

VOD 精炼 316L 不锈钢吹氮合金化的研究

时彦林^{1,2} 包燕平¹ 董中奇²

(1 北京科技大学冶金工程研究院, 北京 100083; 2 河北工业职业技术学院金属材料系, 石家庄 050091)

摘要 用 0.8 kg 钢水石墨坩埚的硅钼棒炉研究了常压下氮气分压(33 ~ 100 kPa)、吹氮时间(0 ~ 50 min)、吹氮流量(0.3 L/min)、钢液温度(1773 ~ 1833 K)对 316L 钢(%: 0.031C, 16.13Cr, 10.12Ni, 2.12Mo, 0.028N) 中氮含量的影响, 并试验了在前期真空条件下 1853 ~ 1833 K 吹氮 40 min, 2 kPa, 0.1 L/min, 中期吹氮 40 min, 100 kPa, 0.3 L/min, 后期吹氮 50 min, 100 kPa, 自然冷却至 1773 K 时 316L 钢水的增氮行为。结果表明, 钢中氮含量随着吹氮时间、氮分压的增加而增大, 常压下吹氮 10 min, 钢液含氮量即可超过 0.10%, 随吹氮流量增加钢液达到饱和的时间缩短, 氮的溶解度随着钢液温度的降低而升高。应用热力学和动力学模型进行了分析。

关键词 VOD 316L 不锈钢 吹氮合金化 热力学模型

A Study on Blowing Nitrogen Alloying of Stainless Steel 316L with VOD Refining

Shi Yanlin^{1,2}, Bao Yanping¹ and Dong Zhongqi²

(1 Engineering Research Institute, University of Science and Technology, Beijing 100083;

2 Department of Metal Material Engineering, Hebei Professional College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091)

Abstract The effect of nitrogen partial pressure (33 ~ 100 kPa), nitrogen blowing time (0 ~ 50 min), nitrogen rate (0.3 L/min) and liquid temperature (1773 ~ 1833 K) in normal atmosphere condition on nitrogen content in steel 316L (%: 0.031C, 16.13Cr, 10.12Ni, 2.12Mo, 0.028N) has been studied and the behavior of nitrogen absorption in steel 316L with nitrogen blowing for 40 min, 2 kPa, 0.1 L/min at 1853 ~ 1833 K in initial vacuum condition, nitrogen blowing for 40 min, 100 kPa, 0.3 L/min in middle period and nitrogen blowing for 50 min, 100 kPa then natural cooling to 1773 K in last period is tested by using silicon-molybdenum furnace with graphite crucible containing 0.8 kg steel liquid. Results show that with increasing nitrogen blowing time and nitrogen partial pressure the nitrogen content in steel increases, the nitrogen content in liquid is more than 0.10% as nitrogen blowing for 10 min in normal atmosphere, with increasing nitrogen rate the time that come to saturated nitrogen in liquid decreases and with decreasing temperature of liquid the solubility of nitrogen increases. The analysis on nitrogen absorption is carried out by thermodynamic and dynamic models.

Material Index VOD, Stainless Steel 316L, Blowing Nitrogen Alloying, Thermodynamic Model

不锈钢中的氮可部分甚至全部代替昂贵的镍, 在力学、机械、耐腐蚀性能等方面具有优越的性能, 经济效益显著^[1~3]。含氮不锈钢已成为冶金行业关注的问题之一, 对其研究也日益受到各方面的重视。从目前开发的不锈钢品种结构来看, 其钢种均属于超低碳氮型不锈钢和低碳控氮型不锈钢, 需通过三步法工艺冶炼, 故改进三步法冶炼工艺特别是 VOD 精炼工艺, 提高不锈钢冶炼能力, 是确保钢产能提高的前提。本文主要对常压和真空条件下吹氮工艺因素进行研究, 旨在探索一条 VOD 炉冶炼条件下不锈钢的吹氮工艺生产路线。

1 实验方法和步骤

实验选用硅钼棒炉, 用可控硅调压器控制炉子输入功率来控制炉子温度, 用双铂铑热电偶测温, 316L 不锈钢的化学成分如表 1, 实验装置如图 1 所示。

实验步骤为: 石墨保护坩埚放入炉内; 将装有约

表 1 实验用 316L 不锈钢化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of stainless steel 316L / %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
0.031	0.57	1.00	0.021	0.004	16.13	10.12	2.12	0.028

