

316L 超低碳奥氏体不锈钢吹氮合金化的动力学研究和应用

时彦林 张士宪

(河北工业职业技术学院材料工程系, 石家庄 050091)

摘要 根据双膜理论,建立了不锈钢精炼中向钢水吹氮气合金化过程的动力学模型。通过硅钼棒炉研究了恒压(101 kPa),恒温(1 833 K)和恒流量(0.3 L/min)时 316L 不锈钢(/%:0.031C,0.57Si,1.00Mn,0.021P,0.004S,16.13Cr,10.12N,2.12Mo,0.028N)吹氮时间(0~70 min),氮分压($N_2:Ar=2:1,1:2$ 和 $1:1$)和温度(1 773~1 833 K)对该钢氮合金化的影响。结果表明,钢中氮含量随着吹氮时间、氮分压的增加而增加,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,合适的钢水温度为~1 500 ℃。120 t VOD 316L 不锈钢工业生产试验表明,在氮气流量 $42 \times 3 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,VOD 真空阶段吹氮合金化,钢中的氮含量可达 0.04%。

关键词 316L 超低碳奥氏体不锈钢 吹氮合金化 动力学 VOD

Study on Metallurgical Kinetics of Blowing Nitrogen Alloying of Ultra-Low Carbon Austenite Stainless Steel 316L and Application

Shi Yanlin and Zhang Shixian

(Material Engineering Department, Hebei Professional college of Technology, Shijiazhuang 050091)

Abstract According to double film theory the kinetics model of blowing nitrogen alloying in steel liquid during stainless steel refining is established. By using silicon-molybdenum bar furnace the effect of nitrogen blowing time (0~70 min), nitrogen partial pressure ($N_2:Ar=2:1,1:2$ and $1:1$) and temperature (1 773~1 833 K) with constant pressure (101 kPa), constant temperature 1 833 K and constant flow rate 0.3 L/min on nitrogen alloying of stainless steel 316L (/%:0.031C,0.57Si,1.00Mn,0.021P,0.004S,16.13Cr,10.12N,2.12Mo,0.028N) has been studied. Results show that with increasing nitrogen blowing time and nitrogen partial pressure the nitrogen content in steel increases; with increasing nitrogen flow rate the blowing time for nitrogen content in liquid up to saturating value decreases; with decreasing liquid temperature the dissolvability of nitrogen in steel increases, and the suitable temperature of liquid is ~1 500 ℃. The 120 t VOD commercial pilot production of stainless steel 316L show that by blowing nitrogen alloying during VOD vacuum period with nitrogen flow rate $42 \times 3 \text{ m}^3/\text{h}$ the nitrogen content in steel may be up to 0.04%.

Material Index Ultra-Low Carbon Austenite Stainless Steel 316L, Blowing Nitrogen Alloying, Kinetics, VOD

研究表明不锈钢中氮含量达到一定量后,不锈钢在力学、机械、耐腐蚀性等方面具有优越性,经济效益显著^[1-3]。含氮不锈钢的氮合金化可以采用 2 种方法^[4]:(1)用富氮合金进行合金化;(2)用吹氮气合金化。冶炼不锈钢,冶炼前期吹入氮气向钢液增氮,使氮浓度接近饱和,冶炼后期吹氮气去除钢液中部分氮,使终点氮含量得到精确控制。目前,在吹氮气合金化的动力学研究尚待研究,含氮钢中氮的传质过程的参数尚不完整。本工作对不锈钢吹氮气合金化的机理进行了较深入探讨,确定了氮传质过程中的相关参数。

1 钢液吹氮合金化过程的动力学基础

根据双膜理论,氮从气相到钢液内部的过程包括以下 5 个步骤^[5]:(1) N_2 从气相内部向气相边界层传质;(2) N_2 向气相边界层扩散;(3) N_2 在气-液界面上发生反应, $N_2=2[N]$;(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。

在 VOD 冶炼过程中步骤(1)和(5)速度很快,不可能成为限制环节。而 N_2 向气相边界层的扩散速度也比气-液界面反应速度快得多,步骤(2)也不会成为限制性环节。钢水吹氮合金化反应的限制性环节可能是由步骤(3)、(4)或者它们之间的耦合控制。

