

AOD 精炼高氮奥氏体不锈钢 1Cr22Mn15N 的工艺实践

高亦斌 陈根保 金卫强
(湖州久立特钢有限公司,湖州 313005)

摘要 用 20 t AOD 精炼成分(%)为 1.84C, 2.18Mn, 24.88Cr 的粗炼钢水,经吹 O₂、N₂,加电解锰、硅铁、铝块以及 NCr 合金成分微调,冶炼出(%)0.12C, 0.42Si, 14.96Mn, 0.026P, 0.001S, 22.57Cr, 0.56N 的高氮奥氏体不锈钢 1Cr22Mn15N。精炼钢水浇铸成 590 kg 锭,初轧轧成 135 mm × 157 mm 坯,再经连轧成 Φ8 ~ 12 mm 的棒材。成品材固溶处理后的屈服强度为 565 ~ 585 MPa,抗拉强度 920 ~ 955 MPa,延伸率为 54.5% ~ 56.5%,具有优良的耐腐蚀性能。

关键词 AOD 精炼 高氮奥氏体不锈钢 1Cr22Mn15N

Process Practice of AOD Refining for High Nitrogen Austenite Stainless Steel 1Cr22Mn15N

Gao Yibin, Chen Genbao and Jin Weiqiang
(Huzhou Jiuli Special Steel Co Ltd, Huzhou 313005)

Abstract The high nitrogen austenite stainless steel 1Cr22Mn15N - 0.12C, 0.42Si, 14.96Mn, 0.026P, 0.001S, 22.57Cr, 0.56N has been produced using primary metal - 1.84C, 2.18Mn, 24.88Cr by 20 t AOD refining - blowing O₂, N₂, adding electrolytic manganese, silicon iron and aluminium pig and adding NCr alloy to micro-adjusting composition of steel. The 590 kg ingot cast by refining steel and bloomed to 135 mm × 157 mm billet then continuously rolled to 8 ~ 12 mm round bars. The yield strength of finished product solid - solution - treated was 565 ~ 585 MPa, tensile strength 920 ~ 955 MPa, elongation 54.5% ~ 56.5% and had excellent corrosion resistance.

Material Index AOD, Refining, High Nitrogen Austenite Steel, 1Cr22Mn15N

目前高氮钢通常采用加压电渣重熔、加压感应熔炼、真空感应熔炼、粉末冶金等方法,氮合金化一般在冶炼过程中加入氮化合物(如氮化铬、氮化锰)来实现^[1]。湖州久立特钢有限公司进行了 20 t AOD 冶炼高氮不锈钢(1Cr22Mn15N)的研究和生产实践,并成功地生产出 Φ8 ~ 12 mm 热轧圆钢,用于海洋建筑物的混凝土中。

1Cr22Mn15N 热轧圆钢制造工艺:20 t 电弧炉

初炼→20 t AOD 精炼→模铸(590 kg 锭)→钢锭修磨→初轧(初轧坯 135 mm × 157 mm)→连轧轧制(成品 Φ8 ~ 12 mm)→固溶、酸洗。

1 化学成分及冶炼工艺

1Cr22Mn15N 是一种高铬、高锰、高氮、无镍铬锰氮奥氏体不锈钢,在室温下的组织为纯奥氏体组织,其化学成分列于表 1。

表 1 1Cr22Mn15N 高氮钢化学成分/%
Table 1 Chemical compositions of high nitrogen stainless steel 1Cr22Mn15N /%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
标准值	0.09 ~ 0.15	≤0.5	14.0 ~ 16.0	≤0.06	≤0.03	20.5 ~ 23.0	≤0.5	0.50 ~ 0.75
实际值 ⁽¹⁾	0.125	0.42	14.96	0.026	0.001	22.57	0.30	0.56

注:(1) 实际值为试验炉号(J0312-107)的分析值,此外气体含量[O]、[H]分别为 35 × 10⁻⁶、4.3 × 10⁻⁶

1Cr22Mn15N 高氮不锈钢 AOD 精炼工艺(表 2)与常规奥氏体不锈钢(如 0Cr18Ni9)冶炼工艺有所区别:(1) 冶炼的预还原期需加入一定数量的电解锰或金属锰并吹入一定量的氮气,进行锰和

氮的合金化;(2) 为补偿锰和氮合金化所造成的钢液温降,预还原期需加入一定量的硅铁、并吹入一定量的氧气;(3) 冶炼的脱碳氧化期吹炼气体为氧气和氮气、预还原和还原期的吹炼气体为氮

表 2 1Cr22Mn15N 高氮不锈钢 AOD 精炼工艺
Table 2 AOD refining process for high nitrogen stainless steel 1Cr22Mn15N

冶炼	温度/ ℃	成分/%			
		C	Mn	Cr	N
兑 19.1 t 粗炼钢水	-	1.84	2.18	24.88	-
出渣测温	1 551	-	-	-	-
加石灰吹 O ₂ 550 m ³ , N ₂ 440 m ³ , 测温	1 732	0.09	1.75	21.20	0.08
加电解锰 3 025 kg, 硅 铁 890 kg, 铝块 40 kg, 吹 N ₂ 186 m ³ , O ₂ 190 m ³	1 769	0.10	15.08	22.30	0.42
出渣加石灰 350 kg, 萤石 120 kg, 铝 20 kg, FeSi 60 kg; 成分微调, 加 NCr 300 kg, 吹 N ₂ 134 m ³ , 出钢水 22.2 t	1 570	0.12	14.96	22.57	0.56

