

VOD冶炼新型超低碳不锈钢

孙炯 周元明 夏金刚

(上海第三钢铁厂)

本文介绍了上钢三厂电炉分厂VOD精炼炉生产低碳不锈钢,超低碳新型不锈钢工艺特点,冶金效果和经济效果,其中所开发的超低碳含N不锈钢新品种00Cr18Ni5Mo3Si2N双相不锈钢和00Cr25Ni22Mo2N低磷不锈钢中薄板填补了国内空白,满足了重点工程的急需,应用EF+VOD工艺,与电弧炉相比,冶炼1吨含Mo超低碳钢可节约2000元左右,效益显著,并提高了冶炼水平和内在质量,目前主要技术经济指标已达国内先进水平,获得了良好的冶金效果。

MAKING NEW ULTRA-LOW-CARBONE STAINLESS STEELS MADE IN VOD

Sun Jiong, Zhou Yueming, Xia Jingang

(Shanghai No. 3 Iron & Steel Works)

This Paper describes the technical characteristics metallurgical results and economic efficiency of making low carbone stainless steels and new ultra-low-carbone stainless steels in the VOD refine furnace at EAF Division of Shanghai NO. 3 steel Works. The newly developed sheet of N-containing ultra-low-carbone dual phase stainless steel 00Cr18Ni5Mo3Si2N and the low phosphorus stainless steel 00Cr25Ni22Mo2N have filled the blanks in our country and met the urgent requirements for key projects. In comparison with EAF process about 2000 Yuan per ton can be saved in making EF+VOD process. Therefore the benefit is remarkable and the steel making level and internal quality of products are improved. Now the main technical and economical targets have reached domestic advanced levels and achieved good metallurgical results.

1. 前言

上钢三厂是我国不锈钢板材的主要生产企业之一,以生产18-8型不锈钢为主,近年来,不锈钢年产量已达5万余吨。钢材3万余吨,质量也不断提高,不锈钢中板被冶金部评为优质产品,我厂目前的产品结构绝大部分分为321、304、18-8型不锈钢中薄板,钢种较为单一,以往采用电弧炉直接冶炼超低碳不锈钢,品种少(大部分为316L),消耗高,成本高,产量低,操作难度大,尚不能满足国民经济发展的需要,为进一步提高不锈钢质量、降低冶炼成本,扩大低碳超低碳不锈钢品种,开发超低碳新品种,1984年上钢三厂在电炉分厂建造了一台15/30TVOD精炼炉,同年7月开始热调试,试生产,并于1986年10月通过冶金局组织的VOD炉工艺设备

鉴定。

应用EF-VOD工艺,至今已冶炼了7000余吨18-8型低碳不锈钢,1000余吨超低碳不锈钢计15个品种,为适应国民经济的需要,配合国家“七·五”攻关项目,又开发了一些新型超低碳新品种,主要有:

1.1 用于国家“七·五”重点工程项目唐山,连云港年产60万吨氨碱厂母液蒸馏塔,抗Cl⁻离子等介质腐蚀的00Cr18Ni5Mo3Si2双相不锈钢,该钢种生产的中薄板填补了国内空白。

1.2 为我国50万吨大型尿素装置的引进、消化,为大庆化肥厂、广州石化总厂等单位尿素合成塔和二氧化碳汽提塔内件提供的00Cr25Ni22Mo2N低磷不锈钢中薄板。

1.3 用于石油化工化工设备抗应力腐

Ⅱ、点蚀的00Cr₁₈Ni₁₄Mo₂Cu₂、00Cr₂₀Ni₂₅Mo_{4.5}Cu、00Cr₁₇Ni₁₄Mo₂、00Cr₁₈Ni₁₀不锈钢中薄板。

上述6个品种，均得到了用户的好评。

应用EF-VOD工艺，开发超低碳不锈钢新品种，降低了成本，与电弧炉相比，冶炼1吨含Mo超低碳不锈钢，可节约2000元左右，效益显著，而且提高了不锈钢的冶炼水平和内在质量，目前主要技术经济指标已达国内先进水平，冶金效果良好。

