

· 试验研究 ·

真空感应炉熔炼合金钢时用氮化物增氮的试验研究

岳江波 甘晓龙 陈子宏

(武钢钢铁(集团)公司研究院,武汉 430080)

摘要 分析了真空度、温度和氮化物成分对钢中氮溶解度影响,并在 50 kg 真空感应炉对不同化学成分合金钢(/% :0.06 ~ 0.36C, ≤ 3.23Si, ≤ 2.20Al, ≤ 9.00Cr) 进行 3 种氮化物-氮化硅、氮化锰和氮化铬的增氮试验。结果表明,气相中氮气分压对钢液中氮溶解度影响最大;钢中 Ti、Cr 提高氮溶解度和氮化物的收得率;增加 C 含量则降低氮溶解度和氮化物的收得率;钢中含有一定量的铝,可以显著提高氮化物的收得率。40 kPa 氩气压力,1 600 ~ 1 650 °C 时在硅钢、结构钢和 9% Cr 钢中氮化硅、氮化锰、氮化铬的收得率分别为 25% ~ 30%、30% ~ 50%、60% ~ 100%。

关键词 真空感应炉 合金钢 氮化物 增氮 收得率

Experimental Research on Adding Nitrogen in Alloy Steels by Nitride in Vacuum Induction Furnace Melting

Yue Jiangbo, Gan Xiaolong and Chen Zihong

(Research and Development Institute, Wuhan Iron and Steel (Group) Corp, Wuhan 430080)

Abstract The effect of vacuum, temperature and nitride composition on nitrogen solubility in steel is analyzed and the test of adding nitrogen in alloy steel with various chemical composition (/% : 0.06 ~ 0.36C, ≤ 3.23Si, ≤ 2.20Al, ≤ 9.00Cr) by three kinds of nitrides-silicon nitride, manganese nitride and chromium nitride in a 50 kg vacuum induction furnace is carried out. Results show that the effect of nitrogen partial pressure in gas phase on nitrogen solubility in liquid is greatest; with containing Ti and Cr in steel the nitrogen solubility in steel and yield of nitride increase; with increasing C content in steel the nitrogen solubility in liquid and yield of nitride decrease; with containing definite aluminium in steel the yield of nitride obviously increases. With 40 kPa argon pressure at 1 600 ~ 1 650 °C, the yield of silicon nitride, manganese nitride and chromium nitride being respective in silicon steel, structural steel and 9% Cr steel is respectively 25% ~ 30%, 30% ~ 50% and 60% ~ 100%.

Material Index Vacuum Induction Furnace, Alloy Steel, Nitride, Adding Nitrogen, Yield

氮是钢中常见元素之一,氮原子在钢中具有固溶强化和提高钢的淬透性、提高蠕变强度,并与钢中其他元素化合,有沉淀硬化作用。在真空感应炉中,氮元素受真空冶炼的影响,多数氮化物会在钢液中分解析出氮气,给钢液增氮带来困难。本文探讨了氮元素在钢中溶解度的影响因素,通过加入氮化物增加钢中氮含量,总结出真空感应炉冶炼品种钢时氮元素控制工艺要求。

1 钢中氮溶解度的影响因素

在铁液中氮的溶解反应为:

$$\frac{1}{2} \{N_2\} = [N]_{Fe} \quad \lg K_N = -\frac{188}{T} - 1.17 \quad (1)$$

$$\text{平衡常数为: } K_N = \frac{f_N [N]_{Fe}}{(P_{N_2}/P^\theta)^{1/2}} \quad (2)$$

式中: K_N -平衡常数; f_N -钢液中氮的活度系数; P_{N_2} -氮气分压; P^θ -标准大气压力。对式(2)取对数,得:

$$\lg [N] = \lg K_N + \frac{1}{2} \lg (P_{N_2}/P^\theta) - \lg f_N \quad (3)$$

氮的活度系数 f_N 可用 Chipman^[1]表示为:

$$\lg f_N = \left(\frac{3}{T} \cdot 280 - 0.75 \right) \sum_{j=1}^n e_N^j [j] \quad (4)$$

式中: e_N^j -合金元素 j 对氮的相互作用系数; $[j]$ -钢液中合金元素含量。

代入 K_N ^[2]和合金元素对氮的相互作用系数(表1)^[3],得:

$$\lg [N] = -\frac{188}{T} - 1.17 + \frac{1}{2} \lg (P_{N_2}/P^\theta) - \left(\frac{3}{T} \cdot 280 - 0.75 \right) \sum_{j=1}^n e_N^j [j] \quad (5)$$

