

底吹氮气冶炼高氮不锈钢的应用研究

赵定国 王书桓

(河北联合大学冶金与能源学院教育部现代冶金技术重点实验室,唐山 063009)

摘要 根据对高氮不锈钢冶炼设备和工艺、氮气在高温高压下溶入钢液中的方式和特点,以及底吹增氮的优势的分析,在实验室通过300 g钢水底吹异型坩埚在0.5~1.5 MPa、氮气底吹流量0.14~0.24 m³/h,1820~1910 K下对高氮不锈钢Cr18Mn18N(/%:0.17C,18.00Cr,18.09Mn,0.25Si,0.010S,0.020P,1.07N)进行增氮试验。结果表明,在1.5 MPa,1890 K,0.15 m³/h底吹氮气流量下,当底吹时间20~30 min氮含量趋于饱和,可快速冶炼出氮含量≥1.0%高氮不锈钢,具有良好的工艺效果。

关键词 高氮不锈钢 Cr18Mn18N 高压 底吹氮 氮含量

Applied Research on High Nitrogen Stainless Steel Smelting by Bottom-Blowing Nitrogen

Zhao Dingguo and Wang Shuhuan

(Educational Ministry Key Lab of Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, Hebei United University, Tangshan 063009)

Abstract Based on the analysis on the smelting units and processes for high nitrogen stainless steel, the mode and character of nitrogen dissolving into liquid at high temperature-high pressure and the advantage of adding nitrogen by bottom-blowing nitrogen, in laboratory the adding nitrogen test for high nitrogen stainless steel Cr18Mn18N (/%: 0.17C, 18.00Cr, 18.09Mn, 0.25Si, 0.010S, 0.020P, 1.07N) is carried out by a 300g liquid bottom-blowing shaped crucible with 0.5~1.5 MPa, nitrogen bottom-blowing rate 0.14~0.24 m³/h at 1820~1910 K. Results show that with 1.5 MPa and nitrogen bottom-blowing rate 0.15 m³/h at 1890 K, as bottom-blowing for 20~30 min, the nitrogen content in liquid tends to saturation, it is available to quick-smelt high nitrogen stainless steel in which the nitrogen content is more than 1.0%. The bottom-blowing technology has nice process effect.

Material Index High Nitrogen Stainless Steel Cr18Mn18N, High Pressure, Bottom-Blowing Nitrogen, Nitrogen Content

高氮钢(High Nitrogen Steels, HNS)是一种性能优越的特殊钢,其中的氮是有益的合金元素,具有稳定和扩大奥氏体相区、提高钢的强度且不降低塑性和韧性、改善钢的耐腐蚀性能(包括点腐蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀等)的作用^[1-3]。

目前研制生产的高氮钢种类很多,按金相组织可分为5个系列:奥氏体型、铁素体型、奥氏体-铁素体型(双相型)、马氏体型和沉淀硬化型。其中高氮奥氏体不锈钢用得最广,用氮、锰部分或全部代替镍是降低此类钢成本的有效办法^[4]。

高氮不锈钢的年产量小,但应用广泛,所用于的产品和设备也较特殊,包括经典的电机转子护环、石油钻杆非磁性套环等;用于波音飞机发动机的滚动轴承和宇宙飞船的燃料泵轴承材料;用于化工厂高温腐蚀性环境的排烟脱硫装置、废液处理装置、污泥处理装置、水泥厂的烟筒、烟道内衬等;用于制作工具和刀具;用于海水环境下使用的热交换器、船的螺旋桨轴、海水淡化装置、发电厂的水泵、阀门等;用于

化学、造纸、石油产业中氯化物环境下运行的机械等^[5]。

国外在高氮不锈钢的理论分析、工艺设想、设备制造、实验室实验、工业化生产等方面都有不同程度的研究,目前提出和应用的高氮不锈钢冶炼设备及工艺种类很多,并且在钢的性能测试、钢种的设计开发等方面都有长足的发展^[6]。国内高氮不锈钢的研究起步较晚,还处于探索阶段,已有的研究主要集中在高校和科研院所,并且大多数是材料的分析研究,冶炼设备和熔铸工艺的研究偏少;对钢铁生产企业来说,基于生产经验的缺乏和理论基础的不足,也难以开展大规模的研究^[7-8]。本文重点从底吹气体增氮的角度,结合在实验室内多年冶炼高氮不锈钢的理论与实践,阐述高氮不锈钢的冶炼方式和效果。

