



AOD 法治炼护环用奥氏体不锈钢 1Mn18Cr18N

章东海, 徐荣川, 郭 畅, 许 勇, 张晓磊, 潘明旭
(大冶特殊钢有限公司锻造事业部, 黄石 435001)

摘 要:通过对 1Mn18Cr18N 护环钢中氮的溶解度进行热力学计算分析,发现增加钢水中 Cr、Mn 的含量,能够显著提高氮的溶解度。同时,随着钢水温度的降低,氮的溶解度也会提高。阐述了采用非真空感应炉和电弧炉、AOD 与 LF 精炼等冶炼工艺生产 1Mn18Cr18N 护环钢的过程,并利用底吹氮气进行合金化处理,缩短了生产时间,同时成分控制也相当稳定。在使用 AOD 精炼底吹氮气进行合金化时,钢水中氮含量可达到 0.547%,氮的溶解度趋于饱和。LF 精炼过程在使用氮气底吹和含氮合金的情况下,钢中氮含量可达 0.68%。

关键词:AOD; 1Mn18Cr18N 钢; 热力学; 氮气合金化; 奥氏体不锈钢

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00048 **中图分类号:**TF769.1

AOD Smelting of Austenitic Stainless 1Mn18Cr18N Protective Ring Steel

Zhang Donghai, Xu Rongchuan, Guo Chang, Xu Yong, Zhang Xiaolei, Pan Mingxu
(Forging Department, Daye Special Steel Co., Ltd., Huangshi 435001, China)

Abstract: Through the thermodynamic calculation and analysis of nitrogen solubility in 1Mn18Cr18N protective ring steel, it is found that increasing the content of Cr and Mn elements in the steel can significantly improve the solubility of nitrogen. At the same time, the solubility of nitrogen increases as the molten steel temperature decreases. This paper describes the production process of 1Mn18Cr18N protective ring steel by non-vacuum induction furnace, electric furnace, AOD and LF refining, and alloying treatment with bottom blowing nitrogen, which is shorten the production time, and the composition control is quite stable. When AOD refining bottom blowing nitrogen is used for alloying, the nitrogen content in the molten steel can reach 0.547% and the nitrogen solubility tends to be saturated. In the LF refining process, when using bottom blowing nitrogen and nitrogen-containing alloys, the nitrogen content in the steel can reach 0.68%.

Key Words: AOD; 1Mn18Cr18N Steel; Thermodynamic; Nitrogen Alloying; Austenitic Stainless Steel

近年来,国内汽轮发电机行业飞速发展,汽轮发电机组用钢量也显著增加。护环是发电机组设备中重要的部件之一,是汽轮机组中承受应力最高的部件^[1-2]。护环钢对抗应力腐蚀、力学性能等要求较高,传统材料大多采用 50Mn18Cr4N 和 50Mn18Cr4WN 系列钢,但这些材料在服役过程中抗应力腐蚀能力较差。20 世纪 80 年代中后期开始,国内开始引进使用 1Mn18Cr18N 护环钢,并逐步取代传统的 50Mn18Cr4N 和 50Mn18Cr4WN 系列护环钢^[3]。1Mn18Cr18N 钢的 Mn、Cr、N 含量高,碳含量低,低 C 和高 Cr 可以提高钢的耐腐蚀性能,高 Mn 可以保证顺磁性,高氮可以确保强度满足要求,同时得到稳定的奥氏体^[4-7]。

传统冶炼 1Mn18Cr18N 钢通常使用 VOD 工艺进行冶炼,范春玲、王少波等对 VOD 冶炼工艺进行了研究^[8-9]。然而,VOD 工艺是在真空状态下进行,底

吹氮气回收率较低,需要使用含氮合金(氮化铬、氮化锰等)进行氮合金化,导致冶炼时间长,且对 C、Cr、Mn 元素成分调整有一定干扰,使得成分精准控制变得更为困难。AOD 精炼是在常压下进行,通过使用 AOD 炉底部氧枪大流量吹入氮气,能够快速实现氮气的合金化,不仅可以缩短冶炼时间,提高生产效率,还可以避免 C、N、Cr、Mn 之间成分调整的相互干扰,从而实现成分精准控制^[10-11]。

通过对该材料的分析研究,并结合前期的生产经验,成功地开发了 AOD 法治炼 1Mn18Cr18N 护环钢的工艺,并用氮气合金化取代了含氮合金,提高生产效率的同时,实现了成分的稳定控制。

1 钢中氮的溶解度热力学计算

在相同的力学性能指标下,提高钢中氮含量就可以相应地降低碳含量,从而进一步提高抗晶间腐

蚀能力,最终提高钢材寿命,钢水吸氮反应如下^[12-13]:

$$\frac{1}{2}N_2 = [N] \quad \lg K_N = \frac{-188.1}{T} - 1.246 \quad (1)$$

式(1)的平衡常数如下:

$$K_N = \frac{\alpha_N}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^\theta}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{[N] \times f_N}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^\theta}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