2. 设备概况

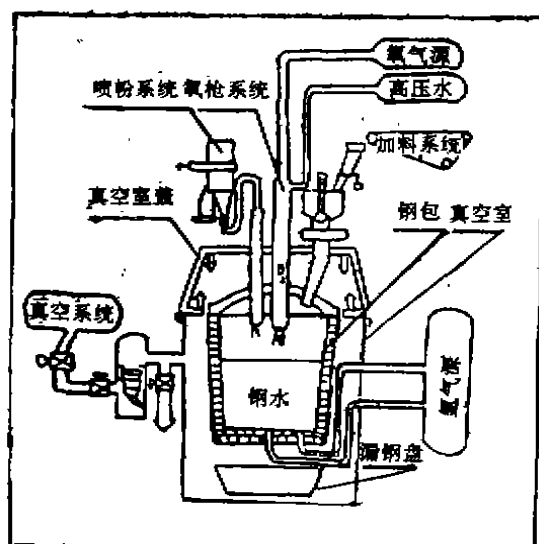


图1 15/30T精炼炉装置图

上钢三厂电炉分厂15/30TVOD炉外精炼装置简图见图1，它是与出钢量15~25T电弧炉相匹配，EF炉和VOD精炼炉设备主要技术性能列于表1。

3. VOD冶炼超低碳不锈钢工艺特点

3.1 工艺过程和生产流程

VOD冶炼是在真空条件下从钢包顶部吹氧底部供氩进行脱碳精炼，尽管每5个钢种成分不同，工艺参数控制有所差别，但基本过程如图2；VOD炉控制过程见图3；VOD冶炼超低碳钢生产流程见图4。

3.2 工艺参数

根据这些超低碳钢不同特点和特性要求及热力学、动力学条件、实际生产条件，我们制定了合理工艺及合适工艺参数。

3.2.1 枪位：氧化期枪位1.05m左右为宜，既保证一定脱碳速度又可减少飞溅，利于包衬寿命提高。

3.2.2 氧气流量：15t钢包 Q_{O_2} 为350~450Nm³/h此时供氧强度是0.36~0.47Nm³/min.t钢，在此控制值下，获得了良好的冶炼指标：单位钢水耗氧量9~13Nm³/t钢，吹氧终点温度1670~1700℃，并保持高真空下碳脱氧，铬收得率>98%。

众所周知，VOD钢水脱碳由吹氧脱碳和真空碳脱氧两个过程组成，而吹氧脱碳又

表1 EF炉和VOD炉主要技术性能

EF 炉		VOD 炉	
项 目	主要技术性能	项 目	主 要 技 术 性 能
炉容量 (t)	15~25	钢包容量 (t)	15~30
炉壳直径 (mm)	3800或4200	真空罐尺寸 (mm)	Φ4000×高5000
变压器容量 (KVA)	5000或12500	蒸汽喷射泵	6级，极限66.7Pa，耗蒸汽：8.5t/hr，压力：784~980KPa
电极直径 mm	Φ300或400	抽气能力	66.7Pa, 150Kg/hr; 7999.3Pa, 1200Kg/hr
辅助设备	吹氧助熔、加料测T装置	氧枪辅助设备	拉瓦尔水冷Φ喉=13mm (或16mm) 供氧供氩，供压缩空气，供电及检测系统。

