

真空感应炉近常压气氛保护熔炼高氮马氏体不锈钢

马小平, 王立军, 刘春明

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 研究了在真空感应炉近常压气氛保护熔炼条件下氮在马氏体不锈钢 0Cr16Ni5Mo 中的溶解度, 探讨了炉内保护气体种类、氮化铬铁加入量对钢中氮含量的影响. 结果表明, 炉内保护气体种类对钢中氮的溶解度有较大影响, 氮化铬铁合金加入量对钢氮含量的影响因保护气体种类不同而异.

关键词: 真空感应炉; 近常压气氛保护; 氮化铬铁; 高氮马氏体不锈钢

中图分类号: TF 744 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-6620(2009)03-0168-04

Smelting of high nitrogen martensitic stainless steels by vacuum induction furnace under near normal protective atmosphere

MA Xiao-ping, WANG Li-jun, LIU Chun-ming

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The solubility of nitrogen in martensitic stainless steel 0Cr16Ni5Mo when smelted by vacuum induction furnace under near normal protective atmosphere was investigated. The effects of the protective gas type and the nitrided ferrochromium addition level on nitrogen content in the high nitrogen martensitic stainless steel were discussed. The results show that the protective gas type has a significant effect on the nitrogen content in steels and that the effect of nitrided ferrochrome addition level on nitrogen content varies with the types of the protective gas.

Key words: vacuum induction furnace; near normal protective atmosphere; nitrided ferrochromium; high nitrogen martensitic stainless steel

氮作为强奥氏体形成元素应用于各类不锈钢中,不但可以显著提高不锈钢的力学性能和耐腐蚀性能,甚至可以代替一部分昂贵的镍^[1].近年来,人们关于高氮不锈钢的研究很多,但大部分是关于奥氏体不锈钢的,对高氮马氏体不锈钢的研究较少.根据目前的研究结果^[2],氮在体心立方的 δ -Fe和 α -Fe中的溶解度较低,而在面心立方的 γ -Fe中的溶解度较大,而且随着温度的降低,氮在 γ -Fe中的溶解度增加(图1).由于钢液在凝固过程中按 $L \rightarrow \delta$ -Fe $\rightarrow \gamma$ -Fe顺序发生相变,所以氮在 δ -Fe中的溶解度成为限制氮在钢中溶解的瓶颈.如果钢液中氮含量很高,在凝固过程中有可能会析出氮气.这些析出的氮气滞留在钢中形成气孔,影响钢锭质量.目前高氮钢的冶炼通常采用加压电渣重熔和反压铸造等工艺来完成,也有采用热等静压熔炼、加压感应熔炼及粉末冶金等

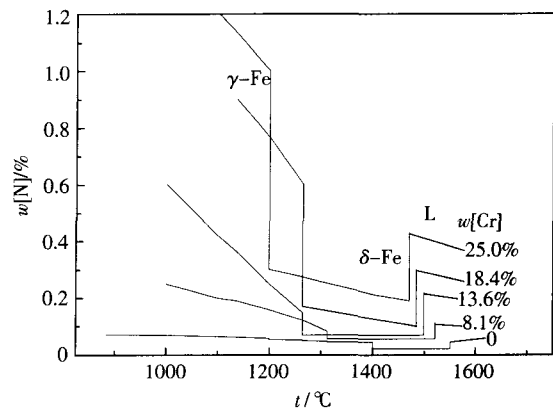


图1 温度和铬质量分数对钢中氮溶解度的影响
Fig. 1 Effect of temperature and chromium content on nitrogen solubility in steels

方法^[3-5],但是这些冶炼工艺均需要特殊的设备,成本较高.直接采用真空感应炉来冶炼中高氮钢

收稿日期: 2009-04-22.

基金项目: 辽宁省科技攻关计划项目(2007221007); 长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0713).

作者简介: 马小平(1984—),男,宁夏西吉人,东北大学博士研究生;刘春明(1961—),男,陕西渭南人,东北大学教授,博士生导师, E-mail: cmliu@mail.neu.edu.cn

是一种新发展的冶炼方法^[6]. 采用这种冶炼方法常常需要高压气氛保护, 不仅增加成本, 而且工艺复杂. 本文研究了在近常压冶炼条件下氮在马氏体不锈钢 0Cr16Ni5Mo 中的溶解度及相应的熔炼技术, 在此基础上探讨了采用真空感应炉在冶炼高氮马氏体不锈钢 0Cr16Ni5Mo 过程中炉内保护气体种类、氮化物加入量对钢中氮溶解度的影响.

