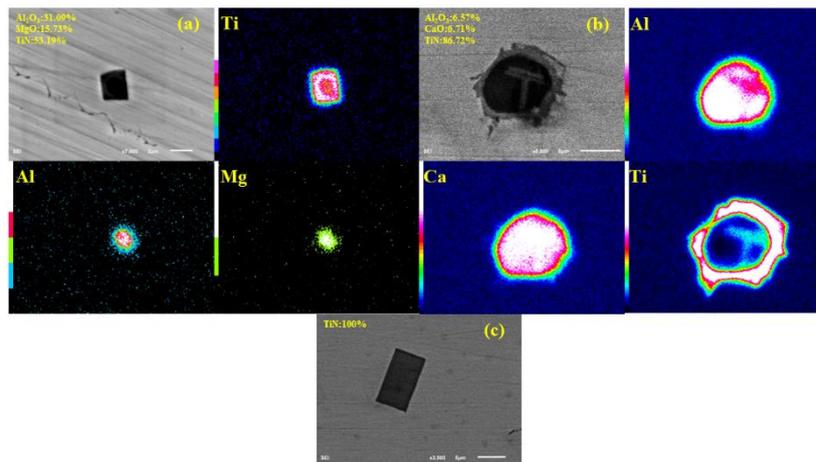
图 2 VOD 流程夹杂物典型形貌及其面扫描  
Fig. 2 Typical morphology and surface scanning of inclusions in VOD process



(a)  $\text{TiN}$  夹杂形貌；  
(b)  $\text{TiN-(MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO)}$  夹杂物形貌。

图 3 LF 流程中夹杂物典型形貌及其面扫描  
Fig. 3 Typical morphology and surface sweep of inclusions in LF flow

连铸钢样和铸坯内夹杂以  $\text{TiN}$  为主，与 LF 出站时夹杂物类型基本相同。图 4 为连铸和铸坯内典型夹杂物的形貌及面扫描图。



(a) 连铸中 TiN-(MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)夹杂形貌及面扫； (b) 铸坯中 TiN-(CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)夹杂形貌及面扫； (c) 铸坯中 TiN 夹杂物形貌。

图 4 连铸及铸坯中夹杂物典型形貌及面扫描

Fig. 4 Typical morphology and surface scanning of inclusions in continuous casting and billet

## 4. 结论

(1) AOD 出站时夹杂物类型主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO-CaO，VOD 出站时夹杂物中包含一部分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂，其余夹杂物主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-MnO；LF 精炼结束由于 Ti 合金的加入，钢中夹杂主要为 TiN 和以氧化物为形核核心的 TiN 复合型夹杂。连铸和板坯中多以 TiN 型夹杂为主。

(2) 结晶器钢水和铸坯内的氮化钛型夹杂物多以 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 系氧化物为形核核心析出长大，因此为控制夹杂物对数量和尺寸，需尽量减少 VOD 炉内 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 系氧化物夹杂的生成。

## 致谢

感谢国家自然科学基金项目（项目号：52074054，52204325）的支持。

## 参考文献

- [1] Fei, Cui, Yang, et al. The effect of manganese content on mechanical properties of high titanium microalloyed steels[J]. Materials Science & Engineering, A. Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 2016, 677: 340-348.
- [2] Chen Z, Li M, Wang X, et al. Mechanism of Floater Formation in the Mold during Continuous Casting of Ti-Stabilized Austenitic Stainless Steels[J]. Metals, 2019, 9(6).
- [3] 王学友, 王云波, 王时松等. 高钛钢连铸结晶器内“结鱼”的形成[J]. 炼钢, 2023, 39(01):75-82.
- [4] Cheng L, Zhang L, Ren Y, et al. Clogging Behavior of a Submerged Entry Nozzle for the Casting of Ca-Treated Al-Killed Ti-Bearing Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(3).
- [5] 王杏娟, 王宇, 朱立光, 等. 高钛钢专用低反应性连铸保护渣成分设计[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(04): 134-141.
- [6] Pan C, Hu X, Lin P, et al. Effects of Ti and Al addition on the Formation and Evolution of Inclusions in Fe-17Cr-9Ni Austenite Stainless Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51.
- [7] Li J, Cheng G, Ruan Q, et al. Evolution behaviour of nonmetallic inclusions in Ti-bearing 11Cr stainless steel with calcium treatment[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2020, 47(1): 31-39.
- [8] 朴占龙, 王杏娟, 张彩军等. 高钛钢连铸结晶器内钢-渣界面反应行为[J]. 钢铁, 2022, 57(03):61-70.