

核电用超纯 316H 奥氏体不锈钢锻件的质量控制

李青^{1,2} 崔利民^{1,2} 史咏鑫^{1,2} 胡英超^{1,2} 王敏^{1,2}

(1 中航上大高温合金材料股份有限公司, 邢台 054800; 2 河北省特种合金再生工程技术研究中心, 邢台 054800)

摘要 通过对成分计算、熔炼工艺和电渣渣系分析、均质化退火工艺试验等方法, 对 20 t EAF-AOD-LF-VD-Φ430 mm 电极-Φ590 mm ESR 锭-均质处理-Φ310 mm 锻材流程生产的核电用超纯 316H 工艺进行研究。当成分(%)满足 0.042~0.047C, ≤0.55Si, 1.60~1.80Mn, 17.00~17.30Cr, 12.20~12.40Ni, 2.50~2.60Mo, ≤5×10⁻⁶H, ≤30×10⁻⁶O, 0.055~0.070N 时, 将 Φ430 mm 电极采用 CaF₂: Al₂O₃: CaO = 60%: 30%: 10% 渣系电渣成 Φ590 mm 锭, 在 1 200~1 250 °C 经过 30 h 均质化处理后, 能够生产出符合标准的产品, 实物夹杂物级别为 A, C 0 级, B_粗 0.5 级, B_细 0 级, D_粗 1.0 级, D_细 0~0.5 级, D_s (0~0.5) 级; 铁素体含量 ≤0.5%。

关键词 316H 不锈钢 化学成分 电渣渣系 夹杂物 铁素体

Quality Control of Ultra-pure 316H Austenitic Stainless Steel Forgings for Nuclear Power

LI Qing^{1,2}, CUI Li-min^{1,2}, SHI Yong-xin^{1,2}, HU Ying-chao^{1,2}, WANG Min^{1,2}

(1 Avic Shangda Superalloys Company Limited, Xingtai 054800;

2 Hebei Engineering Research Center for Special Alloy Regeneration, Xingtai 054800)

Abstract The process of ultra-pure 316H steel for nuclear power produced by 20 t EAF-AOD-LF-VD-Φ430 mm electrode-Φ590 mm ESR ingot-homogenizing treating-Φ310 mm forged bar flowsheet is studied by means of composition calculation, smelting process and electroslag slag analysis, homogenization annealing process test and other methods. When the composition satisfies 0.042%~0.047% C, ≤0.55% Si, 1.60%~1.80% Mn, 17.00%~17.30% Cr, 12.20%~12.40% Ni, 2.50%~2.60% Mo, ≤5×10⁻⁶H, ≤30×10⁻⁶O, 0.055%~0.070% N, the Φ430 mm electrode is remelted with CaF₂: Al₂O₃: CaO = 60%: 30%: 10% slag system electroslag into Φ590 mm ESR ingot, then homogenization treated at 1 200~1 250 °C for 30 h, it can produce products to meet the standards, that is inclusion rating units- A and C being 0, B_{thin} 0.5, B_{thick} being 0, D_{thin} 1.0, D_{thick} 0~0.5 and D_s being (0~0.5); ferrite content ≤0.5%.

Material Index 316H Stainless Steel, Chemical Composition, Electroslag Slag System, Inclusions, Ferrite

国内正在建设的核电站主要使用第三代核电技术, 第四代核电技术各国仍在研发或建设中。316H 钢因其具有良好的高温强度、良好的塑韧性、耐高压水腐蚀及良好的加工性和焊接性被大量用于该项目中关键装备。因工作环境的特殊要求, 与普通的 316H 奥氏体不锈钢相比, 核电用 316H 钢的化学成分、残余元素、纯净度、耐腐蚀性能、组织及力学性能等技术指标的要求更为严格。

由于该钢种为全国首次研制, 没有相关经验。因此本文主要针对成分氢、夹杂物和铁素体的控制

进行研究, 并为后续的生产提供数据支持。

1 工艺流程和技术要求

316H 圆钢的生产工艺流程为 20 t EAF→AOD→LF→VD→模铸 Φ430 mm 电极→Φ590 mm ESR 电渣锭→均匀化→锻造 Φ310 mm 棒材→机加工。

