

85 t VOD 精炼超纯铁素体不锈钢的脱氮工艺及效果

邹 勇 孙铭山

(太钢不锈钢股份有限公司,太原 030003)

摘 要 分析了85 t VOD 精炼时相关工艺参数对超纯铁素体不锈钢00Cr18Mo2 和00Cr17Mo 终点氮含量的影响。结果表明,随初始碳含量增加,初始氮含量降低,钢水温度提高,适当增加脱氮时间,VOD 钢水终点氮含量降低;当控制钢水初始碳含量0.4%~0.9%、处理温度 $\geq 1590\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $\leq 70\text{ Pa}$ 、脱氮时间15~20 min、吹氩搅拌强度8~15 L/(min·t)、初始氮含量 $\leq 0.0170\%$ 、VOD 终点钢水氮含量为0.0064%~0.0095%。

关键词 VOD 超纯铁素体不锈钢 脱氮 工艺

Denitrating Process for Ultra-pure Ferrite Stainless Steel in 85 t VOD Refining and Its Effect

Zou Yong and Sun Mingshan

(Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract Effect of relative process parameters of an 85 t VOD refining unit on end nitrogen content in ultra-pure ferrite stainless steel 00Cr18Mo2 and 00Cr17Mo is analyzed. Results show that with increasing initial carbon content, decreasing initial nitrogen content, increasing temperature of liquid steel and properly increasing denitrating time, the end nitrogen in liquid steel decreases; and with controlling initial carbon content in liquid steel- 0.4%~0.9%, treating temperature $\geq 1590\text{ }^{\circ}\text{C}$, vacuum $\leq 70\text{ Pa}$, denitrating time 15~20 min, blowing argon rate for stirring 8~15 L/(min·t) and initial nitrogen content in liquid steel $\leq 0.0170\%$, the end nitrogen content in liquid steel is 0.0064%~0.0095%.

Material Index VOD, Ultra-pure Ferrite Stainless Steel, Denitrating, Process

超纯铁素体不锈钢需极低的C、N含量,以获得更加优良的性能,因此深度脱碳、脱氮成为超纯铁素体不锈钢冶炼的核心技术。本文针对太钢85 t VOD 冶炼高铬超纯铁素体不锈钢生产实践,优化VOD 脱氮工艺。

1 真空脱氮

1.1 脱氮热力学

铁液中氮的溶解遵循西华特定律:

$$[N] = \frac{1}{2}N_2 \quad [N] = \frac{K_N}{f_N} \sqrt{p_{N_2}} \quad (1)$$

由(1)式可以看出,随着氮分压的降低,铁液中氮的溶解度下降,反之,氮溶解度升高。因此,要去除钢液中氮,应设法降低氮分压。目前有两种降低氮分压的方法,一是降低系统压力,比如VOD 和RH 工艺;二是稀释法,比如AOD 工艺。

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:

$$[N] = 10^{-\frac{188}{T} - 1.245} \sqrt{p_{N_2}} \quad (f_N = 1) \quad (2)$$

由(2)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,因此,降低温度有利于降低铁液中的氮溶解度。

不锈钢中一般含有Cr、Si、Ni、Mo、Mn 及其它元素,元素间相互影响作用不能忽略,Cr、Mo、Mn 等元素降低氮的活度,不利于氮的脱出;而C、Ni 等元素能提高氮的活度,对脱氮有好处。根据Chipman 和Corrigan 的研究^[3],提高温度有利于降低钢液中的氮溶解度。

1.2 脱氮动力学

文献[4]认为,在钢液中氮形成气泡的析出压力远小于所受的外界压力,所以不能依靠形成气泡的形式排出,其脱氮过程由以下3个环节组成:(1)钢液中的氮原子向钢-气相界面扩散;(2)氮原子在气-液界面上吸附,并结合成气体分子再从界面脱附;(3)脱附的氮分子扩散到气相中。据研究可知,在高真空、低硫、低氧条件下,环节(1)为脱氮的限制环节,而气相侧的传质阻力和界面上化学反应可以忽略,即脱氮动力学由氮原子向钢-气相界面扩散传质控制。

