

氩直流辉光等离子体钢液脱氮的研究

徐芳泓¹ 孙铭山¹ 丁伟中² 鲁雄刚²

(1 太原钢铁(集团)有限公司技术中心,太原 030003; 2 上海大学,上海 200072)

摘要 用 25 kg 真空感应炉对 0.02% C 钢液进行氩直流(DC)辉光等离子体条件的脱氮实验,研究了氩辉光等离子体对钢液脱氮动力学的影响。结果表明,氩辉光等离子体钢液脱氮速度和脱氮效果明显优于真空钢液脱氮,当钢液氧含量为 180×10^{-6} ,在氩辉光等离子体下钢液中氮含量可降至 9×10^{-6} 。氩辉光等离子体对钢液的脱氮效果体现在界面化学反应上,提供了加速脱氮反应的动力学条件。

关键词 氩直流辉光等离子体 低碳钢液 脱氮

A Study on Nitrogen Removal from Molten Steel in Argon DC Glow Plasma

Xu Fanghong¹, Sun Mingshan¹, Ding Weizhong² and Lu Xionggang²

(1 Taiyuan Iron and Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003; 2 Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract The nitrogen removal from 0.02% C molten steel in argon direct current (DC) glow plasma has been tested by a 25 kg vacuum induction furnace and the effect of argon glow plasma on kinetics of nitrogen removal from molten steel was studied. Results showed that the nitrogen removal speed and efficiency from molten steel in argon glow plasma were obviously better than that in vacuum, as oxygen content in molten steel was 180×10^{-6} , in argon glow plasma the nitrogen content in molten steel could decrease to 9×10^{-6} . The effect of argon glow plasma on nitrogen removal from molten steel was embodied in interface chemical reaction to provide the kinetics condition for accelerating nitrogen removal reaction.

Material Index Argon DC Glow Plasma, Low Carbon Molten Steel, Nitrogen Removal

近年来随着等离子体在冶金上的应用^[1-5],研究人员发现弧光等离子体虽然对钢液脱氮具有效果^[6,7],但目前还未见到有关氩直流辉光等离子体(氩辉光等离子体)钢液脱氮研究的报道,本实验在这种条件下进行了钢液脱氮的研究。

1 实验方法

实验在 25 kg 的真空感应炉上进行,感应炉衬由 99.99% 的电熔镁砂捣打而成,电路控制在文献[8]中有详细的描述,实验装置见图 1。实验钢的化学成分(%)为:0.008 ~ 0.010C、0.04 ~ 0.07Si、0.1 ~ 0.2Mn、0.06P、0.01S、0.02 ~ 0.05Al。通过外接真空泵的石英管在真空感应炉中取样。实验钢料在真空下熔化,在 1600 °C 时充氮气至一定压力,维持 40 min 保证初始氮含量在一定范围,抽真空至 200 Pa,充氩气到 81.06 kPa,然后抽真空至 500 Pa,这样再充抽一次,维持真空在 500 Pa,开始取第 1 个样,加氩辉光等离子体(上面的极板为正极,钢液为负极),每隔 15 min 取一次样,维持 1 h 左右。从真空感应炉中所取的试样在石英管内空冷到室温,由 LECO-436 型氮、氧分析仪进行氮含量和氧含量的分析。具体的实验参数见表 1。

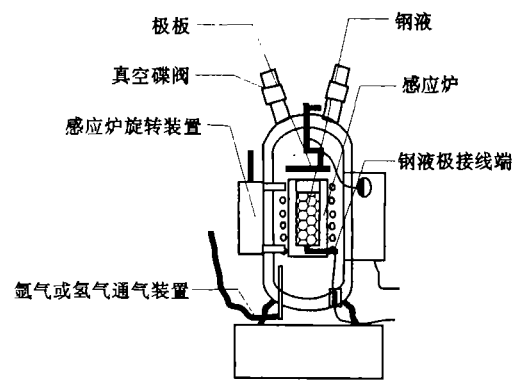


图 1 氩辉光等离子体脱氮实验示意图

Fig. 1 Schematic of apparatus for test of nitrogen removal from molten steel in argon glow plasma

