

VOD 底吹氮精炼高氮钢 P91 的工艺实践

郭 畅 吕文俊 周立新 张志成 余亚平 柯 林
(湖北新冶钢有限公司,黄石 435001)

摘 要 锅炉用铁素体耐热钢 P91 (% : 0.08 ~ 0.12C, 8.0 ~ 9.5Cr, 0.85 ~ 1.05Mo, 0.18 ~ 0.25V, 0.06 ~ 0.10Nb, 0.030 ~ 0.070N) 的冶炼工艺流程为 20 t EBT EAF + 10 t 感应炉混炼-LF-VOD(吹氮)-3 t 锭模铸。通过低真空 (~ 26 000 Pa) 底吹 N 气搅拌使脱氧剂、造渣材料充分快速与钢液反应,使 [N] 从 (80 ~ 90) × 10⁻⁶ 增至 (120 ~ 140) × 10⁻⁶, 然后底吹氮以 (9 ~ 15) × 10⁻⁶/min 的增氮速率将 [N] 增至 620 × 10⁻⁶, 钢材中的 N 含量约为 500 × 10⁻⁶, 达到标准要求。

关键词 高氮钢 P91 VOD 底吹氮精炼

Practice of Process for VOD Nitrogen Bottom-Blown Refining High Nitrogen Steel P91

Guo Chang, Lü Wenjun, Zhou Lixin, Zhang Zhicheng, Yu Yaping and Ke Lin
(Hubei Xinyegang Co Ltd, Huangshi 435001)

Abstract The steelmaking process flow sheet of ferrite heat resisting steel P91 for boiler (% ; 0.08 ~ 0.12C, 8.0 ~ 9.5Cr, 0.85 ~ 1.05Mo, 0.18 ~ 0.25V, 0.06 ~ 0.10Nb, 0.030 ~ 0.070N) is 20 t EBT EAF + 10 t induction furnace mixing melting- LF-VOD (nitrogen blowing) - 3 t ingot mold casting. With bottom blowing nitrogen gas stirring in low vacuum (~ 26 000 Pa) to make sufficient and quick reaction between deoxidizer, slag-making materials and liquid, the [N] increases from (80 ~ 90) × 10⁻⁶ to (120 ~ 140) × 10⁻⁶, then by nitrogen bottom-blowing with (9 ~ 15) × 10⁻⁶/min increasing rate of N content in liquid, the [N] shall increases to 620 × 10⁻⁶, and the nitrogen content in steel products is about 500 × 10⁻⁶ to meet the requirement of standard.

Material Index High Nitrogen Steel P91, VOD, Bottom-Blowing Nitrogen Refining

P(T)91 是由美国橡树岭国家实验室研制开发的新型铁素体耐热钢,在原有的 9Cr-1Mo 基础上添加了 V、Nb 等微量元素使得 P91 具有良好抗拉强度、韧性、抗氧化能力、焊接性、高温蠕变性能、持久强度和低热膨胀性等优异性能,广泛应用于国内外大型电站锅炉的再热器、过热器及其它压力容器^[1]。由于此类耐热钢的广泛应用,研制开发 P91 具有极高的经济效益。

含氮钢 N 作为强化元素对钢的性能起关键作用,氮的合金化一般是通过氮合金来实现的,但由于氮合金的价格昂贵、对钢液易带来二次污染等原因,而氮气以其廉价、纯净的特点使得利用吹氮工艺实现氮的合金化成为了一门新技术。本文理论分析了吹氮合金化的可行性并通过吹氮试验进行了验证。

1 增氮原理

1.1 热力学分析

N₂ 在钢水中的溶解反应可表示为^[2]:



$$\Delta G_0 = 10\ 800 + 20.97 T \quad \text{J/mol} \quad (2)$$

从(2)式中可知,炼钢温度下(1 550 ~ 1 700 °C), N₂ 在钢液中的溶解吉布斯自由能均大于 0, 反应不能自发进行,因此,钢液中的 [N] 不是 N₂ 直接溶解进入,而是以原子、化合态形式存在于钢液中的。

根据(1)式可推导出氮的溶解平衡方程:

$$\lg K_n = \lg \frac{f_n [N]}{\sqrt{P_{N_2}}} \quad (3)$$

$$\log f_n = \sum \{ e_n^j [j] \} \quad (4)$$

式中:K_n- 氮溶解的平衡常数;P_{N₂}- 氮在钢液上的分压;f_n- 氮的活度系数;e_n^j- 各元素与氮的活度相互作用系数;[j]- 各元素钢中的含量。

