

中高锰钢在真空精炼过程中的气化行为

孔令种 邓志银 朱苗勇
(东北大学冶金学院, 沈阳 110819)

摘要 为了解释中高锰钢真空精炼过程中 Mn 的非氧化损失行为,进行了工业实验和热力学计算。研究结果表明,在真空条件下钢液中 Mn 会因气化而大量挥发损失。温度、钢中 Mn 含量以及精炼真空度对 Mn 的气化挥发行为有着很大的影响。随着温度的升高和钢液中 Mn 含量的增加, Mn 在气相中的饱和蒸气压增加, Mn 的气化挥发变得更加容易。同等条件下,真空度越低,钢液中的 Mn 越容易气化。在 VD 和 RH 真空精炼条件下, Mn 在钢液中的传质不应是决定 Mn 气化挥发速率的限制性环节。

关键词 中锰钢 高锰钢 气化挥发 二次精炼 真空处理

Vaporization Behaviors of Manganese in Medium and High Mn Steel Grades during Vacuum Treatment

Kong Lingzhong, Deng Zhiyin and Zhu Miaoyong
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819)

Abstract In order to understand the vaporization behaviors of Mn in medium and high Mn steel grades during vacuum treatment, industrial experiments and thermodynamic calculations were carried out. The results indicate that Mn vaporization would lead to an obvious loss of Mn in steel, and the vaporization is strongly influenced by the steel temperature, Mn content and vacuum pressure. With the increase of temperature and Mn content in steel, the saturated vapor pressure of Mn increases, leading to an increasing vaporization of manganese. Meanwhile, lower vacuum pressure would also result in a stronger vaporization of dissolved Mn into gaseous Mn. The mass transfer of Mn in liquid steel would not be the controlling step of the vaporization process of Mn during VD and RH vacuum treatment.

Material Index Medium Mn Steel, High Mn Steel, Vaporization, Secondary Refining, Vacuum Treatment

中高锰钢的应用领域在过去仅局限于耐磨件^[1]和无磁钢^[2],近年来,随着研究的深入,发现当钢中合金元素达到一定比例后,中高锰钢表现出超高的强度和韧性^[3],并且具有良好的低温力学性能,形成以 TRIP/TWIP 钢^[4-5]为代表高锰高铝高强韧性钢种。

1 工业实验

选择中锰钢 A 和高锰钢 B 两种钢种(表 1)进行了实验。A 钢生产工艺:铁水预处理→100 t 转炉→100 t LF→VD→板坯连铸,VD 处理真空保压时间为 20 min,保真空压力小于 67 Pa;B 钢生产工艺:铁水预处理→100 t 转炉→100 t LF→RH→板坯连铸, RH 处理真空保持时间为 25 min,保真空压力小于 67 Pa。AB 两种钢的连铸坯的尺寸分别为 230 mm × 1 650 mm 和 180 mm × 1 400 mm。在实际生产过程由于调度协调问题 B 钢中 Mn 含量并没有达到成分要求。

在钢液真空处理前后分别取钢样和渣样,钢中 Mn 含量采用 ICP-AES 进行测定,渣的成分则采用 X 射线荧光分析(XRF)进行测定。

表 1 实验钢种化学成分/%

Table 1 Chemical compositions of test steel grades /%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Al
A 钢	0.04 ~	0.15 ~	4.85 ~	<0.01	<	0.02 ~
	0.06	0.25	5.55			
B 钢	0.55 ~	0.18 ~	17.50	<0.02	<	1.45 ~
	0.65	0.25	~18.50			

2 结果与讨论

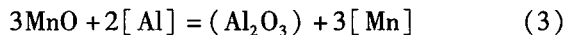
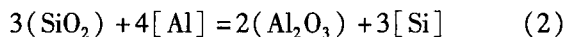
2.1 精炼渣成分变化

