

邢钢低碳 400 系铁素体不锈钢 AOD 控氮工艺实践

李广斌^{1,2} 赵迎凯¹ 吴广海¹ 杨强强¹ 木永卫¹ 郭志彬¹

(1 邢台钢铁有限责任公司不锈钢公司, 邢台 054027; 2 河北省线材工程技术研究中心, 邢台 054027)

摘要 在低碳 400 系不锈钢中, 氮能恶化晶间腐蚀、低温冲击韧性、缺口敏感性和焊接等性能。因此, 在低耗、高效前提下降低其氮含量成为 AOD 冶炼中的重要课题。结合生产试验, 通过探讨回归分析法在其吹氩脱氮工艺控制中的应用, 结合脱氮的热力学计算对 AOD 生产实践数据的分析, 由拟合方程确定的 AOD 冶炼 410S 不锈钢和低碳 430 不锈钢时氮氩切换点为吹氮 450 m³ 时切换氩气, 410S 不锈钢正常冶炼时一般吹氩量控制在 1 550 m³, 低碳 430 不锈钢 AOD 吹氩量一般控制在 2 050 m³ 时可以将 AOD 终点氮含量控制在 0.009 0% 以下, 并降低氩气消耗。

关键词 低碳 400 系不锈钢 AOD 氮氩切换点

AOD Nitrogen Control Practice of of Low Carbon 400 Series Ferritic Stainless Steel at Xingtai Iron and Steel

Li Guangbin^{1,2}, Zhao Yingkai¹, Wu Guanghai¹, Yang Qiangqiang¹, Mu Yongwei¹ and Guo Zhibin¹

(1 Stainless Steel Company, Xingtai Iron and Steel Co Ltd, Xingtai 054027; 2 Hebei Wire and Cable Engineering Technology Research Center, Xingtai 054027)

Abstract Nitrogen can deteriorate intergranular corrosion, low temperature impact toughness, notch sensitivity and soldering properties of low carbon 400 series stainless steel. Therefore, reducing the nitrogen content under the premise of low consumption and high efficiency has become an important issue in AOD smelting. Combined the production test, by exploring the application of regression analysis in the control of argon-denitrification process and combined with the thermodynamic calculation of denitrification to analyze the production data of AOD, it is determined by the fitting equation that the switching point of nitrogen to argon is at blowing nitrogen 450 m³, the normal blowing argon amount of 410S stainless steel in AOD is controlled at 1 550 m³, and the blowing argon amount of low carbon 430 stainless steel in AOD is generally controlled at 2 050 m³ to get controlled [N] below 0.009 0% and reduce of argon consumption.

Material Index Low Carbon 400 Series Stainless Steel, AOD, Nitrogen Argon Switching Point

铁素体不锈钢中的氮是对其韧性、塑-脆转变温度(DBTT)、耐腐蚀性产生负面影响的关键元素, 自铁素体不锈钢问世以来, 氮的控制技术及能达到的最低水平, 曾是铁素体不锈钢能否具有工业应用价值的关键^[1]。早在 20 世纪 50 年代初, 限于当时的冶金水平, 氮含量难以降低到允许的含氮范围以下, 极大地限制了铁素体不锈钢的应用。尽管当前, AOD 采用一些新的冶炼方法可以将铁素体不锈钢中的氮降到 0.015% 以下, 甚至 0.010% 以下^[2], 但花费的代价是相当大的。因此, 铁素体不锈钢中氮的控制水平既是关系到铁素体不锈钢的生产成本又是关系到铁素体不锈钢实际应用价值。邢钢主要根据钢种的质量要求, 结合脱氮的热力学计算以及应用统计工具对 AOD 生产实践数据的分析, 由拟合方程确定的氮氩切换点, 以达到精确控制钢液氮含量降低氩气消耗保证生产顺利进行。

1 400 系铁素体不锈钢生产流程及工艺参数

邢钢现阶段铁素体不锈钢主要为 410S 和低碳 430 系列。其 400 系铁素体的生产工艺流程为: 高炉铁水→铁水预处理(脱硅、脱磷)→60 t AOD 精炼→60 t LF 精炼→9 m 弧 CCM 连铸→轧制。

方坯连铸机引进奥钢联机型, 断面为 150 mm × 150 mm, 采用保护浇铸加结晶器电磁搅拌, 连铸机的主要工艺参数见表 1, 410S 和低碳 430 不锈钢的化学成分见表 2。