2 VOD 脱氮影响因素分析

85 t VOD 主要设备有真空罐、真空罐盖、真空

罐盖车、真空抽气管道、主真空截止阀、破真空供氮装置、真空加料装置、蒸汽喷射泵、搅拌装置、自动取样装置等。其主要技术参数如下:平均处理钢水量 85 t;最小处理钢水量 80 t;处理周期 65 ~ 80 min;工作真空度 100 Pa;极限真空度 50 Pa;吹氩流量 0 ~ 1 400 L/min。

VOD 的冶炼工艺特点决定其脱氮过程,VOD 的脱氮过程可分为 3 个阶段,即吹氧脱碳阶段的脱氮、碳脱氧阶段的脱氮、还原及合金化阶段的脱氮。发生脱氮的部位主要有熔池表面、搅拌气体表面和钢液内部形成的 CO 气泡表面。在 VOD 冶炼实践过程中,影响脱氮的主要工艺参数有初始碳含量、温度、搅拌强度、真空度、初始氮含量、硫含量等。

2.1 初始碳含量的影响

在 85 t VOD 冶炼超纯铁素体不锈钢过程中,进行了不同初始碳含量的冶炼试验,以确定最佳初始碳含量。从试验结果看,随着初始碳含量的升高,终点氮含量下降趋势明显(图 1a)。VOD 脱氮反应主要发生在钢液中的 CO 气泡表面。碳不仅提高氮元素的活度,而且碳反应生成的 CO 气泡是脱氮反应的理想场所(CO 气泡的脱氮反应面积比其它部位大的多;CO 气泡内的氮分压非常低,钢液的平衡氮也低)。强烈的碳氧反应一方面提高了气液反应面积,另一方面也活跃了气液界面,有效提高了表观反应速度常数。因此,提高初始碳含量对脱氮非常有利。但是初始碳含量不能过高,否则会造成冶炼时间太长,喷溅厉害,损坏设备。

2.2 初始氮含量

实际生产过程中,VOD 的初始氮含量对终点氮含量有明显的影 响,初始氮含量越低,获得的终点氮含量也越低(图 1b)。因此,必须控制从 EAF、转炉

冶炼环节及其入炉原材料的氮含量,使 VOD 的加入炉料中的氮含量低于 150×10^{-6} 。

2.3 吹氩控制

通过吹氩搅拌,加强对熔池的搅动,不仅提高了氮的传质速度、改善脱氮动力学条件,而且细小弥散的氩气泡增大了反应界面和降低氮分压。太钢冶炼超纯铁素体不锈钢时,VOD 脱氮过程吹氩搅拌强度控制在 $8 \sim 15 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{t})$,搅拌强度太小不利于脱氮,搅拌强度过大会造成喷溅事故。

2.4 真空度

根据氮溶解热力学可知,真空度越高越有利于脱氮。太钢 VOD 冶炼超纯铁素体不锈钢要求真空度小于 100 Pa,在 $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,根据公式计算含铬 13% ~ 18% 的平衡氮含量为 $(50 \sim 85) \times 10^{-6}$ 。在实际生产过程中,VOD 实际真空度控制在 60 Pa 左右,因此 VOD 的真空度能满足脱氮要求。

2.5 硫含量

研究表明,表面活性元素硫对钢液脱氮过程有很大的影响。据文献[5]介绍,当硫含量较低(小于 0.015%)时,脱氮速度较快;氮硫含量超过 0.030% 时,钢液脱氮速度明显减小。通过对实践炉次的硫含量和脱氮量的数据分析,发现硫含量对脱氮速度的影响不十分明显。因为在实际生产中,为了减轻 VOD 冶炼脱硫任务、缩短处理时间,VOD 的初始硫含量都控制在 0.015% 以下,平均值仅为 0.011%,因此这个范围的硫含量不是影响脱氮的主要因素。

