

AOD 冶炼不锈钢氮合金化控制模型的研究和应用

孙铭山 邹勇 范光伟

(太原钢铁(集团)有限公司技术中心,太原 030003)

摘要 根据氮在钢中的溶解热力学和脱除动力学理论,建立了 AOD 精炼氮合金化的控制模型。经 45 t AOD 装置精炼 0Cr19Ni9N 不锈钢(% : ≤0.08C、18~20Cr、8~11Ni、0.10~0.16N)的应用结果表明,模型计算值与实测值吻合良好,可通过 AOD 氮气溶解和氩气脱除,精确控制不锈钢的 N 含量。

关键词 AOD 氮合金化 控制模型

Study and Application on Nitrogen Alloying Control Model for Stainless Steel Refining by AOD Process

Sun Mingshan, Zou Yong and Fan Guangwei

(Technology Center, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co, Taiyuan 030003)

Abstract Based on theory of solubility of nitrogen in steel and de-nitriding kinetics, the control model of nitrogen alloying during AOD refining has been established. The application results for refining stainless steel 0Cr19Ni9N (≤0.08C, 18~20Cr, 8~11Ni, 0.10~0.16N) by a 45 t AOD unit showed that it was available to accurately control N content in stainless steel by solubility of nitrogen and de-nitriding in AOD process and the data calculated by model nicely conformed to real measured data in production.

Material Index AOD, Nitrogen Alloying, Controlling Model

不锈钢中实现氮合金化有两种方法:(1)氮合金加入钢液中;(2)氮气溶解在钢液中。后者具有成本优势。在实际生产中,AOD 实现不锈钢氮的合金化主要是在其冶炼过程中利用氮气的溶解和氩气的脱除来实现,具体工艺为两步:(1)AOD 冶炼前期吹炼过程中氮气和氧气按一定比例逐步升高吹炼,到最后达到完全氮气吹炼,从而实现氮的饱和溶解,即达到氮的溶解度。(2)后期应用氩气脱氮的动力学理论,精确控制氮含量到目标值范围内。

基于氮在不锈钢中的溶解和脱除理论,建立了 AOD 氮合金化控制模型,经太钢 45 t AOD 生产应用,实现了含氮不锈钢中氮含量的精确控制。

1 氮在不锈钢液中溶解度模型的建立

1.1 氮在钢液中的溶解度

氮是气体元素,其在钢中的溶解度服从 SIEVERTS 定律,氮的反应式和溶解度公式为:

$$1/2N_2 = [N] \quad (1)$$

$$[N] = \frac{K_N}{f_N} \sqrt{P_{N_2}} \quad (2)$$

式中:[N]-钢液中氮的质量百分浓度; K_N -氮溶解的平衡常数; f_N -钢液中氮的活度系数; P_{N_2} -氮气分压。

1.2 压力、温度和化学成分的影响

从(1)式可知:压力对钢中氮的溶解度影响比较简单,随体系氮分压的升高氮在钢中的溶解度增加。

氮在纯铁液中的溶解标准自由能采用 Pehlke^[1]和 Elliott^[2]推荐的数据,即:

$$[N] = \frac{10^{-\frac{188}{T} - 1.245} \sqrt{P_{N_2}}}{f_N} \quad (3)$$

由(3)式可知:氮在铁液中的溶解是吸热过程,因而随温度升高,氮的溶解度增加。

合金元素对氮在钢中溶解度的影响是由于合金元素的加入,改变了氮在钢中的活度。如果合金元素与氮的亲合力强,氮在钢中的活泼程度下降即活度减小,氮含量增加。反之则相反。

根据 Chipman 和 Corrigan 的研究^[3],在不考虑合金之间交互影响的条件下,合金元素和温度对氮在钢中的活度系数的影响可用下面公式表示:

$$\lg f_N = \left(\frac{3280}{T} - 0.75 \right) \sum_j e_N^j (1873 \text{ K}) \cdot [j] \quad (4)$$

式中: e_N^j -钢液中元素 j 对氮的相互作用系数;[j]-钢液中元素 j 的百分含量。

由公式(4)和(3)可推出如下公式:

$$\lg [N] = -\frac{188}{T} - 1.245 + \frac{1}{2} \lg P_{N_2} -$$

$$\left(\frac{3280}{T} - 0.75\right) \sum_j e_N^j(1873\text{ K}) \cdot [j] \quad (5)$$

令(5)式中的温度项 $-\frac{188}{T} - \frac{3280}{T} \sum_j e_N^j(1873\text{ K}) \cdot [j] = 0$, 可得出: 温度对钢中氮的溶解度影响因钢种化学成分的不同而不同, 当 $\sum_j e_N^j(1873\text{ K}) \cdot [j] > -0.0573$ 时, 温度升高钢中氮的溶解度增加。