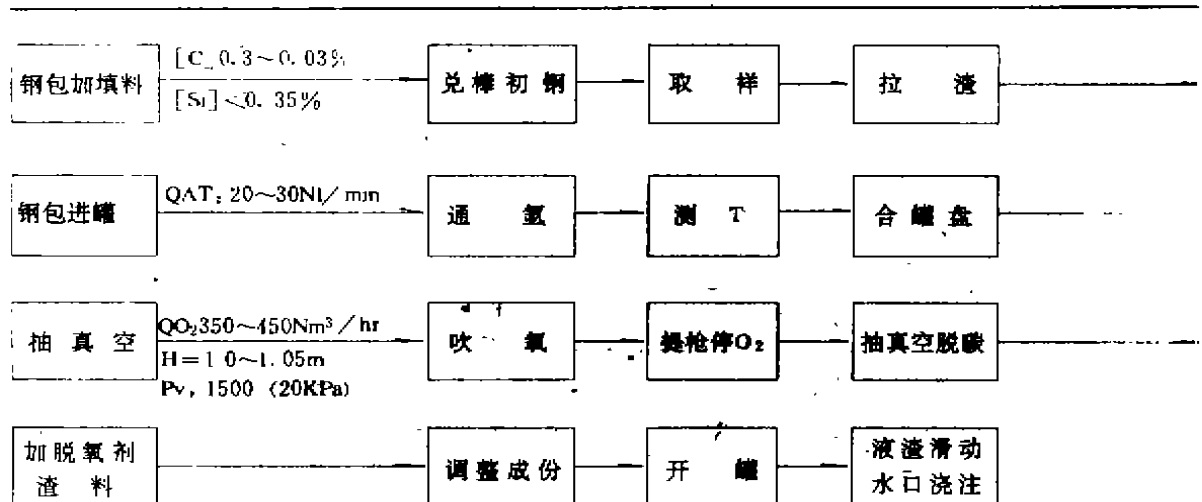


图2 15tVOD冶炼超低碳工艺过程

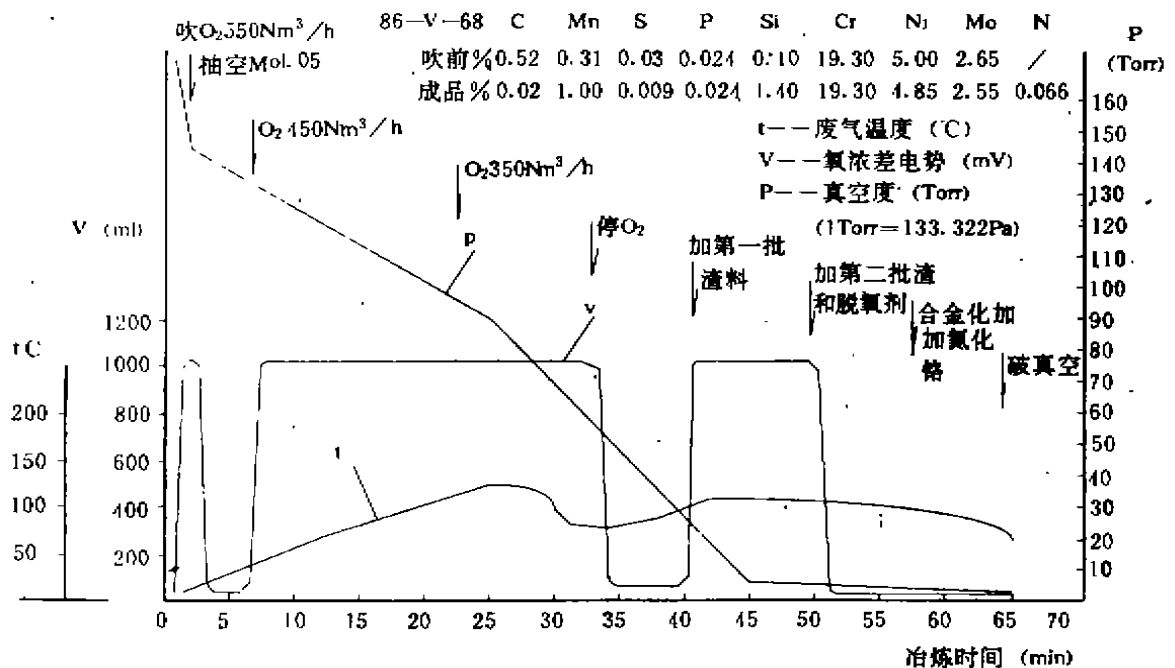


图3 VOD控制过程实例 (以18-5钢为例)