式中: K_N 是钢水中氮的平衡常数; α_N 是钢水中氮的活度; P_{N_2} 是 N_2 平衡分压,Pa; P^θ 是标准大气压,Pa; f_N 是氮的活度系数; $[N]$ 是氮在钢水中的饱和溶解度;

根据 Chipman、Anson 等^[14-15]研究结果可知:

$$\lg f_N = \left(\frac{3280}{T} - 0.75 \right) f_{N,1873} \quad (3)$$

由式(1)、式(2)、式(3)可得:

$$\lg [N] = \frac{-188.1}{T} - 1.246 + \frac{1}{2} \lg \left(\frac{P_{N_2}}{P^\theta} \right) - \left(\frac{3280}{T} - 0.75 \right) f_{N,1873} \quad (4)$$

由 wagner 模型以及查阅文献^[16]可以得到标准大气压下氮的活度系数公式:

$$\begin{aligned} f_{N,1873} = & 0.118[C] - 0.048[Cr] - 0.024[Mn] - \\ & 0.013[Mo] + 0.011[Ni] + 0.048[P] + \\ & 0.043[Si] + 0.007[S] + \frac{1}{2} \times 3.5 \times \\ & 10^{-4} \times [Cr]^2 + \frac{1}{2} \times 7.9 \times 10^{-5} \times [Mo]^2 + \\ & \frac{1}{2} \times 3.5 \times 10^{-5} \times [Mn]^2 \end{aligned} \quad (5)$$

式中:[C]、[Cr]、[Mn]、[Mo]、[Ni]、[P]、[Si]、[S]分别为钢水中C、Cr、Mn、Mo、Ni、P、Si、S的质量分数;

1Mn18Cr18N 和 50Mn18Cr4N 钢化学成分见表1,根据式(4)和式(5),氮分压为0.1 MPa条件下,计算出平衡氮质量分数随温度变化关系,如图1所示。随着钢水温度的降低,两种钢水平衡氮质量分数都不断上升,但1Mn18Cr18N钢变化幅度比50Mn18Cr4N钢更大。

根据式(4)和式(5),在1600℃和氮分压为0.1 MPa条件下,可计算出1Mn18Cr18N钢中Cr和

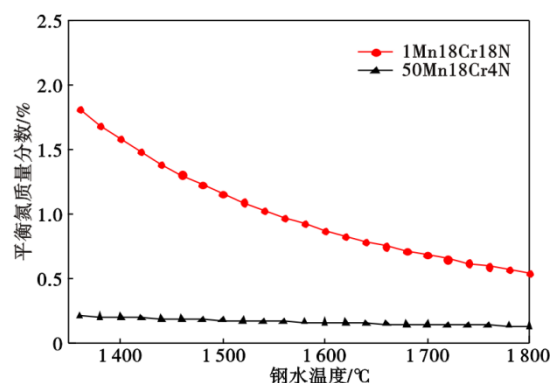


图1 钢水温度对平衡氮质量分数的影响

Fig. 1 Effect of temperature on equilibrium nitrogen mass fraction in molten steel

Mn 含量对氮的溶解度关系,如图2所示。随着Cr、Mn含量的提高,钢水平衡氮质量分数不断增加,19.5%Cr-20%Mn合金体系中平衡氮质量分数可达0.94%。这主要是由于Cr、Mn元素与氮的亲合力较强,降低了钢水中氮的活度,提高钢水中氮的溶解度。

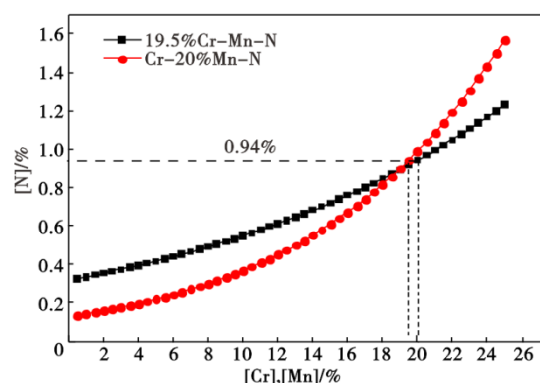


图2 在1600℃下1Mn18Cr18N钢中[Cr]和[Mn]含量对氮溶解度的影响

Fig. 2 Effect of chromium and manganese content on the nitrogen solubility in 1Mn18Cr18N steel at 1600℃