当 $\sum_j e_N^j(1873\text{ K}) \cdot [j] < -0.0573$ 时, 温度升高钢中氮的溶解度降低。

1.3 氮在不锈钢液中的溶解度

不锈钢是一种合金钢, 合金元素对氮在不锈钢的溶解度影响很大, 其合金元素的相互作用系数由表 1 所示^[4]。

表 1 在 1600 °C 时氮与合金元素的相互作用系数 e_N^j
Table 1 Interaction coefficient e_N^j between nitrogen and alloying elements at 1600 °C

e_N^N	e_N^C	e_N^{Si}	e_N^{Mn}	e_N^P	e_N^S	e_N^O	e_N^{Cr}	e_N^{Ni}	e_N^{Mo}	e_N^{Cu}	e_N^{Ti}	e_N^{Nb}
0	0.13	0.047	-0.023	0.046	0.007	-0.12	-0.045	0.01	-0.01	0.009	0.85	-0.10

因不锈钢中 [P]、[S] 和 [O] 非常低, 其相互作用系数的绝对值不大, 对氮的活度系数影响很小, 可以忽略不计。将表中的数值代入公式(5)中得出氮在不锈钢熔体中的溶解度为:

$$\lg[N] = -\frac{188}{T} - 1.245 + \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \left(\frac{3280}{T} - 0.75\right) (0.13[C] + 0.047[Si] - 0.023[Mn] - 0.045[Cr] + 0.01[Ni] - 0.01[Mo] + 0.009[Cu] + 0.85[Ti] - 0.10[Nb]) \quad (6)$$

基于不同的不锈钢的成分利用公式(6)计算(4)式中的 $\sum_j e_N^j(1873\text{ K}) \cdot [j]$ 的数值如表 2 所示。

表 2 不锈钢 $\sum_j e_N^j(1873\text{ K}) \cdot [j]$ 数值

Table 2 $\sum_j e_N^j(1873\text{ K}) \cdot [j]$ value of stainless steels

钢种	$\sum_j e_N^j(1873\text{ K}) \cdot [j]$ 值
304	-0.72
304L	-0.74
316	-0.66
316L	-0.64
2205	-0.96
201	-0.73
202J	-0.75

从表 2 中的数值可知: 最常见的不锈钢的 $\sum_j e_N^j(1873\text{ K}) \cdot [j]$ 的数值都 < -0.0573 , 因而氮在钢中的溶解度随温度的升高而降低。这与一般碳钢液中氮的溶解随温度升高而增加的规律是不同的, 这主要是由于合金元素对氮的作用, 改变了碳钢液中氮的溶解度随温度增加而升高的规律。

2 氩气脱氮的动力学控制模型

基于 AOD 氩气脱氮的动力学条件, 即氩气侧吹

搅拌, 氮在钢液传质动力学条件非常好, 其脱氮过程主要受氩气泡与钢液之间的界面化学反应控制, 氮的脱除为二级反应。根据二级脱氮的动力学模型^[5]:

$$-\frac{d[N]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot K_c ([N]^2 - [N]_i^2) \quad (7)$$

式中: $\frac{d[N]}{dt}$ - 脱氮速度; K_c - 界面化学反应常数; A - 反应表面积/ cm^2 ; V - 钢液的体积/ cm^3 ; $[N]$ - 钢液氮的百分含量/%; $[N]_i$ - 与氩气泡平衡的钢液氮的百分含量/%。

用氩气脱氮, 可以确定 $[N]_i = 0$, 代入公式积分可以分别得到:

$$\frac{1}{[N]} - \frac{1}{[N]_0} = \frac{A}{V} K_c t \quad (8)$$

式中: t - 时间/s; $[N]_0$ - 起始氮浓度。

假定单位时间氩气流量与其界面面积成正比, 即 $v_{Ar} = B \cdot A$, 公式(8)可变为:

$$\frac{V \cdot B}{K_c} \left(\frac{1}{[N]} - \frac{1}{[N]_0} \right) = V_{Ar} \quad (9)$$

式中: V_{Ar} - 吹入的氩气量。

通过(6)式和(9)式建立了冶炼 AOD 不锈钢控制氮含量的数学模型, 应用(6)式可计算出 AOD 冶炼结束后氮的含量; 为(9)式提供初始氮含量参数, 从而计算出达到目标氮含量需要的吹氩量。AOD 实际冶炼中按计算数值切换氮气、氩气冶炼时间, 确保吹入氩气量, 从而达到目标氮含量。