表 1 氩辉光等离子体钢液脱氮实验参数

Table 1 Test parameters for nitrogen removal from molten steel in argon glow plasma

钢液面直径/cm	钢液质量/kg	钢液体积/m ³	极间距/cm	脉冲频率/Hz	占空比/%	起辉电压/V	电流/A
14	20	0.0028	11.5	2000	16.6	500 ~ 600	0.9 ~ 1.3

2 实验结果的分析与讨论

2.1 氩辉光等离子体对钢液脱氮的影响

对氩辉光等离子体下钢液脱氮和在相同条件下真空钢液脱氮的实验结果作图,为了看出效果,截取真空脱氮的第 2 点,也就是和氩辉光等离子体脱氮初始点的氮含量相近点,作为初始点作图如图 2 所示,氧含量对比如图 3 所示。

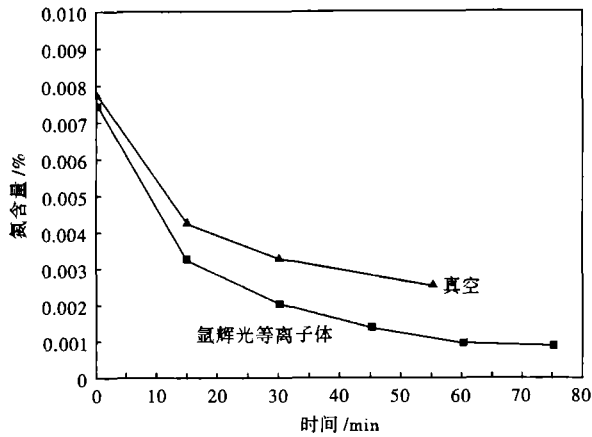


图 2 钢液真空和氩辉光等离子体的脱氮曲线

Fig. 2 Curves of nitrogen removal from molten steel in vacuum and in argon glow plasma

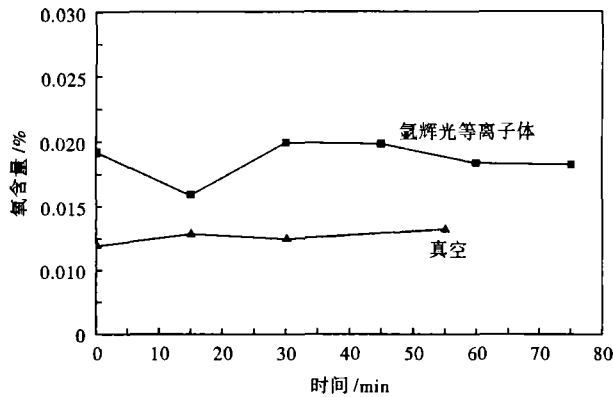


图 3 钢液真空和氩辉光等离子体脱氮的氧含量曲线

Fig. 3 Curves of oxygen content in molten steel with nitrogen removal in vacuum and in argon glow plasma

由图 3 可见,氩辉光等离子体钢液脱氮的氧含量比真空钢液脱氮的高一些。氩辉光等离子体钢液脱氮过程中,其氧含量基本维持在 180×10^{-6} 左右。从图 2 中得到:就是在氧含量略高的条件下,氩辉光等离子体钢液脱氮的速度和深度明显优于常规真空钢液,最终的氮含量达到 9×10^{-6} 左右。

2.2 氩辉光等离子体改变极性对钢液脱氮的影响

实验的氧含量和上面氩辉光等离子体脱氮在相同的范围内。图 4 中前 3 个实验点是在真空下取的点,第 4 个点是氩辉光等离子体作用 15 min 取的点,最后一个点是改变极性作用 20 min 取的点。从

图 4 可得:在真空下氮含量基本上达到平衡,而在氩辉光等离子体条件下,氮含量达到 13×10^{-6} ,但是改变极性,发现脱氮效果没有原来的好。从而说明极性相反对钢液脱氮效果影响不显著。同时由于钢液作为正极,电流不稳定,对电源有一定影响。