N_2 在气-液界面上发生反应速度:

$$\left(\frac{d[N]}{d\tau}\right)_{abN,CR} = k_{c,N} \frac{A}{V} ([N]_e - [N]_i) \quad (1)$$

$[N]$ 在钢液侧液相边界层传质速度:

$$\left(\frac{d[N]}{d\tau}\right)_{abN,MT} = k_{i,N} \frac{A}{V} ([N]_i - [N]) \quad (2)$$

式中: $k_{c,N}$ -表面反应速率常数/($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$); $k_{i,N}$ -氮在钢液侧边界层的传质系数/($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$); $[N]_e$ -与表面上氮分压处于平衡时钢液中氮的质量分数/%; $[N]_i$ -钢液-气体相界面氮的质量分数/%;

$[N]$ - τ 时刻氮在钢液体中质量分数/%; A - 钢液-气泡界面/m²,与吹气量有关; V - 钢液的体积/m³,对于同一炉次,影响不大。

当反应过程达到稳态时,上述两步骤的速度相同,则有:

$$\left(\frac{d[N]}{d\tau}\right)_{abN,MT} = \left(\frac{d[N]}{d\tau}\right)_{abN,CR} = \left(\frac{d[N]}{d\tau}\right)_{abN} \quad (3)$$

可得到吹氮合金化总速度为:

$$\left(\frac{d[N]}{d\tau}\right)_{abN} = \frac{A}{V} \left(\frac{[N]_e - [N]}{\frac{1}{k_{i,N}} + \frac{1}{k_{c,N}}} \right) \quad (4)$$

$$\text{令: } k = \frac{A}{V} \left(\frac{1}{\frac{1}{k_{i,N}} + \frac{1}{k_{c,N}}} \right) \quad (5)$$

对式(4)积分,并结合式(5)得:

$$\ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = k\tau \quad (6)$$

式中: $[N]_0$ - 初始钢水中氮的质量分数/%; k - 吹氮合金化反应的总速率常数/(m · min⁻¹),或者称为吹氮合金化系数。

式(6)即为钢水吹氮合金化的混合动力学控制模型。

$$\text{定义无量纲量 } L, \text{ 令: } L = \ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} \quad (8)$$

根据试验结果,绘制出 $L = k\tau$ 曲线,对该曲线进行线性回归,斜率值吹氮合金化系数 k 。

2 试验结果及分析

2.1 试验装置

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

2.2 试验步骤

试验分Ⅲ批次进行,第Ⅰ批次为恒压条件,第Ⅱ批次为恒温条件,第Ⅲ批次为恒流量条件,各批次进行不同炉次的试验。

试验步骤:将316L不锈钢约1 kg钢样放入

表1 试验用316L不锈钢化学成分/%

Table 1 Chemical composition of tested 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 |

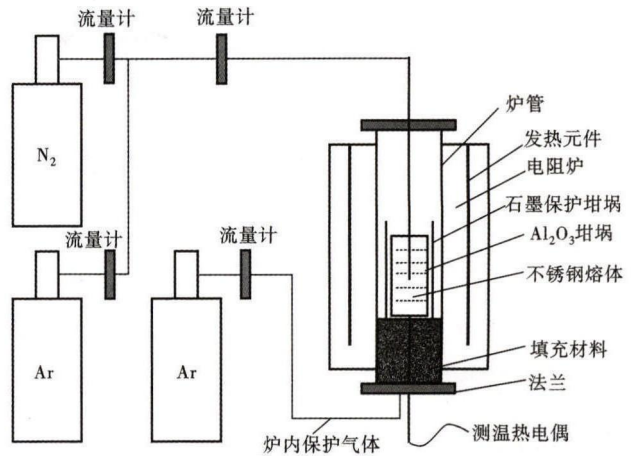


图1 试验装置

Fig. 1 Schematics of experimental apparatus

Al₂O₃坩埚,外套石墨坩埚,然后一起放到 MoSi₂ 炉中,底吹 Ar 气保护,给电升温到试验方案中要求温度,恒温 30 min;根据试验方案要求,调节氮气和氩气流量值达到要求后,将吹气管插入不锈钢熔体中吹气,吹入气体保持稳定和均匀;按照每炉次具体试验方案中时间的要求,每隔一定时间取一个直径 5 mm 的钢样;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。

