

文章编号:1000-582X(2002)05-0083-03

含氮钢吹氮合金化*

刘守平,孙善长

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400044)

摘要:氮在阀门钢、部分不锈钢中是重要的合金元素。在这些含氮钢的冶炼过程中利用氮气作合金剂对钢液进行合金化,可明显降低冶炼成本,是含氮钢冶炼的一项新技术。在理论分析计算含氮钢吹氮增氮的热力学和动力学条件的基础上,试验研究了10 kg 感应炉内阀门钢、不锈钢、高锰钢粗钢液顶吹氮合金化的效果,结果表明:对阀门钢、不锈钢等,向钢液顶吹氮27~40 min,可使钢液中氮含量增至其规格成分范围内,但要采取措施防止氮在钢液浇注、凝固等过程中逸出。

关键词:含氮钢;吹氮;氮合金化

中图分类号:TF704.2

文献标识码:A

氮对大多数钢种是有害元素,但在阀门钢、发电机转子护环钢和部分奥氏体不锈钢、工具钢、模具钢及一些高强韧性结构钢中却是有益的合金元素,在这些含氮钢中最典型的是阀门钢,它因良好的强韧性能配合而成为制造发动机阀门的关键材料,随着我国汽车、摩托车工业的发展,其产量已达到3万~4万t^[1]。

含氮钢现行电炉冶炼工艺中氮的合金化一般是在冶炼后期加入氮化合金(如氮化铬铁、氮化锰铁)来实现的。由于氮化合金价格昂贵如氮化铬铁每吨1万多元,合金化时氮的收得率较低,钢中氮含量不易控制,另外氮化铬铁、氮化锰铁一般杂质含量较高,污染钢液^[2],因此,利用资源丰富且廉价的氮气作原料,通过向钢液吹氮进行氮的合金化,可大幅度降低含氮钢的生产成本,是目前含氮钢生产中重点研究开发的一项新技术^[3-5]。笔者拟从理论和实验两方面研究含氮钢吹氮合金化的热力学、动力学基础及工艺条件。

1 气体氮向钢液溶解的热力学

氧溶于铁液时,在气相中氧分压很低,如 $P_{O_2} = 10^{-8}$ 的情况下就会出现氧化物相,但是氮溶于铁液时,即使 $P_{N_2} > 101.325$ kPa也不生成独立的氮化物相,这表明铁液里溶质氮的直径小于 10^{-6} mm,也即溶解在铁液中的氮只能以氮离子的形态存在(正五价氮离子的半径

为 0.25×10^{-7}),实际上氮溶解时铁的d电子层与氮的p电子层发生了相互作用,氮的价电子公有化,参与金属键的形成。但与铁液中碳相似,描述铁液中氮时常用氮原子而不用氮离子。气体氮溶于钢液时:

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

$$[\%N] = \frac{K_N}{f_N} P_{N_2}^{1/2} \quad (2)$$

$$\log[\%N] = -\frac{188.1}{T} + 0.5\log P_{N_2} - \log f_N - 1.246 \quad (3)$$

$$\log[\%N] = -\frac{188.1}{T} + 0.5\log P_{N_2} - \sum_{j=2}^m e_N^j [\%j] - 1.246 \quad (4)$$

从(4)式可看出,影响氮在钢液中溶解度的因素有3个:温度 T 、氮分压 P_{N_2} 和钢液中合金元素的含量 $[\%j]$ 与氮的活度相互作用系数 e_N^j ,从表1的数据可看出,钢液中的[Cr]、[Mn]等合金元素可提高氮的溶解度,[C]、[O]、[Si]则降低氮的溶解度,[Ni]、[S]等对氮的溶解度影响不大。由于温度和钢液中合金元素种类及含量受冶炼工艺与钢种所限,要提高氮在钢液中溶解度,较为有效的方法是提高氮分压 P_{N_2} 。