1 高氮不锈钢的主要冶炼工艺和增氮方式

高氮不锈钢的主要冶炼工艺如表1所示。

当高氮不锈钢中的氮含量超过0.4%后,氮的

表 1 高氮不锈钢制备及生产的工艺类型、原理及特点
Table 1 Process mode, principle and character of smelting and production of high nitrogen stainless steels

工艺类型	原理	主要特点
热等静压熔炼法	在压力高达 200 MPa 的氮气中, 吸附在 1650 °C 钢熔体界面上的氮分解成氮原子, 提高熔体中氮浓度	对于 bcc-铁合金中氮含量可达 1.2%; 对于 fcc-铁合金中氮含量可达 4.0%; 高氮不锈钢中氮分布不均匀; 制备的高氮不锈钢规模不大
加压感应熔炼法	高压下通过感应搅拌使钢液发生流动, 加快氮扩散, 缩短平衡时间	超高压下氮含量可达 3% 以上; 但冶炼时间较长, 生产效率不高
反压铸造法	利用反压装置使氮浓度达到要求, 钢液在凝固时继续保持很高的压力, 防止氮在凝固过程逸出	使钢液氮化和钢液凝固在时间和空间上分开; 氮在钢锭中分布均匀; 易加入低熔点易挥发金属; 凝固时所需压力太大, 制造的钢锭吨位有限
增压电渣重熔熔炼法	在氮气氛中进行电渣重熔, 重熔期间持续添加含氮中间合金, 整个系统保持一定的压力	可在 4.2 MPa 氮分压下生产直径 1 m、重 20 t 的锭子; 成本较高; 添加氮化物会使渣沸腾, 氮分布不均; 成品合格率较低; 成品尺寸规模有限
高压等离子熔炼法	利用等离子弧使氮气发生电离, 形成氮离子, 同时等离子弧作为热源使金属熔化, 使得溶液得以渗氮	吸氮速率比电阻炉、感应炉大; 达到氮饱和浓度的时间明显缩短; 渗氮后熔液中金属杂质含量低; 熔池横向和纵向的偏析严重, 难精确控制

有益作用可以迅速凸显。但向钢中增氮, 在冶炼方面有诸多困难, 最主要有两方面, 一是常压下钢中氮的溶解度低, 冶炼和凝固过程加入的氮元素从钢中很快逸出, 另一个是氮元素向钢中溶解速率慢, 冶炼时间长。

目前, 向钢中增加氮的方法主要分为两类, 固态增氮法和液态(熔炼)增氮法。固态渗氮的方法主要有粉末冶金法和热金属表面渗氮法。液态增氮冶炼高氮钢的方式也分钢液气相增氮法和加氮合金法。

(1) 冶炼过程中加氮合金, 提供高氮不锈钢所需氮元素。这种增氮方式简单, 操作方便, 但存在的问题是合金化时氮的收得率较低, 钢中氮含量不易控制, 熔炼过程中易在高氮区形成氮气泡; 氮化铬铁、氮化锰铁一般杂质含量较高, 污染钢液; 氮化合金价格昂贵, 高氮的氮化铬、氮化锰需要多步冶金处理。

(2) 气相渗氮成本低, 氮气是最廉价的合金化原料。利用资源丰富的氮气作原料, 通过向钢液增氮进行氮的合金化, 可大幅度降低含氮钢的生产成本, 是目前高氮不锈钢冶炼重点研究开发的技术之一。

为了达到较高的含氮量, 冶炼需采用高压氮气

氛, 但单从钢液表面向钢中渗氮, 反应速度慢, 冶炼时间长。即使在中频感应炉内冶炼, 钢液有对流运动, 仅从表面渗氮, 扩散速度也不是很快^[9-10]。

而从设备底部向钢液中吹入氮气增氮, 可以使钢液快速增氮。弥散的氮气泡会大大改善气体氮合金化的动力学条件。气泡可以增加气-液接触面积, 缩短原子扩散距离; 可以有效促进钢液中氮含量接近平衡, 其带来的搅拌效应可使钢液的温度和合金元素均匀化^[11]。

加压钢包中电渣加热、底吹氮气合金化的生产高氮不锈钢是一种待开发的方法^[12]。通过调节液体金属和渣池的压力来控制熔体中的氮, 钢液在钢包中完成氮合金化后, 进入高压铸锭装置中凝固。其优点是吹氮提供了一种廉价的合金化方法, 起到自动搅拌的作用, 使温度和成分均匀分布; 易通过控制处理装置内的压力实现氮的控制; 可采用铸锭、熔模铸造和离心铸造等普通的铸造方法, 甚至可近终形铸造。

