

非真空吹氮工艺对 316L 奥氏体不锈钢吸氮行为的影响

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工程系,石家庄 050091)

摘要 在实验室通过刚玉坩埚-硅钼棒电阻炉研究了吹氮时间(0~50 min),氮气分压(35~100 kPa),吹氮流量(总流量 0.3 L/min; N₂:Ar=1:3~3:1),钢液温度(1 773~1 833 K)对 0.8 kg 316 L 不锈钢液(%:0.031C、16.13Cr、10.12Ni、2.12Mo)中氮含量的影响。结果表明,钢中氮含量随着吹氮时间、氮分压的增加而增大,随吹氮流量增加钢液氮含量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。应用热力学模型和动力学模型对实验结果进行分析。

关键词 吹氮 316L 不锈钢 热力学模型 动力学

Effect of Non-Vacuum Nitrogen Blowing Process on Nitrogen Absorption Behavior of Austenite Stainless Steel 316L

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

(1 Metallurgical Engineering Research Institute, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Department of Metal Materials Engineering, Hebei College of Professional Technology for Industry, Shijiazhuang 050091)

Abstract Effect of nitrogen blowing time (0~50 min), nitrogen partial pressure (35~100 kPa), nitrogen blowing rate (total flow rate 0.3 L/min with N₂:Ar=1:3~3:1), liquid temperature (1 773~1 833 K) on nitrogen content in 0.8 kg liquid of austenite stainless steel 316L (%:0.031C, 16.13Cr, 10.12Ni, 2.12Mo) has been studied by using corundum crucible-silicon-molybdenum rod electric resistance furnace in laboratory. Results show that with increasing nitrogen blowing time and nitrogen partial pressure the nitrogen content in steel increases; with increasing blowing nitrogen rate the time that nitrogen content in liquid comes up to saturation value reduces and with decreasing liquid temperature the dissolvability of nitrogen in steel increases. Analysis on test results is carried out by using thermodynamics and kinetics models.

Material Index Nitrogen Blowing, Stainless Steel 316L, Thermodynamics Model, Kinetics

不锈钢中的氮可部分甚至全部代替昂贵的镍,氮含量达到一定量后,不锈钢在力学、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]。含氮不锈钢的增氮工艺基本可以分为 2 类^[4]:一类是用富氮合金(如氮化铬、氮化硅、氮化钒、氮化锰、氮化铁)等进行合金化,其优点是钢中氮含量较易精确控制,其缺点是富氮合金昂贵造成含氮钢生产成本提高;另一类是用氮气增氮。利用资源丰富且价格低廉的氮气作原料,通过向钢液中吹氮气进行合金化,进一步降低冶炼成本,此法得到了不锈钢生产厂家重视,但应用较少,主要原因^[5]:(1)常压下氮在钢液中的溶解度不高;(2)在精炼炉中采用氮气吹入钢液加氮,钢液温度损失严重,冶炼温度不易控制;(3)回收率未知且不稳定,一般在冶炼现场缺少快速分析仪器等。超低碳含氮不锈钢必须通过 VOD 工艺冶炼,故研究 VOD 精炼工艺下如何控制吹氮工艺是用增加氮气方法生产超低碳含氮不锈钢的前提。本文模拟 VOD 精炼条件下,在加料、还原、破真空阶段吹氮,对非真空条件下吹氮工艺因素进

行研究。

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和炉子温度,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。

表 1 316L 不锈钢的化学成分/%

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

实验步骤为:石墨保护坩埚放入炉内;装有约 0.8 kg 的 316L 不锈钢料的刚玉坩埚放入电阻炉等温带中;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,待钢料熔清并达到试验要求温度分别为 1 773、1 793、1 833 K 后,保温 20 min,用石英管抽取 1#样;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