将研究选取的试样切割研磨后,采用热导法 NACIS/C H 007:2005 测定试验样品中的氮含量。

2.3 试验结果和讨论

2.3.1 恒压条件下流量对氮含量影响

由图2可知:(1)在氮分压 101 kPa、温度(1 833 ± 20)K 时,钢水中氮含量随着吹入氮气流量的提高呈逐渐增大的趋势;(2)当控制钢水中吹氮量在0.3

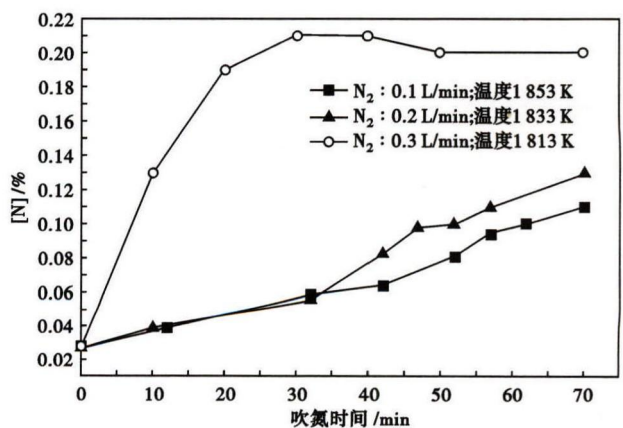


图2 恒压条件(氮分压 101 kPa)吹氮量和温度对钢水氮含量的影响

Fig. 2 Effect of nitrogen flow rate and temperature on nitrogen content in steel liquid with constant pressure- nitrogen partial pressure 101 kPa

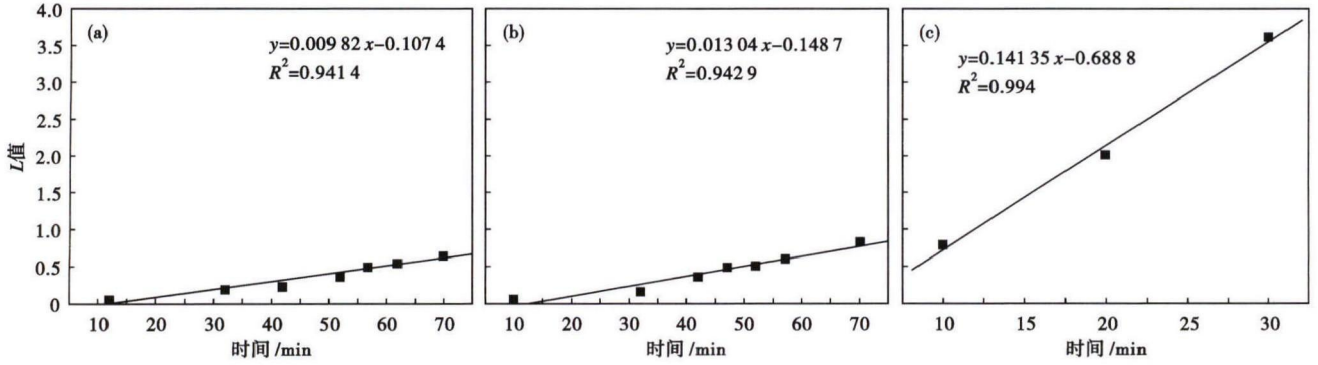


图 3 无因次量 L 与吹氮时间的关系:氮流量/(L·min⁻¹)- (a)0.1;(b)0.2;(c)0.3

Fig.3 Relation between dimensionless L and nitrogen blowing time; nitrogen flow rate / (L·min⁻¹) - (a) 0.1; (b) 0.2 and (c) 0.3