316H 钢主要用于核电项目的管道和堆内屏蔽棒, 为了保证材料的慢拉伸、高温持久性能、穿管质量和穿管后的机械性能, 对圆钢的有害元素、气体和高倍都有严格的要求, 具体指标见表 1、表 2。

表 1 316H 钢化学成分要求/%

Table 1 Requirements for chemical composition of test 316H steel /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	H	O	N	Cu	Al	V	Co	B
0.040~0.050	≤0.60	1.00~2.00	≤0.020	≤0.003	17.00~18.00	11.50~12.50	2.50~2.70	≤0.0005	≤0.0030	0.05~0.07	≤0.10	≤0.03	≤0.05	≤0.06	≤0.0015

注: (1) 有害元素/%: Pb≤0.001, Sn≤0.005, As≤0.01, Sb≤0.002, Se≤0.015, Zn≤0.01, As + Sb + Bi + Sn + Pb≤0.015。

(2) 316H 钢铁素体含量要求 ≤1%。

表2 316H钢中非金属夹杂物合格级别

Table 2 Qualified rating of non-metallic inclusions in test 316H steel

A	B	C	D	D _s	(A+B+C+D)	(A+B+C+D)
细	粗	细	粗	细	粗	粗
≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤2.0	≤1.0

2 工艺设计

2.1 气体氢的控制

核电产品长期处于高温下工作,由于长期时效使氢致断裂裂口形貌从韧窝特征转变为“韧窝+二次裂纹+准解理”特征,时效产生 σ 相与基体的界面作为氢的陷阱,使该界面处氢的富集对断裂行为产生了明显的影响^[1]。同时也有研究表明,氢在奥氏体不锈钢中溶解度较高,扩散速度较慢,若含量偏高会降低合金的塑性、断裂强度及疲劳性能,进而影响并限制合金的使用^[2-4],因此,需要保证钢材中氢含量小于 5×10^{-6} 。

钢中氢含量主要来源于大气和渣料。熔炼生产增加真空脱气工序,减少电极坯的氢含量,确保氢含量小于 3×10^{-6} 。电渣工序对气体的影响主要是渣料,生产时对渣料进行烘烤,确保渣料烘烤温度 ≥ 700 °C,选择合适的渣系并在保护气氛炉生产。

2.2 夹杂物的控制

非金属夹杂物是评价不锈钢质量高低的一个重要指标,钢中非金属夹杂的高低直接影响到钢种本身的塑性、韧性、抗疲劳性能和抗腐蚀能力,下面分别在熔炼和电渣采取不同的措施。

2.2.1 熔炼工艺

选用优质原材料,要求清洁、少杂质,减少外来夹杂物,同时严格控制五害元素及残余元素。冶炼时采用AOD、LF精炼、VD真空处理,降低钢中的有害气体及夹杂物含量。工艺措施有(1)AOD调整还原渣渣量、渣系碱度和脱氧剂使用,还原渣由CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、和CaF₂组成,保持渣系碱度控制在3.0~4.0,确保钢中O含量 $\leq 10 \times 10^{-6}$; (2)LF通过喂Al线深脱氧;(3)VD真空度 ≤ 67 Pa,保持 ≥ 15 min;(4)浇注时采用氩气保护,避免钢水的二次氧化。

2.2.2 电渣工艺

电渣重熔是一种二次精炼技术,集钢水二次精炼与定向凝固相结合的综合冶金铸造过程。其原理是电流通过液态渣池产生的渣阻热,将金属电极熔化,熔化的金属汇集成熔滴,滴落时穿过渣层进入金属熔池,然后于水冷结晶器中结晶凝固成钢锭。非

金属夹杂物的去除主要发生在电极熔化末端熔滴形成阶段^[5-7],靠熔渣对夹杂物的吸收和溶解去除,因此炉渣在电渣冶金中起着十分重要的作用,选择一个合适的渣系至关重要。

