

高氮 Fe-Cr-Mn-Ni 系奥氏体不锈钢的加压感应熔炼

张 峰 李光强 朱诚意

(武汉科技大学, 武汉 430081)

摘 要 采用 MgO 坩埚高频真空感应炉在氮气压力 0.45~1.0 MPa、温度 1 640~1 700 °C 下,对加压感应熔炼高氮 Fe-Cr-Mn-Ni 系奥氏体不锈钢进行了实验研究。结果表明,1 913 K、1.0 MPa 氮气氛中 Cr12、Cr17Mn5Ni5、Cr19Mn15 和 Cr20Mn8 不锈钢中氮的溶解度分别为 0.391%、0.692%、1.120% 和 0.899%,氮在液态不锈钢中的溶解与 Sievert 定律有所偏离;氧浓度在 350×10^{-6} 内,1 913 K、1.0 MPa 氮气氛中 Cr20Mn8 钢液的吸氮反应仍为一级反应,其传质系数为 $0.023 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$;随钢中氧浓度的增加,液态钢的吸氮速率和钢液中的平衡氮含量显著降低。

关键词 高氮奥氏体不锈钢 加压感应熔炼 吸氮速率

Pressurized Induction Melting of High Nitrogen Fe-Cr-Mn-Ni Austenite Stainless Steel

Zhang Feng, Li Guangqiang and Zhu Chengyi

(Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The pressurized induction melting of high nitrogen Fe-Cr-Mn-Ni austenite stainless steel has been tested using MgO crucible high induction furnace with nitrogen pressure 0.45~1.0 MPa between temperature 1 640 °C (1 913 K) and 1 700 °C (1 973 K). The results showed that with 1.0 MPa nitrogen atmosphere at 1 913 K the solubility of nitrogen in molten stainless steel Cr12, Cr17Mn5Ni5, Cr19Mn15 and Cr20Mn8 was respectively 0.391%, 0.692%, 1.120% and 0.899%, and it was found that to a certain extent the nitrogen dissolution in molten stainless steel deviated from Sievert's law; while the oxygen content lower than 350×10^{-6} , with 1.0 MPa nitrogen atmosphere at 1 913 K, the reaction of absorbed nitrogen in molten steel Cr20Mn8 still was first order reaction, its mass transfer coefficient was $0.023 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; and with oxygen content increasing in molten steel the nitrogen dissolving rate and equilibrium nitrogen content in molten steel markedly decreased.

Material Index High Nitrogen Austenite Stainless Steel, Pressurized Induction Melting, Nitrogen Dissolving Rate

通常,钢中加氮是在熔炼过程中通过向钢液加入氮合金来实现的。因此,钢中氮的浓度必然受其在大气压力下的溶解度所限制。为了向钢中加入足够多的氮,通常希望钢中含有尽可能多的 Cr 和 Mn 元素并采用加压熔炼^[1]。利用加压熔炼工艺,在不加 Mn 元素的情况下,可以成功地试制出含氮量达 1.0% 以上的高氮钢,而且这种高氮钢的性能足以与钛材相媲美,它具有非常优良的耐腐蚀性,并可望在高强度钢和无 Ni 不锈钢领域得到进一步发展^[2]。

1 实验装置和方法

实验在高频真空/加压感应炉内进行。感应炉的输出功率由可控硅控制器调节,感应炉的最

高工作压力为 1.0 MPa,极限真空度为 0.6 Pa;温度的测量采用 B 型热电偶,采用红外测温仪从炉盖的透明石英玻璃窗辅助测温,控温采用 Shimaden FP93 温控仪,控温精度为 ± 2 °C;使用致密烧结的高纯 MgO 坩埚作实验坩埚,坩埚尺寸为 $\Phi 33 \text{ mm} \times 65 \text{ mm}$;熔炼不锈钢的原料为纯度高于 99.0% 的金属铬粉、锰粉、镍粉以及还原铁粉;实验用气为瓶装氮气 ($n(\text{N}_2) \geq 99.99\%$) 和氩气 ($n(\text{Ar}) \geq 99.99\%$)。

实验时将配好的合金原料(约 120 g)装入 MgO 坩埚,放入感应炉内,然后将感应炉密封,反复抽真空并用氩气洗炉后在真空下将合金原料升温至实验温度,待合金原料熔化均匀后向感应炉