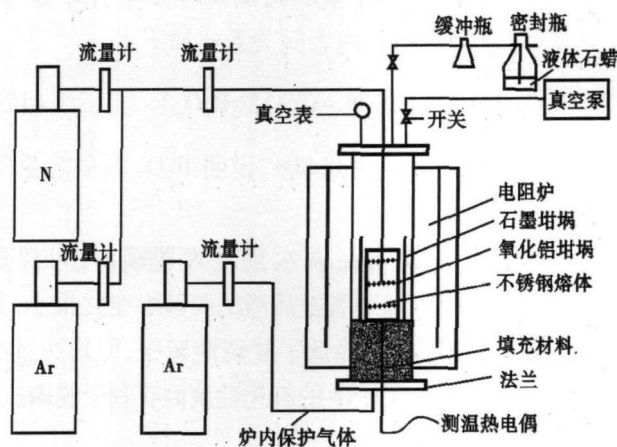


图 1 真空吹氮工艺实验装置

Fig. 1 Experimental device for vacuum nitrogen blowing process

0.8 kg 的 316L 不锈钢料的刚玉坩埚放入电阻炉等温带中;使吹氮管自炉口下放至刚玉坩埚上方固定并随炉升温;在 Ar 气氛下(炉底吹入)电阻炉加热升温,待钢料熔清并达到实验要求温度后,保温 20 min,在真空状态下用石英管抽取 1# 样,每次取样约为 20 g;根据实验要求,调节氮气和氩气流量值达到要求后,将吹氮管插入不锈钢熔体中吹气,吹入气体保持稳定和均匀;每间隔 10 min 取样一次;取样结束后,电阻炉断电降温,在此过程中取出刚玉坩埚和剩余钢样并冷却至室温。

2 实验结果和讨论

2.1 非真空条件下吹氮工艺对钢液吸氮的影响

图 2(a) 为温度 1833 K、吹入气体总流量

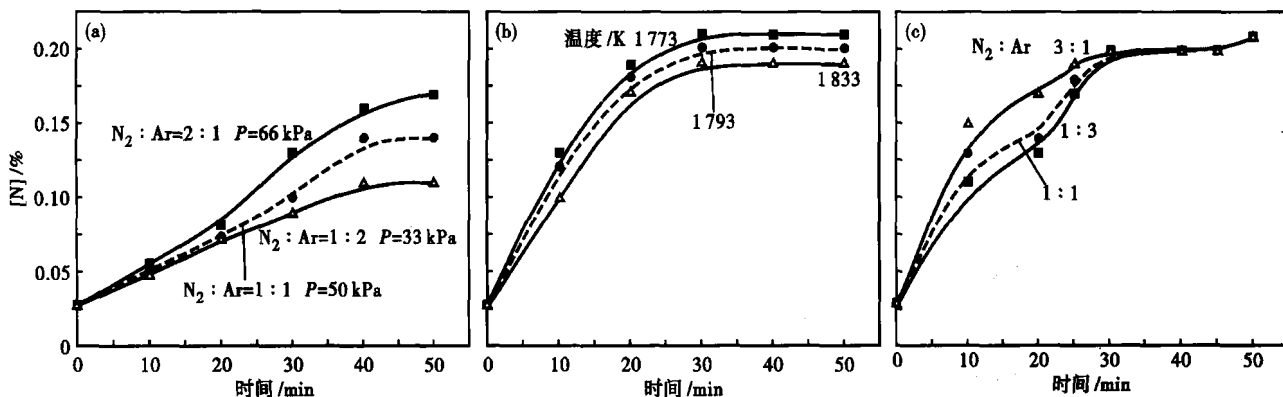


图 2 常压下氮分压(a),钢液温度(b),吹 N_2 -Ar 20 min + 吹 N_2 20 min N_2 /Ar 比例(c)对 316L 钢液氮含量的影响

Fig. 2 Effect of nitrogen partial pressure (a), temperature of liquid (b) and N_2 /Ar ratio with initial blowing N_2 -Ar for 20 min + blowing N_2 for 20 min (c) on nitrogen content in liquid of stainless steel 316L in normal atmosphere

VOD 加料、还原、破真空阶段时氮在不锈钢液中的溶解和析出曲线。从图 2(c) 中可以看出,在温度为 1763 K, 钢液中的氮含量随着氮分压的增大而增加。0~10 min 的增氮速率大于 10~20 min 的增氮速率。在温度为 1743 K 30 min 后达到溶解度值即钢液中的氮含量达到饱和。