常见的渣系基本形态以CaF₂为基础,配入适当的CaO、Al₂O₃、MgO等氧化物,各组元成分在渣中有各自的作用^[8]。

(1)CaF₂:CaF₂来源于萤石矿,作为渣系的基本组元具有较高的电导率,能够降低渣的熔点、粘度和表面张力,促进脱硫反应。

(2)CaO:CaO来源于石灰,能够大幅度增加渣系的碱度,提高脱硫效率,去除夹杂物能力强,但会降低渣系的电导率。此外因CaO吸水性较强,生产过程中易带入氢和氧。

(3)Al₂O₃:Al₂O₃来源于工业氧化铝粉,可以降低电导率,减少电耗,提高生产率,若含量过多会使渣的熔化温度和粘度升高,降低脱硫能力。

(4)MgO:MgO主要来源于镁砂,冶炼过程中会在渣池表面形成一层半凝固膜,可有效防止渣池吸氧及渣中变价氧化物向金属熔池传递氧,从而使电渣锭中氢、氧、氮含量降低,同时还能减少渣面向大气辐射的热损失。

综合从熔点、电导率、粘度、碱度、表面张力和渗透性几方面考虑,设定4种渣系见表3。实际生产采用中航上大高温合金材料公司的6t电渣炉设备,冶炼电压 (67 ± 2) V,冶炼电流 $(11\ 000 \pm 500)$ A,熔速6.5~7.0 kg/min,水冷结晶器平均直径 $\Phi 590$ mm,电极棒直径 $\Phi 430$ mm,填充比约0.72。按照设定的四种渣系电渣重熔316H钢并锻造成 $\Phi 310$ mm棒材,在棒材取片检验非金属夹杂物分布和气体氢含量,检验结果见表4。

从表4中可以看出,这四种渣系所生产电渣锭经同一加工方式锻造成品后检验A、C类夹杂物均为0,夹杂物主要是以氧化物存在,从这四种渣系结果对比中可以看出只有渣系3能够达到要求。渣系1、2中不含CaO夹杂物较差,但因含有Al₂O₃和

表3 电渣锭试验用渣系成分/%

Table 3 Slag system ingredient for electroslag ingot test /%

渣系	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1	70	30	-	-
2	60	30	-	10
3	60	30	10	-
4	60	20	20	-

表 4 不同渣系的非金属夹杂物平均结果 / 级
Table 4 Average results of non-metallic inclusions in different slag systems / rating

渣系	A		B		C		D		Ds	细系之和	粗系之和	气体氢	是否合适
	细	粗	细	粗	细	粗	细	粗					
要求	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤2.0	≤1.0	≤5 × 10 ⁻⁶	
1	0	0	1.22	0.47	0	0	2.31	0.53	0.47	2.67	1.00	2~3	否
2	0	0	0.80	0.47	0	0	1.66	0.53	0.47	2.73	1.00	2~3	否
3	0	0	0.62	0.10	0	0	0.90	0.50	0	1.67	0.60	4~5	是
4	0	0	0.50	0	0	0	0.60	0.33	0	1.05	0.38	7~10	否

注:夹杂物取样位置为边缘、1/2 半径和中心处。

MgO 造成渣系透气性小故氢含量增加较少。从渣系 1、渣系 3 和渣系 4 对比中发现,随着 CaO 含量的增加纯净度提高,但因 CaO 极易吸水,加入过多后导致电渣增氢严重不满足使用要求,因而需适当控制 CaO 的加入量。

2.3 铁素体含量的控制

316H 钢中含有 2.5% 的 Mo, 因此,会在内部组织中形成一定含量的铁素体,铁素体的存在会恶化不锈钢的耐腐蚀性能,尤其在高温下长时间使用时高温铁素体 δ 相会转变为 σ 相,使钢由韧变脆,影响高温持久性能进而降低使用寿命。因此,316H 钢铁素体含量要求 ≤1%。

2.3.1 成分内控设计

常见的奥氏体形成元素有 Ni、Mn、C 和 N,铁素体形成元素有 Cr、Mo、Si,为确保铁素体含量接近标准,需要提高钢中奥氏体元素含量,降低铁素体元素含量,初步设计 316H 钢主成分见表 5。