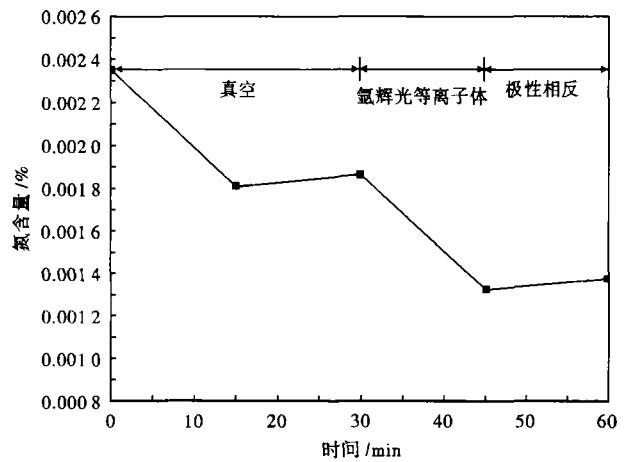


图 4 氩辉光等离子体极性相反时钢液中氮含量的变化

Fig. 4 Variation of nitrogen content in molten steel in argon glow plasma with polarity reverse

2.3 氩辉光等离子体对钢液脱氮动力学的影响

根据钢液脱氮的动力学模型,假设液相边界层传质是整个过程的限制性环节(一级反应),则脱氮速度可表达为:

$$-\frac{d[N]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_L([N] - [N]_i) \quad (1)$$

式中: $\frac{d[N]}{dt}$ - 脱氮速度;A- 反应表面积/ cm^2 ;V- 钢液的体积/ cm^3 ;[N]- 钢液氮的浓度/%;[N]_i- 在界面金属氮的浓度/%;k_L- 液相边界层传质系数。

假设界面化学反应是整个过程的限制性环节(二级反应),则脱氮速度可表达为:

$$-\frac{d[N]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_C([N]^2 - [N]_i^2) \quad (2)$$

式中:k_C- 界面化学反应常数。

由于实验是用氩气来控制真空,可以确定 [N]_i=0,带入一级(传质)模型公式(1)和二级(界面化学反应)模型公式(2),积分可以分别得到:

$$\ln \frac{[N]_s}{[N]} = \frac{A}{V} k_L \cdot t \quad (3)$$

式中:t- 时间/s;[N]_s- 起始氮浓度/%。

$$\frac{1}{[N]} - \frac{1}{[N]_s} = \frac{A}{V} k_c \cdot t \quad (4)$$

令 $Y_1 = \ln \frac{[N]_s}{[N]} \frac{V}{A} = k_L \cdot t \quad (5)$

$$Y_2 = \left(\frac{1}{[N]} - \frac{1}{[N]_s} \right) \frac{V}{A} = k_c \cdot t \quad (6)$$

由实验测得, $A = 153.9 \text{ cm}^2$, $V = 2918.6 \text{ cm}^3$ 。把 A 和 V 分别代入公式(5)和(6)中,再对氩辉光等离子体钢液脱氮和相同条件真空钢液脱氮的数据分别进

行一级反应和二级反应处理,得到结果 Y_1 和 Y_2 。

将一级反应 Y_1 与时间 t 作如图 5(a) 成直线关系,为一级反应,则液相边-界层扩散是脱氮过程的限制性环节,直线的斜率为 k_L ;将二级反应 Y_2 与时间 t 作如图 5(b) 成直线关系,为二级反应,则界面化学反应是脱氮过程的限制性环节,直线的斜率为 k_c ;当 Y_1 和 Y_2 均不与 t 成直线关系时,脱氮过程既不是一级反应也不是二级反应,而是由液相边界层扩散和界面化学反应混合控制。