2 AOD 生产过程脱氮原理分析

2.1 AOD 脱氮过程热力学分析

氮气在钢水中的溶解反应可表示为(平方根定律):

$$\frac{1}{2}N_2 = [N] \quad (1)$$

表 1 方坯连铸机的主要工艺参数

Table 1 Main technical parameters of billet caster

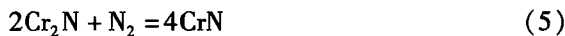
机型	半径/ m	流数 铸机	结晶器	结晶器 振动	二次冷却	冶金长 度/m
弧型	9	4 机 4 流	VAI Diamond	DYNAFLEX 液压振动	4 段汽 雾冷却	20.3

表 2 410S 和低碳 430 不锈钢成品的化学成分/%

Table 2 Chemical composition of 410S and low carbon 430 stainless steel products/%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Cr	N
410S	≤ 0.032	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.030	≤ 0.030	12.00 ~ 13.50	≤ 0.018
低碳 430	≤ 0.040	≤ 0.75	≤1.00	≤ 0.040	≤ 0.030	16.00 ~ 18.00	≤ 0.020

在 400 系不锈钢 AOD 冶炼过程存在以下反应 ($\Delta G < 0$):



以上说明氮气溶于钢液后,以原子或化合态形式存在,铬氮化合物居多。

根据式(1)可推导出氮的溶解平衡方程:

$$\lg K_N = \lg \frac{f_N [\text{N}]}{\sqrt{P_{\text{N}_2}}} \quad (6)$$

$$\lg K_N = \sum \{ e_N^j [j] \} \quad (7)$$

另,在液态钢状态下可知其平衡常数:

$$\lg K_N = -\frac{188.1}{T} - 1.246 \quad (8)$$

由公式(6)、(7)、(8)得:

$$\lg K_N = -\frac{188.1}{T} - 1.246 + \frac{1}{2} \lg P_{\text{N}_2} - \sum e_N^j [j] \quad (9)$$

上式中, K_N -氮溶解的平衡常数; P_{N_2} -氮在钢液上的分压; f_N -氮的活度系数; $e_N^j [j]$ -各元素与氮的活度相互作用系数^[3](见表 3); $[j]$ -各元素钢中含量。由式(9)可见,钢液中氮的溶解度受温度、氮分压和钢的化学成分影响。

2.2 AOD 炉脱氮过程动力学分析

在冶炼状态下,钢液的脱氮过程包括三个环节:

- (1) 氮由液相向气-液界面传质;
- (2) 氮在气-液界面上的化学反应;

表 3 1 600 °C 下钢液中的元素与 N 的相互作用系数

Table 3 Interaction coefficient between the elements of iron and N at 1 600 °C

C	Cr	Mn	P	S	Si	Ni
0.13	-0.047	-0.02	0.046	0.007	0.007	0.011

(3) 氮由气液界面向气相传质。

一般认为,环节(1)为脱氮过程的控制环节,钢液脱氮的动力学变化规律关系式为:

$$\ln \frac{[\text{N}]}{[\text{N}]_0} = \frac{F}{V_m} \cdot K'_N t \quad (10)$$

式中: $[\text{N}]$ -钢液内部氮的浓度/%; $[\text{N}]_0$ -钢液原始氮浓度/%; F -气液反应界面面积/%; V_m -钢液体积/ m^3 ; K'_N -氮的传质系数; t -脱气时间/s。