2.6 钢水温度

从理论上讲,对于高铬铁素体不锈钢,温度升高氮溶解度呈下降趋势。实践也证明提高温度有利于脱氮,结果见图 2(a)。但是在 VOD 的实际操作中温度控制主要是考虑脱碳和终点温度控制,而不需要为脱氮作特殊考虑。

2.7 脱氮时间

由脱氮的动力学条件可知,钢液中的氮原子向钢-气相界面扩散是脱氮的限制性环节,脱氮速率较慢,因此适当延长脱氮时间可降低 VOD 终点氮含量,但是脱氮时间太长会造成钢液增氮,这是由于后期脱氮速率下降,漏入空气使氮回升,脱氮时间与终点氮关系见图 2(b)。

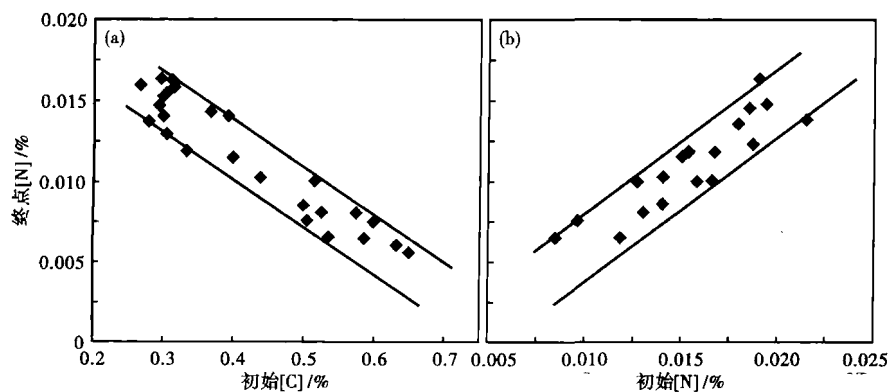


图 1 初始[C](a)和初始[N](b)对 VOD 终点[N]的影响
Fig. 1 Effect of initial [C] (a) and initial [N] (b) on VOD end [N]

3 VOD 脱氮效果

太钢冶炼 00Cr18Mo2 和 00Cr17Mo 超纯铁素体不锈钢(表1)冶炼工艺流程:铁水预处理-转炉-VOD-(LF 精炼炉)-连铸。实际生产超纯铁素体不锈钢时,VOD 主要工艺参数:钢水量 83 t 左右;脱氮真空度 ≤ 70 Pa;初始碳含量控制在 0.4% ~ 0.9%;处理温度 ≥ 1590 °C;脱氮时间 15 ~ 20 min;吹氩搅拌强度 8 ~ 15 L/(min · t);初始氮含量

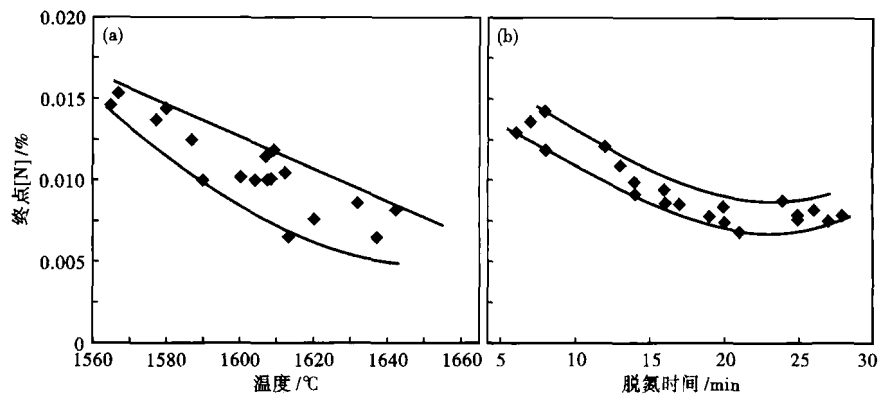


图2 钢水温度(a)和脱氮时间(b)对 VOD 终点[N]的影响

Fig. 2 Effect of liquid steel temperature (a) and denitrifying treatment time (b) on VOD end [N]