1 工艺试验

采用粒状氮化铬铁合金对 Fe - Cr - Ni - Mo 系低碳马氏体不锈钢 0Cr16Ni5Mo 进行氮合金

化, 试验在真空感应炉内进行. 试验开始时, 将配好的炉料加入炉内, 抽真空至 10 Pa 以下开始加热. 待炉料完全熔化, 加入硅铁脱氧, 然后向炉内通入保护气体至 0.13 MPa, 再加入氮化铬铁合金, 经 3 ~ 5 min 精炼后浇铸成直径 100 mm 钢锭. 浇注前控制浇注温度以免造成饱和气体上浮形成气孔. 对于含有气孔的钢锭在大气压条件下进行电渣重熔除孔, 重熔所用电渣成分(质量分数)为: CaO(51%), Al₂O₃(26%), SiO₂(13%), MgO(5%), CaF(5%). 在钢锭上取样分析氮含量和其他元素含量, 结果如表 1 ~ 3 所示.

表 1 25 kg 真空感应炉氮气保护熔炼钢的化学成分(质量分数)

	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	S	P	C	备注
设计成分	15.00	5.00	1.00	0.15						
1 熔炼成分	14.75	4.61	0.88	0.188	0.09	0.11	0.011	0.005	0.010	大量气孔
重熔成分	14.85	4.73	0.84	0.159	0.09	0.07	0.013	0.005	0.009	大量气孔
2 设计成分	15.00	5.00	1.00	0.15						
熔炼成分	14.81	4.70	0.93	0.185	0.05	0.11	0.005	0.019	0.009	大量气孔
3 设计成分	15.00	5.00	1.00	0.10						
熔炼成分	14.68	4.53	0.93	0.175	0.04	0.1	0.006	0.045	0.009	大量气孔

表 2 25kg 真空感应炉氩气保护熔炼钢的化学成分(质量分数)

	Cr	Ni	Mo	N	Nb	V	Mn	Si	S	P	备注
1 设计成分	16.00	5.00	1.00	0.12	0.04	0.12					
熔炼成分	15.76	4.83	0.92	0.084	0.04	0.13	0.20	0.09	0.008	0.008	无气孔
2 设计成分	16.00	5.00	1.00	0.12		0.12					
熔炼成分	15.87	4.95	0.97	0.087	0.005	0.12	0.09	0.09	0.006	0.008	无气孔

表 3 120kg 真空感应炉氩气保护熔炼钢的化学成分(质量分数)

	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	S	P	C	备注
设计成分	16.00	5.00	1.00	0.22						
1 熔炼成分	-	-	-	0.14	-	-	-	-	-	微量气孔
重熔成分	15.86	5.44	1.02	0.12	0.80	0.26	0.018	0.015	0.008	无气孔
2 设计成分	16.00	5.00	1.00	0.18						
熔炼成分	16.26	5.01	1.03	0.12	0.80	0.32	0.008	0.015	0.011	无气孔
3 设计成分	16.00	5.00	1.00	0.13						
熔炼成分	16.32	5.03	0.98	0.096	0.78	0.32	0.007	0.017	0.011	无气孔

注:“-”表示未测定.

2 实验结果与分析

2.1 真空炉内保护气体种类对氮含量的影响

通常氮在铁液中的溶解度可由 Sievert 定律来预测, 而氮在合金钢液中的溶解度受其他合金元素的影响很大, 在分析氮在合金钢液中的溶

解度时, 必须考虑其他合金元素与氮的相互作用系数.

氮在钢液中的溶解反应为 $\frac{1}{2}N_2 = [N]$, 平衡常数 K_N 可用式(1)表示.

$$K_N = \frac{f_N w[N]}{\left[\frac{p_{N_2}}{p^\theta}\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

式中 p_{N_2} 为炉内氮气的分压; $w[N]$ 为钢液中氮的质量分数(%); f_N 为氮在钢液中的活度系数; p^θ 为标准压力. 对式(1)取对数, 得式(2).

$$\lg w[N] = \frac{1}{2} \lg \left[\frac{p_{N_2}}{p^\theta} \right] + \lg K_N - \lg f_N \quad (2)$$

氮溶解在纯铁液中的平衡常数 K_N 是温度的函数. 不同研究者测定的 K_N 值有所不同, 本文采用 Pehlke 和 Elliott 给出的测定值^[7]

$$\lg K_N = -\frac{188}{T} - 1.245 \quad (3)$$

由于不锈钢液中溶解了大量的合金元素, 这些元素对氮的活度系数有一定的影响. 合金钢中

氮的活度系数可以用 Chipman^[8] 给出的计算公式求得

$$\lg f_N = \left(\frac{3280}{T} - 0.75 \right) \sum e_N^j w[j] \quad (4)$$

式中 e_N^j 为在给定温度下钢液中合金元素 j 与氮的相互作用系数(见表4); $w[j]$ 为钢液中 j 的质量分数(%).