根据 Pryce 和 Andrew 更新的 Schaeffler 图^[9], (图 1) 即可得到当前内控成分的铁素体理论含量。Cr 当量和 Ni 当量的计算式如下^[9]。

$$Cr_{eq} = Cr + 2Mo + 3Si \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 21C + 11.5N + 0.5Mn \quad (2)$$

根据式(1)和式(2),可以计算出 316H 钢在内控成分下的 Cr 当量最大值和 Ni 当量最小值,对比舍弗勒组织图即可得到 316H 钢内控成分的铁素体最大理论含量。

$$Cr_{eqmax} = Cr_{max} + 2Mo_{max} + 3Si_{max} = 17.3 + 2 \times 2.6 + 3 \times 0.55 = 24.15$$

$$Ni_{eqmin} = Ni_{min} + 21C_{min} + 11.5N_{min} + 0.5Mn_{min} = 12.2 + 21 \times 0.042 + 11.5 \times 0.055 + 0.5 \times 1.6 = 14.5145$$

对比图 1 可知,此成分设计铁素体理论最大值在 0% ~ 1%,符合标准 ≤1% 要求。

2.3.2 均质化工艺

图 2 为电极坯铁素体分布图,从图 2 可以看出

表 5 试验 316H 钢的内控化学成分 / %

Table 5 Chemical composition of internal control for test 316H steel / %

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N
0.042 ~ 0.047	≤ 0.55	1.60 ~ 1.80	17.10 ~ 17.30	12.20 ~ 12.40	2.50 ~ 2.60	0.055 ~ 0.070

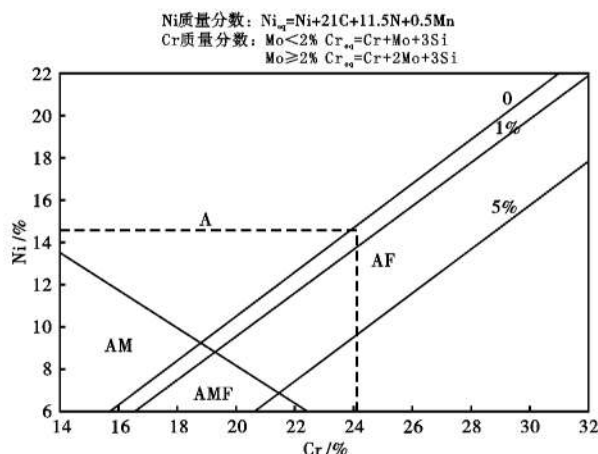


图 1 普莱斯和安德鲁更新的舍弗勒图及理论计算铁素体数值

Fig.1 Schaeffler diagram updated by Pryce and Andrew and theoretically calculated ferrite values

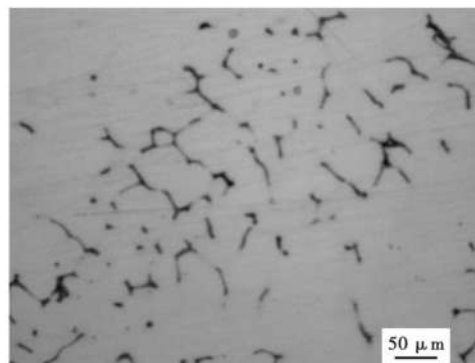


图 2 316H 钢电极坯铁素体分布, 200X

Fig.2 Distribution of ferrite in electrode blank of 316H steel 200X

电极坯上一部分位置存在铁素体,一部分位置不含铁素体,造成铁素体分布不均的主要原因是由于钢液凝固后合金元素分布不均匀,产生枝晶偏析^[10],

故后期需要通过均质化处理。

均质化又称为扩散退火,是将钢锭加热至略低于固相线的温度下长时间保温,然后缓慢冷却,消除或减轻化学成分不均匀的热处理工艺。经过 JMat-Pro 软件计算,加热温度超过1 250 ℃时钢内会产生高温 δ 铁素体,因而扩散温度 ≤ 1 250 ℃。

