316L不锈钢LF精炼过程夹杂行为热力学分析和工艺优化

李吉东[1,2] 韩培德[1] 王 烽[2] 任永秀[2] 贾元伟[2]
(1 太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024;2 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003)

摘 要 采用热力学计算方法得出316L不锈钢(/%:0.02C,0.51Si,1.15Mn,0.030P,0.001S,16.77Cr,10.12Ni,2.07Mo,0.040N,0.006Ti,0.004Al)精炼过程中脱氧平衡后形成 $MgO\cdot Al_2O_3$、$2MgO\cdot SiO_2$、$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$、$2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$ 优势区图,研究和分析了各类夹杂物生成与转变的热力学条件。结果表明,在1 873 K时,当钢液中的溶解Al含量低于0.001%和溶解Mg含量低于2×10^{-7}%时才能形成低熔点变形能力较好的 $2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$ 类夹杂物;当钢液中溶解Al含量在1.7×10^{-4}%以下,钢液中不形成 $MgO\cdot Al_2O_3$ 尖晶石夹杂;$2MgO\cdot SiO_2$ 与 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ 类高熔点夹杂物形成区域最大。实践表明,加Ca对高熔点夹杂物 $2MgO\cdot SiO_2$ 与 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ 变性处理的热力学条件充足,当316L不锈钢180 t LF钢液溶解氧为0.002 0%,进行喂硅钙线2 m/t,精炼终点[O]为0.001 5%,2 mm冷轧板夹杂物为C类0.5~1.0级,主要成分为 $CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$。

关键词 316L不锈钢 热力学计算 夹杂物生成与变性 180 t LF 钙处理

Analysis on Thermodynamics of Behavior of Inclusions in Stainless Steel 316L during LF Refining and Process Optimization

Li Jidong[1,2], Han Peide[1], Wang Feng[2], Ren Yongxiu[2] and Jia Yuanwei[2]
(1 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Engineering, Taiyuan 030024;
2 Technology Center, Shanxi Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The diagrams of forming $MgO\cdot Al_2O_3$, $2MgO\cdot SiO_2$, $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ and $2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$ phase predominance area during refining process of stainless steel 316L (/%: 0.02C, 0.51Si, 1.15Mn, 0.030P, .001S, 16.77Cr, 10.12Ni, 2.07Mo, 0.040N, 0.006Ti, 0.004Al) in equilibrium condition after deoxidation are obtained by using thermodynamic calculation method, and the thermodynamic conditions for formation and transformation of various inclusions have been studied and analyzed. Results show that at 1 873 K as the solution Al content in liquid is less than 0.001% and the solution Mg content is less than 2×10^{-7}%, it is available to form the better deformable $2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$ low-melting-point inclusions; as solution Al content in liquid is less than 1.7×10^{-4}%, there is no spinel inclusions $MgO\cdot Al_2O_3$ formed in liquid; and the formation area of high-melting-point inclusions $2MgO\cdot SiO_2$ and $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ is largest. Practice results show that the thermodynamic condition for modification treatment on high-melting-point inclusions $2MgO\cdot SiO_2$ and $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ by adding Ca is sufficient, as solution oxygen content in 180 t LF liquid of stainless steel 316L is 0.002 0%, the refining end [O] is 0.001 5% by feeding silicon-calcium wire 2 m/t, and the rating of C-type inclusions in 2mm cold rolled sheet is 0.5~1.0, the main composition of inclusions is $CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$.

