

· 工艺技术 ·

AOD 精炼 304 不锈钢渗氮、脱氮的计算模型与应用

沈春飞^{1,2} 蒋兴元² 尹世友¹ 姜周华¹ 李 阳¹

(1 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2 宝钢股份有限公司不锈钢分公司, 上海 200431)

摘 要 研究了 AOD 精炼 304 不锈钢过程中的渗氮和脱氮行为, 建立了渗氮和脱氮计算模型。AOD 渗氮模型在 120 t AOD 装置的验证结果显示, 剔除异常数据后, 氧化 3 期氮含量计算值与实测值之间的绝对误差在 $\pm 100 \times 10^{-4}\%$ 之间的约占总炉数的 85%; 还原期和脱硫期 AOD 脱氮模型计算结果与实测值之间的绝对误差在 $\pm 100 \times 10^{-4}\%$ 之间的约达到 80% 以上, AOD 脱硫期的氮含量命中精度约为 90%。

关键词 304 不锈钢 AOD 精炼 氮溶解行为 计算模型 应用

Calculating Model for Nitriding and Denitriding of Stainless Steel 304 in AOD Refining and Its Application

Shen Chunfei^{1,2}, Jiang Xingyuan², Yin Shiyu¹, Jiang Zhouhua¹ and Li Yang¹

(1 School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004;

2 Stainless Steel Subsidiary, Baoshan Iron & Steel Co Ltd, Shanghai 200431)

Abstract Based on the study on behavior of nitriding and denitriding of stainless steel 304 in AOD refining process, the calculating models for nitriding and denitriding of steel in AOD process have been established. The verified results for the AOD nitriding model by 120 t AOD unit refining show that after picking out the error data, in oxidation third-period the percentage for absolute error of nitrogen content in steel less than $100 \times 10^{-4}\%$ between measured and calculated values is up to 85%; and for the AOD denitriding model, in reduction period and desulphurization period the percentage for that less than $100 \times 10^{-4}\%$ between measured and calculated values is above 80%, and the aim ratio of nitrogen content in steel in AOD desulphurization period is about 90%.

Material Index Stainless Steel 304, AOD Refining, Nitrogen Solubility Behavior, Calculating Model, Application

氮作为强烈的奥氏体形成元素, 在奥氏体不锈钢、双相不锈钢等钢种中作为有益元素加入, 可以显著提高钢的力学性能、耐腐蚀性能、焊接性能以及平衡相比例等^[1-3]。

AOD (Argon Oxygen Decarburization) 法由于采用 Ar/O₂ 混吹, 消耗大量 Ar 气, 导致生产成本较高。其中氩气费用占 AOD 法生产不锈钢成本的 40% 左右。目前国内外已研究出前期用粗氩 (98% Ar, 2% N₂) 或氮气来代替纯氩进行精炼, 可大幅度地降低氩气消耗。

1 AOD 精炼过程氮溶解行为

大多数情况下, 钢液渗氮和脱氮的速率受液相传质和界面反应混合控制^[4]。在高氧位、高硫位条件下, 主要受界面反应的控制, 而在高真空、低氧位、低硫位下, 反应速率受液相传质控制。

1.1 AOD 渗氮过程模型建立

钢液增氮过程机理: 渗氮按气体向钢水表面的吸附、离解和向钢水中溶解的过程进行。即: (1) 气泡中氮气 (N₂) 由气泡内部向气泡-钢液表面的传

质; (2) 气泡-金属界面上的化学反应: N₂ = 2[N]; (3) [N] 在钢液侧边界层中的传质。

界面吸附过程成为渗氮的限制性环节。此时渗氮速度为

$$\frac{d[N]}{dt} = \frac{A}{V} (k_1^* P_{N_2}^{1/2} - k_2^* [N]) = \frac{A\rho}{W} (k_1^* P_{N_2}^{1/2} - k_2^* [N]) \quad (1)$$

式中: A- 气-钢液界面积; V- 钢液体积; W- 钢的质量; ρ - 钢液密度; k_1^* - 表观正反应速率常数; P_{N_2} - 氮气压强; k_2^* - 表观逆反应速率常数; [N]- 钢液内部氮浓度。