由表 2 可知,VD 和 RH 真空处理前后熔渣中的 MnO 含量变化很小。说明在高碱度精炼渣下,中锰钢和高锰钢中的 Mn 与精炼渣中 SiO₂ 的反应(即反应(1))都是非常微弱的,这与文献[7]中高锰钢与结晶器保护渣间的反应是截然不同的。本文作者也发现类似的研究结果^[8]。从表 2 中还可以看出,虽然 B 钢中 Mn 含量很高(16.25%),但 RH 真空处理前后渣中 MnO 含量仍然极低。这说明与 A 钢相比,反应(1)在 B 钢和精炼渣之间更难发生。这其实是很容易理解的:B 钢为高锰高铝钢,钢中 Al 的成分含量在 1.45% ~ 1.55%(表 1),在这种条件下渣中

表 2 A 钢 VD 和 B 钢 RH 处理前后精炼渣成分/%
Table 2 Composition of slag before and after A steel VD and B steel RH treatment /%

钢种	工艺	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO
A 钢	VD 前	55.88	8.15	29.72	4.04	1.02	1.17
	VD 后	55.56	8.22	30.12	3.92	1.03	1.15
B 钢	RH 前	54.26	8.65	28.46	6.17	0.22	0.98
	RH 后	53.28	8.83	29.59	5.88	0.25	1.00

的 SiO₂ 将优先与 B 钢中的 Al 发生反应式(2),而不会优先与 Mn 发生反应。即使钢液中 Mn 被渣中 SiO₂ 氧化生成 MnO 而进入熔渣中, MnO 也会被钢液中的 Al 还原而重新回到钢液中,如式(3)所示。因此,中高锰钢在真空处理过程,钢液中的 Mn 因钢/渣反应进入到渣中的量极少,可以忽略不计。



2.2 钢液成分变化

由图 1 中可以看出,真空处理后钢液中 Mn 含量显著降低。中锰钢(A 钢)锰含量由 5.17% 降为 4.83%,而高锰钢中 Mn 降低更为显著,由 16.25% 降至 12.00%。因此本实验钢液中 Mn 损失很可能是由 Mn 气化造成的。现场在真空抽气管道中发现大量的金属 Mn 和 MnO 的粉末混合物,这种现象足以证明这一推断。

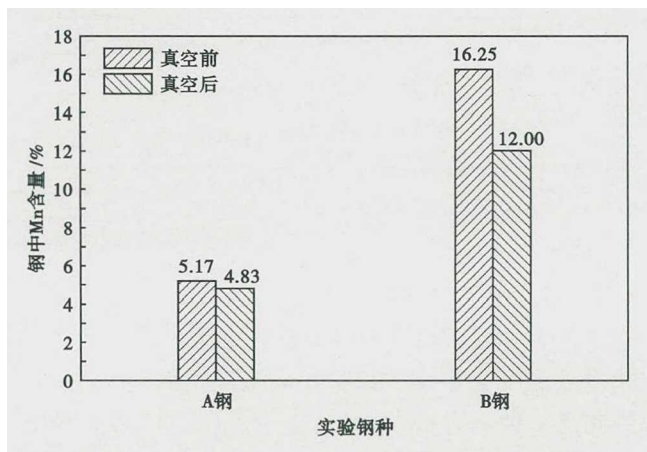


图 1 真空处理前后钢中 Mn 含量的变化

Fig. 1 Variation of Mn content in steel before and after vacuum treatment

2.3 钢中 Mn 气化热力学

钢液中溶解态 Mn 转化为气态 Mn 必须满足一定的热力学条件,如式(4)~(5)所示:

$$[Mn] = Mn_{(g)} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ_{Mn} = -RT \ln \left(\frac{P^\circ_{Mn}/P^\circ}{a_{[Mn]}} \right) = 231\,720 - 63.01 T^{[9]} \text{ J/mol} \quad (5)$$

式中: P°_{Mn} - 气相中 Mn 的分压; P° - 标准压力(100 kPa); $a_{[Mn]}$ - 以质量 1% 浓度为标准态时钢液中 Mn 的活度。