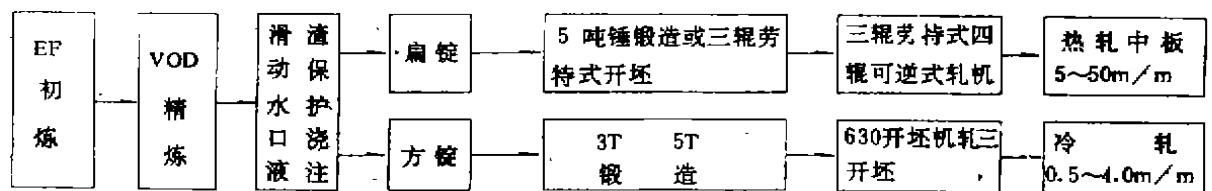
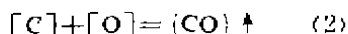


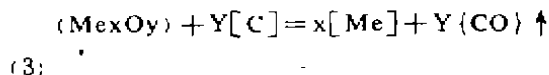
图4 VOD冶炼超低碳钢的生产流程

可分为大于临界碳含量的高碳区和小于临界碳的低碳区两个阶段,一般碳氧化模式为:

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,其反应限制性环节是供氧强度,此时,提高供氧强度会加快脱碳速度,且有利于脱气,故主吹选择 $450Nm^3/h$,而在低碳区脱碳的动力学公式为:

$$\frac{d[\%C]}{dt} = -\frac{A}{V} \times \frac{b}{\delta} ([\%C] - [\%C]_{平}) = -\frac{A}{V} \cdot K_c ([\%C] - [\%C]_{平}) \dots\dots (4)$$

式中: A—界面积; V—钢水体积; D—钢中碳扩散系数; δ —钢液到扩散层厚度; K_c —传质系数。

当[C]降低, $\Delta C = [\%C] - [\%C]_{平}$ 变小时,脱碳的限制性环节为[C]在熔池中的扩散过程(传质),此时,若提高供氧强度只会加速铬的氧化,因此,预缓吹选为 $Q_{O_2} 350Nm^3/h$,同时控制合适的供氧量。

3.2.3 氩流量,从动力学角度来看,当进入低碳区,一方面提高氩流量,增大传质系数 K_c 和A;另一方面,由于铬的氧化,在钢液表面形成了一层粘稠的富铬渣,阻碍了氧气流和钢液的直接接触,恶化了碳的直接氧化和间接氧化的动力学条件,而增大氩流量,提高搅拌能可吹开这层氧化物,并使之卷入钢中,从而增加脱碳反应,减少铬的氧化,此外在停吹氧后真空碳脱氧期的脱碳反应,是在气液界面进行的,增大吹氩量,不仅加快钢包内钢液环流速度,表面更新的速度,而且还进一步降低气泡中CO分压,增加气液相界面积,从而使脱碳反应继续进行,有效地降低终点碳含量,确保成品碳 $\leq 0.03\%$ (25—22钢成品碳 $\leq 0.025\%$),实际表明,供氩量控制在 $20Nl/min \sim 40Nl/min$

是合适的。

3.2.4 真空度:氧化期真空度控制在 $8 \sim 20KPa$,此时,喷射泵5a5b常开,既保证较大的抽气能力,满足氧化期大的放气量,加速碳氧反应,又利于操作。

3.2.5 初钢成分:初炼炉钢水成分对精炼时间,铬的回收,喷溅有一定影响,对Cr、Ni、Mo、Cu一般控制在中上限,精炼无须(或少量)加入,以节省昂贵的铁合金,降低冶炼成本,缩短精炼时间、初钢成分,须严格控制[C]和[Si],以减少喷溅,缩短吹氧时间,确保精炼过程的温升率较为合理的是, $[C]_{初} + [Si]_{初} < 0.75\%$,即控制 $[Si] < 0.35\%$, $[C]: 0.3 \sim 0.4\%$ ($> 0.6\%$)为宜,同时,适当提高开吹温度也有利于缩短冶炼时间。

3.2.6 脱氧剂用量:冶炼超低碳不锈钢为确保成品碳 $\leq 0.03\%$,需根据E.T废,吹 O_2 时间, ΣO_2 流量积算等综合参数来判断停氧,就超低碳($C \leq 0.03\%$)钢而言,因终点碳低,钢中含氧量较高,单靠真空碳脱氧,很难将钢中[O]降低到低的水平,在确保渣量及碱度条件下,还需用Al、Mn、Fe—si等脱氧来控制钢中[O]及[S],故而选择用Al量 $6 \sim 7kg/t$ 钢,可使钢中 $[O] < 50 ppm$,平均 $\eta_{s60}\%$,铬收得率 $> 98\%$ 。