Material Index Stainless Steel 316L, Thermodynamic Calculation, Formation and Modification of Inclusions, 180 t LF, Calcium Treatment

316L不锈钢在冶炼中通常采用硅铁进行脱氧,但由于硅铁中常常含有杂质铝,因此在精炼过程中也会产生镁铝尖晶石夹杂物,镁铝尖晶石在常温下熔点为2 135 ℃,变形率较小,在轧制过程中易引起产品的条状表面缺陷[1-2],同时在Mg-Al-Si-O体系中,也会形成其他成分的高熔点夹杂物,精炼过程中不容易去除,严重时影响产品质量。本文从基本热力学原理出发,对316L不锈钢冶炼达到平衡后的夹杂物成分进行计算,为钢液成分精确控制提供理论依据。

1 计算所需的热力学数据

316L不锈钢AOD精炼末期接近冶炼平衡时钢液成分如表1所示,熔渣成分如表2所示。

计算涉及到的化学反应及标准自由能如表3所示[3-7]。1 600 ℃下,钢液组元间相互作用系数 e_j^i 如表4所示[8-10]。

表1 316L不锈钢成分/%
Table 1 Chemical composition of stainless steel 316L /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Ti	Al
0.02	0.51	1.15	0.030	0.001	16.77	10.12	2.07	0.04	0.006	0.004

表2 AOD熔渣成分/%
Table 2 Ingredient of AOD molten slag /%

CaO	MgO	SiO_2	CaF_2
52	10	30	8

1 600 ℃下，由316L不锈钢钢液成分和表4计算出各个元素活度系数f_i的对数值，如表5所示。

2 夹杂物形成的热力学分析

2.1 316L不锈钢中Mg-Al-Si-O体系中夹杂物形成热力学分析

在Mg-Al-Si-O体系中，会生成的夹杂物有[11] $MgO\cdot Al_2O_3$、$2MgO\cdot SiO_2$、$MgO\cdot SiO_2$、$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$和$2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$，计算以上5种夹杂物生成的优势区图。根据表3中的反应推导出钢液中溶解元素直接生成$MgO\cdot Al_2O_3$、$2MgO\cdot SiO_2$、$MgO\cdot SiO_2$、$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$和$2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$的标准吉布斯自由能如表6所示。

表3 化学反应标准自由能

Table 3 Standard Gibbs free-energy of chemical reactions

序号	化学反应	自由能 $\Delta G^\theta/(J\cdot mol^{-1})$
(1)	[Mg]+[O]=(MgO)	−728 600+238.4 T
(2)	[Si]+2[O]=(SiO_2)	−581 900+221.8 T
(3)	2[Al]+3[O]=(Al_2O_3)	−1 202 000+386.3 T
(4)	[Ca]+[O]=(CaO)	−640 152+108.575 T
(5)	2(MgO)+(SiO_2)=($2MgO\cdot SiO_2$)	−67 200+4.31 T
(6)	(MgO)+(SiO_2)=($MgO\cdot SiO_2$)	−41 129+6.1 T
(7)	3(Al_2O_3)+2(SiO_2)=($3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$)	−4 354−10.5 T
(8)	(MgO)+(Al_2O_3)=($MgO\cdot Al_2O_3$)	−13 830−14.45 T
(9)	2(MgO)+2(Al_2O_3)+5(SiO_2)=($2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$)	297 410−229.2 T
(10)	(CaO)+(MgO)+(SiO_2)=($CaO\cdot MgO\cdot SiO_2$)	−124 683+3.766 T
(11)	(CaO)+(Al_2O_3)+(SiO_2)=($CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$)	−105 855+14.226 T

表4 1 600 ℃钢液元素间相互作用系数

Table 4 Interaction coefficient of elements in liquid at 1 600 ℃

e_j^i	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Ti	O	N	P	S
Mg	−0.24	−0.09	~	0.05	−0.012	−0.12	−	−430	−	−	−1.38
Al	0.091	0.056	~	0.009 6	−0.029	0.043	0.004	−1.98	−0.058	0.033	0.03
Si	0.17	0.07	0.002	−0.000 3	−	0.058	1.23	−0.23	0.09	0.11	0.056
Ca	−0.34	−0.009 7	−0.015 6	0.02	−0.044	−0.072	−	−2 500	−	−	−336
O	−0.45	−0.066	−0.021	−0.033	0.006	−1.17	−0.6	0.2	0.067	0.07	−0.133

