

氮的溶解度及预处理过程脱氮的实验研究

吴宝国^{1,2)} 董元麓²⁾ 周云²⁾ 王海川²⁾ 王世俊²⁾

1) 北京科技大学冶金学院, 北京 100083 2) 安徽工业大学冶金材料学院, 马鞍山 243002

摘要 在实验室 1573~1673 K 条件下对铁水预处理过程进行了脱氮研究. 结果表明, 铁液中氧、硫和碳含量都在不同程度上影响氮在铁水中的溶解度, 并用线形回归方法得到了氮溶解度与碳含量的关系式. 预处理过程中初始碳含量对脱氮影响较为明显, 在供氧强度相同的条件下, 脱氮量随着铁水中碳含量的增加而增加. 同时研究发现过程脱碳的同时能有效地脱氮, 且脱碳量越大脱氮率越高. 终点最低氮含量可达 13×10^{-6} , 脱氮率超过 50%, 可满足超低氮钢对铁水中氮含量的要求.

关键词 铁水预处理; 氮溶解度; 脱氮; 脱碳
分类号 TF 111.18

氮对金属的性能有着重要的影响. 随着金属材料的发展和用户对超加工性能钢板(IF钢)质量要求的日益苛刻, 需要进一步降低钢中的氮含量, 脱氮技术成为熔炼薄板用钢的重要课题. 在现代化炼钢流程中, 脱氮主要在炉外精炼阶段进行. 以脱磷、脱硫为主要目的的铁水预处理已成为现代钢铁生产的关键工序之一, 并向全量铁水预处理的方向发展. 随着对铁水预处理过程的系统研究, 发现该过程存在脱氮现象. 铁水中的氮是钢中氮的主要来源之一, 但是对于预处理阶段的脱氮研究, 目前国内外文献很少报道. 为此, 本文测定了预处理温度下铁水中氮的溶解度, 分析铁水成分与氮溶解度的关系, 并对预处理过程脱氮进行实验研究, 旨在为拓宽脱氮工艺手段提供新的思路.

1 有关理论

1.1 铁液吸氮热力学

铁水中氮的溶解度服从西维斯定律, 可用下式表示^[1]:

$$\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) = [\text{N}]_{(\text{I-Fe})}, \Delta G_{[\text{N}]}^{\circ} = 9916 + 20.17T, \text{J/mol} \quad (1)$$

$$[\% \text{N}] = \frac{K_{\text{N}}}{f_{\text{N}}} \sqrt{p_{\text{N}_2}} \quad (2)$$

$$\lg K_{\text{N}} = \lg \frac{a_{\text{N}}}{p_{\text{N}_2}^{1/2}} = -518/T - 1.063 \quad (3)$$

式中, p_{N_2} 为与铁液平衡的气相中的氮分压; a_{N} 为以 Fe-N 系无限稀溶液为基准的活度.

由式(2)可知, 铁水中氮的溶解度随 p_{N_2} 的增加而增加. 当气相中的实际氮分压低于 p_{N_2} 时, 铁液中的氮要降低. 因此对于铁水脱氮来说, 操作上抑制空气侵入以保持低的 p_{N_2} 是至关重要的. 温度及化学成分通过对反应平衡常数 K_{N} 及 f_{N} 的影响来影响氮在铁液中的溶解度. 由 K_{N} 与温度的关系式可以看出, 升高温度有利于提高氮在铁水中的溶解度. 预处理的铁水中主要元素是 C, Si, Mn 等, 由化学成分对于氮的活度系数的影响可知, C 和 Si 明显提高氮的活度系数, 因此在铁水条件下有利于脱氮.

1.2 熔渣脱氮理论

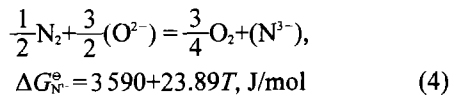
关于熔渣脱氮, 首先要了解氮在渣中的存在形式. 氮在渣中的存在形式, 目前有两点共识:

(1) 自由氮离子. 氮取代渣中的自由氧离子形成自由氮离子;

(2) 结合氮离子. 氮取代渣中聚合网络中的氧离子而形成结合氮离子.