气; (4) 还原前期需继续吹入一定量的氮气进行钢液增氮, 还原后期再加入适量的氮化铬或氮化锰对钢中的氮含量进行微调。

2 锰合金化工艺

由于经退火处理后的电解锰仍有较高的含氧量(金属锰价格高于电解锰), 在预还原期加入可利用预还原期的吹氮(增氮)来大大降低钢中的含氧量, 因此电解锰加入的最佳时机是钢液含碳量以及温度达到氧化末期工艺要求(C: 0.08% ~ 0.10%、温度 1 720 ~ 1 740 ℃)后的预还原期; 在预还原期加入电解锰 3 025 kg, 预还原期结束后, 取样分析钢液锰为 15.08%, 所加入电解锰回收率达到 97.5% 以上, 当然为提高电解锰的回收率, 在 AOD 精炼的氧化期需加入足够的冶金石灰, 确保氧化渣碱度(R) ≥ 1.8 是必要的。

由于 AOD 精炼 1Cr22Mn15N 高氮钢的预还原期不仅需要加入大量的合金化电解锰和还原用硅铁, 而且还需吹入一定量的氮气进行钢液增氮, 这将造成钢液温度的下降, 因此在预还原期需加入一定的升温硅铁、并吹入一定量的升温用氧气。

3 氮气增氮工艺

氮在不锈钢钢液中的溶解度除与钢液温度有关外, 还与钢液的化学成分有很大的关系^[2]。由于氮与大部分合金元素都可形成氮化物(以吸热反应为主), 所以随着钢液温度的降低, 氮的溶解度升高; Cr、Mn、Mo、V、Nb 等元素增加氮的溶解

度, Ni、Cu、Si、C 等元素则降低氮的溶解度^[3]。钢液中氮含量的变化, 除了热力学条件外, 还将受到动力学条件的影响, 实际生产过程中, 钢液脱氮和吸氮两个过程同时存在^[4]。

生产实践表明, AOD 氧化脱碳末期钢液中氮的实际含量远低于理论溶解度, 如 1Cr22Mn15N 在 AOD 氧化脱碳末期温度为 1 740 ~ 1 720 ℃, 其主要成分为 C: 0.09%、Mn: 1.75%、Cr: 21.2%, 则钢液的理论氮溶解度参考值为 0.32% ~ 0.33%, 而实际值仅为 0.080% 左右(氮气回收率仅为 1.76%); 在 AOD 精炼的预还原期, 由于电解锰的加入, 渣中氧化铬、氧化锰的还原, 使得钢液中 [Mn]、[Cr] 含量提高, 最重要的是钢液中的表面活性元素氧含量经还原后大大减少, 如在此时吹入氮气则钢液的吸氮能力远大于脱氮能力, 钢中的含氮量将迅速上升。

预还原期共吹炼 17 min、吹入冶炼氮气 186 m³ 后, 分析钢液中氮为 0.421%, 氮气平均回收率约为 33.26%; 还原前期吹入冶炼氮气 134 m³, 分析钢液中氮为 0.505%、氮气回收率约为 10.93%, AOD 冶炼过程中所吹入氮气的回收率见表 3。

表 3 AOD 精炼过程中氮气的回收率
Table 3 Yield of nitrogen during AOD refining process

冶炼过程	吹炼 时间/min	氮气吹 入量/m ³	[N]/%		氮气回收 率/% ⁽¹⁾
			吹氮气前	吹氮气后	
氧化期	50	440	0.023	0.080	1.76
预 还 原 期	前期	65	0.080	0.251	49.57
	中期	65	0.251	0.369	31.66
	后期	5	56	0.369	0.421
还原前期	14	134	0.421	0.505	10.93

注: (1) 氮气回收率计算时已考虑各时期钢水量的变化。

在还原后期补加一定量的氮化铬(N% = 5.22%)并继续氮气吹炼 4 min 后, 分析钢液中 [N] 为 0.565%、氮化铬的氮回收率约为 84.5%。

4 冶炼温度控制

理论上将 3 000 kg 左右(表面温度为 80 ℃)的电解锰加入到约 19 t 的钢液中, 钢液温降约为 260 ℃^[5]; 在预还原期预计需吹入增氮用氮气 180 ~ 200 m³, 钢液温降为 35 ~ 50 ℃, 因此钢液进行锰合金化、氮气增氮所造成的温降约为 300 ℃, 按钢液中每 1% 的 [Si] 氧化升温 340 ℃, 热效率取