分析公式可知,在气液反应界面面积、钢液体积一定的前提下,传质系数和脱气时间能够提升脱气效果^[4]。

3 生产实践改进

由于不锈钢含有较高的 Cr 元素,始终同时存在 C、Cr 竞争氧化等原因,AOD 的冶炼周期一般在 75 ~ 90 min,在全程吹氩时氩气消耗高达 2 700 ~ 3 200 m^3/h ,气体介质消耗较高同时因制氧厂设备限制,上炉全程吹氩,会造成下炉氩气供应紧张,压力不足,造成下炉因无氩可吹停炉待氩,严重影响铁素体不锈钢的生产节奏和连浇炉数。在 AOD 吹炼初期,由于碳含量较高,(吹入氧气的)脱碳利用率 CRE (Carbon Removal Efficiency) 在 80% ~ 95% 的高范围^[5],因较集中的碳氧反应和钢液较低的饱和溶解 $[\text{N}]$,使吹入炉内的大部分 N_2 没有被钢水吸收而被产生的 CO 气泡直接带走。随着脱碳反应的进行,钢液 $[\text{C}]$ 降低,CRE 变小^[6],以及炉内碳氧反应程度的降低,使钢液中 $[\text{N}]$ 则迅速上升。在精炼后期为了保证钢中 $[\text{N}]$ 准确命中,需要将 N_2 切换为 Ar 脱除钢液中过剩的 $[\text{N}]$ 。但是,具体的吹氩量、吹氩强度、平衡状态下的氮分压是多少,需要加以确定,以便发挥氩气脱氮以及防止钢液吸氮双重作用,以有效地指导生产。

3.1 AOD 不同吹氩工艺对比试验

为确定平衡状态下的 AOD 出钢前钢液的氮分压,对铁素体不锈钢进行全程吹氩,再根据式(9)计算不同成分、温度下的平衡氮含量。AOD 出钢成分见表 4,炼钢生产过程钢液 $[\text{N}]$ 变化情况见图 1。

由图 1 可见,在全程吹氩的条件下,AOD 终点钢液 $[\text{N}]$ 能够控制到很低水平,根据式(9)和表 4 中

表 4 410S 和低碳 430 不锈钢的化学成分及最低平衡氮含量/%

Table 4 Chemical composition and minimum equilibrium nitrogen content of 410S and low carbon 430 stainless steel/%

钢种	吹炼阶段	AOD 炉钢液成分/%							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
410S	兑铁(温度 1 350 ℃)	3.350	0.002	0.084	0.008	0.033	0.09	0.008	0.001 9
	出钢(温度 1 600 ℃)	0.008	0.300	0.152	0.014	0.003	12.15	0.078	0.002 8
低碳 430	兑铁(温度 1 350 ℃)	3.450	0.006	0.085	0.015	0.031	0.06	0.009	0.001 8
	出钢(温度 1 600 ℃)	0.015	0.300	0.156	0.019	0.010	16.35	0.090	0.004 6

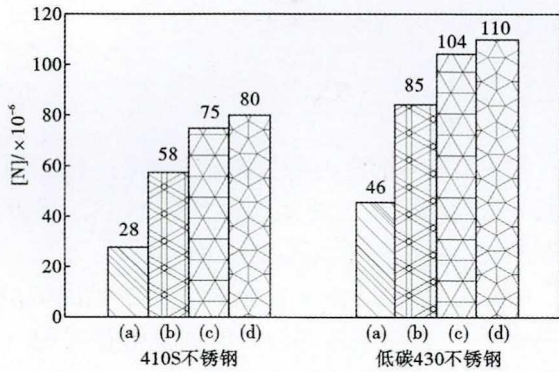


图 1 全程吹氩 410S、低碳 430 不锈钢钢液过程氮含量变化
(a) AOD 终点, (b) LF 进站, (c) 中间包开浇, (d) 成品
Fig. 1 Variation of nitrogen content in whole process of argon blowing 410S and low carbon 430 stainless steel molten steel: (a) AOD endpoint, (b) LF beginning, (c) tundish beginning casting and (d) finished products

AOD 终点成分可得此时(温度 1 600 ℃)的平衡氮分压为 0.000 28 MPa。在相同条件下,根据表 4 成分,可求得低碳 430 不锈钢 1 600 ℃出钢前,最低平衡氮含量为 0.004 6%。可见,400 系不锈钢在 AOD 终点氮含量能够脱到 0.005 0% 以内的水平。但 AOD 出钢存在增氮现象,LF 处理及浇铸过程增氮量较低。

3.2 400 系铁素体不锈钢脱氮工艺分析改进

研究 400 系不锈钢脱氮工艺的首要任务是确定合适的吹氩量,氮氩切换点,这也是成本与质量的平衡点。基于此,应用 Minitab 工具,对 91 组数据,绘制了吹氩量与相关因素的散点图,发现较明显的抛物线趋势(见图 2)。