2.2 真空条件下吹氮工艺对钢液吸氮的影响

前期真空下吹氮 40 min, $P=2$ kPa, 流量 $N_2=0.1$ L/min, 初始温度为 1853 K 或 1833 K; 中期 $P=100$ kPa, 流量 $N_2=0.3$ L/min, 吹 40 min; 温度降至 1793 K; 后期 50 min, $P=100$ kPa, 自然冷却至 1773 K。

由图 3 可知, (1) 真空条件下钢中氮含量随吹氮温度的降低而增大; (2) 氮分压为 2 kPa 时, 氮含量不能达到 0.05%; (3) 实验中期阶段在大气条件下, 增氮速率与温降速率成正比; (4) 实验后期阶段大气不吹氮条件下, 温降速率为 0.4 °C/min, 实验(1) 钢液中氮析出 0.01% 后达到平衡值 0.19%; 实验(2)

0.3 L/min, 氮分压不同, 模拟不同真空度下氮在不锈钢液中的溶解度曲线。从图 2(a) 中可以看出, 钢液中氮含量随着吹氮时间的增加而增大; 且吹氮约 40 min 时钢液中的氮含量基本达到平衡; 钢液中氮的溶解度随着氮分压的增大而增大。

图 2(b) 为不同温度, 氮气流量为 0.3 L/min, 模拟 VOD 破真空后氮在钢液中的溶解曲线。从图 2(b) 中可以看出, 钢液中氮含量随着吹氮时间的增加而增大, 吹氮时间 30 min 后氮基本饱和; 吹氮 20 min 后钢液中的含氮量均超过 0.12%, 钢液中氮的溶解度随着温度的降低而升高。

图 2(c) 为前期 1813 K, 0~20 min 氮、氩混合吹入, 后期 1793 K, 20~40 min 吹入高纯氮气, 模拟

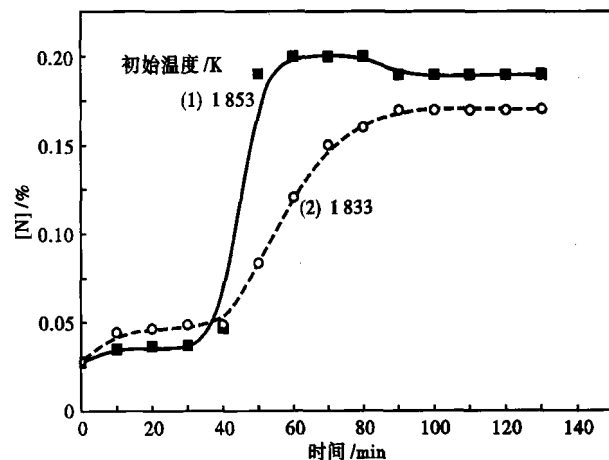


图 3 真空吹氮初始钢液 1853 K 和 1833 K 时 316L 不锈钢液中氮的变化

Fig. 3 Change of nitrogen content in liquid of stainless steel 316L with nitrogen blowing in vacuum, at initial liquid temperature 1853 K and 1833 K

中钢液氮含量增加 0.01% 后达到 0.17%。分析冷却后的两个剩余试样, 氮含量分别为 0.19% 与

0.17%, 与 1 723 K 平衡值相同, 说明吹氮后钢液在冷却和凝固过程中氮含量未发生变化, 这为精炼出站后钢中氮含量精确控制提供实验依据; (5) 实验 (1) 初始吹氮温度高, 但最终钢液中氮含量反而高, 说明最终钢中氮含量与初始吹氮温度无关, 与过程吹氮工艺相关性更大; (6) 两组实验 1 723 K 钢液氮含量不同, 说明最终钢液中氮含量不仅取决于热力学氮溶解度, 还取决于过程吹氮工艺等动力学条件。

2.3 实验结果及分析

实验结果表明, 钢液中氮含量随着吹氮时间的增加而增大; 钢液中氮的溶解度随着氮分压的增大而增大, 随着温度的降低而升高。随吹氮流量的增加钢液中氮含量达到饱和的时间减小。根据钢液氮溶解度的热力学模型可知^[4]:

$$\lg [N] = -\frac{188.1}{T} - 1.246 + \lg \sqrt{\frac{p_{N_2}}{p^\ominus}} - \left(\frac{3\,280}{T} - 0.75 \right) \\ (0.118[C] + 0.043[Si] + 0.011[Ni] + \\ 3.5 \times 10^{-5} [Ni]^2 - 0.024[Mn] + 3.2 \times 10^{-5} \\ [Mn]^2 - 0.013[Mo] + 7.9 \times 10^{-5} [Mo]^2 - \\ 0.048[Cr] + 3.5 \times 10^{-4} [Cr]^2) \quad (1)$$