2 Cr18Mn18N 高氮不锈钢底吹增氮的特点和应用研究

底吹氮气的特点是提供充分的气液接触面积, 强化过程的混合和传质, 对于以传质过程作为控制步骤的反应, 搅拌将直接关系到反应的进程和反应结果。在生产中氮向钢液溶解过程为界面反应和产物扩散混合控制。提高钢液内氮的传质速度, 一方面是控制钢液的搅拌强度, 另一方面是控制钢液成分。

底吹的氮气在钢液中上浮对钢液具有搅拌作用。上浮的气泡带动周围钢液向上循环运动, 底吹气量越大, 有利于钢液的混合和气泡在坩埚内的弥散。但底吹气量过大可能导致钢液喷溅, 因此需合理控制底吹气量。

底吹透气孔的布置也影响钢液的吸氮反应。目前在实验室坩埚内常用的方式有中心底吹与偏心底吹。在中心底吹条件下, 由底吹气体和钢液形成的整个气液两相区随着高度的不断增加而呈现逐渐向周围扩大的趋势, 并且当钢液到达液面后向周围扩散, 然后再沿着坩埚侧壁向下流动, 直至回到底部, 从而形成了沿坩埚中心线对称的一个循环流动。气液两相区的钢液流速是远远大于其他位置钢液流速的。

在偏心底吹条件下, 可形成良好的气液两相区, 钢液吸氮效果好, 冶炼时间短, 并且位置距离中心越

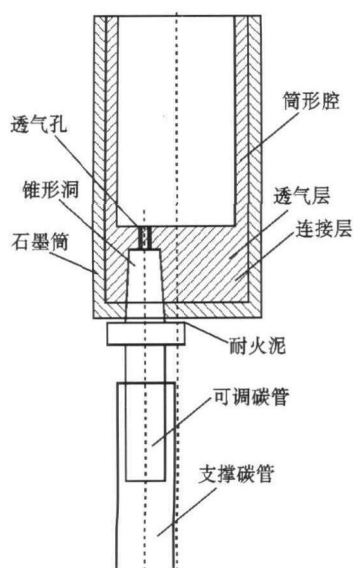


图1 底吹坩埚图

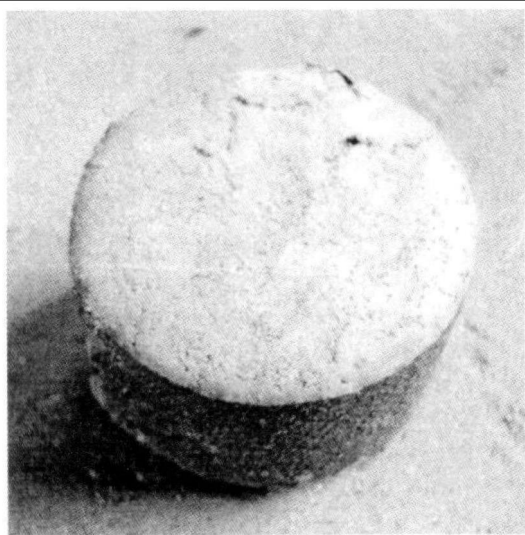
Fig. 1 Schematics of bottom-blowing crucible

远, 钢液循环流动产生的混合效果越好, 越有利于钢液吸氮。偏心底吹也存在不足, 当底吹位置距离坩埚侧壁较近时, 会对侧壁产生较大冲刷和腐蚀, 因此底吹位置不能过于靠近侧壁。

在高压条件下, 对底吹氮气冶炼高氮不锈钢进行了实验室探索, 在实践中制出了适合实验室底吹用异型坩埚, 如图1所示, 易于打结且具有良好的透气效果, 为高氮不锈钢冶炼实验的开展提供了有效的反应容器。镁质坩埚有3个透气孔, 偏心5 mm分布在底部。

以Cr18-Mn18钢为研究对象, 开展了高氮不锈钢底吹冶炼实验。利用实验室的高温高压反应釜, 冶炼出含氮量高于1.0%的高氮不锈钢, 如图2所示, 样品质量在300 g左右。