在1600℃、氮分压 P_{N_2} 为101.325 kPa时,根据表

* 收稿日期:2002-01-18

作者简介:刘守平(1966-),男,湖南浏阳人,重庆大学副教授,博士,主要从事钢铁冶金教学与科研工作。

1 的数据,按阀门钢 $5\text{Cr}_{21}\text{Mn}_9\text{Ni}_4\text{N}$ 、 $2\text{Cr}_{21}\text{Ni}_{12}\text{N}$ 和不锈钢 $0\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9$ 的规格中限成分计算出氮在钢液中溶解度如表 2 所示。从计算结果可看出,在一般炼钢温度下氮在阀门钢 $5\text{Cr}_{21}\text{Mn}_9\text{Ni}_4\text{N}$ (简称 21-4N)、 $2\text{Cr}_{21}\text{Ni}_{12}\text{N}$ (简称 21-12N) 和不锈钢 $0\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9$ 中的溶解度都大于钢种的

标准氮含量要求,即热力学上看,通过向钢液吹 N_2 进行氮的合金化是可行的。

表 1 钢液中元素与 [N] 的活度相互作用系数^[6]

<i>j</i>	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	O
e_{N}	0.13	0.047	-0.02	0.045	0.007	-0.047	0.01	0.05

表 2 氮在阀门钢、不锈钢中的溶解度

钢号	标准成分								计算[N]
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N	
21-4N	0.48 ~	<	8.00 ~	<	<	20.0 ~	3.25 ~	0.35 ~	0.503
	0.58	0.35	10.00	0.03	0.040	22.0	4.50	0.50	
21-12N	0.15 ~	<	1.00 ~	<	<	20.5 ~	10.50 ~	0.15 ~	0.314
	0.25	1.00	1.60	0.03	0.035	22.5	12.50	0.30	
$0\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9$	<	<	0.50	<	<	17.0 ~	8.00 ~	0.06 ~	0.234
	0.06	1.00	~ 1.50	0.03	0.035	19.0	10.50	0.12	

2 钢液吸氮动力学

在一般炼钢条件下,对 21-4N、21-12N、 $0\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9$ 等钢虽然理论计算的氮的溶解度比钢种标准要求的氮含量高,但通常钢液中的氮含量不可能达到相应条件下的溶解度,钢液实际的氮含量决定于钢液吸氮速度和吸氮的时间。因此钢液能否实现吹氮合金化,吹氮过程的动力学条件也是关键。气体氮进入钢液的过程分为 3 步,每个步骤又可分为几个环节:

1) 第 1 步,氮由气相向钢液表面的传质,它又包括 3 个环节:

- a. 气相中的对流扩散;
- b. 紧邻钢液的气相附面层内分子扩散;
- c. 氮分子的物理吸附: $\text{N}_2 = \text{N}_{2(\text{物理吸附})}$ (5)

2) 第 2 步,吸附化学反应:

- a. 氮分子离解为原子: $\text{N}_{2(\text{物理吸附})} = 2\text{N}_{(\text{化学吸附})}$ (6)
- b. 化学吸附: $\text{N} + \text{“S”} = \text{NS}$ (7)

(7) 式中“S”、NS 分别为钢液表面未被吸附物占据的活性点和 N 占据的活性点;

- c. 氮脱附进入钢液, $\text{NS} = [\text{N}]$ (8)

3) 第 3 步, [N] 在钢液内的传质:

- a. [N] 在紧邻钢液表面的附面层内传质;
- b. [N] 在钢液体积内的对流传质。

向钢液吹氮时,钢液激烈沸腾,第 1 步通常很快就能完成,不会成为氮溶解的限制环节,速度较慢的环节应是钢液内氮的传质和氮在钢液表面的吸附化学反

应,多数情况下,氮向钢液溶解过程为第 2 步和第 3 步混合控制。提高钢液内氮的传质速度一方面合理控制钢液的搅拌强度,另一方面是控制钢液成分,提高氮的扩散系数,如当钢液中 [Ni] 从 0 增到 10% 时,氮的扩散系数可增大一个数量级^[5]。氮在钢液表面的吸附反应速度除受温度等的影响外,钢液成分特别是氧和硫等表面活性物质对其的影响也很大,当钢液中氧、硫等含量较高时,钢液表面未被吸附物占据的活性点“S”很少,氮的吸附反应(7)的速度则大幅度降低,如当钢液中硫从 0.025% 降至 0.002% 时,氮的溶解速度可增加 2.7 倍^[5]。因此,为提高氮向钢液溶解速度,在保证钢液脱氧、脱硫良好的同时,对 21-4N、21-12N、 $0\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9$ 等钢种,吹氮合金化前应先进行 Ni、Cr 等元素的合金化。