1 873 K温度下，生成$2MgO\cdot SiO_2$的ΔG^θ远小于生成$MgO\cdot SiO_2$的ΔG^θ，因此以下只计算$2MgO\cdot SiO_2$与其他3种夹杂物复合的热力学条件。平衡条件下，不锈钢熔体中的溶解氧含量是唯一确定的，因此在Mg-Al-Si-O四元体系中形成各类氧化物夹杂所对应的平衡氧活度值应相等，AOD精炼末期，钢中的溶解氧含量在0.002%附近，假设生成的氧化物活度值为1，由此可得到Mg-Al-Si-O四元体系内各氧化物夹杂平衡共存的等镁浓度方程，如表7所示。

表5 钢液中元素活度系数对数值

Table 5 Logarithm of activity coefficient of elements in liquid

lgf_{Mg}	lgf_{Al}	lgf_{Si}	lgf_{Ca}	lgf_O
0.65	−0.18	−0.07	0.14	−0.563

表6 夹杂物生成反应的标准自由能

Table 6 Standard Gibbs free-energy of formation reaction of inclusions

序号	化学反应	自由能 $\Delta G^\theta/(J\cdot mol^{-1})$
(12)	[Mg]+2[Al]+4[O]=($MgO\cdot Al_2O_3$)	−3 146 430+1 011 T
(13)	2[Mg]+[Si]+4[O]=($2MgO\cdot SiO_2$)	−2 106 300+698.6 T
(14)	[Mg]+[Si]+3[O]=($MgO\cdot SiO_2$)	−1 310 500+460.2 T
(15)	6[Al]+2[Si]+13[O]=($3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$)	−4 774 154+1 613 T
(16)	2[Mg]+4[Al]+5[Si]+18[O]=($2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$)	−6 473 290+2 129.2 T
(17)	[Ca]+[Mg]+[Si]+4[O]=($CaO\cdot MgO\cdot SiO_2$)	−3 146 430+1 011 T
(18)	[Ca]+2[Al]+[Si]+6[O]=($CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$)	−6 473 290+2 129.2 T

太钢不锈钢股份有限公司生产的316L不锈钢中Si含量在0.5%上下浮动，假设钢液中Si含量为0.5%时，316L不锈钢熔体Mg-Al-Si-O体系中形成的$MgO\cdot Al_2O_3$，$2MgO\cdot SiO_2$，$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$和$2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$的优势区如图1所示。

表7 氧化物平衡共存时的等镁浓度方程

Table 7 Equal magnesium concentration equation at condition of oxide equilibrium coexistence

氧化物平衡相	等镁浓度方程
$2MgO\cdot SiO_2$-$MgO\cdot Al_2O_3$	$(Mg)=0.14\times(Al)^2(Si)^{-1}$
$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$-$MgO\cdot Al_2O_3$	$(Mg)=2.5\times10^{-8}(Al)^{-2/13}(Si)^{8/13}$
$2MgO\cdot SiO_2$-$2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$	$(Mg)=2.5\times10^{-6}(Al)^{4/7}(Si)^{1/14}$
$MgO\cdot Al_2O_3$-$2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$	$(Mg)=1.2\times10^{-14}(Al)^{-2}(Si)^2$
$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$-$2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$	$(Mg)=0.56(Al)^{28/13}(Si)^{-29/26}$

由图1可以看出，常规冶炼的316L不锈钢成分下，可生成低熔点、变形能力较好的堇青石($2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$)类夹杂物的成分区间较小，当钢液中溶解Al含量低于0.001%时、溶解Mg含量低于2×10^{-7}%时才有形成的可能。而高熔点的$MgO\cdot Al_2O_3$类夹杂物形成区间也有限，当钢液中溶解铝含量一定时，控制溶解镁含量便能抑制其形成，当钢中Mg的含量在1.1×10^{-7}%以下，钢液中基本不形成$MgO\cdot Al_2O_3$尖晶石