Mn 在钢液中的活度 $a_{[Mn]}$ 与钢液中其他元素含量有关,可以根据 Wagner^[10] 等提出的计算方法进行计算,如式(6)所示:

$$\lg a_{[Mn]} = \sum e_{Mn}^j [j] + \lg [Mn] \quad (6)$$

式中: e_{Mn}^j - 钢液中元素 j 对 Mn 活度作用系数; 钢中其他元素对 Mn 的相互作用系数如表 3 所示^[11]。[j]- 元素 j 在钢液中的质量百分数; [Mn]- 钢液中 Mn 的质量百分数。

根据式(5)计算得到了 Mn 饱和蒸气压与钢液中 Mn 活度的关系,如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着钢液中 Mn 活度的增加, Mn 的饱和蒸气压随之增大。另外,温度对 Mn 饱和蒸气压也有很大的影响,随着钢液温度的升高, Mn 的饱和蒸气压亦随之增大。这也就是说,随着钢液中 Mn 活度增加和钢液温度升高, Mn 的饱和蒸气压增大,钢液中的 Mn 更容易因气化而挥发。

2.4 影响 Mn 气化挥发的因素

2.4.1 温度和钢液中 Mn 含量

在 Mn 含量不变的情况下, Mn 饱和蒸气压随着

表 3 元素相互作用系数(1873 K)

元素	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	O
Mn	-0.07	0	0	0.003 9	-	-	-0.083

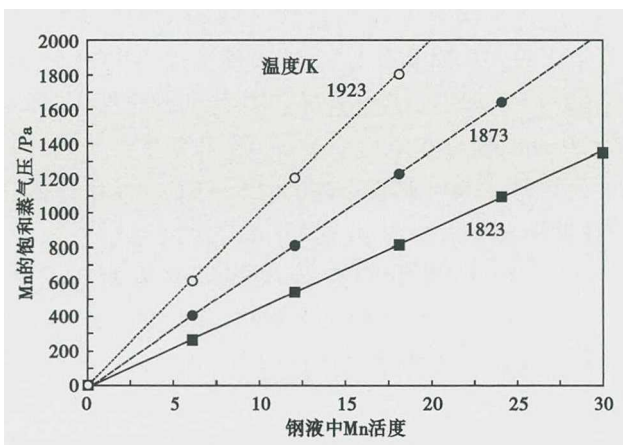


图 2 Mn 饱和蒸气压与钢液中 Mn 活度的关系

Fig. 2 Relationship between saturated vapor pressure of Mn and Mn activity in steel

温度的升高而升高(图2),而同等条件下,Mn饱和蒸气压越高,意味着钢液中溶解态的Mn越容易转化为气态Mn。因此,在实际生产过程中,为减弱钢液中Mn气化损失,可适当降低钢的过热度。

钢中Mn含量越高,通常Mn的活度也就越大。对比图1中的中锰钢(A钢)和高锰钢(B钢)发现,高锰钢Mn的气化损失要远大于中锰钢。根据式(5)求得的Mn的饱和蒸气压也就越大,在真空条件下也就越容易挥发。

2.4.2 真空度

从热力学的角度来看,在某一温度下,当真空室内的气体压强小于气相中Mn的饱和蒸气压时,钢液中溶解态的Mn就会转变成气态Mn而挥发损失。一般来讲,在VD和RH真空保压条件下,中锰钢和高锰钢中的Mn必然会因Mn的气化挥发而损失。

从动力学的角度考虑,可将Mn的气化分为3个步骤,即:(1)钢液中的Mn向气-液相界面传质;(2)在气-液相界面发生相变,溶解态Mn转变成气态Mn;(3)气态Mn由气-液相界面向真空室气相主体传质。由于钢液在RH真空室和钢包内不断循环,Mn在钢液向气-液相界面的传质不应是Mn气化的限制性环节。同样VD真空处理因底吹氩搅拌,钢包内有着良好的动力学条件,Mn的传质亦不应成为限制性环节。因此,决定Mn气化挥发速率的就只有步骤(2)和(3),而这两个步骤都与真空度有关。由式(5)可知,真空室内的气体压强越低, ΔG_{Mn} 也就越小,步骤(2)就容易发生。同样,真空室内气体压强越低,而Mn向气相主体中传质的驱动力就越大,