于是引入了各元素的二次方因子,随后利用最

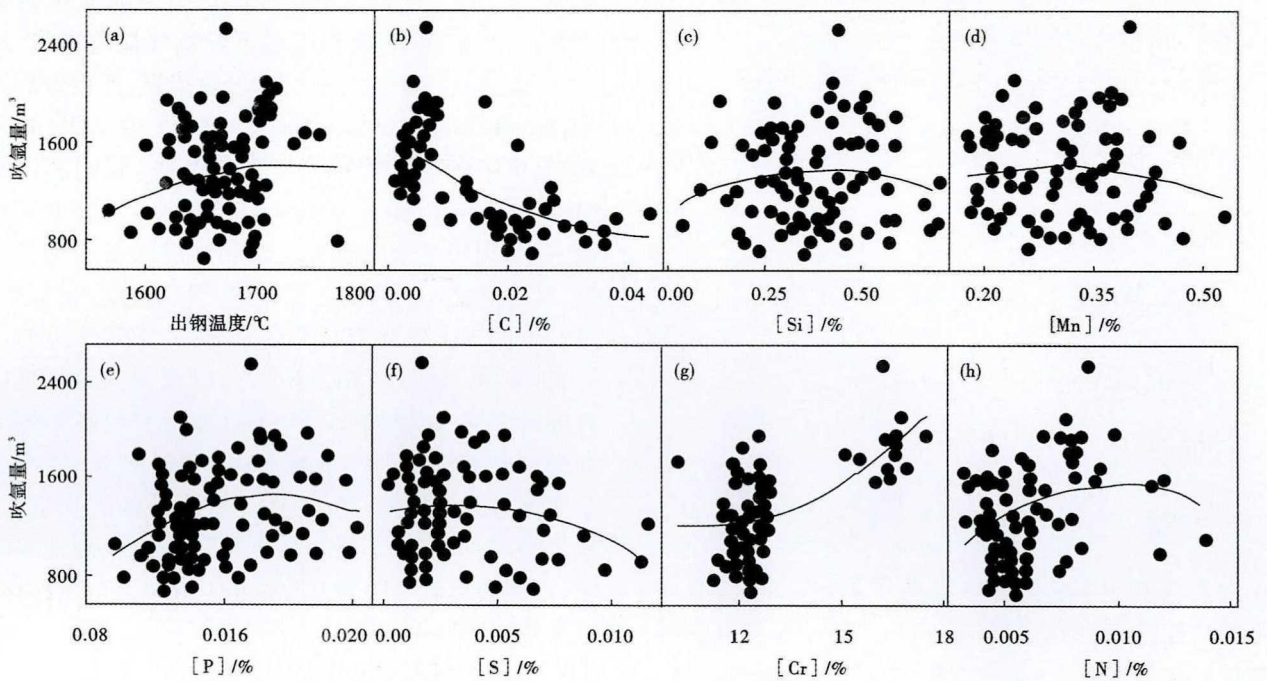


图 2 AOD 吹氩量与出钢温度、[C]、[Si]、[Mn]、[P]、[S]、[Cr]、[N] 的关系

Fig. 2 Relation between argon volume and tapping temperature of AOD, [C], [Si], [Mn], [P], [S], [Cr] and [N]

佳子集法,确定了最佳因子组合,得出以下拟合回归方程:

$$\text{吹氩量} = 99\ 689[C]^2 + 2\ 076[Si]^2 - 4\ 430\ 612$$

$$[P]^2 + 25.4[Cr]^2 - 17\ 994[C] - 1\ 821[Si] + 157\ 139[P] - 40\ 526[S] - 564[Cr] - 0.539[N] - 2.7 \text{ 出钢温度} + 8\ 436 \quad (11)$$

表 5 AOD 终点成分、温度、预期 [N] 及对应的吹氩量

Table 5 AOD end component, temperature, expected [N] content and corresponding argon blowing amount

钢种	C/%	Si/%	P/%	S/%	Cr/%	出钢温度/℃	预期[N]/%	氮氩切换点/m ³	参考吹氩量/m ³
410S	0.010	0.250	0.015	0.003	12.15	1 600	0.007	450	1 550
低碳 430	0.015	0.300	0.020	0.010	16.35	1 600	0.008	450	2 050