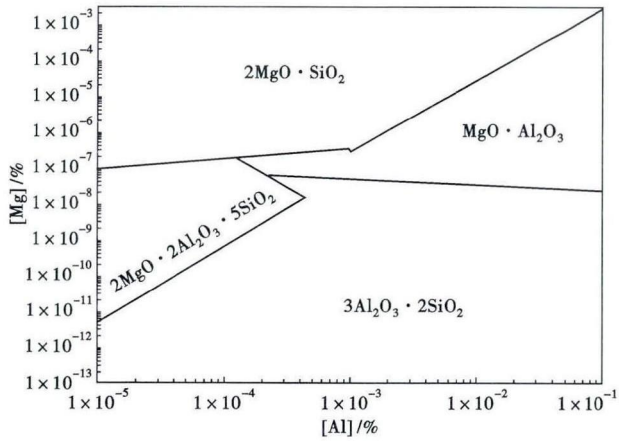

图 1　$MgO \cdot Al_2O_3$, $2MgO \cdot SiO_2$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 和 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ 的优势区图

Fig. 1　Diagram of predominance area of $MgO \cdot Al_2O_3$, $2MgO \cdot SiO_2$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ and $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$

夹杂;当钢液中(Al) > 1.7×10^{-4}% 时,随钢液中溶解镁含量的升高,$MgO \cdot Al_2O_3$ 逐渐变性为 $2MgO \cdot SiO_2$ 夹杂。

2.2　316L 不锈钢 Ca 处理行为热力学研究

由图 1 可知 316L 不锈钢精炼过程中脱氧达到平衡后,Mg-Al-Si-O 体系中更容易形成 $2MgO \cdot SiO_2$ 与 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 夹杂物,$2MgO \cdot SiO_2$ 熔点为2 173 K,$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 熔点为2 123 K,都属于高熔点夹杂物,因此在 LF 工位可以通过 Ca 处理工艺,将其分别变性为在钢液中容易上浮的低熔点夹杂物,同时又可通过 Ca 对钢液进行深脱氧。

通过三元相图可知,$2MgO \cdot SiO_2$ 与 CaO 形成的低熔点稳定化合物为 $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$,$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 与 CaO 形成的低熔点化合物为 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$,根据推导两种夹杂物生成的标准吉布斯自由能如表 6 所示,即反应(17)和(18)式。

当钢液中 Si 含量为 0.5% 时,316L 不锈钢熔体中形成的 $2MgO \cdot SiO_2$ 与 $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$、$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 与 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 的优势区如图 2、图 3 所示。

由图 2 和图 3 可以看出,Ca 变性 $2MgO \cdot SiO_2$ 与 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 两种夹杂物的热力学优势明显,只要钢液中存在极其少量的 Ca 便会将其处理成 $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ 和 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 低熔点夹杂物。

3　316L 不锈钢 LF 精炼工艺参数及冷轧板夹杂物控制情况

3.1　316L 不锈钢生产工艺

太钢 316L 不锈钢生产工艺流程为:EAF 熔炼 + AOD脱氧 + LF精炼 + 板坯连铸 + 热轧板 + 冷轧板。

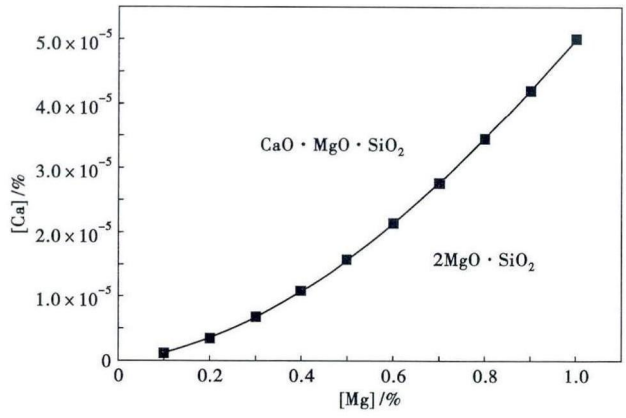

图 2　$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ 和 $2MgO \cdot SiO_2$ 优势区图