L/min 时,随试验的进行,钢水中氮含量急剧增大,30 min 左右钢水中氮就可达到饱和;(3)在试验设定的其它两种条件下,整个试验时间范围内,钢水中的氮均未达到平衡。从动力学角度上分析,316L 不锈钢喷吹氮气的流量是影响终点钢水氮含量的重要因素。

在氮分压 101 kPa、不同吹气流量条件下,对无因次量 L 的计算值进行回归分析,如图 3 所示。

在试验设定的条件下,动力学控制方程为:

(1) 1 853 K, N_2 : 0.1 L/min:

$$\ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = 0.00982 \tau$$

(2) 1 833 K, N_2 : 0.2 L/min:

$$\ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = 0.01304 \tau$$

(3) 1 813 K, N_2 : 0.3 L/min:

$$\ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = 0.14135 \tau$$

从上述方程可知,控制钢水吹氮气流量在 0.3 L/min时,钢水的吹氮合金化系数达到 0.14135,明显高于其它两种工艺条件。

2.3.2 恒温条件下氮分压对氮含量影响

由图 4 可知:(1)在恒温 1 833 K 条件下, N_2/Ar 混吹时,钢中氮的溶解度随氮分压的增大而增大;(2)当试验进行到大约 40 min 时钢液中的氮含量基本达到平衡;(3)钢液吸氮速率随氮分压的增大而增大:氮分压为 67 kPa 和 50 kPa 时,吹氮 30 min 氮含量超过或达到 0.10%;(4)当氮分压为 33 kPa 时,40 min 氮含量超过 0.10%。

在温度 1 833 K,不同氮分压条件下,对无因次量 L 的计算值进行回归分析,如图 5 所示。

在试验设定的条件下,动力学控制方程为:

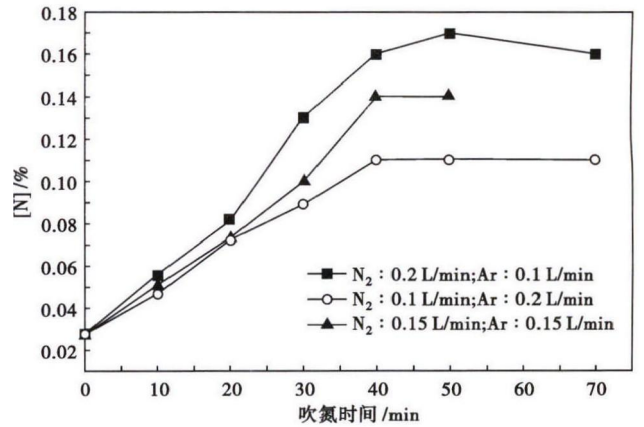


图 4 1 833 K 恒温条件氮气分压对钢水中氮含量的影响
Fig.4 Effect of nitrogen partial pressure on nitrogen content in steel with constant liquid temperature 1 833 K

(1) N_2 : Ar = 2 : 1:

$$\ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = 0.10937 \tau$$

(2) N_2 : Ar = 1 : 1:

$$\ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = 0.07793 \tau$$

(3) N_2 : Ar = 1 : 2:

$$\ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = 0.06103 \tau$$

从上述方程可知,吹氮的分压在 66.7 kPa 时,吹氮合金化系数最大,达到 0.10937,明显高于其它两种工艺条件。

2.3.3 恒流量条件下温度对氮含量影响

由图 6 可知:(1)采用全氮气喷吹时,钢水温度越低,终点钢水中的氮含量越高,即适当低的钢水温度有利于钢水中氮溶解度的提高。(2)1 773 K 时,喷吹氮气流量控制在 0.3 L/min 条件下,试验喷吹 30 min 后,316L 不锈钢中氮的浓度达到饱和,质量