大量的实验研究证明^[2-5], 氮在碱性渣中主要是以自由的氮离子形式存在, 而在酸性渣中氮以聚合状态存在. 氮在铁水预处理同时脱磷脱硫的高碱度渣中主要是以自由氮离子形式存在.

渣脱氮与脱硫反应一样按照式(4)进行^[1]:



$$C_{N^o} = (\%N^{3-}) \times \frac{P_{O_2}^{3/4}}{P_{N_2}^{1/2}} \quad (5)$$

式中, C_{N^o} 为熔渣的氮容量, 用来衡量渣溶解氮能力的一个参数, 它只与熔渣的结构及温度有关, 与氧和氮的分压无关. 因此, 可用 C_{N^o} 来比较不同渣系的脱氮能力, 文献报道^[1-3]氮容量的数值一般为 $10^{-15} \sim 10^{-10}$.

许多冶金工作者曾研究过熔渣的氮容量, 试图通过选择氮容量大的渣系来实现熔渣脱氮. 提高熔渣氮容量的措施是在渣系中加入与氮亲和力大的元素的氧化物, 例如 BaO, TiO₂ 和 B₂O₃ 等. 但是, 迄今未见得到预期效果的报道. 在实际生产中熔渣要与大气作用, 采用含 BaO, TiO₂ 或 B₂O₃ 高的高氮容量渣, 会导致熔炼过程中, 熔渣向大气吸氮, 再向铁液增氮. 另外在真空条件下, 熔渣覆盖会使脱氮速度减慢.

为了得到对脱氮有效的分配系数, 在降低铁水中氧活度的同时, 必须使用强碱度渣. 但是现在还没有找到控制这些因素的有效方法. 事实上, 在铁水预处理中进行熔渣脱氮, 需要解决渣量增加和强化反应容器密封等问题, 但从经济角度很难解决这些问题.

2 实验

2.1 原料及处理

实验过程中所用的铁水原料以宝钢的铁水成分为参考, 其成分(质量分数)为: C, 3.8%~4.2%; Si, 0.05%~0.10%; P, 0.068%~0.073%; S, 0.020%~0.025%. 脱磷熔剂按实验方案配制, 其加入量为金属生铁量的 6%~8%. 脱硫剂采用 Na₂CO₃, 其加入量为金属料的 1%.

2.2 实验装置和实验步骤

实验在 10 kW 的 SGM 硅钼棒高温炉中进行. 用高纯 Al₂O₃ 炉管作保护管, 其内径为 70 mm, 外径为 90 mm. 用内径为 40 mm 的 Al₂O₃ 坩埚作为实验坩埚. 外套石墨坩埚(其内径为 45 mm, 高为 110 mm)作为保护坩埚. 用 DWT-702 型温度控制仪进行控温, 实验中用双铂铑 PtRh30-PtRh6 标准热电偶进行校温. 定氧设备为 Mo+MoO₂ 参比电极的 ZrO₂ 固体电解质(氧浓差电池)定氧探头和 LM14-y(T) 中型台式自动平衡记录仪.

将称量好的生铁放入预热的 Al₂O₃ 坩埚中, 外套石墨坩埚作保护, 放入炉内进行熔化. 当生铁熔化完毕, 用石英管取原始样, 然后加入熔剂进行预处理. 反应进行 2~3 min 后用钢棒进行搅拌, 使熔渣和铁液充分接触, 加快反应速度. 反应进行 20 min 后, 用石英管取终样作为化学分析用, 测定熔体氧位. 金属试样用光谱分析法测试磷和硅的含量, 用燃烧法测试硫和碳的含量.