Fig. 2　Diagram of predominance area of $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ and $2MgO \cdot SiO_2$

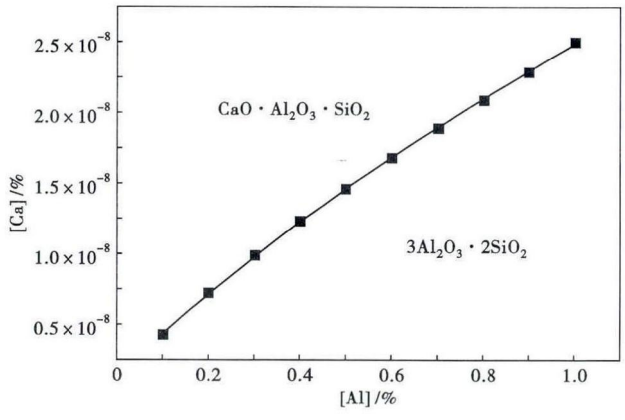

图 3　$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 和 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 的优势区图

Fig. 3　Diagram of predominance area of $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ and $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

AOD 工位采用硅铁进行脱氧,由于硅铁中含有杂质铝或受耐火材料及精炼渣等影响,会有 $2MgO \cdot SiO_2$ 与 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 等高熔点夹杂物产生,因此在 LF 工位进行 Ca 处理工艺,使其变为低熔点的 $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ 和 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 夹杂物。

LF 容量为 180 t,精炼前期钢液中溶解氧含量在 0.002% 附近,熔渣组成如表 8 所示,调渣、调温及成分调整后喂硅钙线 2 m/t,精炼末期钢中溶解氧含量可降低至0.001 5%,而精炼渣组成变化见表 8 所示。

表 8　180 t LF 精炼前后期熔渣成分 /%

Table 8　Ingredient of molten slag in primary period and final period of 180 t LF refining /%

精炼工艺	CaO	MgO	SiO_2	CaF_2
前期	60	4	26	10
后期	55	5	30	10

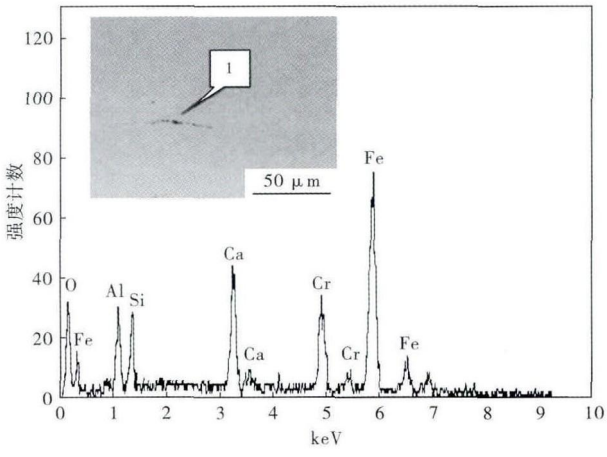

图4 316L不锈钢2 mm冷轧板夹杂物的形貌和分析

Fig. 4 Morphology and analysis of inclusions in cold 2 mm rolled sheet of stainless steel 316L

3.2 冷轧板中的夹杂物

316L不锈钢生产的规格为200 mm(厚)×2 040 mm(宽)连铸坯,轧制成2.0 mm(厚)冷轧板,取轧向纵截面进行夹杂物评级,全部评为C类夹杂物0.5~1.0级,成分主要为$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$类,夹杂物控制水平较好,如图4所示。

4 结论

(1)316L不锈钢硅脱氧平衡后,当钢液中的溶解Al含量低于0.001%时、溶解Mg含量低于2×10^{-7}%时才能形成低熔点变性较好的$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$类夹杂物。