内通入氮气到实验压力,保持钢液温度稳定,过一定时间停止加热,停止加热后继续保持炉内压力至钢液完全凝固,最后在钢锭上取样进行氧、氮和其它化学成分分析(表 1)。实验用钢熔炼时的压力为 0.45 ~ 1.0 MPa,温度 1 640 ~ 1 700 °C,氧含量 0.014 1% ~ 0.098 1%,氮含量 0.267% ~ 1.120%。

表 1 实验用不锈钢的主要化学成分/%

Table 1 Main chemical compositions of test stainless steel /%

钢种	C	Si	Cr	Mn	Ni	P	S
Cr12	0.026	0.28	11.63	-	-	0.002	0.002
Cr17Mn5Ni5	0.018	0.12	17.49	4.80	5.09	0.011	0.007
Cr19Mn15	0.028	0.29	18.86	15.34	-	0.018	0.011
Cr20Mn8	0.021	0.20	19.54	7.63	-	0.019	0.004

2 实验结果与讨论

2.1 钢中氮的溶解度

1 913 K、1.0 MPa 氮气氛中 Cr20Mn8 钢液的吸氮测试表明,随吸氮时间的增加,Cr20Mn8 钢液中的氮含量不断增加并很快达到其稳定值,在本实验条件下 Cr20Mn8 钢液的吸氮反应约需 8 min,8 min 以后吸氮反应达到平衡。

2.2 钢中氮溶解度的预测模型

基于 Sievert 定律,液态钢中氮的溶解度为:

$$\lg w[N]_{\text{eq}} = \lg K + \frac{1}{2} \lg(P_{N_2}/P^\ominus) - \lg f_N \quad (1)$$

式中: $w[N]_{\text{eq}}$ -钢液中平衡氮质量分数; K -吸氮反应的平衡常数; P_{N_2} -氮分压; P^\ominus -标准大气压; f_N -亨利活度系数。

式(1)中平衡常数 K 的计算可以采用 Feichtinger^[3] 的研究结果:

$$\lg K = -\frac{293}{T} - 1.16 \quad (2)$$

考虑到 Cr、Mn、Ni 等高浓度合金元素对氮的二阶相互作用系数以及交叉相互作用系数的影响, $\lg f_N$ 的计算可以采用 Medovar^[4] 的研究结果:

$$\begin{aligned} \lg f_N = & \left(\frac{3\ 757}{T} - 0.81\right) \cdot \sum_{i=1}^n e_N^i \cdot w[i] \\ & + 0.5 \left(\frac{5\ 132}{T} - 1.48\right) \cdot \sum_{i=1}^n r_N^i \cdot w[i]^2 \\ & + 0.167 \left(\frac{8\ 424}{T} - 3.06\right) \cdot \sum_{i,j=1}^n q_N^{ij} \cdot w[i] \cdot w[j] \quad (3) \end{aligned}$$

式中: $w[i]$ 、 $w[j]$ -合金元素 i 、 j 的质量分数; e_N^i -合金元素 i 对氮的一阶相互作用系数; r_N^i -合金元素 i 对氮的二阶相互作用系数; q_N^{ij} -合金元素 i 、 j 对氮的二阶相互作用系数。

考虑到温度以及实验条件等对式(3)的影响,本文将式(3)修正为:

$$\begin{aligned} \lg f_N = & 0.8 \left(\frac{3\ 757}{T} - 0.81\right) \cdot \sum_{i=1}^n e_N^i \cdot w[i] \\ & + 0.5 \left(\frac{5\ 132}{T} - 1.48\right) \cdot \sum_{i=1}^n r_N^i \cdot w[i]^2 \\ & + 0.167 \left(\frac{8\ 424}{T} - 3.06\right) \cdot \sum_{i,j=1}^n q_N^{ij} \cdot w[i] \cdot w[j] \quad (4) \end{aligned}$$

联立式(1)、(2)、(4)得

$$\begin{aligned} \lg w[N]_{\text{eq}} = & \left(-\frac{293}{T} - 1.16\right) + \frac{1}{2} \lg(P_{N_2}/P^\ominus) \\ & - 0.8 \left(\frac{3\ 757}{T} - 0.81\right) \cdot \sum_{i=1}^n e_N^i \cdot w[i] \\ & - 0.5 \left(\frac{5\ 132}{T} - 1.48\right) \cdot \sum_{i=1}^n r_N^i \cdot w[i]^2 \\ & - 0.167 \left(\frac{8\ 424}{T} - 3.06\right) \cdot \sum_{i,j=1}^n q_N^{ij} \cdot w[i] \cdot w[j] \quad (5) \end{aligned}$$