式中: p_{N_2} - 氮分压/Pa; p^\ominus - 标准大气压/Pa; T - 温度/K。

氮在不锈钢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关系: (1) 由于氮与大部分合金元素都可以形成氮化物 (以吸热反应为主), 所以随着温度的降低, 氮的溶解度升高; (2) Mn、Mo、Cr 等元素含量增加可使氮溶解度增加, C、Si、Ni 等元素含量增加可降低氮含量溶解度; (3) 随着压力的升高而增大。一般认为: 在低压范围内, 溶解度符合 Sivert 平方根定律, 而相对较高的压力下, 氮的溶解度与 Sivert 定律已经产生了误差。当然, 钢液中的氮含量, 除了热力学条件外, 还受到动力学条件的影响。

钢液渗氮和脱氮的动力学模型: 钢液在精炼过程中, 始终存在着脱氮和吸氮的过程。在此认为, 脱氮和吸氮的过程是独立的, 互不干涉。钢液中氮含量的宏观变化速率由吸氮和脱氮的速度差决定^[5]:

$$\pm \left(\frac{d[N]}{d\tau} \right) = \left(\frac{d[N]}{d\tau} \right)_{abN} - \left(-\frac{d[N]}{d\tau} \right)_{deN} \quad (2)$$

式中: $\left(\frac{d[N]}{d\tau} \right)$ - 钢液中氮含量的宏观变化速率;

$\left(\frac{d[N]}{d\tau} \right)_{abN}$ - 钢液中渗氮速率; $\left(-\frac{d[N]}{d\tau} \right)_{deN}$ - 钢液中

脱氮速率; “+”表示钢液增氮; “-”表示钢液脱氮。

钢液的吸氮过程机理: 根据双膜理论, 氮从气相到钢液内部的过程, 即吸氮的过程包括以下 5 个步骤: (1) N_2 从气相内部向气相边界层传质; (2) N_2 气相边界层扩散; (3) N_2 在气-液界面上发生化学反应, $N_2 = 2[N]$; (4) $[N]$ 在液相边界层传质; (5) $[N]$ 从液相边界层向钢液内部扩散。

增氮的速度受速度最慢的环节决定。在 VOD 冶炼过程中由于底吹氮气, 气泡很小, 钢液内部产生搅拌、对流等作用, 使得步骤 (1) 和步骤 (5) 速度很快, 不可能称为限制环节。 N_2 气相边界层扩散速度也比气-液界面反应速度快得多, 认为步骤 (2) 也不会成为吸氮过程的限制性环节。限制性环节可能是步骤 (3) 步骤 (4) 或者它们之间的耦合。

3 结论

(1) 在常压条件下研究了吹氮时间对 316L 不锈钢吸氮量的影响, 钢液中氮含量随着吹氮时间的增加而增大。

(2) 316L 不锈钢中氮的溶解度随温度的降低而升高, 随氮分压的增大而增大。

(3) 随吹氮流量的增加 316L 不锈钢液中氮含量达到饱和的时间减小。

(4) 钢液吸氮速率随氮分压的增大而增大, 随钢液温度降低而增大, 常压下吹氮 10 min, 钢液含氮量即可超过 0.10%, 这为工业生产条件下 VOD 破真空后吹氮生产中氮型 316L 不锈钢提供了实验依据。

(5) 钢中氮含量与初始吹氮温度无关, 与过程吹氮工艺相关性更大。应用 316L 不锈钢氮溶解度热力学和动力学模型吹氮工艺的影响进行理论解释, 钢液中氮含量不仅取决于热力学氮溶解度, 还取决于过程吹氮工艺等动力学条件。

“十一五”国家科技支撑计划资助项目 (2006BAE03A06)

参考文献

- 1 王松涛, 杨柯, 单以银, 等. 高氮奥氏体不锈钢与 316L 不锈钢的冷变形行为研究. 金属学报, 2007, 43(2): 171
- 2 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
- 3 许崇臣, 冈毅民. 氮含量对高纯奥氏体不锈钢耐腐蚀性能的影响及机理的研究. 钢铁研究学报, 1996, 8(增): 20
- 4 Chipman J, Corrigan D A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Steel. Transaction Magnetic Society of Japan, 1965, 233(7): 1249
- 5 傅杰. 钢冶金过程动力学. 北京: 冶金工业出版社, 2001

时彦林 (1967-), 男, 博士生, 副教授, 1990 年燕山大学毕业, 钢铁冶金研究。

收稿日期: 2010-10-13