(2)当钢液中溶解Al的含量在1.7×10^{-4}%以下,钢液中不形成$MgO \cdot Al_2O_3$尖晶石夹杂;当钢液中溶解Al含量大于1.7×10^{-4}%,随钢液中溶解镁含量的升高,$MgO \cdot Al_2O_3$逐渐转变为$2MgO \cdot SiO_2$夹杂物。

(3)Ca对高熔点夹杂物$2MgO \cdot SiO_2$与$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$变性处理的热力学条件充足,现场生产的316L不锈钢LF工位采用Ca处理后,夹杂物控制效果较好,冷轧板内夹杂物评级为C类夹杂物0.5~1.0级。

参考文献

[1] Kang Y, Li F, Morita K, et al. Mechanism Study on the Formation of Liquid Calcium Aluminate Inclusion From $MgAl_2O_4$ Spinel[J]. Steel Research International, 2006, 77(11): 785-792.
[2] Park J H, Lee Y Yo. Formation of Spinel Phase in the Liquid Inclusions during Stainless Steelmaking Processes[A]. Sohn International Symposium, Advanced Processing of Metals and Materials Volume 2[C], 2006: 405-419.
[3] Hideaki S, Ryo I. Thermodynamics on Control of Inclusion Composition in Ultraclean Steels[J]. ISIJ International, 1996, 36(5): 528-536.
[4] Suzuki K, Ban-Ya S, Hino M. Deoxidation Equilibrium of Chromium Stainless Steel With Si at the Temperatures From 1823 to 1923 K [J]. ISIJ International, 2001, 41(8): 813-817.
[5] Suzuki K, Ban-Ya S, Hino M. Deoxidation Equilibrium of Cr-Ni Stainless Steel With Si at the Temperatures From 1823 to 1923 K [J]. ISIJ International, 2002, 42(2): 146-149.
[6] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 1998.
[7] Ehara Y, Yokoyama S, Kawakami M. Formation Mechanism of Inclusions Containing $MgO \cdot Al_2O_3$ Spinel in Type 304 Stainless Steel [J]. Tetsu-To-Hagane, 2007, 93(3): 8-14.
[8] Matsuno H, Kikuch Y. Shape Control of Inclusions in High Nickel Content Steel[J]. ISIJ International, 1995, 35(11): 1368-1373.
[9] Richard H R, Chipman J. Activity in the Liquid Solution SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3 at 1600℃[J]. Transaction of Metallurgical Society of AIME, 1965, 233(2): 415-425.
[10] Park J H, Kang Y B. Effect of Ferrosilicon Addition on the Composition of Inclusions in 16Cr-14Ni-Si Stainless Steel Melts[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2006, 37(5): 791-797.
[11] 陈树江,田凤仁,李国华,等. 相图分析及应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2007,168-169.

李吉东(1982-),男,工程师,2007年东北大学(本科)毕业,不锈钢精炼研究。E-mail:lijd@tisco.com.cn

收稿日期:2016-07-21

下 期 要 目

UNS N06625合金热成形工艺的模拟试验和分析 …… 张春林等
碱度对连铸保护渣结晶率的影响 …… 王杏娟等
30 t EAF-LF-VD-13 t铸锭流程生产14Cr1Mo钢的工艺实践 …… 祁庆花等
60 t AOD-LF-CCM流程冶炼清洁球用超低[C+N]不锈钢0Cr13的工艺实践 …… 叶凡新等
316L不锈钢冷轧板表面缺陷分析和工艺改进 …… 庄 迎等
提高汽车稳定杆用钢60Si2MnA疲劳寿命的工艺实践 …… 于学森等
Ti-B微合金化对ML20Cr冷镦钢连铸坯热塑性的影响 …… 李永超等
NM450D耐磨钢-Q235B碳钢复合板的轧制和热处理工艺对组织、性能的影响 …… 邱 俊等