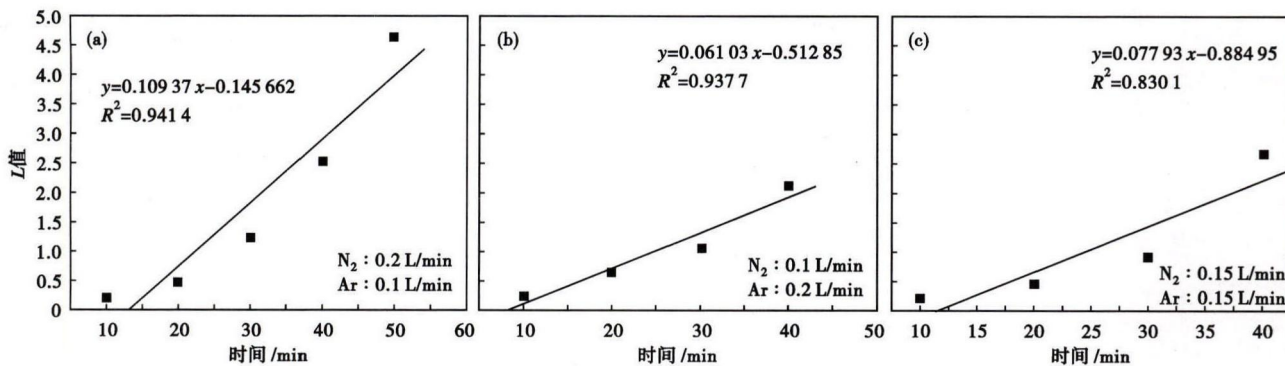


图5 无因次量 L 与吹氮时间的关系图:(a) $N_2 : Ar = 2 : 1$; (b) $N_2 : Ar = 1 : 2$; (c) $N_2 : Ar = 1 : 1$

Fig.5 Relation between dimensionless L and nitrogen blowing time: (a) $N_2 : Ar = 2 : 1$; (b) $N_2 : Ar = 1 : 2$ and (c) $N_2 : Ar = 1 : 1$

分数为 0.21%。

在流量为 0.3 L/min, 不同温度条件下, 对无因次量 L 的计算值进行回归分析, 如图 7 所示。

在试验设定的条件下, 动力学控制方程为:

$$(1) 1833 \text{ K}; \ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = 0.08549 \tau$$

$$(2) 1793 \text{ K}; \ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = 0.07962 \tau$$

$$(3) 1773 \text{ K}; \ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = 0.08933 \tau$$

从上述方程可知, 当钢水温度为 1773 K 时, 吹氮合金化系数最大, 达到 0.08933, 即适当的钢水温度有利于钢水的吹氮合金化。

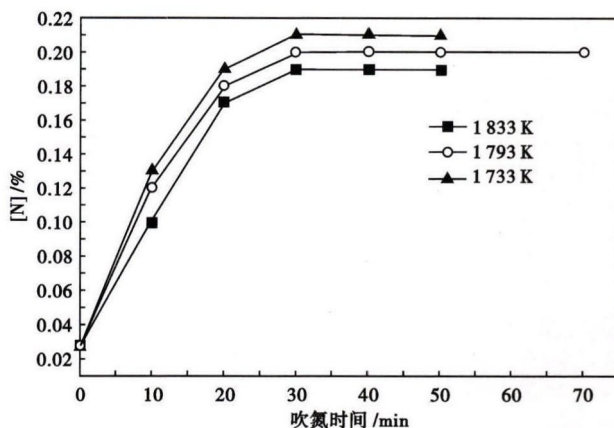


图6 恒流量 0.3 L/min 和氮分压 101 kPa 时温度对钢水中氮含量的影响

Fig.6 Effect of liquid temperature on nitrogen content in steel with constant flow rate 0.3 L/min and nitrogen partial pressure 101 kPa