3.2.7 真空下氮的合金化,由于18—5,25—22钢种特性,要求精确控制成品[N],因此,在真空下加入氮化铬进行氮的合金化,同样,在真空冶炼中,也存在去氮反应,一般去氮反应是二级反应,去氮率较低,所以在氮合金化中需把握好氮的回收率,VOD冶炼加CrN合金化,钢中总[N]回收在 80% 左右,18—5和25—22钢成品[N]能分别控制在 $0.06 \sim 0.08\%$ 和 $0.1 \sim 0.16\%$ 之内。

4. 冶金效果及经济效益

4.1 各项冶炼指标

表2,为超低碳钢冶炼成分要求。

表3,为超低碳钢实际冶炼成分气体含量。

表4,为25—22钢电介夹杂和五害元素含

表 2

冶 炼 成 份 要 求

钢 种 \ 成份%	C	Mn	S	P	Cr	Ni	Si	Cu	Mo	N	备 注
00Cr ₁₈ Ni ₅ Mo ₃ Si ₂ N	≤ 0.03	1.0~ 2.0	≤ 0.030	≤ 0.030	18.0~ 19.5	4.5~ 5.5	1.3~ 2.0	/	2.5~ 3.0	* < 0.10	*N控制0.06~0.08 AL控制<0.10
00Cr ₂₅ Ni ₂₂ Mo ₂ N	≤ 0.025	1.5~ 2.0	≤ 0.025	≤ 0.025	24~ 25.5	21.5~ 23.0	≤ 0.6	< 0.4	1.9~ 2.5	0.08~ 0.17	*N控制0.1~ 0.16
00Cr ₁₈ Ni ₁₄ Mo ₂ Cu ₂	≤ 0.03	≤ 2.0	≤ 0.030	≤ 0.035	17~ 19	12~ 16	≤ 1.0	1.0~ 2.5	1.2~ 2.5	/	
00Cr ₂₀ Ni ₂₅ Mo _{4.5} Cu	≤ 0.03	≤ 2.00	≤ 0.020	"	19~ 21	24~ 26	≤ 0.8	1.0~ 2.0	4.0~ 5.0	/	
00Cr ₁₇ Ni ₁₄ Mo ₂	"	"	≤ 0.030	"	16~ 18	12~ 15	≤ 1.0	/	2.0~ 3.0	/	
00Cr ₁₈ Ni ₁₀	"	"	"	"	17~ 19	8~ 12	≤ 1.0	/	/	/	

表 3

钢 种 \ 元素% 波动值 平均值	C						Si				平均气体含量 (PPm)		
											[H]	[O]	[N]
00Cr ₁₈ Ni ₅ Mo ₃ Si ₂ N	0.01	1.38	0.008	0.023	18.05	4.75	1.34		2.56	0.06			
	~0.03	~1.83	~0.025	~0.030	~19.45	~5.40	~1.80		~2.85	~0.08	<4	<30	/
	0.022	1.51	0.0165	0.0265	18.79	5.04	1.59		2.73	0.062			
00Cr ₂₅ Ni ₂₂ Mo ₂ N	0.017	1.58	0.012	0.019	24.2	22.30	0.33		2.10	0.10			
	~0.025	~1.59	~0.014	~0.022	~24.6	~22.50	~0.40		~2.15	~0.12	<4	<50	/
	0.021	1.585	0.013	0.0205	24.4	22.40	0.365	0.065	2.125	0.11			
00Cr ₁₈ Ni ₁₄ Mo ₂ Cu ₂	0.015	0.98	0.021	0.032	18	14.35	0.40	1.87	2.05	/	/	/	/
00Cr ₂₀ Ni ₂₅ Mo _{4.5} Cu	0.015	1.31	0.013	0.0245	19.70	24.00	0.33	1.40	4.50	/	3.34	48	230
00Cr ₁₇ Ni ₁₄ Mo ₂	0.01	1.16	0.006	0.024	16.15	13.27	0.34		2.25				
	~0.03	~1.56	~0.022	~0.028	~17.6	~14.30	~0.58	/	~2.50	/	3.05	15	150
	0.016	1.33	0.010	0.025	16.87	13.85	0.51		2.37				
00Cr ₁₈ Ni ₁₀	0.01	0.5	0.006	0.021	17.55	9.5	0.32						
	~0.03	~1.20	~0.023	~0.028	~18.46	~10.10	~0.74	/	/	/	3.10	47	148
	0.015	1.12	0.013	0.025	18.13	9.58	0.45						