从上式可以看出,影响氮在钢液中的溶解度的因素有 3 个:温度、氮分压、钢的化学成分。根据 P91 钢化学成分计算 P91 在正常冶炼温度范围内氮的理论溶解度略大于 0.10%, 随温度变化不明显, 可以得出在冶炼温度内 P91 钢氮含量完全在理论溶解度内。

1.2 动力学分析

在炼钢温度条件下,钢中Al、Ti、B、V等氮化元素与N的反应为气液反应,主要分3个环节^[3]:

(1)气体吸附为液体表面,氮化元素向界面传递;(2)气-液界面化学反应;(3)反应产物向液体内部扩散。

由于内部扩散容易,因此反应元素的吸附及传递为反应的限制性环节。对于N的传质系数可根据式(5)计算^[4]:

$$\ln \frac{[N]_e - [N]_0}{[N]_e - [N]} = \frac{\rho_{Fe} A R_m t}{W} \quad (5)$$

式中:[N]_e-氮气泡表面N浓度/(mol·m⁻³);[N]₀-钢中原始[N]浓度/(mol·m⁻³);[N]-实际N浓度/(mol·m⁻³);ρ_{Fe}-钢液密度/(kg·m⁻³);A-传质面积/m²;R_m-传质系数;W-钢液质量/kg;t-时间/s。

分析公式可知,吹氮时间是钢液增氮的主要动力学控制因素,吹氮流量虽不直接影响吸氮速度,但影响着钢液的搅拌强度和钢液中氮气泡的弥散程度,弥散程度越高,氮气与钢液的界面就越大,增氮速度越快。

2 VOD吹氮增氮工艺试验

吹氮工业试验的高氮钢P91的技术条件为GB5310-2008,主要化学成分如表1,冶炼工艺路线为:20 t EBT(出钢12 t)+10 t 感应炉(出钢8 t)混炼-20 t LF脱S调整-扒渣-20 t VOD(吹氮)-模铸3 t 锭。

根据实际冶炼情况,20 t LF后钢水氮含量稳定在0.015%以上,主要原因在于混炼钢水出钢过程的自然吸气、LF过程电弧对氮气的电离等。

20 t VOD过程分真空吹氧脱碳、真空碳脱氧、真空化渣、加热调整4个工艺阶段,分析介绍了各个环节控氮工艺。

2.1 真空吹氧脱碳与真空碳脱氧

本次试验共冶炼3个炉号,由于配碳量较一致,因此VOD吹氧时间均为30 min左右,真空碳脱氧处理过程极限真空度约180 Pa,维持时间15 min。

真空状态降低了氮分压,其中真空碳脱氧更

表2 VOD精炼过程的P91钢水脱氮量

Table 2 Denitridding amount in P91 liquid during VOD refining process

炉号	真空前[N]/10 ⁻⁶	碳脱氧终点[N]/10 ⁻⁶	真空过程吹入气体	脱氮率/%
1	200	90	N ₂	55
2	190	70	Ar	63
3	200	80	Ar	60

将真空抽至了极限,因此钢液脱氮反应有极大的驱动力,为了提高氮分压,提高真空处理后氮含量,炉号1尝试了在此冶炼阶段吹氮以减少该过程的脱氮量,对比如表2所示。

实践证明真空过程吹氮不能有效保证氮含量,较吹氩时的脱氮率略小,但不明显,主要是该过程后期真空碳脱氧的极限真空度所致。

2.2 真空化渣

真空化渣是以底吹气体加真空处理产生的搅拌效果让脱氧剂、造渣材料充分快速的与钢液反应,该过程真空程度低(约26 000 Pa),该过程P91钢水氮含量的变化如表3所示。

表3 真空化渣工艺P91钢水氮含量的变化

Table 3 Change of nitrogen content in P91 liquid during vacuum slag melting process

炉号	碳脱氧终点[N]/10 ⁻⁶	化渣后[N]/10 ⁻⁶	吹入气体	增氮率/%
1	90	140	N ₂	55
2	70	100	Ar	43
3	80	120	N ₂	50

表3证明真空化渣阶段吹氮较吹氩有明显的增氮效果,和表1中VOD前期的真空碳脱氧阶段对比,化渣期真空程度低,氮流量大,因此具有增氮效果。

2.3 补吹氮

底吹氮真空化渣后P91钢中氮含量稳定在0.010%以上,距离目标成分还有很大距离,此后增氮分为送电调整和大流量吹氮25 min两个阶段,送电时流量以稳定电弧为原则,大流量(约50 L/min)纯吹氮时以钢水不暴露为原则,3次试验逐渐增加了氮流量可使增氮速率从9×10⁻⁶/min增至15×10⁻⁶/min。试验结果验证了氮流量越大,钢水增氮速度越快。