80%^[6], 经计算需加入升温用硅铁 300 ~ 330 kg (72%Si)、吹入升温用氧气约 190 m³。在预还原前钢液温度为 1 732 °C, 在预还原期加入电解锰 3 025 kg、硅铁 890 kg (其中还原用硅铁 560 kg、升温用硅铁 330 kg)、吹入增氮用氮气 186 m³、升温用氧气 190 m³, 预还原后钢液温度为 1 769 °C; 还原期加入造渣用石灰 350 kg、萤石 120 kg, 吹入增氮用氮气 134 m³ 以及成分调整用高碳锰铁 85 kg、氮化铬 300 kg、硅铁 60 kg 后, AOD 出钢前钢液温度为 1 605 °C。

5 浇铸工艺

为防止在浇铸过程中出现氮气析出和钢液二次氧化, 提高钢锭质量, 1Cr22Mn15N 钢采用低过热度、快速浇铸、充分补铸、固渣保护浇铸工艺, 选用锭重 590 kg 的锭模、浇铸过热度 40 ~ 60 °C、BN-45 固体保护渣、保护罩、锭身浇铸时间 90 ~ 100 s、锭帽浇铸(含补铸)时间 110 ~ 140 s 的工艺浇铸, 能够得到表面光洁、帽口头部收缩良好的钢锭。

6 1Cr22Mn15N 钢的质量

6.1 力学性能

1Cr22Mn15N 热轧圆钢(Φ8 ~ 12 mm)的抗拉强度、屈服强度均可达到等级为 IV 级的 40Si2MnV 高强度结构钢的标准值, 分别比常规奥氏体不锈钢(如 1Cr18Ni9)的标准值提高 50% 和 100% 左右(表 4)。

表 4 1Cr22Mn15N 钢和 40Si2MnV 钢力学性能比较

Table 4 Comparison of mechanical properties between steel 1Cr22Mn15N and steel 40Si2MnV

钢种	公称直径/mm	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%
1Cr22Mn15N (实际值) ⁽¹⁾	11.1	565 ~ 585	920 ~ 955	54.5 ~ 56.5
40Si2MnV (标准值)	10 ~ 25	≥ 540	≥ 835	≥ 10

注: (1) 试样经 1 000 ~ 1 150 °C, 60 min 水冷固溶处理后, 在室温下的实测值(6 个试样)。

6.2 非金属夹杂物及气体含量

按照 GB10561-89 标准对 1Cr22Mn15N 钢初轧坯(135 mm × 157 mm)进行非金属夹杂物的检验, 选用 JK 标准评级图, 评定非金属夹杂物的级别为: A 类 0.5 级; B 类 1.5 级; C 类 0.5 级; D 类 0.5 级; 采用红外热导法(NACIS-H99007)等方法分析

初轧坯中的 [O] 为 35×10^{-6} 、[H] 为 4.3×10^{-6} 。

6.3 耐腐蚀性能

取 Φ11 mm 的热轧圆钢作为试样, 经 1 150 °C、60 min 水冷固溶处理。

电化学点蚀电位测量: 按照 GB4334.9-84 标准进行, 试验溶液为 3.5% NaCl、试验温度为 30 ± 1 °C, 测量结果: $E'_{\text{h100}} = 304$ mV。

晶间腐蚀试验: 按照 GB/T4334.5-2000 标准进行, 在沸腾硫酸-硫酸铜溶液中浸泡 16 h 后冷弯 180°, 试验结果表明无晶间腐蚀倾向。

盐雾试验: 按照 GB10125-88 标准进行, 试验溶液为 3.5% NaCl、pH 值为 6.5 ~ 7.2, 盐雾箱温度为 35 ± 2 °C、试验时间为 240 h(10 天), 得出平均腐蚀率为 $0.001 0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 。

7 结论

(1) 1Cr22Mn15N 热轧圆钢所采用的冶炼和加工工艺可行, 产品实物质量完全达到相关标准的要求。利用廉价的冶炼气体氮气替代(或部分替代)昂贵的氮化合物(氮化铬、氮化锰)来生产高氮的铬锰氮不锈钢可大大简化工艺并降低成本。

(2) 采用 AOD 精炼的预还原期和还原期吹入氮气生产高氮($N \geq 0.50\%$)奥氏体不锈钢是完全可行的。在 AOD 精炼的预还原期加入合金化所需的电解锰回收率可达到 97.5% 以上、吹入用于钢液增氮的氮气回收率约为 33.26%。

参考文献

- 任伊宾, 杨柯, 张炳春, 等. 真空感应炉充氩冶炼高氮钢 Cr-Mn-Mo-Cu 奥氏体不锈钢, 特殊钢, 2004, 25(4): 13
- Claudia Kowanda. Solubility of Nitrogen in Transition Metals. HNS 2003 High Nitrogen Steels, 2003, 80
- 邱绍岐, 祝桂花. 电炉炼钢原理及工艺. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 69
- 张国富, 陈国良. VOD 炉冶炼 0Cr18Ni9 不锈钢氮气增氮工艺研究. 中国不锈钢市场, 1999(1): 42
- 彼格耶夫 A M. 炼钢过程的数学描述与计算. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 81
- 张 鉴. 炉外精炼的理论与实践. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 436

高亦斌, 男, 36 岁, 工程师, 2000 年毕业于浙江工业大学。从事不锈钢生产及其冶炼工艺研究与产品开发。

收稿日期: 2004-09-28