表1 00Cr18Mo2、00Cr17Mo 超纯铁素体不锈钢化学成分/%

Table 1 Chemical compositions of ultra-pure ferrite stainless steel 00Cr18Mo2 and 00Cr17Mo /%

钢种	项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N
00Cr18Mo2	标准值	≤ 0.025	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.035	≤ 0.030	17.0 ~ 20.0	1.75 ~ 2.50	≤ 0.025
	控制值	≤ 0.020	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.030	≤ 0.005	17.5 ~ 18.5	1.80 ~ 2.10	≤ 0.015
00Cr17Mo	标准值	≤ 0.025	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.040	≤ 0.030	16.0 ~ 19.0	0.75 ~ 1.50	≤ 0.025
	控制值	≤ 0.015	≤ 0.50	≤ 0.30	≤ 0.030	≤ 0.010	17.2 ~ 18.0	0.90 ~ 1.20	≤ 0.015

$\leq 0.017\%$;初始硫含量 $\leq 0.015\%$ 。

冶炼超纯铁素体不锈钢的脱氮效果见表2。从表2中可以看出,VOD 的氮含量控制稳定,终点氮含量均在 0.01% 以下,并且脱氮率在 28.89% ~ 45.88% 波动,脱氮效果明显。

表2 00Cr18Mo2 和 00Cr17Mo 钢 VOD 处理前后氮含量及脱氮率

Table 2 Nitrogen content of steel 00Cr18Mo2 and 00Cr17Mo before and after VOD refining and denitrifying rate

炉号	钢种	初始[N]/%	终点[N]/%	脱氮率/%
B3609187	00Cr18Mo2	0.013 0	0.008 6	33.85
B3609188	00Cr18Mo2	0.013 0	0.007 4	43.08
B3609282	00Cr18Mo2	0.010 0	0.006 6	34.00
B3609283	00Cr18Mo2	0.009 0	0.006 4	28.89
B3608274	00Cr17Mo	0.014 0	0.009 1	35.00
B3609814	00Cr17Mo	0.012 0	0.006 5	45.83
B3609815	00Cr17Mo	0.013 0	0.008 5	34.62
B3610241	00Cr17Mo	0.017 0	0.009 2	45.88
B3610242	00Cr17Mo	0.016 0	0.008 7	45.63
B3610357	00Cr17Mo	0.012 0	0.008 5	29.17
B3610358	00Cr17Mo	0.012 0	0.007 6	36.67
B3610621	00Cr17Mo	0.016 0	0.009 5	40.63
B3610622	00Cr17Mo	0.015 0	0.008 9	40.67

终点氮含量。

(2) 钢液中的初始氮含量越低,获得的终点氮含量也越低。

(3) 脱氮时间 15 ~ 20 min、硫含量 $\leq 0.015\%$ 、搅拌强度 8 ~ 15 L/(min · t)、真空度 ≤ 70 Pa 条件下的脱氮效果比较理想。

(4) VOD 处理结束的氮含量控制在 0.0064% ~ 0.0095%,脱氮率波动在 28.89% ~ 45.88%。

参考文献

- Pehlke R D, Elliott J F. Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, 218: 1088
- Humber J C, Elliott J F. The Solubility of Nitrogen in Liquid Fe-Cr-Ni Alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, 218: 1076
- Chipman J, Corrigan D A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Steel. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1965, 233: 1249
- 黄希祐. 钢铁冶金原理. 第2版. 北京:冶金工业出版社, 1990
- 陈国光. 真空下钢液脱氮工艺研究. 钢铁, 1999, 34(1): 17

邹勇(1975-),男,工程师,2000年北京科技大学毕业,不锈钢冶炼工艺技术开发。

4 结论

(1) 钢液中的初始碳含量越高,越有利于降低

收稿日期:2009-06-12