由式(5)看出,影响钢中氮溶解度的因素分别为氮气分压、温度和钢液中元素含量。从式(5)计算得到钢种 1# 硅钢、2# 结构钢和 3# 9% Cr 钢(成分见表 2) 3 种钢种下氮气分压和温度分别对氮溶解度

表 1 铁中一些合金元素对氮的一阶相互作用系数, 1873 K

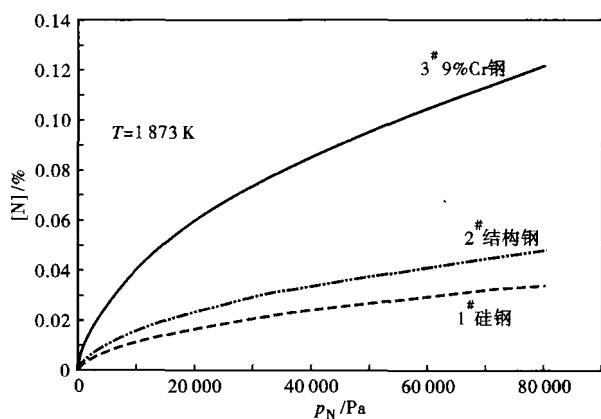
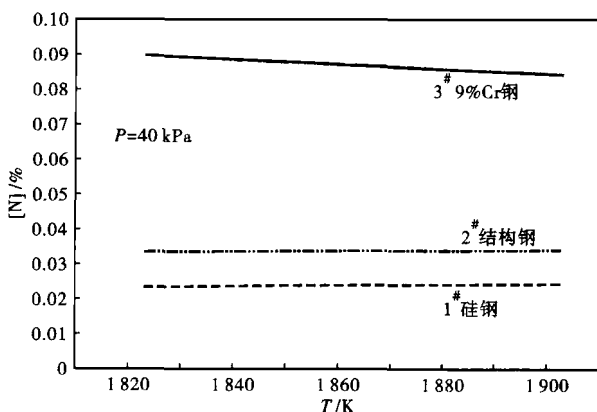
Table 1 1st order interaction coefficients of some alloying elements in Fe on nitrogen at 1873 K

j	Ti	Zr	V	Nb	Cr	Mn	Ni	Cu	Al	Si	B	C	N
e_N^j	-0.93	-0.63	-0.098	-0.05	-0.048	-0.024	0.011	0.006	0.04	0.043	0.083	0.118	0.13

表 2 3 种钢种成分

Table 2 Analysis of three kinds of steel

钢种	序号	C	Si	Mn	Cr	N
硅钢	1 [#]	0.055	3.23	0.04	-	0.001 8
结构钢	2 [#]	0.16	0.35	1.55	-	0.005 9
9% Cr 钢	3 [#]	0.12	0.40	0.52	9.00	0.041 0

图 1 1873 K 下氮分压对 1[#]硅钢、2[#]结构钢和 3[#]9% Cr 钢中氮溶解度的影响Fig. 1 Effect of nitrogen partial pressure on nitrogen solubility in 1[#] silicon steel, 2[#] structural steel and 3[#] 9% Cr steel at 1873 K图 2 40 kPa 氮分压下温度对 1[#]硅钢、2[#]结构钢和 3[#]9% Cr 钢中氮溶解度的影响Fig. 2 Effect of temperature on nitrogen solubility in 1[#] silicon steel, 2[#] structural steel and 3[#] 9% Cr steel at 40 kPa nitrogen partial pressure

的影响, 见图 1 和图 2。

从图 1 可以看出, 在氮分压从 0 到 80 kPa 变化时, 氮溶解度从 0 分别增加至 0.034%、0.048%、0.12%。在真空感应炉中, 炉内真空度都在 10 Pa

以上, 钢中氮溶解度都在 20×10^{-6} 以下, 在真空状态加入氮化物, 氮化物容易分解, 造成氮化物利

用率低下。真空熔炼时钢液中氮的溢出作用在钢液表面受到炉内保护气体总压力和钢液溶入的氮气的双重影响, 这时影响钢液中氮溶解度的压力不是氮分压而是炉内保护气体总压力^[4], 因此真空熔炼加入氮化物前冲入氩气保护, 可以提高钢中氮溶解度和氮化物收得率。