选取4炉Φ590 mm电渣锭分别在1 200~1 250 ℃进行0、10、20、30 h均质化处理,锻造成材后按照 GB/T18876.1-2002 标准检验500X下铁素体分布,结果和分布见图3、图4。从图3中可知,未经扩散时铁素体含量最多,中心至边缘铁素体含量依次为:10%、7%、3%,均质化10 h后边缘至中心铁素体含量依次为6.4%、3.8%、1%,均质化20 h后边缘至中心铁素体含量依次为3.62%、1.4%、0%,均质化30 h后边缘至中心铁素体含量依次为0%、0%、0%,从不同时间扩散铁素体含量的数据中可以看出随时间延长钢内铁素体含量逐渐减少,最终达到理论计算数值,且边缘位置早于心部达到目标值。

试验表明,采用渣系3即 $\text{CaF}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 60\% : 30\% : 10\%$,经过30 h高温扩散后生产出的316H钢能够满足标准要求,并进行了批量投产。

3 检验结果

3.1 化学成分

在生产炉批中随机抽取20炉化学成分,通过对工序中各环节的严格控制,成分均能够满足316H钢标准要求。

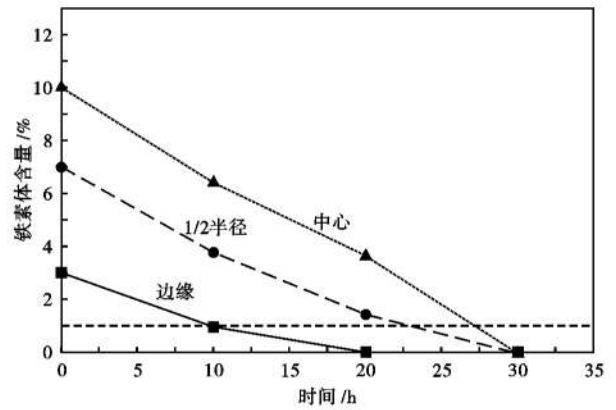


图3 1 200~1 250 ℃均质化时间对316H钢Φ590 mm电渣锭断面铁素体含量的影响

Fig.3 Effect of homogenizing time at 1 200~1 250 ℃ on ferrite content in 316H steel Φ590 mm ESR ingot section

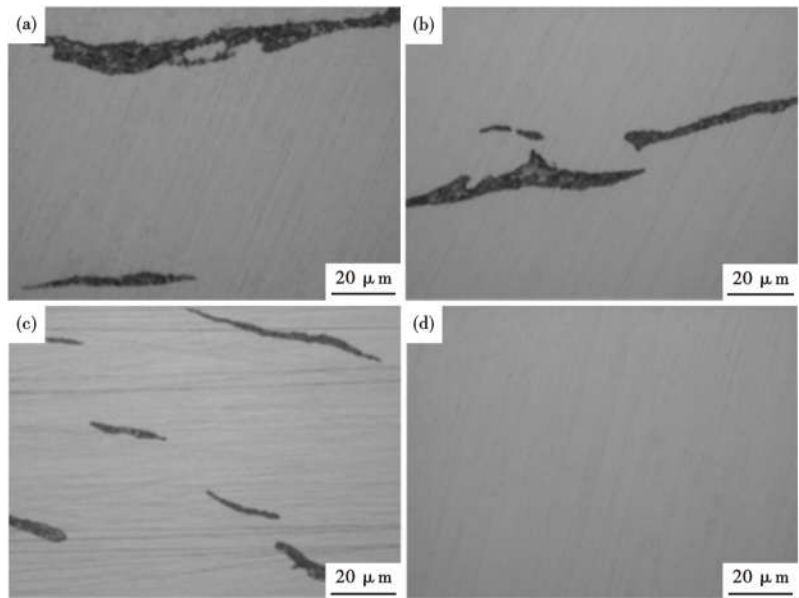


图4 在1 200~1 250 ℃加热(a)0,(b)10 h,(c)20 h和(d)30 h时316H钢电渣锭心部组织形貌

Fig.4 Morphology of structure in 316H steel ESR ingot centre by heating at 1 200~1 250 ℃ for (a)0,(b)10 h,(c)20 h and (d)30 h