式(5)即为液态钢中氮的溶解度计算模型。1 913 K、1.0 MPa 氮气氛中按式(5)计算出的平衡氮含量(忽略微量元素的影响)与钢中实测氮含量的比较如图 1 所示。式(5)中合金元素对氮的相互作用系数见表 2。

从图 1 可以看出,实测氮含量与按式(5)计算

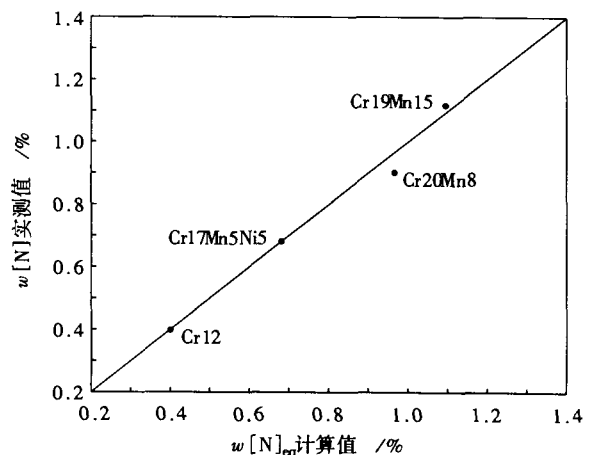


图 1 1 913 K、1.0 MPa 氮气氛中钢中平衡氮含量的实测值与计算值

Fig.1 Measured and calculated value of equilibrium nitrogen content in molten steel with 1.0 MPa nitrogen atmosphere at 1 913 K

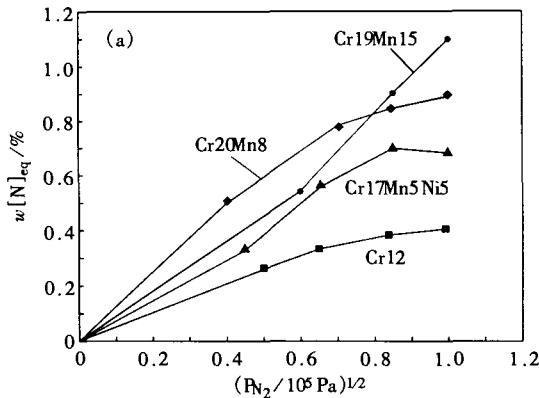
表 2 铁液中合金元素对氮的相互作用系数, $\times 10^3, 1\ 873\ K$ ^[4-7]

Table 2 Interaction coefficient of various elements on nitrogen in molten iron, $\times 10^3, 1\ 873\ K$

e_N^N	e_N^{Cr}	e_N^{Mn}	e_N^{Ni}	r_N^{Cr}	r_N^{Mn}	r_N^{Ni}	$q_N^{Cr, Mn}$	$q_N^{Cr, Ni}$	$q_N^{Mn, Ni}$
51	-45	-20	10	0.175	0.016	0.8	0.9	-1.5	0.2

的氮含量相当吻合,说明式(5)可以用来预测该条件下液态钢中氮的溶解度。

2.3 影响钢液平衡氮含量的主要因素



2.3.1 氮分压

从图 2(a)可以看出,4 种成分钢液中的平衡氮含量随氮分压增加而增加。在本实验压力范围内,氮在这些钢液中的溶解已不完全遵从 Sievert 定律。Feichtinger 等人^[6]报道过在更高的压力下氮在这些液态铁基合金中的溶解偏离 Sievert 定律。

2.3.2 熔炼温度

图 2(b)表明,随熔炼温度的降低,钢中氮的溶解度增加。

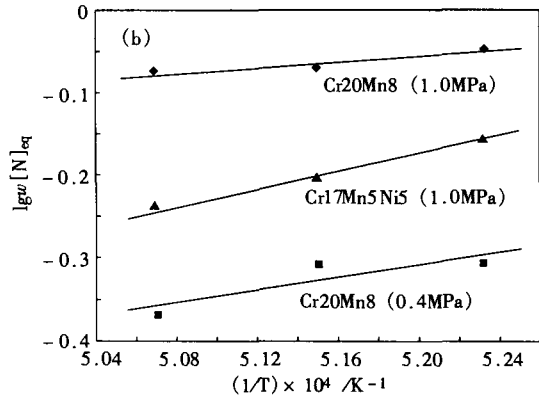


图 2 1 913 K 液态钢中的平衡氮含量与氮分压的关系(a); Cr20Mn8、Cr17Mn5Ni5 钢液中的平衡氮含量与熔炼温度的关系(b)