从图 2 可知, 温度对氮溶解度的影响, 随着温度增加氮溶解度降低。

元素成分对氮溶解度的影响, 由式(5)可知, 当温度和氮分压一定时, $\sum_{j=1}^n e_N^j [j]$ 越大, $\lg [N]$ 越小, 氮溶解度越小。增加氮溶解度的元素有 Ti、Zr、V、Nb、Cr 等, 降低氮溶解度的元素有 N、C、B、Si、Al 等。对氮溶解度影响微弱的元素有 Cu、W、Mo 等。

由表 3 公式分别计算压力、温度和成分对 3 种钢氮溶解度贡献率(压力 40 kPa、温度 1873 K、成分见表 2), 从表 3 看出, 压力对钢液中氮溶解度影响最大, 占到氮溶解度贡献率的 60% 以上。在 2[#]结构钢中, 合金成分对氮溶解度的贡献率不足 1%, 但随着合金元素总含量增加, 比如硅钢和 9% Cr 钢, 钢中合金成分对氮溶解度贡献率逐渐增高。

从以上分析可知, 调整冶炼时钢水温度、成分和环境压力可以改变氮溶解度, 压力对钢液中氮溶解度影响最大; 在真空感应炉中, 真空度高于 1 Pa 时, 钢中氮溶解度可以达到 5×10^{-6} 以下, 在冲入一定的保护气氛后能提高氮溶解度。本文从 50 kg 真空感应炉实验出发, 探索加入 3 种氮化物的增氮效果。

2 实验方法

实验原料为工业纯铁, 合金包括碳粒、硅铁、金属锰、铝、钛、金属铬, 增氮剂分别为氮化硅铁、氮化锰铁、氮化铬铁, 炉料总量为 47 kg, 在 50 kg 真空感应炉中进行冶炼, 实验最高真空度为 1.0 Pa。除熔点高、化学性质稳定的金属铬随炉加入外, 其他元素在精炼期过后加入; 当原料熔化 5 min 后, 充入 40 kPa 氩气气氛保护, 然后加入氮化物和各种合金元素, 出钢前取成分样, 用荧光光谱仪分析各炉钢样成分。氮化物的收得率由式(6)计算。

$$\text{收得率}/\% = \frac{\text{炉料总量} \times \text{钢中氮含量}}{\text{氮化物加入量} \times \text{氮化物含量}} \times 100 \quad (6)$$

表3 压力、温度以及钢中成分对硅钢、结构钢和9%Cr钢lg[N]的贡献率/%

Table 3 Contributive efficiency of pressure, temperature and composition of steel on lg [N] of silicon steel, structural steel and 9%Cr steel

钢种	压力	温度	成分
	$\frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0)$	$\lg K_N$	$1 - \lg f_N$
	$\frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0)$	$\frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0)$	$\frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0)$
	$\frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0)$	$\frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0)$	$\frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0)$
1# 硅钢	79	12	9
2# 结构钢	85	14	-
3# 9% Cr 钢	68	10	22

注:一定温度下, f_N 只是合金成分的函数,因此计算成分贡献率时忽略了温度对活度系数的影响。

3 实验结果分析和讨论

在真空感应炉生产中,控制氮在钢中的含量要密切注意熔化期、精炼期和合金化期3个过程,钢水熔化期和精炼期是脱氮过程,氮含量要求高的钢种,要在冲入保护气氛后合金化期加入氮化物增氮,由于氮化物熔点高、密度小,加入钢中难于溶于钢水,因此在冲保护气氛后首先加入氮化物。各种氮化物在钢水中的行为受各自物理性质和钢种的不同,其增氮效果也不同。增氮实验结果见表4。

氮化硅化学式 Si_3N_4 , 密度 3.44 g/cm^3 , 熔点 $1900 \text{ }^\circ\text{C}$, 加入钢水后,漂浮于钢水液面之上,不容易进入钢水,真空熔炼条件下长时间漂浮于钢液表面之上易发生分解反应,析出氮气,造成氮化硅收得率较低;炼钢生产用的氮化硅铁,伴有一定的游离铁,使其容易被钢水吸收。在硅钢实验中,氮化硅的平均收得率为29%左右。

硅属于降低氮溶解度元素,特别是在硅钢中,硅含量较高,对氮溶解度的影响较为明显。在本实验条件下,真空度为40 kPa时,钢中氮溶解度为0.024%;当真空度为4 kPa时,钢中溶解度仅为 76×10^{-6} ,因此当要求钢中氮大于 80×10^{-6} 时,必须降低炉内真空度,增加炉内压强。