3 实验结果和讨论

3.1 铁水中氧、硫、碳含量及温度对氮含量的影响

实验测定不同铁水的成分和温度条件下终点氮含量, 研究铁水预处理过程铁水中 [O], [S], [C] 含量和铁水温度对氮溶解度的影响.

图 1 及图 2 分别为铁液氧含量和硫含量对氮溶解度的影响. 由图 1, 2 可以看出, 当铁液中氧

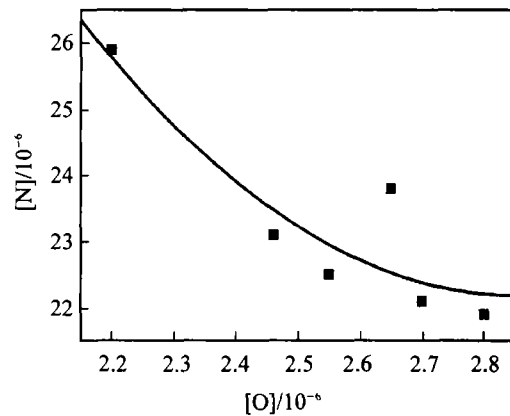


图 1 铁水中氧含量对氮溶解度的影响

Fig.1 Effect of oxygen content in molten iron on nitrogen solubility

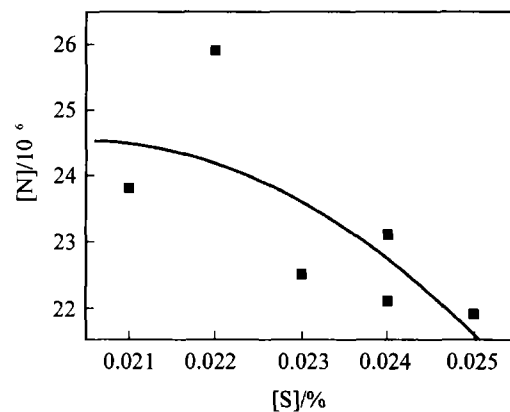


图 2 铁水中硫含量对氮溶解度的影响

Fig.2 Effect of sulphur content in molten iron on nitrogen solubility

含量和硫含量增加时,铁水氮的溶解度有所减小.这可以解释为,由于氧、硫是表面活性物质,它们在表面富集,占据了一部分可吸附氮的表面位置,从而阻碍了氮在这些位置上的吸附.随着氧硫在铁水中浓度的增加,占据的表面位置的分教增加,降低表面对氮的吸附能力.

对于纯铁, $f_N = 1$, $a_N = [\%N]$, 则由式(3)得:

$$\lg[\%N] = -\left(\frac{518}{T} + 1.063\right) + \frac{1}{2} \lg p_N \quad (6)$$

预处理温度为 1573 ~ 1673 K 时, 大气下纯铁的氮溶解度为 0.035 8% ~ 0.037 4%. 铁液中的氮含量远低于这一值, 故铁液从大气中吸氮是一个自发过程, 吸氮速度及吸氮量取决于动力学条件. 可以认为, 吸氮进行得很慢, 在本实验条件下反应难以达到平衡. 当铁液中氧含量和硫含量增加时, 进一步减缓吸氮过程, 从而相对降低了氮的溶解度.

图 3 为铁液中碳含量对氮溶解度的影响. 从图 3 可以明显看出, 随着铁水中碳含量从 3.8% 增加到 4.2%, 氮在铁水中的溶解度由 $[N]=26 \times 10^{-6}$ 下降到 $[N]=22 \times 10^{-6}$. 进行线形回归得到氮的溶解度与铁水含碳量的关系式:

$$[N]/10^{-6} = 62.02 - 9.62 \times [\%C], r = -0.96 \quad (7)$$

实验结果表明铁水中含碳量高有利于降低氮的溶解度, 所以充分利用铁水条件开展低氮钢冶炼技术研究具有重要意义.