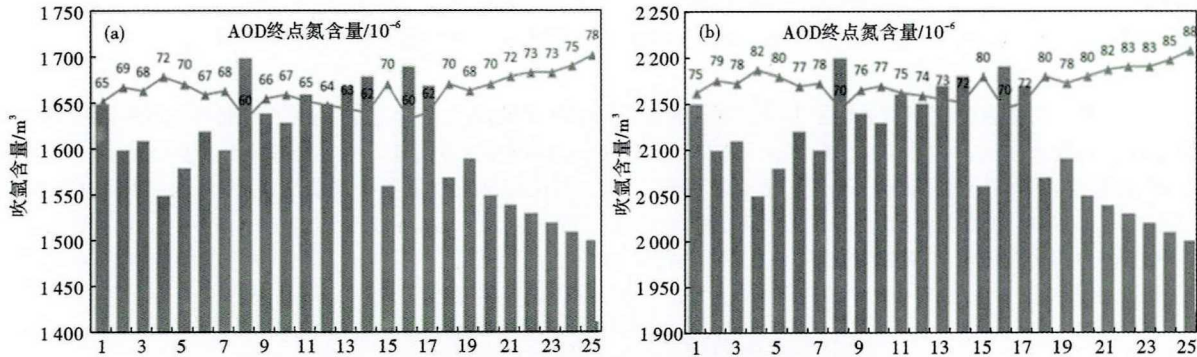


图 3 410S (a) 和低碳 430 (b) 不锈钢吹氩工艺验证统计

Fig. 3 Verification statistics of 410S (a) and low carbon 430 (b) stainless steel argon blowing process

式(11)中, [C]、[Si]、[P]、[Cr] 分别为 AOD 终点成分质量百分数, [N] 为 AOD 终点钢液氮含量 (单位: 10^{-6}), 其中出钢温度单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

检验该拟合方程:

(1) 决定系数 $R - S_{q(\text{调整})} = 75.8\% > 22\% =$

$R - S_{q(80)}$;

(2) P 值 = 0.000 < 0.05;

(3) F 值 = 26.87 > 1.99 = $F_{(1-0.05)}$ 。

进一步分析残差图, 可见残差呈正态分布, 且随机性很强, 没有明显的异常趋势。综合以上, 可以认为拒绝原假设, 接受新假设, 该回归方程拟合性显著。

根据式(11), 在预置 AOD 终点氮含量的条件下, 参照正常情况下的各元素含量和出钢温度, 可得到拟合吹氩量, 从而确定氮氩切换点 (氮气量达到下述量后开始切换氩气)。计算数据及结果见表 5。

综合上述分析, 可将吹氩量波动范围确定为以表 5 数据为中心, $\pm 100 \text{ m}^3$ 。确定分钢种吹氩量后, 410S 和低碳 430 不锈钢各进行了 25 炉试验验证, 结果见图 3。可见, 绝大部分炉次 AOD 终点氮含量接近预期值。

4 结论

(1) 通过全程吹氩可以将 AOD 冶炼 410S 和低碳 430 不锈钢时出钢氮含量控制在 50×10^{-6} 以下;

(2) 根据铁素体不锈钢不同钢种 Cr、C 等元素的含量和出钢温度等特性, 可以制定出不同的氮氩切换要求, 可发挥氩气脱氮的功能。通过分析, 410S 不锈钢正常冶炼时一般吹氩量控制在 $1 550 \text{ m}^3$, 低碳 430 不锈钢 AOD 吹氩量一般控制在 $2 050 \text{ m}^3$ 可以将 AOD 终点氮含量控制在 0.009 0% 以下。

参考文献

- [1] 康喜范. 铁素体不锈钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [2] 冯文甫. 降低 AOD 炉氩气消耗的生产实践[C]//第十九届(2016年)全国炼钢学术会议论文集(A卷). 2016:419-423.
- [3] 杜晓建. 不锈钢控氮理论计算与实践[J]. 钢铁, 2009, 44(7): 32-35.
- [4] 江庆元. AOD 炉吹氩脱氮技术的分析与实践[J]. 上海金属, 2007, 29(2): 25-28.
- [5] 李广斌. 缩短 AOD 炉处理 0Cr13C 不锈钢的冶炼周期[J]. 中国冶金, 2016, 26(7): 26-28.
- [6] 陈双兵. 不锈钢氮控制技术[J]. 山西冶金, 2014, 150(4): 1-4.

李广斌 (1985-), 男, 工程师, 2010 年内蒙古工业大学(本科)毕业, 不锈钢产品生产研发及管理。

E-mail: 858810812@qq.com。

收稿日期: 2019-06-22