表 4

表 4

成份 试样号	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	总量	五 害 元 素 分 析				
1	0.0094	0.0031	0.0003	微 量	0.0016	0.0031	0.0466	Sn	Pb	As	Sb	Bi
2	0.0048	0.0122	0.0009	0.0014	0.0009	0.0009	0.047	0.0110	0.010	0.0068	0.0022	<0.00005

量。

EF—VOD冶炼超低碳不锈钢各项指标

表5. 为超低碳钢总Cr回收精炼时间等各 优良

项冶炼指标水平。

4.2 组织和性能

表 6

项 目	组 织	α 相百分含量%	σ_b N/mm ²	σ_s N/mm ²	δ_5 %
数 值	$\alpha + \gamma$	45~60 55	715~805 760	570左右	27~42 32
标 准	$\alpha + \gamma$	40~60	588	392	20

注：表中 α 相百分含量系经980~1020℃固溶处理后 α 相的含量，力学性能也是经1000℃处理后供货状态时性能

1.2.1 18—5双相不锈钢组织和性能 见表7；耐应力腐蚀试验结果见表8。

表 5

EF—VOD冶炼超低碳不锈钢平均冶炼指标

项 目	精 炼 时 间 (分)	氧 化 时 间 (分)	耗 氧 量 Nm ³ /吨钢	Cr收得率 %
EF—VOD	60~100	25~43	9~13	98~100
超低碳不锈钢	80	33	12.50	

表 7

18—5钢与其他对比材料孔蚀试验结果

钢 种	试 验 介 质	腐 蚀 率 (g/m ² h)	试 验 介 质	击穿电位值mV
00Cr ₁₈ Ni ₅ Mo ₂ Si ₂ N	1.5%FeCl ₃ ·6H ₂ O	2.16	5%H ₂ SO ₄ —3%NaCl	640
0Cr ₁₈ Ni ₅ Ti	+3%NaCl+20ML/LHAC	3.49	35℃	225
00Cr ₁₇ Ni ₁₄ Mo ₂	40℃ 24H	2.67		500

表 8

00Cr₁₈Ni₅Mo₂Si₂钢与其他对比材料耐应力腐蚀试验结果

钢 种	试 验 介 质	出现应力腐蚀裂纹时间>10h	断裂时间 h
00Cr ₁₈ Ni ₅ Mo ₂ Si ₂ N	25%NaCl+1%K ₂ Cr ₂ O ₇ +74%H ₂ O 沸腾 PH=5	65出现点蚀及局部溃疡	2929未断裂
0Cr ₁₈ Ni ₅ Ti	"	12	1057~1387
00Cr ₁₇ Ni ₁₄ Mo ₂	"	12	2814~3516

18—5钢具有在低应力情况下的良好的耐中性氯化物SCC性能，有着良好的耐点腐蚀缝隙腐蚀性能，强度与韧性、综合力学性能好，其屈服强度约为奥氏体不锈钢一倍且可焊性良好，钢种含Ni低，冷热加工工艺性能好。