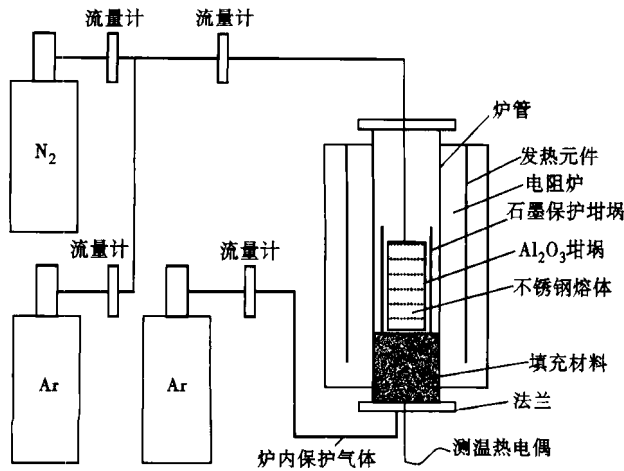


图 1 非真空吹氮工艺实验装置示意图

Fig. 1 Schematics of experimental device for non-vacuum nitrogen blowing process

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 实验结果

从图 2 可见,吹气总流量 0.3 L/min 时,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 3 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。从图 3 可见:(1)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;(2)吹氮 20 min 后钢液氮质量分数均超过 0.12%,钢液中氮的溶解度随着温度的降低而升高。

图 4 为前期 1 813 K, 0 ~ 20 min 吹入氮、氩混合

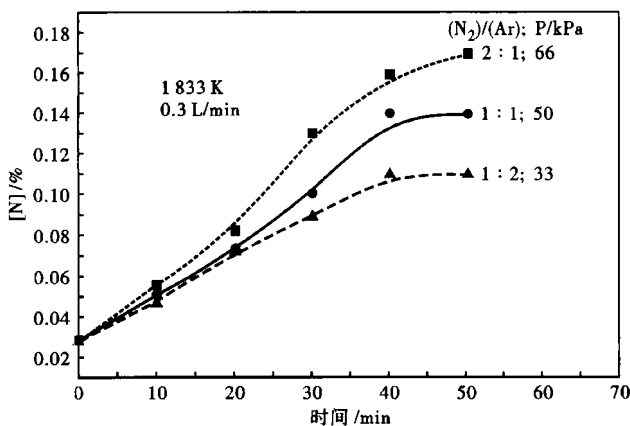


图 2 氮分压和吹氮时间对 316L 不锈钢液氮含量的影响
Fig. 2 Effect of nitrogen partial pressure and nitrogen blowing time on nitrogen content in liquid of stainless steel 316L

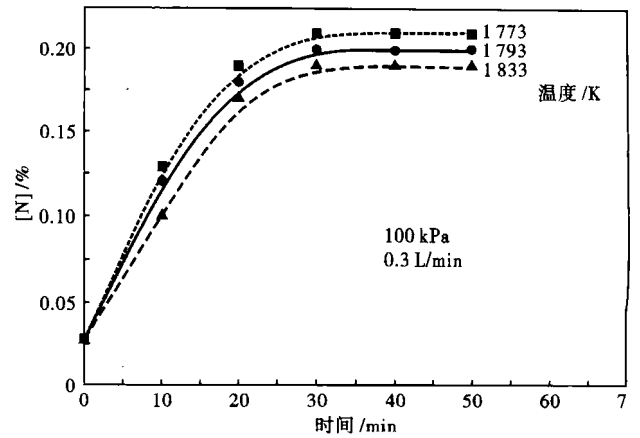


图 3 钢液温度和吹氮时间对 316L 不锈钢液中氮含量的影响

Fig. 3 Effect of liquid temperature and nitrogen blowing time on nitrogen content in liquid of stainless steel 316L

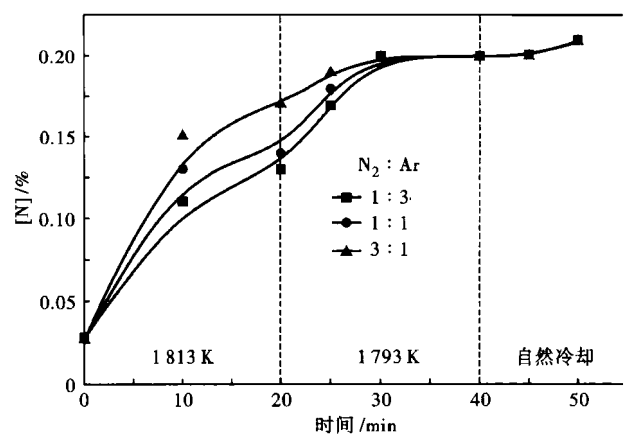


图 4 吹氮工艺对 316L 不锈钢液氮含量的影响

Fig. 4 Effect of nitrogen blowing process on nitrogen content in liquid of stainless steel 316L

气体,后期 1 793 K, 20 ~ 40 min 吹入高纯氮气,模拟 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 4 可见,1 813 K 时,钢液中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 1 793 K,吹 10 min 后钢液中的氮含量达到饱和。在 4 min 以后,自然冷却阶段,钢液要吸氮。