传质速率也就越大。所以,真空度对钢液中Mn的气化挥发有着十分重大的影响。随着真空室内气体压强的降低,钢液中Mn气化挥发的速率会增大。

目前关于钢液Mn在真空条件下的气化动力学的研究还不够深入,缺乏准确的动力学模型预测Mn的气化行为,并指导实际生产。实际上,钢液比表面积、熔渣厚度和钢液中其他元素等因素都会对Mn气化行为产生一定的影响。因此,针对钢液中Mn的气化行为,还需要更为系统的动力学研究工作。

3 结论

(1)温度、Mn含量对钢液中Mn的气化行为有着很大的影响,随着温度和Mn含量的增加,Mn的饱和蒸气压增大,钢液中Mn的气化挥发强度也随之增加。

(2)真空度对钢液中Mn的气化行为有着十分重要的影响。在工业生产条件下,真空度是影响Mn气化挥发速率的限制性环节。随着真空处理压强的降低,Mn的气化强度增加。

(3)在中高锰钢真空精炼过程中,钢液中的Mn元素会因气化挥发而损失,影响钢液成分的准确控制和真空精炼设备的使用寿命。工业生产应对Mn的气化行为有足够的重视。

国家863计划重大课题:海洋平台用高锰高强韧中厚板及“钛/钢”复合板研究与生产技术开发(2015AA03A501);国家自然科学基金重点项目:高锰高铝钢高效连铸结晶器专用保护渣应用基础研究(U1660204)资助

参考文献

- [1] 宋仁伯,冯一帆,彭世广,等.高锰钢衬板的研究及应用[J].材料导报,2015,29(19):74-78.
- [2] 罗治平,陶佑卿,陈成澍.高锰无磁钢经循环变形后的微观结构[J].西南交通大学学报,1993,28(2):47-51.
- [3] 张淑娟,丁桦,丁昊,等.23.8% Mn TRIP/TWIP钢的组织性能及强化机制[J].材料与冶金学报,2009,8(3):198-201.
- [4] Aydin H, Essadiqi E and Jung I H, et al. Development of 3rd Generation AHSS with Medium Mn Content Alloying Compositions[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 564(3):501-508.
- [5] Grässel O, Krüger L and Frommeyer G, et al. High Strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP Steels Development-Properties-Application[J]. International Journal of Plasticity, 2000, 16(10):1391-1409.
- [6] Han D K, Yong M K and Han H N, et al. Hydrogen and Aluminium in High-Manganese Twinning-Induced Plasticity Steel[J]. Scripta Materialia, 2014, 80(2):9-12.
- [7] Kim D J and Park J H. Interfacial Reaction Between CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ Flux and Fe-xMn-yAl (x = 10 and 20 mass pct, y = 1, 3, and 6 mass pct) Steel at 1 873 K (1 600 °C)[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(4):875-886.
- [8] Kong L Z, Zhu M Y and Cai Z Z, et al. Study on Reaction Behavior Between Medium Manganese Steel and Molten Slag [A] // ICAS 2016 & HMnS 2016 [C], Chengdu: Chinese Society for Metals, 2016, 317-320.
- [9] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993.
- [10] Wagner C. The Activity Coefficient of Oxygen and Other Nonmetallic Elements in Binary Liquid Alloys as a Function of Alloy Composition[J]. Acta Metallurgica, 1973, 21(9):1297-1303.
- [11] Suito H and Inoue R. Thermodynamics on Control of Inclusions Composition in Ultraclean Steels[J]. ISIJ International, 1996, 36(5):528-536.

孔令种(1986-),男,博士生(2013年东北大学),2010年重庆科技学院(本科)毕业,洁净钢高效化精炼研究。

E-mail:klz_0110@163.com

收稿日期:2018-03-09