通过对1Mn18Cr18N钢中氮的溶解度热力学计算可知:随着钢水温度的降低,1Mn18Cr18N钢中氮的溶解度增加;在1600℃时,1Mn18Cr18N钢中平衡氮质量分数可达0.94%。基于这两方面,冶炼

表1 1Mn18Cr18N、50Mn18Cr4N钢的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of 1Mn18Cr18N, 50Mn18Cr4N

钢种	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Al
1Mn18Cr18N	≤0.10	0.30~0.60	18.60~20.00	≤0.025	≤0.020	18.20~19.60	≥0.65	≤0.010
50Mn18Cr4N	0.40~0.60	0.30~0.80	17.00~19.00	≤0.030	≤0.025	3.00~5.00	0.08~0.12	—

1Mn18Cr18N 钢具备氮气合金化的条件。

2 冶炼生产工艺

2.1 电弧炉、感应炉粗炼钢水

根据设备及模铸能力,设计工艺路线为:20 t 非真空感应炉+20 t 电弧炉→AOD→LF→模铸钢锭。1Mn18Cr18N 钢合金元素占比为 40%,根据铁合金品位推算出感应炉配低钛高铬 4.5 t,所需电弧炉粗炼钢水量为 12 t,电弧炉装料量为 14 t。为尽可能地降低 1Mn18Cr18N 钢最终的磷含量,控制电弧炉出钢磷含量 $\leq 0.005\%$ 。电弧炉出完钢后将钢包吊至感应炉,感应炉进行出钢操作,感应炉钢水进入钢包氩气搅拌后取样分析成分(见表 2),并将钢水转移至 AOD 炉精炼。

2.2 AOD 炉精炼

AOD 炉精炼的基本原理是降碳保铬,整个冶炼过程分为氧化期和还原期。由于 Mn 还原性较 Cr 强,且 Mn 的饱和蒸气压较大,为防止钢水中 Mn 元素在吹氧脱碳过程中的大量挥发,AOD 氧化前期不调整 Mn 元素。氧化期加入石灰造渣,取样 C $\leq 0.02\%$ 后再调整 Mn 元素。加入金属 Mn 会导致钢水温度降低,为提高钢水温度,采用金属 Mn 和铝粒同时加入,并保持吹氧,铝粒氧化放热提高钢水温度。每批加入 1 t 金属 Mn、100 kg 铝粒,共计加入 4 批。

合金化后切换还原期,加入脱氧剂硅铁、铝粒进行还原,还原过程使用氮气搅拌增氮,还原后出钢。试生产 2 炉,AOD 增氮过程中取样分析氮含量,得到钢水中平均氮含量变化与时间的关系,如图 3 所示。在吹氮 27 min 后,钢水中氮含量达到 0.547%,氮的溶解度趋于饱和。

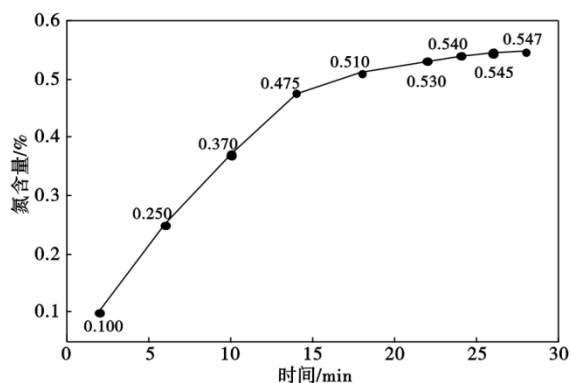


图 3 AOD 增氮过程钢水氮含量与时间关系

Fig. 3 Relationship between nitrogen content and time in AOD nitrogen content increasing process

2.3 LF 精炼

AOD 精炼结束出钢后,进 LF 炉进行成分精调,过程中使用底吹氮气搅拌,并根据钢水氮含量补加含氮铬铁或含氮锰铁合金。根据氮的溶解度热力学计算可知,氮的溶解度随着温度的降低而增加,结合钢水液相线,控制精炼温度在 1 480~1 520 $^{\circ}\text{C}$,提高氮的溶解度。试生产 2 炉,LF 精炼过程平均氮含量如图 4 所示,2 炉 LF 初始样平均氮含量 0.628%,随后,使用含氮铬铁或锰铁合金少量多批加入,增氮至 0.67%,合金增氮平均回收率为 76%,成品平均氮含量为 0.68%。虽与理论计算值有差异,但成品氮含量均在成分要求范围内。