Fig.2 Relation between equilibrium nitrogen content and nitrogen partial pressure in molten steel at 1 913 K (a); and relation between equilibrium nitrogen content and melting temperature in molten steel Cr20Mn8 and Cr17Mn5Ni5 (b)

2.3.3 液态钢中平衡氮含量与合金元素的成分及含量的关系

氮在钢中的溶解度受其合金成分影响较大。大多数合金元素,比如 Cr 和 Mn 元素等与氮相互作用,会显著降低钢中氮的活度系数,因而可以有效提高钢中氮的溶解度;而 Ni 元素等则会增高钢中氮的活度系数,因而会降低钢中氮的溶解度。实测的钢液平衡氮含量与钢中 Cr、Mn 元素质量分数的关系如图 3(a)所示。

2.3.4 液态钢中的平衡氮含量与杂质元素氧、硫含量的关系

随液态钢中氧浓度的增加,钢液的吸氮速率和钢液中的平衡氮含量显著降低。硫和氧一样,也会大大降低钢液的吸氮速率和钢液中的平衡氮含量,其效果约为氧的 0.5 倍^[8]。1 943 K、1.0 MPa 时 Cr20Mn8 钢液中的平衡氮含量与氧浓度的关系如图 3(b)所示。由图 3(b)可知,要获得高氮含量,必须对钢充分脱氧。

2.4 传质系数 K_N 的确定

液态钢中氧浓度 $\leq 60 \times 10^{-6}$ 时,钢液的吸氮速度正比于氮分压的平方根,此时,钢液的吸氮反应是一级反应,由气-液界面向液相的传质是钢液增氮的限制性环节;而当液态钢中氧浓度 $> 60 \times 10^{-6}$ 时,钢液的吸氮速度正比于氮分压,此时,钢液的吸氮反应成为二级反应,气-液界面的化学反应是钢液增氮的限制性环节^[9]。不同反应级数对应的钢液吸氮动力学公式可以表示为:

按一级反应

$$\ln \frac{w[N]_{eq} - w[N]_0}{w[N]_{eq} - w[N]} = k_N \cdot \frac{F}{V_m} \cdot t \quad (6)$$

按二级反应

$$\frac{1}{2w[N]_{eq}} \cdot \left[\ln \frac{w[N]_{eq} - w[N]}{w[N]_{eq} + w[N]} + \ln \frac{w[N]_{eq} - w[N]_0}{w[N]_{eq} + w[N]_0} \right] = k_N \cdot \frac{F}{V_m} \cdot t \quad (7)$$

式中: F -气-液相界面积; V_m -钢液体积; k_N -液态钢中氮的传质系数; $w[N]_0$ -钢液初始氮质量分数;

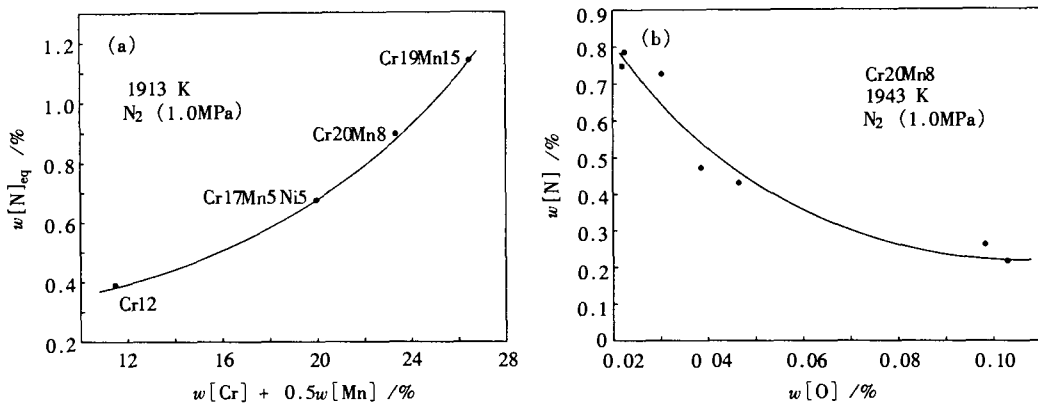


图 3 液态钢中的平衡氮含量与 Cr、Mn 元素质量分数的关系 (a); 1 943 K、1.0 MPa 氮气氛下 Cr20Mn8 钢液中的平衡氮含量与氧浓度的关系 (b)