表6 316H钢Φ310 mm锻材非金属夹杂物水平/级
Table 6 Non-metallic inclusion level of 316H steel Φ310 mm forged bar /rating

试验钢	A		B		C		D		Ds	细系之和	粗系之和
	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系			
0D30302 头部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0.5	0.5	1.5	0.5
0D30302 尾部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0.5	0.5	1.5	0.5
0D30286 头部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0.5	0	1.5	0.5
0D30286 尾部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0	0	1.5	0
0D10281 头部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0.5	0	1.5	0.5
0D10281 尾部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0	0	1.5	0
0D10282 头部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0	0	1.5	0
0D10282 尾部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0	0	1.5	0
0D30291 头部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0.5	0	1.5	0.5
0D30291 尾部	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0	0	1.5	0
标准	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤2.0	≤1.0

3.2 非金属夹杂物

根据表 4 筛选出最优渣系,批量生产后从生产中抽取 5 炉检验头尾夹杂物,结果如表 6 所示均满足要求。

3.3 铁素体

同样抽取 5 炉棒材检验头尾 3 处(边缘、1/2 半径、中心)铁素体含量,90% 以上铁素体为 0%, 剩余铁素体含量在 0.5% 以下,与前期试验结果相符合。

4 结论

(1) 通过二次精炼、真空脱气技术和电渣重熔

技术,可以保证钢中 0.042% ~ 0.048% C, $H \leq 4 \times 10^{-6}$, $O \leq 25 \times 10^{-6}$, 0.055% ~ 0.070% N, 达到成分点控的水平,同时上大公司生产的 316H 钢材纯净度良好,A、C 类夹杂物均为 0 级, $B_{\text{细}}$ 0.5 级, $B_{\text{粗}}$ 0 级, $D_{\text{细}}$ 1.0 级, $D_{\text{粗}}$ 0 ~ 0.5 级, D_s (0 ~ 0.5) 级。

(2) 通过成分控制和合理的扩散工艺,316H 棒材边缘和 1/2 半径铁素体含量均为 0%, 中心处 90% 以上铁素体含量可以达到 0%, 剩余铁素体含量在 0.5% 以下。

参考文献

[1] 燕春光,陈胜虎,李雅平,等. 氢对 316H 不锈钢拉伸性能的影响[J]. 钢铁研究学报,2019,31(11):1004-1010.

[2] Murakami Y, Kanazaki T and Mine Y. Hydrogen Effect Against Hydrogen Embrittlement [J]. Metallurgical and Materials Transactions,2010,41A(10):2548-2552.

[3] Borchers C, Michler T and Pundt A. Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steels [J]. Advanced Engineering Materials,2008,10(1):11-13.

[4] Oda Y and Noguchi H. Observation of Hydrogen Effects on Fatigue Crack Growth Behaviour in an 18Cr-8Ni Austenitic Stainless Steel [J]. International Journal of Fracture,2005,132(2):99-103.

[5] 李正邦. 电渣冶金的问题[C]//全国电渣冶金第一届会议论文集,1961:12.

[6] 李正邦,李誼大,叶耀武,等. 电渣重熔滚珠轴承钢工艺参数对去除夹杂物的影响[J]. 钢铁,1966(1):20-24.

[7] 傅杰,朱觉. GCr15 钢电渣重熔的研究[C]//全国电渣冶金第一届会议论文集,1961.

[8] 李正邦. 电渣冶金的理论与实践[M]. 北京:冶金工业出版社,2011.

[9] (德)福克哈德. 不锈钢焊接冶金[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[10] 彭坤,金曼,张洪奎,等. 高温均质化对高碳 Cr 合金钢锭组织和元素分布的影响[J]. 上海金属,2010,32(1):15-18.

李青(1990-),女,硕士(2016年燕山大学),工程师,2013年燕山大学(本科)毕业,不锈钢的生产与研发。
E-mail:liqing6744@163.com

收稿日期:2021-09-06

欢迎订阅 2022 年《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183 定价:25.00 元/期 150.00 元/年 邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道316号、大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社

电话:0714-6297386 6297313 0714-6297888-8010