原料为SPHC钢、低碳Mn铁、低碳Cr铁和瓶装工业氮气(纯度99.99%以上)。实验过程是将装好

图2 在实验室底吹氮冶炼的 $N > 1.0\%$ 的高氮不锈钢Cr18Mn18NFig. 2 $N > 1.0\%$ high nitrogen stainless steel Cr18Mn18N melted by bottom-blowing nitrogen in lab

原料放入反应釜中, 做好密封, 打开冷却水, 抽真空至40 Pa以下, 开始升温, 至1300℃停止抽真空, 保持恒温。从上下两个通气阀门向炉内充入氮气, 温度和压力达到熔炼要求后, 控制底吹气量, 按照设计进行底吹冶炼。吹炼完成后, 停止加热, 随着温度的降低补充氮气使钢液恒压凝固。实验完毕后用TCH-600氮氢氧分析仪检测钢中氮含量, 冶炼所得钢的主要化学成分如表2所示。

近百炉实验表明, 高压条件下, 通过底吹氮气的方式, 钢中氮含量可快速达到饱和值。改造后的反应釜可制造公斤级钢锭, 并具有连续可视化功能, 为进一步研究高氮不锈钢冶炼工艺奠定了基础。

表2 高氮不锈钢Cr18Mn18N的化学成分/%

Table 2 Chemical composition of high nitrogen stainless steel Cr18Mn18N / %

C	Cr	Mn	Si	S	P	N
0.17	18.00	18.09	0.25	0.010	0.020	1.07

底吹流量对钢液增氮有显著性的影响, 如图3(a)所示, 随着底吹流量的增加, 钢中氮含量逐渐增加, 当底吹流量达到0.24 m³/h以上时, 钢中氮含量接近最大值而不再随底吹流量的增加而变化。底吹流量的增加能够提高钢液的搅拌强度和钢液中氮气泡的弥散程度, 增加氮气与钢液的接触面积。当钢液接近或达到最大值时, 底吹流量的增加对钢中氮含量影响变小, 钢中氮含量趋于饱和。

较低的冶炼温度下, 钢中具有较高的氮含量。冶炼温度对钢中氮含量的影响如图3(b)所示, 由图3(b)可见熔炼30 min时, 在1820 K < T < 1860 K温度区间内, 氮含量随温度的升高反而下降, 在该区间内, 氮含量受温度的影响非常显著; 在1850 K与1880 K之间, 温度对氮含量的影响不是很大; 超过1880 K时, 氮含量又出现下降。温度为1813 K时, 氮含量可达1.075%。

高压下, 底吹氮气可在短时间内使钢中氮含量趋于饱和。当温度为1890 K, 底吹氮气流量为0.15 m³/h时, 分别在0.5、1.0、1.5 MPa条件下对Cr18-Mn18钢进行底吹实验, 结果如图3(c)所示。钢中氮含量随着底吹时间的增加而增加, 当底吹时间达到20~30 min时, 氮含量趋于饱和, 且高压条件下达到饱和的时间比低压条件下要短。

高氮不锈钢底吹冶炼是一种有效地提高钢中氮含量方式, 在以下几方面有待深入研究:

(1) 底吹氮气行为机理的研究。底吹氮气创造

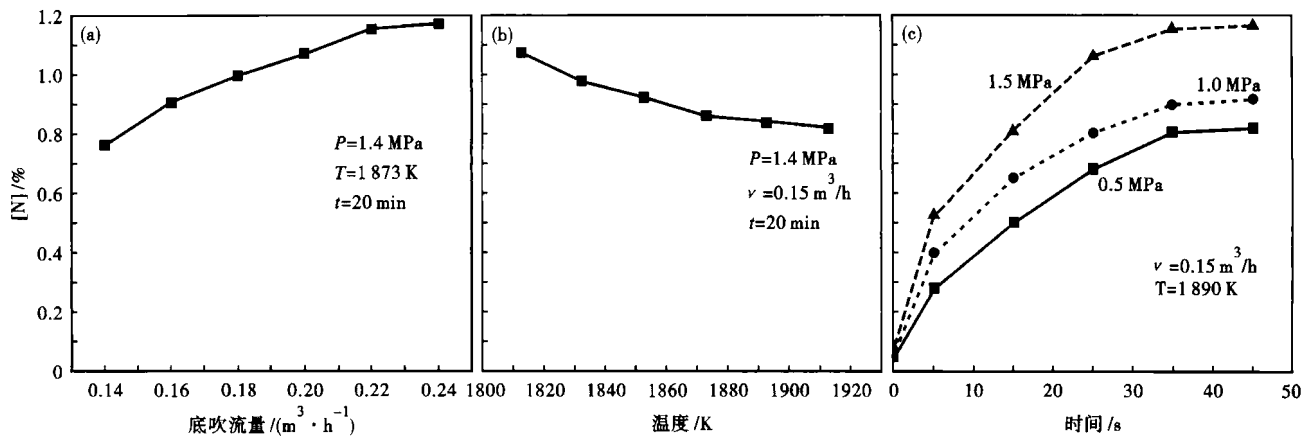


图 3 底吹流量(a)、温度(b)、压力和底吹温度时间(c)对高氮不锈钢 Cr18Mn18N 中氮含量的影响

Fig. 3 Effect of bottom-blowing rate (a), temperature (b), pressure and bottom-blowing time (c) on nitrogen content in high nitrogen stainless steel Cr18Mn18N

了良好的动力学条件,加强开展高压条件下气泡上浮理论和高温下气液界面反应的研究,分析钢液吸氮过程的动量、热量和质量传输,进而确定底吹的各种因素对钢中氮含量的影响规律。

(2)底吹氮气冶炼设备的研究。分析高压条件下底吹氮气的特点,设计和开发适合实验室冶炼高氮不锈钢的坩埚和底吹透气装置,研究透气装置的适宜材料和制作方法,提高冶炼的透气效果。开展利用中小型钢包炉做为冶炼高氮不锈钢实验设备的可行性研究。

(3)底吹氮气工艺流程的研究。提出合适的底吹氮气工艺流程,研究不同阶段控制底吹的操作以及高氮不锈钢冶炼工艺、技术性能和冶炼效能之间的关系,采用合理的工艺措施,优化底吹效果。

3 结论

(1)高压条件下,底吹氮气冶炼是一种实验室规模的制备高氮不锈钢的方法,是通过气液充分反应来实现提高钢液中氮含量的目的。由于底吹大大扩展了冶炼过程气液接触面积,使氮在钢液中的扩散加快,从而在一定压力下,氮达到平衡的时间缩短,并且均匀了成分和温度。

(2)在实验室内高压条件下,对底吹氮气冶炼高氮不锈钢进行了积极的实验室探索,冶炼出含氮量高于 1.0% 的高氮不锈钢,研究了影响底吹效果的因素和增氮条件的规律。高氮不锈钢的发展和前景广阔,在高压下,底吹氮气增氮是一种有前途的冶炼方式。

国家自然科学基金项目资助(50974051)

参考文献

- 崔大伟,曲选辉,李科.高氮低镍奥氏体不锈钢的研究进展[J].材料导报,2005,19(12):65-67.
- Speidel H J, Peidel M O. Nickel and Chromium-based High Nitrogen Steels[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2004, 19(1): 95-96.
- 余蓉.高氮不锈钢的开发进展[J].世界钢铁,2010,10(1):37-39.
- 周建男.钢铁生产工艺装备新技术[M].北京:冶金工业出版社,2004:169-175.
- 李光强,董廷亮.高氮钢的基础研究及应用进展[J].中国冶金,2007,17(7):10-13.
- 李花兵,姜周华,申明辉,等.氮气加压熔炼高氮钢技术的研究进展[J].中国冶金,2006,16(10):10-12.
- 陈巍,庞学慧,刘燕林,等.高氮不锈钢工艺性能研究[J].兵器材料科学与工程,2009,32(5):73-74.
- 杜挽生,赵琳,田志凌,等.高氮奥氏体不锈钢 1Cr22Mn15N 热影响区组织特征[J].焊接学报,2007,28(7):2-4.
- Rashev T. High Nitrogen Steels Metallurgy Under Pressure[M]. Sofia: House of the Bulgarian Academy of Sciences, 1995:23-24.
- Sati-Kolorz A H, Feichtinger H K. Research on the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Steel Alloys Using Elevated Pressure[J]. Z Metallkunde, 1991, 82(9): 689-690.
- 赵定国,吕晓芳,王书桓,等.高压-底吹氮法高氮钢精炼因素分析[J].钢铁,2009,44(8):29-31.
- Siwka J, Svyazhin A G, Jowza J, et al. HNS Steelmaking Process Using Thermal Plasma in a Ceramic Crucible[J]. Material Science Forum, 1999:318.

赵定国(1981-),男,博士,副教授,从事炼钢新技术。E-mail: gyyzhao@163.com

通讯作者:王书桓, E-mail: wshh88@heuu.edu.cn

收稿日期:2012-03-27