Fig.3 Relation between equilibrium nitrogen content and mass percent of Cr, Mn element in molten steel (a); and relation between equilibrium nitrogen content and oxygen content in molten steel Cr20Mn8 with 1.0 MPa nitrogen atmosphere at 1 943 K (b)

$w[N]$ - t 时刻钢液氮质量分数; t -反应时间。

对于本实验, F 取钢锭横断面面积 (约 6.15 cm^2), V_m 取 MgO 坩埚内钢液体积 (约 14.78 cm^3)。

实验发现, 加压熔炼时即使液态钢中氧浓度高达 349×10^{-6} , 钢液的吸氮反应仍是一级反应, 如图 4 所示。

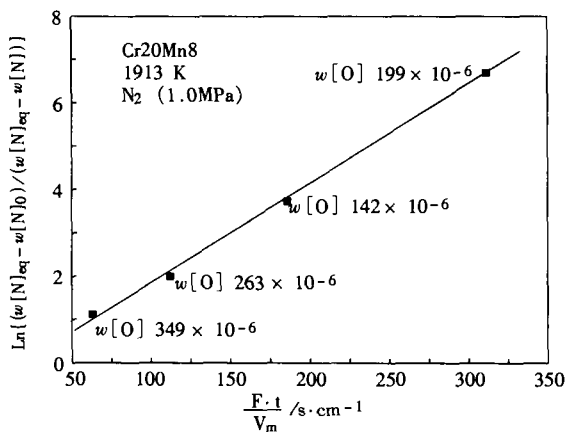


图 4 1 913 K、1.0 MPa 氮气氛中 Cr20Mn8 钢液的吸氮动力学

Fig. 4 Kinetics of nitrogen absorption in molten steel Cr20Mn8 with 1.0 MPa nitrogen atmosphere at 1 913 K

图 4 中拟合出的直线的斜率即为 1 913 K、1.0 MPa 氮气氛中 Cr20Mn8 钢液吸氮反应的速率常数, 其值为 $0.023 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 直线相关系数为 0.999 46。

3 结论

(1) 1 913 K、1.0 MPa 氮气氛中, Cr12、Cr17Mn5Ni5、Cr19Mn15 和 Cr20Mn8 不锈钢中氮的溶解度分别

为 0.391%、0.692%、1.120% 和 0.899%, 氮在液态不锈钢中的溶解与 Sievert 定律有所偏离。

(2) 本实验当氧浓度在 350×10^{-6} 内, 1 913 K、1.0 MPa 氮气氛中 Cr20Mn8 钢液的吸氮反应仍为一级反应, 其传质系数为 $0.023 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 氮在液态不锈钢中的传质系数受表面活性元素氧、硫的影响, 随钢中氧浓度增加, 液态钢吸氮速率以及钢液中的平衡氮含量显著降低。

国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助项目 (50374053)

参考文献

- 冯 珊, 张树格. 高氮钢. 机械工程材料, 1993, 17(6): 1, 33
- 片田康行. 加压式 ESR 法による高濃度窒素鋼の製造. ふえらむ, 2002, 7(11): 848
- Feichtinger H K. Proceedings of 3rd International Conference on High Nitrogen Steels, HNS-93, (Ed. by Gavriljuk V G and Nadutov V M) Inst. of Met. phys., Kiev, Ukraine, 1993: 45
- Medovar B I, Saenko V Y, Grigorenko G M, et al. Arc-slag Remelting of Steels and Alloys. Cambridge International, 1996: 36
- Gavriljuk V G, Berns H. High Nitrogen Steels-Structure, Properties, Manufacture, Applications, Springer, Berlin, 1999: 169
- Balachandran G. Developments in the Manufacture of High Nitrogen Stainless Steels. Mudali U K. High Nitrogen Steels and Stainless Steels. Pangbourne, U K., Alpha Science International Ltd., 2004: 41
- 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破祐. 溶鉄の窒素溶解度および窒素溶解度におよぼす VIa 族元素の影響. 鐵と鋼, 1982, 68(5): 946
- 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸. 低窒素濃度溶鉄の減压下における脱窒速度. 鐵と鋼, 1987, 73(11): 1559
- 张庆国. 氧含量影响钢液吸氮的理论研究. 炼钢, 2003, 19(6): 25

张 峰 (1976-), 硕士研究生, 主要从事高氮不锈钢制备及焊接过程中的物理化学。