此反应平衡时平衡常数 k_N 为:

$$k_N = \frac{f_N [N]}{(P_{N_2}/P^0)^{1/2}}, P_{N_2}^{1/2} = \frac{f_N [N]_{sat} (P^0)^{1/2}}{K_N} \quad (2)$$

式中: f_N - 氮的活度系数; $[N]_{sat}$ - 氮的溶解度; P^0 - 标准大气压。

反应平衡时正逆反应速率常数相等, 又因传质

不是限制性环节,因此界面处氮的浓度与内部十分接近。

$$k_1^* P_{N_2}^{1/2} = k_2^* [N]_{\text{sat}} \quad (3)$$

所以(1)式可以写成:

$$\frac{d[N]}{dt} = \frac{Ap}{W} (k_1^* P_{N_2}^{1/2} - k_2^* [N]) = \frac{Apk_1^* f_N (P^0)^{1/2}}{WK_N} ([N]_{\text{sat}} - [N]) \quad (4)$$

对(4)式积分,得

$$\ln\left(\frac{[N] - [N]_{\text{sat}}}{[N]_0 - [N]_{\text{sat}}}\right) = -\frac{Apk_1^* f_N (P^0)^{1/2}}{WK_N} t \quad (5)$$

式中:[N]-*t*时刻钢液内部氮浓度;[N]₀-*t*=0时刻钢液内部氮浓度。

1.2 AOD 脱氮过程氮模型建立

钢液脱氮机理由 5 个步骤组成:(1)钢液中的 N 原子[N]从钢液内部向钢液侧液相边界层传质;(2)N 原子[N]穿过钢液侧液相边界层到液-气表面的传质;(3)在液-气界面上发生化学反应:[N]_i = 1/2N₂;(4)N₂穿过气相边界层到气相的传质;(5)N₂离开气相边界层向气相内部传质。

在 AOD 精炼过程中,脱氮过程主要在还原期和脱硫期,由于钢液内部金属液的搅拌作用,认为上述步骤(1)、(4)和(5)速度很快,不会成为脱氮过程的限制性环节,即 AOD 脱氮的动力学由[N]在钢液侧边界层的传质和界面上的化学反应混合控制。根据前期实验室试验和半工业试验,渗氮公式建立如下:

$$\frac{d[N]}{dt} = \frac{A}{V} (k_1^* P_{N_2}^{1/2} - k_2^* [N]_e) \quad (6)$$

$$\frac{d[N]}{dt} = k_N \frac{A}{V} ([N]_e - [N]) \quad (7)$$

脱氮过程中,气泡上升很快,气泡中的 P_{N₂} 很小,本模型将其忽略,则(6)式可以写为:

$$\frac{d[N]}{dt} = -\frac{A}{V} k_2^* [N]_e \quad (8)$$

式中:k_N-氮的传质系数;[N]_e-界面处氮浓度。

假设扩散边界层非常薄,不含有多余的氮原子,则稳态时两者相等,即:

$$-k_2^* [N]_e = k_N ([N]_e - [N])$$

$$[N]_e = \frac{k_N}{k_N + k_2^*} [N] \quad (9)$$

将(9)式代入(8)式,得

$$\frac{d[N]}{dt} = -\frac{Ap}{W} \frac{k_2^* k_N}{k_N + k_2^*} [N] \quad (10)$$

将(10)式积分得

$$\ln \frac{[N]}{[N]_0} = -\frac{Apk_2^* k_N}{W(k_N + k_2^*)} t \quad (11)$$

式中:[N]₀-钢液中初始氮的浓度。

(5)式与(11)式即为 AOD 精炼过程中渗氮和脱氮模型,通过实际大生产试验确定参数后,调整后即可应用于实际生产,可以较为准确地预测不锈钢成品的氮含量。

2 AOD 精炼过程氮预测模型验证

2.1 AOD 控氮模型参数确定

304 不锈钢炼钢工艺:脱磷铁水 + 铬铁→电弧炉→氩氧脱碳炉→板坯连铸。进 AOD 前母液成分为(%): 1 ~ 3C、16 ~ 20Cr、6 ~ 10Ni、0.015 ~ 0.030N。