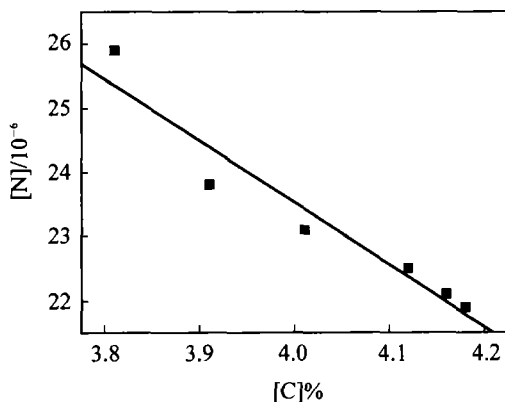


图 3 铁水中碳含量对氮溶解度的影响

Fig.3 Effect of carbon content in molten iron on nitrogen solubility

图 4 表示铁水中氮溶解度与温度的关系. 由图可见, 温度越高, 氮在铁水中溶解度越大, 这与前面的热力学分析结果相一致, 即升高温度能提高氮在铁水中的溶解度.

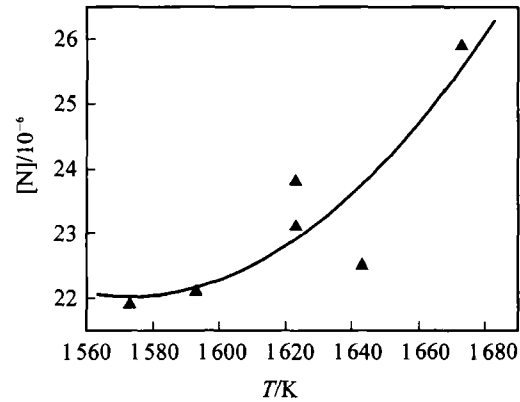


图 4 氮溶解度与温度的关系

Fig.4 Relation between nitrogen solubility and temperature

3.2 预处理过程中脱氮的研究

铁水温度为 1573 K, 采用 40%CaO-52%Fe₂O₃-8%CaF₂ 系脱磷剂和 Na₂CO₃ 脱硫剂, 对预脱硅后的铁水进行脱磷脱硫预处理联动实验, 研究了在铁水脱磷脱硫预处理中初始氮、碳含量对铁水终点氮含量的影响. 在有良好的碳氧反应的条件下, 进行了脱氮研究.

(1) 初始氮、碳含量对脱氮的影响.

图 5 为初始氮含量对终点氮的影响. 由图可见, 随着初始氮含量的增高, 铁液终点氮含量随之升高, 所以要冶炼很低的氮含量钢种, 钢液初始氮含量必须要低. 同时实验研究了不同初始碳含量对脱氮效果的影响, 结果如图 6 所示. 由图可见, 脱氮率随着初始碳含量的增加而提高, 在供氧强度相同的条件下, 铁水中含有较高的碳量有利于脱氮.

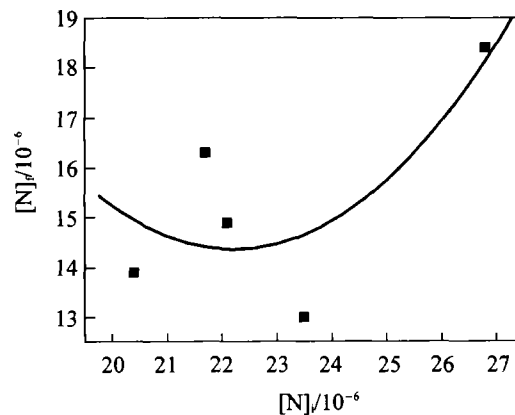


图 5 初始氮含量 [N]_i 与终点氮含量 [N]_f 的关系

Fig.5 Relation between initial nitrogen content [N]_i and last nitrogen content [N]_f