吹氮的氮气流量虽然不直接影响钢液吸氮速度,但它影响着钢液的搅拌强度和钢液中氮气泡的弥散程度,显然钢液中氮气泡的弥散程度越高,氮气与钢液的界面就越大,钢液吸氮的速度也越大。氮分压不但是钢液吸氮速度的关键影响因素,同时为防止含氮钢液在冷凝过程中逸出及保证氮在钢中的均匀分布,在吹氮过程和钢液冷凝过程中必须使钢处于高的氮分压环境下,其所需氮分压可按(2)式计算。

3 钢液吹氮合金化试验

3.1 试验条件及过程

试验在 10 kg 感应炉上进行,炉料按照设计的组成

及用量装入感应炉后,通电熔化,加铝条或硅铁脱氧后取钢样,用石英管作喷枪从炉口插入钢水顶吹氮,吹氮到预计的时间后再取钢样。试验用氮气为瓶装工业氮,每炉钢水量为 6 kg 左右,吹氮时钢液温度控制在 1 600 ℃,试验钢水成分用低碳钢、铬铁、金属锰、金属镍等配成,如表 3 所示共配了 I、II、III、IV、V 5 种,其中 I 为低碳钢,II 为阀门钢 5Cr₂₁Mn₉Ni₄N 粗钢液,III 为阀门钢 Cr₂₅R_EN 粗钢液,IV 为高锰粗钢液,V 为不锈钢 0Cr₁₈Ni₉ 粗钢液。所取钢样采用化学分析法分析。

表 3 试验用粗钢液成分 %

钢种	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P
低碳钢 I	0.13	0.29	0.34	0	0	0.030	0.030
阀门钢 II	0.56	0.33	8.24	21.02	3.97	0.030	0.030
阀门钢 III	0.51	0.29	0	25.82	0	0.030	0.030
高锰钢 IV	0.50	0.33	8.90	0	0	0.030	0.030
不锈钢 V	0.13	0.28	0.34	17.60	8.17	0.030	0.030

3.2 试验结果及讨论

试验结果如表 4、图 1 所示。

表 4 钢液吹氮合金化试验结果 %

钢液种类	吹氮前[N]	吹氮时间/min	吹氮后[N]	增氮量 Δ[N]
低碳钢 I	0.020	27	0.039	0.019
阀门钢 II	0.019	37	0.360	0.341
阀门钢 III	0.024	27	0.340	0.316
高锰钢 IV	0.007	32	0.043	0.036
不锈钢 V	0.044	28	0.200	0.156