锰的主要氮化物为 Mn_4N 、 Mn_5N_2 、 Mn_3N_2 和 Mn_6N_5 。熔化温度 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,加入钢水后,发生分解,同时存在锰

的挥发现象^[5]。从表4可知,当钢中碳含量从0.16%增到0.35%时,氮化锰收得率从46%降低到35%左右。当碳元素含量相同时,钢中含有0.08% Ti,氮含量从 160×10^{-6} 增加到 200×10^{-6} ,氮化锰收得率提升10%。

碳对钢中氮原子活度系数影响较大,增加钢中碳含量可以降低氮溶解度;另一方面,钢中碳元素增加时,钢水中碳氧反应剧烈,为钢液去氮创造了良好的动力学条件。钛原子对氮相互作用系数达到了0.93,是钢中对氮活度系数作用最强元素,从式(5)计算可知,钛含量增加0.08%,氮溶解度增加了 60×10^{-6} ;此外钢中含有Ti时,Ti和N原子形成TiN,在真空熔炼下不会分解,有效地提高了氮化物的收得率。

氮化铬主要氮化物为 CrN 、 Cr_2N 、 Cr_4N ,以及铁铬复合氮化物。熔化温度约 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$,密度 $5.8 \sim 6.1 \text{ g/cm}^3$,和氮化硅、氮化锰相比密度较大,有利于氮化铬在分解之前进入钢液。从冶炼9%Cr钢的4炉实

表4 试验钢化学成分、氮化硅、氮化锰和氮化铬的加入量和收得率

Table 4 Chemical composition of test steel, adding amount and yield of silicon nitride, manganese nitride and chromium nitride

钢种	序号	氮化物类型	化学成分/%							氮化物加入量/g	收得率/%
			C	Si	Mn	Al	Ti	Cr	N		
硅钢	1#1	氮化硅	0.049	3.23	0.06	0.019	-	-	0.008 3	45	29.89
	1#2	氮化硅	0.056	3.20	0.07	0.019	-	-	0.008 3	45	29.89
	1#3	氮化硅	0.049	3.07	0.07	0.015	-	-	0.007 9	45	28.45
结构钢	2#1	氮化锰	0.16	0.35	1.55	0.010	-	-	0.005 9	50	46.22
	2#2	氮化锰	0.16	0.35	1.58	0.010	-	-	0.006 6	55	47.00
	2#3	氮化锰	0.33	0.61	0.61	-	-	-	0.016 0	200	30.94
	2#4	氮化锰	0.36	0.60	1.10	-	-	-	0.017 0	200	33.29
	2#5	氮化锰	0.35	0.59	1.12	-	0.08	-	0.020 0	200	39.17
9% Cr 钢	3#1	氮化铬	0.12	0.40	0.52	-	-	9.00	0.041 0	280	60.56
	3#2	氮化铬	0.12	0.42	0.56	-	-	9.00	0.046 0	280	69.13
	3#3	氮化铬	0.11	0.37	0.05	-	-	9.00	0.046 0	280	69.13
	3#4	氮化铬	0.10	0.40	0.05	-	-	9.00	0.048 0	280	72.28
	4#1	氮化铬	<0.005	-	-	-	-	9.00	0.061 0	338	75.94
	4#2	氮化铬	<0.005	-	-	0.50	-	9.00	0.009 6	40	100
	4#2	氮化铬	<0.005	-	-	1.10	-	9.00	0.009 8	40	100
	4#3	氮化铬	<0.005	-	-	2.20	-	9.00	0.009 9	40	100
	5#1	氮化铬	0.12	0.40	0.52	-	-	0.26	0.013 2	150	37.03

验可以看出,氮化铬的收得率约 70%。对比冶炼实验 5^{#1},随炉装料过程中不加入铬,钢中铬仅为加入氮化铬带入,氮化铬的收得率仅为 37%。

对于钢种 5^{#1},其他成分相同时,由式(5)计算可知铬含量从 0.026% 增为 9% 时,氮溶解度从 0.033% 提高到 0.086%。此外,由于冶炼 9% Cr 钢时随炉加入金属铬,钢水溶清后含有大量铬,抑制反应式(7)向右进行,从而减少了氮化铬分解;在精炼期完成后,冲氩增加了炉内压力,为形成稳定的氮化铬提供了有利的热力学条件。综上,钢中含有大量金属铬时,提高了氮的溶解度并具有形成稳定氮化铬的热力学条件,从而使得氮化铬的收得率达到了 70%。有文献指出,当随炉加入铬铁(60% ~ 75% Cr)时,铬铁表面的蜂窝状气孔容易吸入大量氮气,给钢液带入大量的氮气^[6]。