将表4中的数据代入式(4), 再将式(4)和式(3)代入式(2)中整理后得

$$\begin{aligned} \lg w[N] = & \frac{1}{2} \lg \left[\frac{p_{N_2}}{p^\theta} \right] - 1.3454 - \{ 0.13w[C] + \\ & 0.011w[Ni] + 0.061w[Si] - 0.009w \\ & [Mo] - 0.02w[Mn] - 0.047w[Cr] - \\ & 0.1w[V] \} \end{aligned}$$

表4 1 873 K 下钢液中的元素 j 与氮的相互作用系数^[9]

Table 4 Interaction coefficients between alloying element j and N at 1 873 K in steel melt

元素 j	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	S	P	C
e_N^j	-0.047	0.011	-0.009	0	-0.02	0.061	0.007	0.046	0.13

式(5)即为氮在钢液中的溶解度计算公式. 将表1中钢液的成分及氮气压力 130 kPa 代入式(5), 可得 1 873 K 时钢液中氮的溶解度为 $w[N] = 0.180\%$, 与表1中所示钢中氮的实际含量相比, 误差不超过 5%.

实际上, 在钢液成分和其他熔炼工艺(包括熔化温度、氮化铬铁加入量、熔化时间及浇注温度等)不变的情况下, 钢液中的实际氮含量与保护气体的种类以及压力有关. 钢液中氮化铬铁熔化后氮在气液两相界面的传质包括气相中氮向液相的扩散和液相中氮向气相的溢出, 而此传质过程的真正驱动力是气液两相中氮的化学势差. 如表1所示, 当炉内保护气体为氮气时, 气液两相之间氮的传质过程很容易达到平衡状态, 氮气分压等于保护气体总压力, 此时钢中氮含量接近由式(5)计算得到的溶解度. 由于气相中的氮向液相扩散而使钢液中的实际氮含量高于设计量, 并使其在气液两相之间的扩散加剧, 溢出时形成很多气泡, 在浇铸过程中有不少被保留下来, 导致最后钢锭有气孔存在. 如表2和表3所示, 当炉内保护气体为氩气时, 炉内的氮气只能来源于钢液中氮化铬铁分解后氮的溢出, 维持炉内氮的化学势平衡. 而此溢出作用势必导致最后钢的实际氮含量低于设计量. 另外, 由于氮在气液两相间的传质过程还受到炉内保护气体总压力的影响^[10], 使氮在

气相与液相之间的扩散不能及时达到平衡, 即使在两炉钢的设计成分相同的情况下, 也会由于熔炼时间的不同^[11], 导致两炉钢的实际氮含量有所不同(见表2).

2.2 氮化铬铁添加量对钢种氮含量的影响

真空感应炉熔炼高氮马氏体不锈钢时, 钢中氮的实际含量除了与钢液化学成分、保护气体种类及压力、熔炼温度和熔炼保温时间有关外, 还与氮化铬铁合金的加入量有关. 比较表1中前两炉钢与第三炉钢的设计成分及熔炼成分, 当炉内保护气体为近常压的氮气时, 添加以氮的设计成分(此设计成分小于这个状态下氮在钢液中的溶解度)计算得到的氮化铬铁合金后, 由于气相中氮的化学势高于液相中氮的化学势, 氮从气相向液相扩散, 最终钢中的氮含量大于设计量, 并且接近由式(5)计算的溶解度. 随着加入氮化铬铁合金量的变化, 钢中氮含量基本不变. 而比较表2和表3各炉钢的成分可知, 当炉内保护气体为近常压下的氩气时, 在熔炼保温时间基本相同的情况下, 随着氮化铬铁加入量的增加, 钢液中的氮含量提高, 但同时由于液相中氮向气相的溢出加剧, 产生气泡的可能性也增加. 浇铸得到的钢锭中有无气泡与钢液中的氮含量、熔炼时间及浇铸速度均有关.

3 结 论

(1) 真空感应炉近常压氮气保护熔炼时,氮在马氏体不锈钢 0Cr16Ni5Mo 中的溶解度 $w[\text{N}]$ 约为 0.18%,接近热力学计算的该钢中氮的溶解度,随加入氮化铬铁合金量的增加基本保持不变。

(2) 近常压氩气气氛保护熔炼时,马氏体不锈钢中的氮含量低于理论计算的该钢中氮的溶解度,并随着氮化铬铁添加量的增加而提高。

参考文献:

- [1] 袁忠志,戴启勋,程晓农,等.氮在奥氏体不锈钢中的作用[J].江苏大学学报,2002,23(3):72-75.
(Yuan Zhongzhi, Dai Qixun, Cheng Xiaonong, et al. Effects of nitrogen in austenitic stainless steels[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology, 2002, 23(3): 72-75.)
- [2] Berns H. Manufacture and application of high nitrogen steels[J]. ISIJ International, 1996, 36(7):909-914.
- [3] Hans Berns. Manufacture and application of high nitrogen steels[J]. Z Metallkd, 1995, 86(3):156-163.
- [4] Balachandran G, Bhatia M L, Ballal N B, et al. Processing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels through conventional electroslag remelting process [J]. ISIJ International, 2000, 40(5):478-483.
- [5] Yu Tao, Tare Ei Gammal. High nitrogen steel powder for near net shape products[J]. Steel Research, 1999, 70(4+5):135

-140.