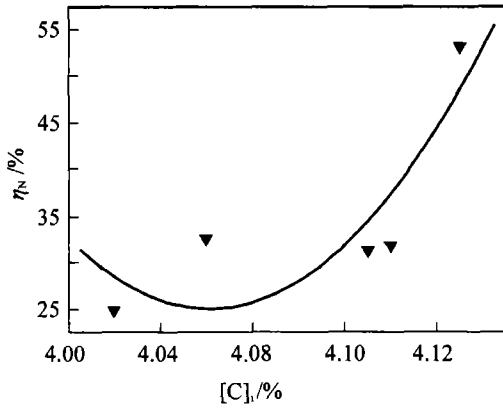


图6 初始碳含量[C]对脱氮率η_N的影响

Fig.6 Effect of initial Carbon content [C] on the denitri- fication ratio

(2)脱碳反应与铁水脱氮的关系.

图7为脱碳反应对脱氮效果的影响.实验结果证明,铁水预处理过程具有一定的脱氮效果,即脱碳的同时能有效地脱氮,且脱碳量越大脱氮效果越好.冶炼终点的最低氮含量可达13×10⁻⁶,脱氮率超过50%.因此,在预处理操作中,保持一定的脱碳量有利于降低铁水中的含氮量.

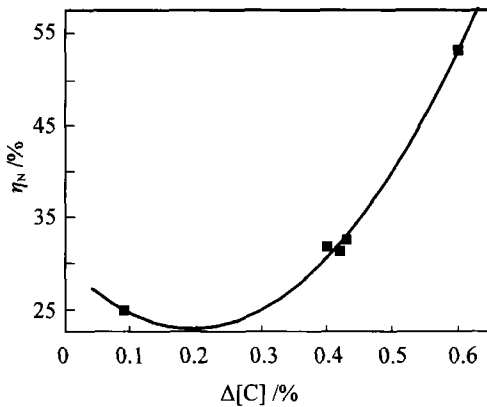


图7 脱碳反应对脱氮率的影响

Fig.7 Effect of decarbonization reactions on denitrifica- tion ratio

对于碳氧反应可以有效脱氮的原因,热力学的观点是:由于脱碳时生成大量的CO气泡,生成的CO气泡对于氮来说相当于一个小真空,其中p_{N₂}极低,可以将[N]带出铁液.但关于该过程的动力学问题却存在不同的看法,有待进一步探讨.根据文献[6]报道,钢液吸氮、脱氮存在临界氧含量和临界硫含量,当钢中氧、硫含量大于临界值时,脱氮和吸氮过程不能进行.由于脱碳过程中一次反应区的氧含量很高,巴普基兹曼斯基^[7]认

为脱氮反应发生在一次反应区之外.在铁水喷粉预处理中,金属氧化物粒子不仅提供了碳氧反应的氧源,同时也是CO气泡形核的核心.文献[8]研究认为,在进行碳氧反应的氧化物粒子处,氧含量很高,而在进行脱氮反应的CO气相/金属界面处的氧含量却比较低,从而有利于脱氮.

4 结论

(1)在铁水预处理温度下,随着铁液中氧含量和硫含量的增大,氮在铁水的溶解度有所减小;铁水中碳含量能明显降低氮的溶解度,它们的关系式为[N]/10⁻⁶=62.02-9.62×[%C],r=-0.96.

(2)在1573~1673 K范围内,提高铁水温度能够增大氮在铁水中的溶解度.

(3)随着初始氮含量的增高,预处理铁液终点氮含量随之升高.脱氮率随着初始碳含量的增加而提高,在供氧强度相同的条件下,铁水中含有较高的碳量有利于脱氮.

(4)铁水预处理过程脱碳的同时能有效地脱氮,且脱碳反应越完全脱氮效果越好,冶炼终点的最低氮含量可达13×10⁻⁶,脱氮率超过50%.