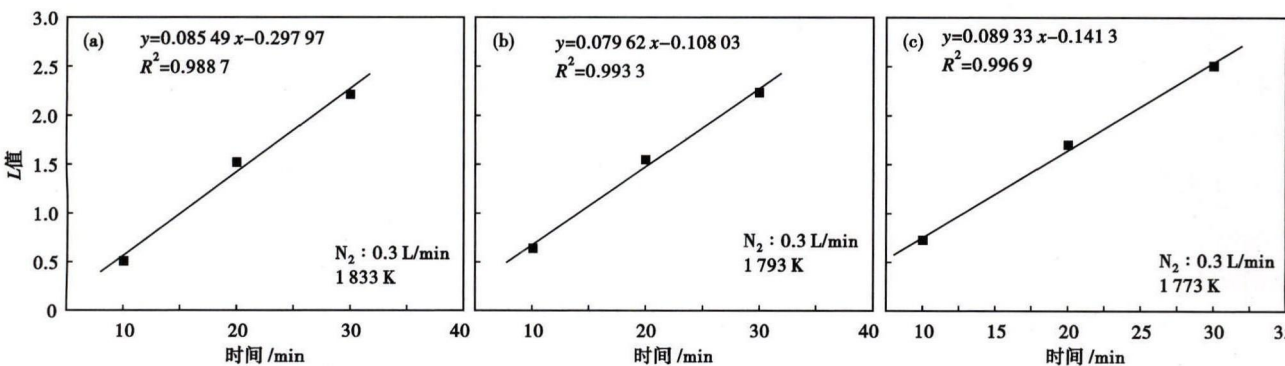


图7 恒流量 0.3 L/min 时无因次量 L 与吹氮时间的关系:(a) 1833 K; (b) 1793 K; (c) 1773 K

Fig.7 Relation between dimensionless L and nitrogen blowing time with constant flow rate 0.3 L/min at 1833 K (a), 1793 K (b) and 1773 K (c)

3 工业试验

钢厂 VOD 精炼钢包容量 120 t, 3 块透气砖, 吹气量受到管道和透气砖限制, 最大流量为 $42 \times 3 \text{ m}^3/\text{h}$ 。现场工业试验选取控氮型 ($[N] < 0.1\%$) 316L 奥氏体不锈钢进行吹氮合金化工业试验。

吹氮合金化的方法有两种: 控制氮分压和控制吹氮时间, 现场分别针对这两种方法进行了试验。图 8 为工业试验的真空度与吹气模式, 表 2 为试验结果。

从表 2 中可知: (1) 氮分压在 8 kPa 和 20 kPa

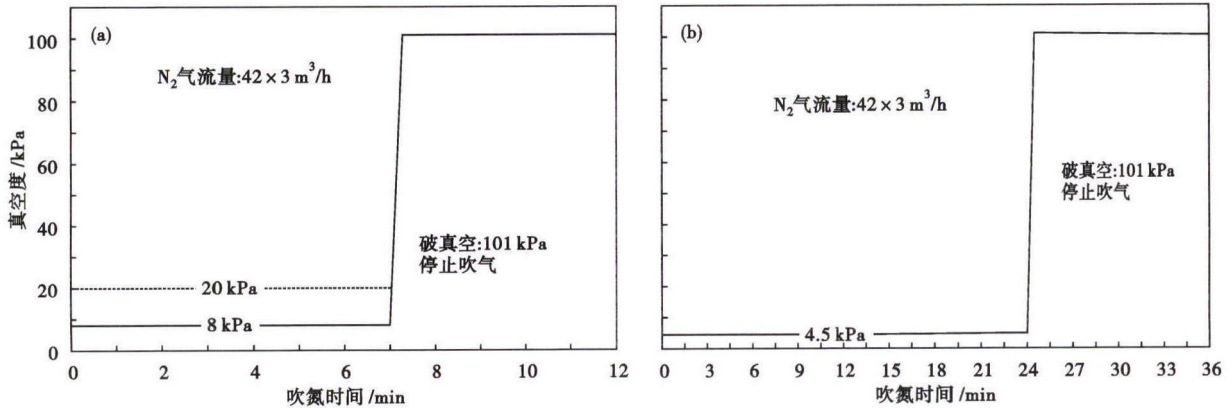


图 8 120 t VOD 工业试验的真空度与吹气模式(a)和(b)

Fig. 8 Vacuum and blowing pattern (a) and (b) of 120 t VOD commercial pilot production