以不锈钢分公司 2 号 120 t AOD 的 308938 炉次氮含量变化确定模型参数。将 AOD 精炼不锈钢渗氮过程按照氧氮比不同变化分为 4 阶段确定参数,其计算结果于实测值比较如图 1(a) 所示。

由图 1(a) 可见,计算值与实测值的绝对误差可以控制在 ±100 × 10⁻⁴%。

根据炉次 308938 脱氮过程分析,304 不锈钢熔体脱氮动力学以还原期和脱硫期分为两阶段确定参

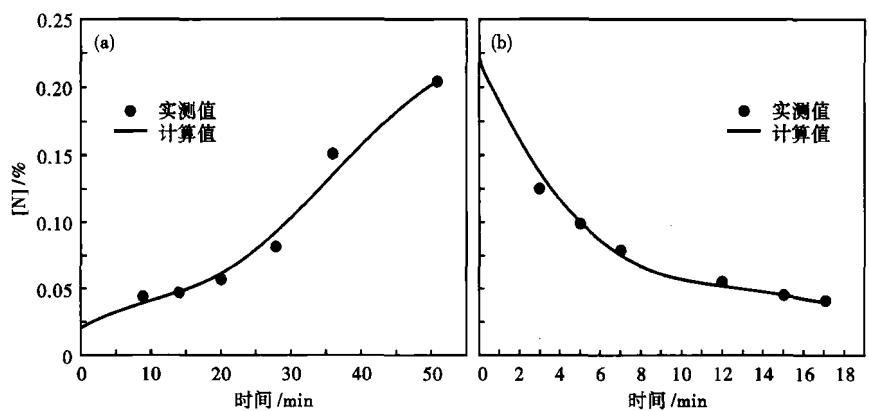


图 1 304 不锈钢 AOD 精炼时(a)渗氮过程,13 炉和(b)脱氮过程,127 炉钢中氮含量的实测值与计算值的比较

Fig. 1 Comparison between measured values and calculated values of nitrogen content in stainless steel 304 during AOD refining: (a) nitriding procedure, 13 heats; (b) denitriding procedure, 127 heats

数,建立脱氮公式,其计算结果与实测值比较如图 1(b)所示。从图 1(b)可以看出,计算值与实测值间的绝对误差在要求的范围内。

2.2 AOD 渗氮模型验证

现场 AOD 精炼不锈钢渗氮过程通常取 D2 样(动态 2),即 $O_2:N_2=40:80$ 将要结束(或结束)时。代入将初始钢液成分、温度、质量及初始氮含量输入计算模型,按照氧化 1 期→氧化 2 期→氧化 3 期计算顺序,即可得到 D2 样(氧化 3 期)氮的计算值,计算值与实测值的比较如图 2(a)所示。

在现场所取的 13 炉数据中,D2 点氮含量计算值与实测值之间的绝对误差在 $\pm 100 \times 10^{-4}\%$ 之间的有 10 炉,约占 77%。分析发现,有两炉数据的计算值与实测值差别较大,而这两炉精炼的初始成分、

吹炼时间和吹氮量与其它几炉相近。因此,样品分析误差是这两炉数据存在较大差别的主要原因。若剔除这两炉异常数据,命中精度约为 85%。

2.3 AOD 脱氮模型验证

现场 120 t AOD 精炼 304 不锈钢后期(还原期和脱硫期)是通过侧吹氩气脱氮,通常取还原期和脱硫期试样进行分析。以 D2 样的初始钢液成分、温度、质量和氮含量作为初始量,代入脱氮模型。还原期:按照氧化 3 期→氧化 4 期→还原期的计算顺序,即可得到还原期的计算值,并与实测值比较。脱硫期:按照氧化 3 期→氧化 4 期→还原期→脱硫期的计算顺序,即可得到脱硫期的计算值,并与实测值比较:

(1) 在 AOD 还原期进行了连续 127 炉数据取

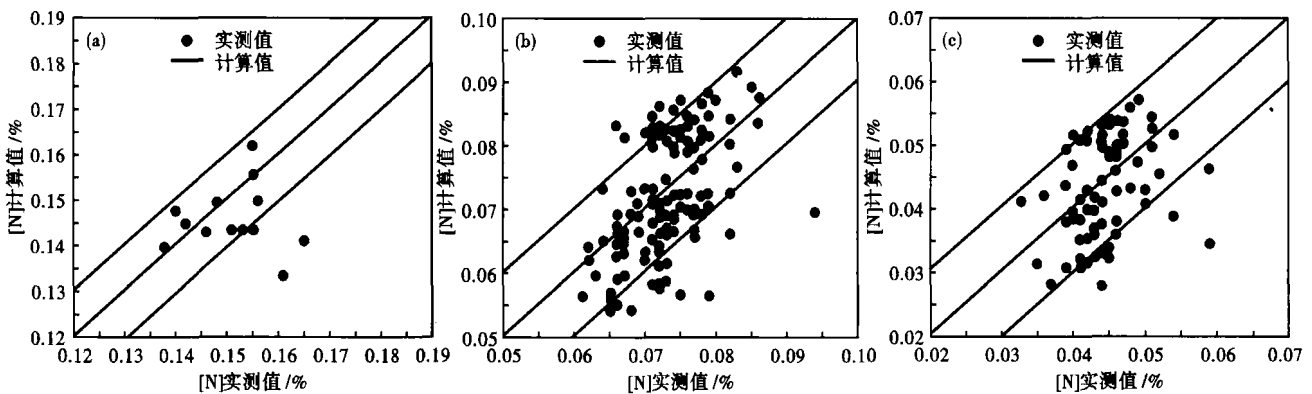


图 2 304 不锈钢 AOD 精炼时钢中氮含量的实测值和计算值比较:(a)氧化 3 期;(b)还原期;(c)脱硫期

Fig. 2 Comparison between measured values and calculated values of nitrogen content in stainless steel 304 during AOD refining: (a) oxidation 3rd period; (b) reduction period; (c) desulfurization period

样(数据无筛选),计算与实测值比较见图 2(b)。还原期氮含量计算值与实测值之间的绝对误差在 $\pm 100 \times 10^{-4}\%$ 的命中了 102 炉,命中精度达到 80%。与渗氮过程类似,个别炉次数据的计算值与实测值差别较大,主要原因是现场光谱分析的实测值存在一定的测量误差,主要表现为有的炉次成分、温度和吹气时间相近,而氮的实测值相差很大。

(2) 在 AOD 还原期进行了连续 77 炉数据取样(数据无筛选),模型计算结果与实测值比较如图 2(c)所示。脱硫期氮含量计算值与实测值之间的绝对误差在 $\pm 100 \times 10^{-4}\%$ 的命中 66 炉,命中精度达到 86%。若剔除异常数据,命中精度约为 90%。

3 结论

(1) 不进行数据筛选时,D2 点氮含量 AOD 渗氮模型计算值与实测值之间的绝对误差在 $\pm 100 \times 10^{-4}\%$ 之间的约占总炉数的 77%,剔除异常数据

后,命中精度约为 85%。

(2) 不进行数据筛选时,还原期和脱硫期 AOD 脱氮模型计算结果与实测值之间的绝对误差在 $\pm 100 \times 10^{-4}\%$ 之间的约达到 80%以上,剔除异常数据后,命中精度约为 90%。

参考文献

- 1 Alfred R, Buberl. New Creep Resistant 9% ~ 12% Cr Cast Steels for Advanced Power Plants. Proceedings of 62 WFC. USA: Philadelphia, Pennsylvania, WFO, 1996: 456
- 2 许崇臣, 冈毅民, 李民保. 氮对纯奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀性能的影响. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(3): 192
- 3 杨福宝, 李隆盛. 含氮奥氏体不锈钢性能研究[硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 1995
- 4 姜周华, 陈兆平, 黄宗泽. 不锈钢冶炼及凝固过程氮的控制. 钢铁, 2005, 40(3): 32

沈春飞(1968-),男,硕士,高级工程师,不锈钢冶炼技术。

收稿日期:2009-04-15