3 AOD 氮气合金化模型的应用

基于上面推导的控制模型, 在太钢 45 t 的 AOD (表 3) 上进行了冶炼 0Cr19Ni9N 含氮钢 (%: $\leq 0.08\text{C}, 18 \sim 20\text{Cr}, 8 \sim 11\text{Ni}, 0.10 \sim 0.16\text{N}$) 氮含量控

表 3 45 t AOD 的主要参数
Table 3 Main parameters of a 45 t AOD unit

项目	参数
公称容量/t	45
炉子总高/m	5.42
炉子外径/m	3.71
工作容积/m ³	22.37
炉容比	0.497
炉子风口数/个	3
顶枪	有
除尘能力/(m ³ ·h ⁻¹)	320 000

制的大生产应用。具体的操作工艺是:脱碳过程全部用氮气和氧气吹炼,吹炼过程结束后,改用氩气来精确控制钢中要求的氮含量目标。实际生产中 AOD 吹炼结束后测试的结果与根据钢液温度、各合金成分和在 1 标准大气压应用控制模型计算的数值对比(图 1a),脱氮控制模型(9)式计算得出数值与实测值的对比(图 1b)。从图 1 中的数据可知,实际测定结果与溶解度模型计算结果基本接近,误差在

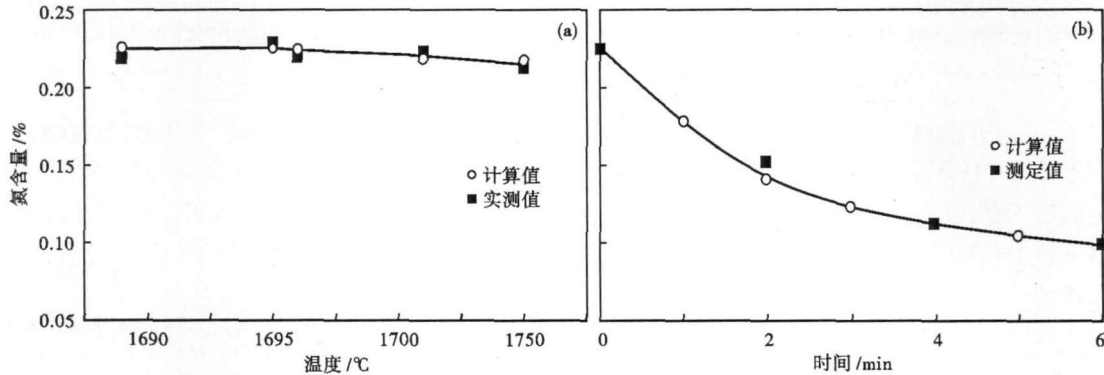


图 1 0Cr19Ni9N 不锈钢中氮溶解度模型理论计算值与实际测定结果的对比:(a)温度;(b)时间

Fig. 1 Comparison between calculated data by de-nitriding model with argon and measured data for stainless steel 0Cr19Ni9N: (a) temperature; (b) time

50 × 10⁻⁶范围之内;从图 1(b)的数据可知,实际测定结果与模型计算的结果基本吻合。基于上述结果,氮在不锈钢中的溶解度模型和氩气脱氮模型完全可以作为 AOD 冶炼含氮不锈钢的控制模型来应用,从而实现氮含量的精确控制。

4 结论

(1) 基于氮在钢液中的溶解度热力学分析推导出不锈钢氮溶解度公式,并分析了合金元素和随温度对氮溶解度的影响,确定了不锈钢氮溶解度随温度变化的临界热力学条件。

(2) 建立了氩气脱氮的控制模型,经现场应用计算出的数据与实际生产中测定的结果基本吻合。

参考文献

- 1 Pehlke R D, Elliott J F. Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, 218: 1088
- 2 Humber J C, Elliot J F. The Solubility of Nitrogen in Liquid Fe-Cr-Ni Alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, 218: 1076
- 3 Chipman J, Corrigan D A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Steel. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1965, 233: 1249
- 4 魏寿昆. 冶金过程热力学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 5 傅杰. 钢冶金过程动力学. 北京: 北京工业出版社, 2001

孙铭山(1970-),男,博士,高级工程师,2003年上海大学毕业,不锈钢的冶炼、连铸和轧制工艺技术研究及不锈钢产品开发。

收稿日期:2008-05-12

欢迎订阅 2009 年《特殊钢》杂志

(邮发代号:38-183) 定价:16.00 元/期,全年 96.00 元

全国各地邮局均可订阅