参 考 文 献

- 1 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破佑. 溶鉄の窒素溶解度及び窒素溶解度におよぼすVia族元素の影響 [J]. 鉄と鋼, 1982, 68(8): 946
- 2 Katsutomo Tomioka, Hideaki Suito. Nitride capacity of CaO-Al₂O₃ melts [J]. Trans ISIJ, 1991, 31(11): 1316
- 3 Martinez E, Sano N. Nitrogen solubilities in CaO-CaF₂ melts [J]. Steel Res, 1987, 58(11): 485
- 4 Ito K, Fruehan R J. Thermodynamics of nitrogen in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags and its reaction with Fe-C_{sat} melts [J]. Metall Trans, 1988, 19B(3): 419
- 5 Song H S, Chang P, Rhee H, Min D J. Solubility of nitrogen in CaO-SiO₂-CaF₂ slag system [J]. Steel Res, 1996, 67(6): 221
- 6 Rao Y K, Lee H G. Rate of nitrogen absorption in molten iron: Part 1 experimental [J]. Ironmaking Steelmaking, 1985, 12(5): 209
- 7 巴普基兹曼斯基 B И. 氧气转炉炼钢过程理论 [M]. 曹兆民译. 上海: 上海科技出版社, 1979
- 8 Kaoru Shinme, Tohru Matsuo, Mitsuyuki Morishige. Acceleration of Nitrogen removal in stainless steel under reduced pressure [J]. Trans ISIJ, 1988, 28(4): 297

Experimental Study on Nitrogen Solubility in Molten Iron and Denitrification during Hot Metal Pretreatment

WU Baoguo^{1,2)}, DONG Yuanchi²⁾, ZHOU Yun²⁾, WANG Haichuan²⁾, WANG Shijun²⁾

1) Metallurgical Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) School of Metallurgy and Materials, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China

ABSTRACT Denitrification during hot metal pretreatment was studied under laboratory conditions in the range of 1 573 ~1 673 K. The results show that the oxygen, sulphur and carbon contents can somewhat reduce the nitrogen solubility in molten iron, and the nitrogen solubility was in linear regression relation with the carbon content. The effects of the initial carbon content on denitrification is obvious. At the same intensity for offering oxygen, the amount of removing nitrogen increases with increasing the carbon content in the hot metal. It is also found that effective denitrification takes place during decarbonizing in the pretreatment. The denitrification ratio is improved with the amount of decarbonization increasing. The lowest nitrogen content at the end point reaches to 13×10^{-6} , and the denitrification ratio exceeds about 50%, which can meet the demand of ultra-low nitrogen steels for nitrogen content in molten iron.

KEY WORDS hot metal pretreatment; nitrogen solubility; denitrification ; decarbonization

(Journal of University of Science and Technology Beijing, Volume 11, Number 1, February 2004, Page 67)

Microstructures of FeSi₂ based thermoelectric materials prepared by rapid solidification and hot pressing

Haiyan Chen¹⁾, Xinbing Zhao¹⁾, Eckhard Mueller²⁾, Yufeng Lu¹⁾, Cestmir Drasar^{2,3)}, and Antje Mrotzek²⁾

1) State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, 310027, China

2) Institute of Materials Research, German Aerospace Center, D-51170 Cologne, Germany

3) Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, 53210 Pardubice, Czech Republic(Received 2003-03-12)

ABSTRACT FeSi₂ based thermoelectric materials have been prepared by melt spinning and vacuum hot pressing. Most of the rapidly solidified (melt spinning) powders are thin flakes with a thickness less than 0.1 mm. Scanning electron microscope (SEM) surface profiles show there are further finer grain structures with the characteristic size of about 100 nm in a flake. The samples obtained by hot uniaxial pressing (HUP) in vacuum have densities higher than 90% the theoretical density of the materials. It was found by SEM observations that the microstructures are very different for vertical and parallel sections of the HUP samples. X-ray diffraction (XRD) analyses show there are some texture features in the samples. It is considered that the textures of the samples are originated from the orientation of the flakes that tended to align perpendicular to the hot press axis. WSi₂ was introduced into the powders unexpectedly during melting process before the rapid solidification, but it makes the microstructures more easily to be explained.

KEY WORDS FeSi₂; melt spinning; rapidly solidified; hot uniaxial pressing; microstructure