4.2.2 00Cr₂₅Ni₂₂Mo₂N钢组织性能

表9为室温下25—22钢机械性能、晶粒度、 α 相量；表10为晶间腐蚀试验情况，表11为休氏试验情况。

另外从800~1000℃的不同温度下的金相组织为奥氏体+碳化物，无 σ 相、夹杂物为塑性1.0级脆性为0.5级。

从高温拉伸强度来看， σ_b 随温度升高

表 9

内 容	试样号	74	75	76
	规格 (mm)	4. 0	3. 0	2. 0
拉伸性能	σ_b N/mm ²	695	705	690
	$\sigma_{0.2}$ N/mm ²	390	400	370
	δ_5 %	44. 8	34. 9	48. 3
晶粒度	晶粒度 (级)	7、6、(5) 7、6、8	7、8、6 7、8、6	7、8、6 7、8、6
ω 相数量测定	ω 相数量 %	<0. 1	<0. 1	<0. 1
	铁素体测量仪器量 %	"	"	"

表 11

休氏试验

规 格 mm		周 期					
		—	二	三	四	五	平 均
腐蚀率 Mm/48hr	2. 0	1. 0750	0. 7548	0. 7158	0. 7022	0. 6100	0. 7718
	3. 0	0. 8836	0. 6618	0. 6519	0. 6955	0. 6185	0. 7022

表 10 晶间腐蚀试验 C/10分空冷

方法	不处理	900℃	1000℃	1100℃	1150℃	1200℃
T	好	好	好	好	好	好
L	好	好	好	好	好	好

而降低, 1000℃开始缓慢下降, 高温拉伸塑性 δ_5 在650~950℃时有上升趋势。

该钢由于C量低, 故耐晶腐性能良好, 可通过所有的晶腐检验方法, 固溶处理后, 敏化2小时(650℃×16小时)后经T法试验未发现晶腐倾向, 同样L法也较好, 休氏试验(Hueg65% HNO_3 沸腾5个周期; 每个周期48h)腐蚀率平均为0.7 μ m/48h。

应用EF-VOD冶炼新型超低碳不锈钢, 不仅钢性能, 质量优异, 满足了用户的需要, 有的钢种如18-5, 25-22钢填补了国内空白, 而且经济效益显著。

4.3 经济效益

4.3.1 与电弧炉冶炼成本比较

用EF-VOD精炼炉冶炼超低碳不锈钢, 初炼炉可以扩大返回料用量, 少用或不用金属Cr、Mo微C-Cr等昂贵的铁合金, 且铬收得率高, 比电弧炉返回吹氧法治炼, 生产成本显著下降。

冶炼含Mo超低碳不锈钢吨钢成本降低1966.48元, 所以, 应用EF-VOD工艺冶炼超低碳不锈钢经济效益显著。

4.3.2 社会效益

冶炼的超低碳不锈钢, 满足了国家“七·五”工程项目的石油、化工、化肥等行业急需, 而且多用碳素铬铁, 少用微碳铬铁, 为社会节约工业用电。

5. 结语

5.1 根据市场的需要, 我厂应用VOD精炼开发超低碳不锈钢新品种使我厂的不锈钢产品结构有了一定的变化, 较好地完成了“七·五”攻关开发新品种的项目。

5.2 EF-VOD工艺冶炼超低碳新品种

工艺合理设备可行,手段先进,成份稳定,气体含量低,钢水纯净,各种性能优异,尤其是抗腐蚀性能优异,其中18-5,25-22钢填补了国内空白。

5.3 EF-VOD冶炼超低碳不锈钢效益显著。

5.4 应用EF-VOD工艺,开发超低碳

新品种,需要设计、制造、研究、生产与各个部门共同努力,这样才可使不锈钢冶炼水平、品种结构赶上世界先进水平。面对国外品种结构日新月异,国民经济的发展,我们应当充分发挥VOD精炼炉的优势,生产出高质量,多品种钢以适应市场需要,获得更大效益。

致 谢

该工作得到电炉分厂、钢研所等有关部门领导、工程技术人员大力支持,在此一并表示衷心感谢!

参 考 文 献

- [1] 田英主编,炼钢学原理,冶金工业出版社,1980.
- [2] 徐匡迪编著,不锈钢精炼,上海科学技术出版社,1985.
- [3] 炉外精炼文集,东北工学院,1980.
- [4] Secondary Metallurgy in Steel Plants and Foundries, Dipl.-Ing. Horst-Rainer Panls, METEC' 84.