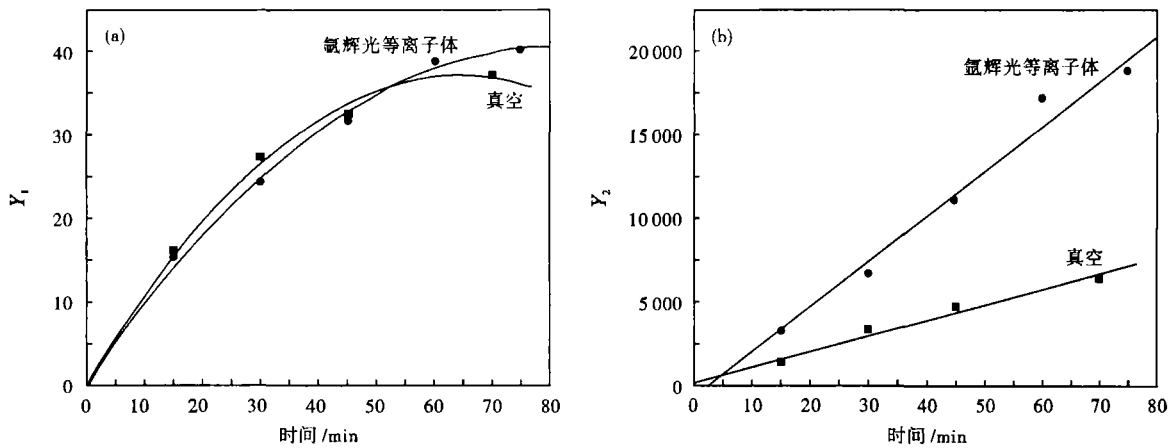
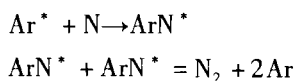


图 5 一级反应(a)和二级反应(b)数据处理结果
Fig. 5 Data processed results with one order reaction (a) and two order reaction (b)

2.4 氩辉光等离子体对钢液脱氮机理

从氩辉光等离子体作用的本质来说,当钢液为负极,是正离子作用钢液面;而钢液为正极,是电子作用钢液面;根据非平衡热力学耦合模型理论,氩气在辉光等离子体中成为活性原子 Ar^* , 活性氩 Ar^* 撞击钢液表面和氮原子结合形成活性氩氮结合粒子,两个氩氮结合粒子形成氮分子和氩分子,反应式为:



由于活性氩原子的参与降低了氮分子形成的活化能,使化学反应的速度加快、深度加深。如改变极性,使电子作用在钢液面上,电子的速度比氩离子的速度大得多,但质量小,对界面的传递能量不如离子多。由于是氩辉光等离子体,钢液温度升高微小,所以对钢液脱氮的效果不会比原来效果好。

3 结论

(1) 氩辉光等离子体对钢液脱氮有明显的效果,体现在界面化学反应上,加速了脱氮反应。

(2) 改变氩辉光等离子体的极性对钢液脱氮效果不显著。

国家自然科学基金资助项目(59974016)

参考文献

- 1 Takeda Koichi, Nakamura Yasushi. Behavior of Nitrogen in Plasma Arc Melting. Transactions ISIJ, 1978, 18: 641
- 2 Katz J D, King T B. The Kinetics of Nitrogen Absorption and Desorption From a Plasma Arc by Molten Iron. Metallurgical Transactions B, 1989, 20B(4): 175
- 3 邱波. 等离子炉精炼硅铁. 铁合金, 1989(2): 23
- 4 冯信华, 何笑明, 陈丽, 等. 冷等离子体对硅粉薄层纯化的动力学分析. 微细加工技术, 1998(1): 63
- 5 冯信华, 何笑明, 陈丽, 等. 冷等离子体对硅粉薄层的提纯研究. 半导体技术, 1998, 23(8): 44
- 6 Mimura Kouji, Saito Koichi, Isshiki Minoru. Removal of Oxygen and Nitrogen From Iron and Cobalt by Hydrogen-Argon Plasma Arc Melting J. Japan Inst. Metals, 1999, 63(9): 1181
- 7 傅杰. 钢冶金动力学. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- 8 乔芝郁, 许志宏, 刘宏霖. 冶金和材料计算物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1999

徐芳泓(1966-), 男, 高级工程师, 1989年东北工学院毕业, 从事产品开发研究工作。