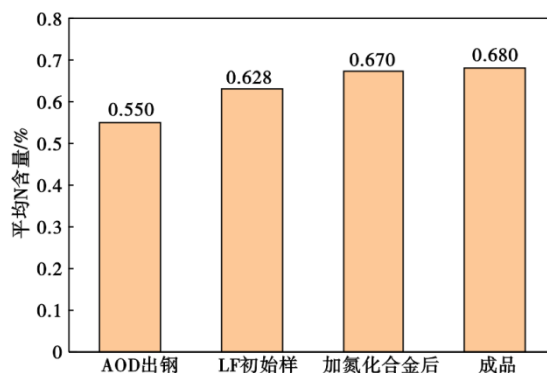


图 4 2 炉 LF 精炼过程平均氮含量变化

Fig. 4 The change of average nitrogen content in LF refining process of two heats steel

按照设计工艺完成了 2 炉 1Mn18Cr18N 钢的冶炼,成分控制稳定,进 AOD 炉前和成品成分见表 2,成分和质量满足工艺要求。

表 2 1Mn18Cr18N 钢进 AOD 炉前和成品化学成分(质量分数)

工序	炉次	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Al
进 AOD 炉前	1	2.89	0.15	0.19	0.008	0.0070	19.16	0.030	0.008
	2	2.40	0.45	0.28	0.007	0.0115	18.77	0.025	0.009
成品	1	0.04	0.43	19.79	0.013	0.0020	19.51	0.680	0.006
	2	0.05	0.40	19.75	0.012	0.0020	19.45	0.680	0.007

3 结论

(1)通过对 1Mn18Cr18N 钢中氮的溶解度进行热力学计算,冶炼 1Mn18Cr18N 钢具备氮气合金化的条件,并成功采用 AOD 法冶炼 1Mn18Cr18N 护环钢,实现了氮气合金化,缩短了冶炼时间,成分控制稳定。

(2)LF 炉精炼过程除了 Cr、Mn 元素对氮的溶解度有显著影响外,精炼温度对氮的溶解度影响也较大,加入含氮合金,氮的平均回收率为 76%。

(3)采用 AOD 底吹氮气合金化,1Mn18Cr18N 钢中氮含量仅能达到 0.547% 左右,通过 LF 精炼氮含量可达 0.68%,满足工艺控制要求。

参考文献

- [1] 周维智,孙晓洁,徐国涛. Mn18Cr18N 钢护环生产工艺研究概况[J]. 大型铸锻件, 2001(1): 52-54.
- [2] 徐文正. 大型电站用 1Mn18Cr18N 护环研制[J]. 大型铸锻件, 2018(3): 24-27+37.
- [3] 赵 林,金东国,高建军,等. Mn18Cr18N 护环钢电渣重熔工艺的研究[J]. 大型铸锻件, 1997(3): 22-27.
- [4] 温培建,向大林. 28.4 t 1Mn18Cr18N 护环电渣锭生产[J]. 大型铸锻件, 2016(4): 42-44.
- [5] 李 欣,吴华杰,刘颖辉,等. 固溶处理对铸态 2101 双相钢腐蚀性能的影响[J]. 特殊钢, 2022, 43(5): 86-91.
- [6] 柳木桐,王 彧,钟 平,等. 00Cr18Ni10N 奥氏体不锈钢 200~600 °C 高温疲劳性能的研究[J]. 特殊钢, 2022, 43(4): 100-103.
- [7] 李 青,崔利民,史咏鑫,等. 核电用超纯 316H 奥氏体不锈钢锻件的质量控制[J]. 特殊钢, 2022, 43(3): 30-34.
- [8] 范春玲,江友波. 采用 VOD 法治炼 1Mn18Cr18N 护环钢[J]. 大型铸锻件, 2004(1): 33-36.
- [9] 王少波,伊士明,高志安. 电炉—精炼炉双联法治炼 1Mn18Cr18N 护环钢[J]. 大型铸锻件, 2002(2): 31-34.
- [10] 赵定国,王书桓. 底吹氮气冶炼高氮不锈钢的应用研究[J]. 特殊钢, 2012, 33(5): 15-18.
- [11] 徐国富,李晓源,时 捷. 热变形对高氮奥氏体不锈钢 Mn18Cr18N 组织和显微硬度的影响[J]. 特殊钢, 2013, 34(2): 68-70.
- [12] 沈春飞,蒋兴元,李 阳,等. 奥氏体不锈钢中氮溶解度的热力学计算和实验研究[J]. 特殊钢, 2010, 31(5): 1-4.
- [13] 曲 英. 炼钢学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 96.
- [14] Anson D R, Pomfret R J, Hendry A. High nitrogen steels. prediction of the solubility of nitrogen in molten duplex stainless steel[J]. ISIJ International, 1996, 36(7): 750-758.
- [15] Chipman J, Corrigan D A. Prediction of the solubility of nitrogen in molten steel[J]. Met. Soc. AIME, 1965, (233): 1249-1252.
- [16] 李花兵. 高氮奥氏体不锈钢的冶炼理论基础及其材料性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.

“讲文明树新风”公益广告

绿色环保
人人有责