4^{#1} 至 4^{#4} 为冶炼高温合金时,变化钢中铝含量,各炉次加氮化铬的增氮实验。当钢中不含铝时,钢水中氮收得率约为 76%,提高钢中铝含量为 0.5% 时,氮化铬的收得率达到了 100%。在真空冶炼条件下,温度 1 650 ℃,真空度 1.0 Pa 时多数氮化物都会分解,仅有 AlN、TiN、ZrN 不会分解,氮与铝结合生成稳定的氮化铝,有利于提高氮化物的收得率。

根据上述分析,为了保证真空熔炼条件下氮化物的增氮效果,工艺要求:

(1)对于目标钢种,首先计算在冶炼温度和初定的压力下钢种的氮饱和溶解度,当氮溶解度小于钢种目标氮含量要求时,调整保护气体压力,使氮溶解度大于目标氮含量。

(2)选择氮化物种类。选择目标钢种中合金元素含量较高的相应氮化物种类。一方面减少氮化物加入对钢中其他成分影响造成的成分不合。另一方面,可以减少氮化物在真空环境下分解为氮气,提高氮化物收得率。

(3)综合考虑钢中元素成分对氮溶解度和氮化物收得率的影响,调整氮化物的加入量。钢中含有铬元素时,随炉加入金属铬或微碳铬,一方面简化了操作工序,另一方面可以大幅提高氮化物收得率。

(4)加入氮化物顺序应该在碳粒全部溶化、钢液面平静后进行,一方面在钢液深脱氧的基础上保证氮原子能够很好与合金结合,另一方面可以降低

由剧烈的脱氧反应所引起的氮化物分解速度。

(5)冶炼高氮钢工艺要求在精炼期完成后冲入保护气体,然后加入氮化物,延长熔化时间,提高熔化温度。待加入氮化物后,降低电磁搅拌功率,减小氮化物在钢水表面起泡沸腾。

4 结论

(1)影响氮溶解度的温度、真空度和化学成分诸因素中,真空度对钢液中溶解度影响最大,对氮溶解度的贡献率达到 60% 以上。

(2)当冶炼温度、真空度相同时,钢中元素成分对氮溶解度和氮化物的收得率有较大影响。Ti、Cr 提高氮溶解度和氮化物的收得率;C 降低氮溶解度和氮化物的收得率;钢中含有一定量的铝,可以显著提高氮化物的收得率。

(3)本实验条件下,硅钢、结构钢和 9% Cr 钢中加入氮化硅、氮化锰、氮化铬,氮化物收得率分别为 25% ~ 30%、30% ~ 50%、60% ~ 100%。钢中铬含量对氮化铬收得率影响较大,钢液中铬含量较低时(仅为氮化铬加入带入),氮化铬的收得率仅为 37% 左右,随炉加入 9% 的铬且钢中铝含量大于 0.5% 时,钢中加入氮化铬,氮化铬的收得率可达 100%。

(4)真空冶炼条件下氮化物增氮工艺要求,首先确定钢中氮溶解度大于目标氮含量,选择合适的氮化物种类,综合考虑钢中元素成分对氮溶解度和氮化物收得率的影响。

参考文献

- 1 Chipman J, Corrigan D A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Steel[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1965, 233: 1249-1252.
- 2 李花兵,姜周华. 不锈钢熔体中氮溶解度的热力学计算模型[J]. 东北大学学报, 2007, 28(5): 672-675.
- 3 Satir-Kolorz A-H, Feichtinger H K. On the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Steel Alloys Using Elevated Pressure[J]. Zeitschrift Fur Metallkunde, 1991, 82(9): 689-697.
- 4 任伊宾,杨柯,张炳春,等. 真空感应炉充氩冶炼高氮 Cr-Mn-Mo-Cu 奥氏体不锈钢[J]. 特殊钢, 2004, 25(4): 13-15.
- 5 马绍华,张志敏,储少军. 用氮化铬、氮化锰冶炼高氮钢[J]. 钢铁研究学报, 2008, 20(12): 10-13.
- 6 王振东,曹孔健,何纪龙. 感应炉冶炼[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 355.

岳江波(1985-),男,硕士,助理工程师,东北大学毕业,炼钢工艺研究。E-mail: yuejiangbo@126.com

收稿日期: 2012-05-16