- [6] 任伊宾,杨柯,张炳春,等.一种超纯高氮奥氏体不锈钢及其制备方法.中国:02132853.6[P].
(Ren Yibin, Yang Ke, Zhang Bingchun, et al. A kind of ultra pure high nitrogen austenitic stainless steel and its preparation method. China: 02132853.6 [P].)
- [7] Robert D P, Elliott J F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys[J]. Thermodynamics Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1960, 218:1088-1101.
- [8] Chipman J, Donald A C. Prediction of the solubility of nitrogen in molten steel[J]. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1965, 233:1249-1252.
- [9] 姚秋峰.含氮不锈钢在 AOD 炉的冶炼[J].四川冶金,2000(1):10-12.
(Yao Qiufeng. Smelting of nitrogen-contained stainless steel in AOD furnace[J]. Metallurgy of Sichuan, 2000(1): 10-12.)
- [10] 任伊宾,杨柯,张炳春,等.真空感应炉冶炼高氮钢的影响因素[J].材料与冶金学报,2003,3(1):8-12.
(Ren Yibin, Yang Ke, Zhang Bingchun, et al. Factors affecting the smelting of high nitrogen steel in vacuum induction melting furnace [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2003, 3(1):8-12.)
- [11] 任伊宾,杨柯,张炳春,等.真空感应炉充氩冶炼高氮 Cr-Mn-Mo-Cu 奥氏体不锈钢[J].特殊钢,2004, 25(4):13-15.
(Ren Yibin, Yang Ke, Zhang Bingchun, et al. High nitrogen Cr-Mn-Mo-Cu austenite stainless steel smelted by vacuum induction furnace filled argon[J]. Special Steel, 2004, 25(4): 13-15.)

(上接 167 页)

该技术在重庆天泰铝业公司 3 台 168 kA 电解槽上进行工业试验,考核期的平均槽电压为 3.803 V,电流效率 93.65%,平均直流电耗 12 101 kW·h/t Al,比同系列其他 127 台电解槽平均直流电耗低 1 250 kW·h/t Al.长期试验结果表明,新型阴极结构铝电解槽可以在低槽电压下稳定运行生产,并可取得明显的节能效果。

参考文献:

- [1] The Aluminum Association. Inc. Aluminum Technology Roadmap Workshop[R]. May 1997.
- [2] Kvannd H. The 6th australasian aluminium smelting technology conference and workshop[J]. Light Metal Age, 1999, (2): 68-71.
- [3] 邱竹贤.预焙槽炼铝[M](第三版).北京:冶金工业出版社,2005:485.
(QIU Zhu-xian. Prebake aluminum metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industrial Press, 2005: 485.)
- [4] Pawlek R P. Inert anodes; an update [C]//A T Tabereaux. TMS Light Metals Proceedings. Warrendale: TMS, 2004: 283

-287.

- [5] Pawlek R P. Inert anodes; an update [C]//D H DeYoung. TMS Light Metals Proceedings. Warrendale: TMS, 2008: 1039-1045.
- [6] 冯乃祥,戚喜全,彭建平.1.35 kA TiB₂/C 阴极泄流式铝电解槽电解实验[J].中国有色金属学报,2005,15(12):2047-2053.
(FENG Nai-xiang, QI Xi-quan, PENG Jian-ping. Electrolysis test of 1.35 kA drained cathode reduction cell with TiB₂-coated cathode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2047-2053.)
- [7] 彭建平,冯乃祥,姜艳丽,等.高电流密度 TiB₂/G 阴极泄流式铝电解槽电解试验[J].中国有色金属学报,2008,18(4): 738-744.
(PENG Jian-ping, FENG Nai-xiang, JIANG Yan-li, et al. Test of drained aluminum electrolysis cell with TiB₂/G graphitized cathode at high current density [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 738-744.)
- [8] 冯乃祥.一种异形阴极碳块结构铝电解槽:中国, ZL200710010523.4 [P].
(FENG Nai-xiang. Low energy consumption aluminum reduction cell with novel cathodes: China, ZL200710010523.4 [P].)