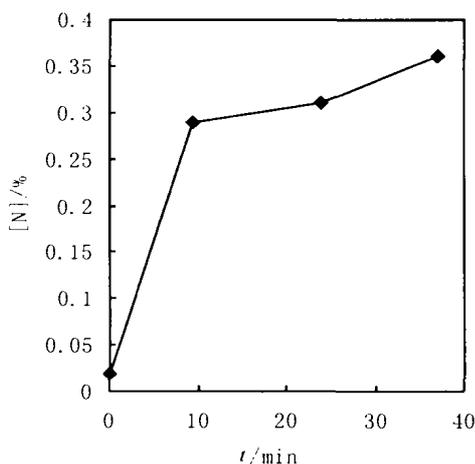


图 1 钢液吹氮过程中氮含量[N%]随时间 t 的变化关系

从表 4 可以看出,在吹氮时间(27 min 左右)、温度、氮流量等基本相同的条件下,阀门钢(III)粗钢液的吸氮量比低碳钢高十几倍;对比表 2 中阀门钢 5Cr₂₁Mn₉Ni₄N、不锈钢 0Cr₁₈Ni₉ 的标准成分,经过 27 ~ 40 min 的吹氮处理,不锈钢的氮含量可增至其标准成分以上的水平,阀门钢的氮含量可增至其标准含量的下限,但从图 1 阀门钢中氮含量[N%]随时间 t 的变化曲线可看出,在 37 min 的吹氮期内,钢中氮含量一直在增加,即氮含量还未达到其饱和含量,随着吹氮时间的延长,钢中的氮含量仍将上升,因此,对阀门钢、不锈钢等含[Cr]、[Mn]合金元素较高的高合金钢,只要保证足够的吹氮时间,通过向钢液吹氮可把钢中的氮含量增至其标准成分范围,若采用底吹氮,氮气泡在钢液中的上浮时间将延长,弥散程度增大,钢液吸氮的速度也将增大,钢液达到相同的氮含量的时间将比本试验的缩短。由于本试验是在吹氮结束即取钢样,钢样的氮含量分析结果并不能反映最后钢锭或钢材的氮含量,吹氮后的钢液由于在浇注、凝固等过程中条件发生变化,钢液中氮将逸出,使氮含量达不到标准要求,因此必须采取措施防止氮在钢液浇注、凝固等过程中逸出。

4 结论

根据理论分析计算与试验,对阀门钢、不锈钢等含氮钢,通过向钢液吹氮气代替氮化铬铁、氮化锰铁进行氮的合金化,可以使钢中氮含量达到钢的标准含量要求;因此含氮钢吹氮合金化的关键是如何防止钢液中氮在浇注、凝固等过程中逸出。

参考文献:

- [1] 傅万堂,王正,马建国. 18Mn-18Cr-0.5N 钢氮化物等温析出动力学研究[J]. 钢铁,1998,33(9):45-47.
- [2] 周进华. 铁合金[M]. 北京:冶金工业出版社,1993.1-4.
- [3] 蔡永成. VHD 法吹氮气冶炼气阀钢 5Cr₂₁Mn₉Ni₄N[J]. 特殊钢,1999,20(3):48-50.
- [4] 蒋国昌. 纯净钢及二次精炼[M]. 上海:上海科学技术出版社,1996.274-275.
- [5] HENRI G, DIDIER H. Nitrogen Alloying of Carbon and Stainless Steels by Gas Injection[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000,31(10):905-911.
- [6] 魏庆成. 冶金热力学[M]. 重庆:重庆大学出版社,1996.264-267.

(下转第 92 页)

Filter Design of Wavelet Transform for 2 - D Image

LI Qing - hui, PENG Cheng - lin, LUO Xiao - gang

(College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The filter design is the key to 2 - D image wavelet transform. Based on the studying of image properties and 1 - D wavelet theory, the authors describe a parasymmetry boundary extension method and realize 2 - D discrete wavelet transform by means of 1 - D wavelet transform according to correlation of adjacent pixels. Also, it is proved that the discrete wavelet transform of inverse data stream in row and the sign of discrete detail signal will be inversed, and that a filter of wavelet transform based on symmetry of bi-orthogonal filter is constructed. The test has proved the fine reconstruction and perfect SNR.

Key words: wavelet transform; image reconstruction; boundary extension

(责任编辑 李胜春)

~~~~~  
(上接第 85 页)

## Nitrogen Alloying of Steels Containing Nitrogen by Gas Injection

*LIU Shou - ping, SUN Shan - chang*

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Nitrogen is an important alloy element in valve steel and stainless steel. Nitrogen alloying of valve steel and stainless steel by gas injection is an new technique, it can reduce the production cost. The thermodynamics and kinetics on the nitrogen absorption by liquid steel are studied, nitrogen gas injection trials have been carried out in 10 kg induction furnace in this paper. When the nitrogen gas top injection time is 27 ~ 40 minute, the [N%] in valve steel and stainless steel can be picked up to the content that the steels standard required, but measures must be taken to avoid the [N%] evolution during the process of liquit steel solidification.

**Key words:** steel containing nitrogen; nitrogen injection; nitrogen alloying

(责任编辑 李胜春)