2.2 钢液吸氮的影响因素

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少。根据钢液氮溶解度的热力学模型可知^[6]:

$$\lg [N] = -\frac{188.1}{T} - 1.246 + \lg \sqrt{P_{N_2}/P^\ominus} - \left(\frac{3280}{T} - 0.75 \right)^n$$

$$n = (0.118 [C] + 0.043 [Si] + 0.011 [Ni] + 3.5)$$

$$10^{-5}[\text{Ni}]^2 - 0.024[\text{Mn}] + 3.2 \times 10^{-5}[\text{Mn}]^2 - 0.013[\text{Mo}] + 7.9 \times 10^{-5}[\text{Mo}]^2 - 0.048[\text{Cr}] + 3.5 \times 10^{-4}[\text{Cr}]^2 \quad (1)$$

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)氮与大部分合金元素都可以形成氮化物(以吸热反应为主),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)氮溶解度随着压力的升高而增大。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。

将表1所示的316L不锈钢成分代入式(1),通过计算可知,在1773~1873K条件下,生产0.05%~0.10%N 316L不锈钢,氮分压要控制在6~28kPa;生产0.10%~0.20%N 316L不锈钢,氮分压要控制在22~101kPa。在本实验所用316L不锈钢成分条件下,常压下氮在溶解度只能达到0.21%,要生产氮含量0.21%以上的该成分不锈钢,必须采用加压或添加富氮合金的办法。

2.3 钢液吸氮的动力学分析

(1)钢液渗氮和脱氮的动力学模型:钢液精炼过程中,始终存在着脱氮和吸氮的过程。可认为脱氮和吸氮过程是独立的,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^[7]:

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

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

$\left(\frac{d[\text{N}]}{d\tau} \right)_{\text{abN}}$ -钢液中渗氮速率; $\left(- \frac{d[\text{N}]}{d\tau} \right)_{\text{deN}}$ -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,吸氮的过程有5个步骤:① N_2 从气相内部向气相边界层传质;② N_2 在气相边界层扩散;③ N_2 在气-液界面上发生化学反应, $\text{N}_2 = 2[\text{N}]$;④ $[\text{N}]$ 在液相边界层传质;⑤ $[\text{N}]$ 从液相边界层向钢液内部扩散。

VOD过程由于底吹氮气,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,不可能成为限制环节。 N_2 在气相边界层扩散速度也比气-液界面反应速度快得多,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和步骤④或者它们之间的耦合。

(2)316L不锈钢熔体吸氮速率动力学模型:

$$\ln \frac{[\text{N}]_e - [\text{N}]_0}{[\text{N}]_e - [\text{N}]} = k\tau \quad (3)$$

式中: k -渗氮过程速度常数/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$); τ -渗氮时间/min; $[\text{N}]_e$ -与气相平衡时钢液的氮含量即氮的溶解度 $[\text{N}]_{\text{sat}}$; $[\text{N}]$ - t 时刻钢液中的氮含量; $[\text{N}]_0$ -起始时刻($t=0$)钢液中的氮含量。

根据试验值,316L不锈钢氮分压100kPa时, $T=1813, 1793\text{K}$ 的渗氮动力学速率公式为:

$$\ln \frac{[\text{N}]_t - [\text{N}]_e}{[\text{N}]_0 - [\text{N}]_e} = -0.0105t \quad (4)$$

$$\ln \frac{[\text{N}]_t - [\text{N}]_e}{[\text{N}]_0 - [\text{N}]_e} = -0.0131t \quad (5)$$

3 结论

(1)在非真空条件下,钢液中氮含量随着吹氮时间、氮分压的增大和温度的降低而增加;钢液中氮含量达到饱和的时间随吹氮流量的增加而减少。

(2)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。吹氮20min后钢液氮质量分数均超过0.12%。

(3)316L不锈钢中氮含量与初始吹氮温度无关,主要取决于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

- 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
- 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
- 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
- 康显澄.含氮不锈钢.特钢技术,1994(3):1
- 李刚.含氮不锈钢常压下采用氮气增氮的工艺研究:[博士学位论文].北京:北京科技大学,2008
- Chipman J, Corrigan D A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Steel. Transaction Magnetic Society of Japan, 1965, 233(7): 1249
- 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:2011-04-06