3.3 结果分析

选取炉号1的工艺试验过

表1 高氮P91钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of high nitrogen steel P91 /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Al	Nb	N
0.08 ~ 0.12	0.20 ~ 0.50	0.30 ~ 0.60	≤ 0.020	≤ 0.010	8.00 ~ 9.50	≤ 0.40	0.85 ~ 1.05	0.18 ~ 0.25	≤ 0.020	0.06 ~ 0.10	0.030 ~ 0.070

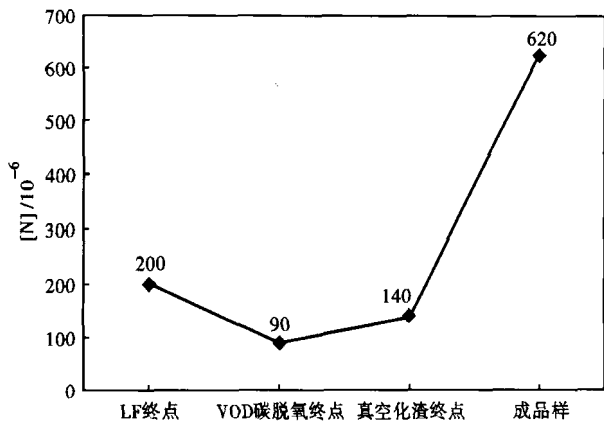


图 1 精炼过程 P91 钢液氮含量变化

Fig. 1 Change of nitrogen content in P91 liquid during refining process

程 P91 钢中 N 含量变化情况如图 1,采用目前的吹氮工艺完全可将氮含量增至标准要求范围内。

增氮后若真空脱氧,则氮不可保证,冶炼后期没有安排真空,所以 VOD 氧含量的控制很关键,整个吹氮过程不可暴露钢水。选取 1 炉钢样分析了冶炼过程氧含量变化如图 2。

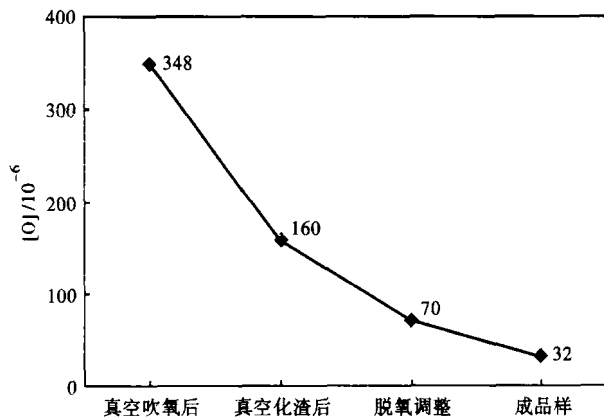


图 2 VOD 精炼过程 P91 钢液氧含量变化

Fig. 2 Change of oxygen content in P91 liquid during VOD refining process

通过冶炼过程对氧含量的控制,氧含量已满足标准要求。

此外,P91 钢的主要问题在于表面质量,据研究^[5],此类钢 N 含量在 0.050% 以上时易产生气泡等表面缺陷,我厂冶炼的 P91 钢氮含量在 0.050% 左右,确实有部分气泡缺陷,因此解决表面问题是冶炼 P91 的难点。

最后,对比了氮化合金与吹氮两种方式的冶炼 P91 钢的成本,吹氮节约近 200 元/t,效果明显,吹氮实践工艺值得推行。

4 结论

(1)VOD 真空过程脱氮能力很强,一般工艺设备条件下有 50% 以上的脱氮率。

(2)流量对增氮速度影响较大,时间是最重要的动力学控制因素,其对增氮量起决定性作用。

(3)精炼后期未进行真空处理,氧含量可以达到要求水平。

(4)吹氮工艺易产生钢锭气泡缺陷,解决好表面问题是冶炼本类钢种的重点之一。

参考文献

- 1 杨华春,屠勇. P91 钢管特殊性能试验研究. 压力容器,2004,21(3):1
- 2 陈家祥. 钢铁冶金学(炼钢部分). 北京:冶金工业出版社,1999
- 3 李明阳,唐洪乐,孙晓辉. 钢中氮的溶解行为研究. 梅山科技,2009(6):15
- 4 刘守平. 含氮钢吹氮合金化. 重庆大学学报,2002,25(5):84
- 5 刘志军,胡茂会,易良刚,等. P91 吹氮合金化的工艺研究. 高品质特殊钢技术与市场论坛,2009

郭畅(1987-),男,2009 年武汉科技大学毕业,电弧炉冶炼和二次精炼技术研究。

收稿日期:2011-01-06

邮发代号:38-183

欢迎订阅 2011 年《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183

定价:16.00 元/期 96.00 元/年

邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社