表 2 120 t VOD 316 L 不锈钢吹氮合金化工业试验结果

Table 2 Commercial production test results of 120 t VOD blowing nitrogen alloying of stainless steel 316L

| 编号 | 炉次号 | 氮含量 / % | | 吹气时间 / min | | 吹气量 / m ³ | | 终点氮含量 / % | 氮的吸收率 / % |
|----|---------|---------|-------|------------|------|----------------------|------|-----------|-----------|
| | | 初始值 | 目标值 | 计算值 | 实际值 | 计算值 | 实际值 | | |
| 1 | 340 434 | 0.025 2 | 0.035 | 19.6 | 7 | 41.2 | 14.7 | 0.031 6 | 43.85 |
| 2 | 340 435 | 0.024 8 | 0.035 | 20.4 | 7 | 42.8 | 14.7 | 0.032 5 | 51.79 |
| 3 | 340 436 | 0.025 0 | 0.035 | 20.0 | 7 | 42.0 | 14.7 | 0.031 7 | 45.61 |
| 4 | 340 442 | 0.029 0 | 0.060 | 19.8 | 7 | 41.5 | 14.7 | 0.036 4 | 48.25 |
| 5 | 340 444 | 0.028 6 | 0.060 | 20.0 | 7 | 42.0 | 14.7 | 0.035 7 | 48.45 |
| 6 | 340 445 | 0.028 5 | 0.060 | 20.1 | 7 | 42.1 | 14.7 | 0.033 2 | 31.69 |
| 7 | 340 451 | 0.026 2 | 0.040 | 31.2 | 31.2 | 65.5 | 65.5 | 0.045 2 | 29.08 |
| 8 | 340 453 | 0.025 7 | 0.040 | 32.3 | 32.3 | 67.8 | 67.8 | 0.042 4 | 24.57 |
| 9 | 340 456 | 0.027 0 | 0.040 | 29.4 | 29.4 | 61.7 | 61.7 | 0.040 1 | 21.21 |

注:(1) 氮分压为 8 kPa 和 20 kPa 时,现场工艺限制,最多吹 10 min;(2) 氮分压为 4.5 kPa 时,为单独试验,不受时间限制。

的条件下,由于受现场时间和工艺时间的限制,吹氮流量明显不足,均未达到设定值,所以喷吹流量是吹氮合金化主要原因;(2)在相同喷吹时间和吹氮流量的条件下,吹氮分压越大,终点钢水的实际氮含量越高;(3)从氮分压在 4.5 kPa 的试验结果来看,钢水吹氮时间过长,钢水后期的氮合金化效果并不理想,氮的利用率仅为 25% 左右。

4 结论

(1) 氮气的流量和氮分压是 316L 不锈钢吹氮合金化影响的因素。随吹氮流量增加,钢液中氮含量达到饱和时间减少;钢液中氮含量随着氮分压增大而增大。

(2) 适当低的钢水温度有利于钢水吹氮合金化。VOD 钢水吹氮合金化,钢水的温度宜控制在 1 500 ℃ 左右。

(3) 工业生产 316L 不锈钢,VOD 真空阶段吹氮合金化,钢中氮含量可达 0.04%;要生产氮含量超过 0.10% 控氮钢,则必须在 VOD 破真空后进行。

河北省钢铁产业技术升级专项项目(VOD 精炼奥氏体不锈钢吹氮合金化技术的研究 152176239); 博士基金项目(不锈钢钢液氮含量精确控制技术的研究 BZ2016002)

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[J].金属学报,2007,43(2):171-173.
- [2] 姜周华,陈兆平,黄宗泽.不锈钢冶炼及凝固过程氮的控制[J].钢铁,2005,40(3):32-39.
- [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[J].钢铁研究学报,1996,8(z):20-25.
- [4] 康显澄.含氮不锈钢[J].特钢技术,1994,17(3):1-4.
- [5] 陈建斌,姜周华,陈兆平,等.AOD 不锈钢精炼过程中氮的动力学模型及应用[J].过程工程学报,2006,6(s1):77-81.

时彦林(1967-),男,博士(2007年北京科技大学),副教授,1990年燕山大学(本科)毕业,精炼与连铸工艺研究。
E-mail:sylyyyy@163.com

收稿日期:2016-12-28