

Ar-H₂O-H₂ 气氛下 Fe-C-Mn 薄带 脱碳试验研究

孟凡峻, 艾立群, 洪陆阔*, 周玉青, 周美洁, 刘新亮

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘 要:为研究 Ar-H₂O-H₂ 气氛下含锰铁碳合金薄带不同锰含量、脱碳温度对脱碳效果的影响,以初始碳含量为 3.90%, 锰含量分别为 0、0.30%、0.49% 的 1 mm 厚的含锰铁碳合金薄带为研究对象,在 Ar-H₂O-H₂ 的弱氧化性气氛下进行脱碳试验,通过对不同气氛条件下薄带表面进行 XRD 检测分析,表明脱碳气氛 P_{H_2O}/P_{H_2} 不宜超过 0.53。分别在 1 293、1 353、1 413 K 温度下脱碳 5、10、20、30 min。结果表明:在一定范围内随合金薄带中锰含量的增加,平均脱碳量增加;脱碳温度的升高显著提高了薄带的平均脱碳量。

关键词:固态炼钢; Fe-C-Mn 合金; 薄带; 气固反应; 脱碳

中图分类号: TF76 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)05-0132-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.05.021

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Experimental study on decarbonization of Fe-C-Mn thin strips in Ar-H₂O-H₂ atmosphere

Meng Fanjun, Ai Lijun, Hong Lukuo*, Zhou Yuqing, Zhou Meijie, Liu Xinliang

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: In order to study the influence of Mn content and decarburization temperature on decarburization effect of ferromanganese carbon alloy thin strip in Ar-H₂O-H₂ atmosphere, the ferromanganese carbon alloy thin strip in 1mm thickness with initial carbon content of 3.90% and manganese content of 0, 0.30% and 0.49% was used to conduct decarburization experiment in the weak oxidizing atmosphere of Ar-H₂O-H₂. XRD analysis was done on the surface of thin strip after decarburization under different atmosphere conditions. It is indicated that the decarbonization atmosphere P_{H_2O}/P_{H_2} should not exceed 0.53. Decarburization was carried out at 1 293, 1 353 and 1 413 K for 5, 10, 20 and 30 min, respectively. The results show that the amount of decarburization increases obviously with increasing Mn content. The increase of decarburization temperature significantly increases average decarburization amount of thin strip.

Key words: solid-state steelmaking, Fe-C-Mn alloy, thin strip, gas-solid reaction, decarburization

收稿日期: 2021-07-19

基金项目: 河北省自然科学基金(E2019209160); 河北省研究生创新资助项目(CXZZBS2020131, CXZZBS2021100)。

作者简介: 孟凡峻(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 炼钢新技术, E-mail: 1358692268@qq.com; *通讯作者: 洪陆阔(1986—), 男, 博士, 研究方向: 炼钢新技术与资源综合利用, E-mail: honglk@ncst.edu.cn。

0 引言

2017年,国内粗钢产量为8.3亿t,其中由高炉-转炉传统长流程生产的粗钢产量占总产量的90%以上^[1]。作为能源密集型产业存在着能耗高、污染重等问题,是我国节能减排的重点行业之一。科技原始创新与新技术研发是推动钢铁行业高质量绿色发展的重要引擎,钢铁工业的绿色转型势在必行,基于铁水中氧含量和固态钢中氧的溶解度很低的实际,人们提出了一种由固态铁生产薄钢板带的短流程新方法。其核心要点为:高炉或熔融还原铁水,经必要炉外预处理、合金化后(铁水三脱、合金化后,碳含量一般在2.0%~3.8%),直接由双辊连铸等薄板带连铸设备固化为薄带(如1.0~3.0mm),再经电磁感应加热并引入脱碳气氛,以气固反应形式脱除铁薄带中碳至所需水平。该方法免去了液态钢高强度吹氧、铝合金脱氧等环节,可有效避免钢中夹杂物和气泡的生成,由于免去了现有工艺流程中的转炉吹氧、炉外精炼、板坯连铸、加热再热轧等工序节点,极大地缩减了现有工艺流程,有效避免了冶炼过程中反复的还原-氧化-还原过程,大幅度降低了能耗和脱氧剂消耗,降低了生产成本。

Park J O^[2]等人对1mm厚的Fe-C薄带进行脱碳,研究表明1mm厚的铸铁薄板脱碳速度受控于碳在奥氏体区的扩散过程,初始碳含量为3.89%的薄带在1100℃下脱碳至0.5%大约需要30min。Mc Donald C^[3]等人对固态炼钢工艺的经济可行性进行分析表明:该工艺大大降低了薄带的生产成本及CO₂的排放。Ebrahim^[4]等人以石灰和铸铁为原料进行固态脱碳研究,厚度为1mm的铸铁样品在1000℃的CaCO₃包中脱碳24h后,铸铁样品的碳含量由3.6%降至0.012%,内部组织为铁素体。此工艺虽然脱碳能力较强,但是脱碳速度较慢。陈婷^[5]等人采用气固反应脱碳法制备了一种成分梯度材料,碳含量在厚度方向呈正态分布,这种材料经热处理后具有良好的综合性能,可以改善高碳钢材的焊接性能。目前,Ar-H₂O-H₂以及CO-CO₂气氛下对Fe-C合金的脱碳研究已经取得了一定进展^[6-9]。但是日常生产生活中所用钢种成分并不是铁碳合金,Mn是钢材中重要的合金元素,可以显著改善钢材综合性能,普碳钢素钢中锰含量一般为0.3%~0.8%。但是目前对含锰的铁碳合金薄带的固相脱碳研究少有报道。与传统液相吹氧脱碳相比,固态脱碳可降

低锰的挥发,节约资源。

笔者以快速脱碳但铁、锰基本无氧化为目标,在Ar-H₂O-H₂的弱氧化性气氛下以含锰铁碳合金薄带为研究对象,探究气氛条件、锰含量和脱碳温度对固态脱碳效果的影响,为Ar-H₂O-H₂气氛下含锰钢的固态脱碳向现实转化奠定基础。

1 试验原料及过程

将称量配比后的高纯铁粉、石墨粉、锰粉混合均匀后倒入定制试管中,将试管放入定制刚玉坩埚内(底部放有少量石墨),在高温可控气氛管式炉内于1783K下熔炼制备初始碳含量为3.9%,锰含量分别为0、0.30%、0.49%的母合金,再由铜模喷铸法制备1mm厚的含锰合金薄带,如图1所示,试管内的母合金经感应线圈加热呈液态后在压差作用下被注入铜模内喷铸成规格为65mm×15mm×1mm的合金薄带。

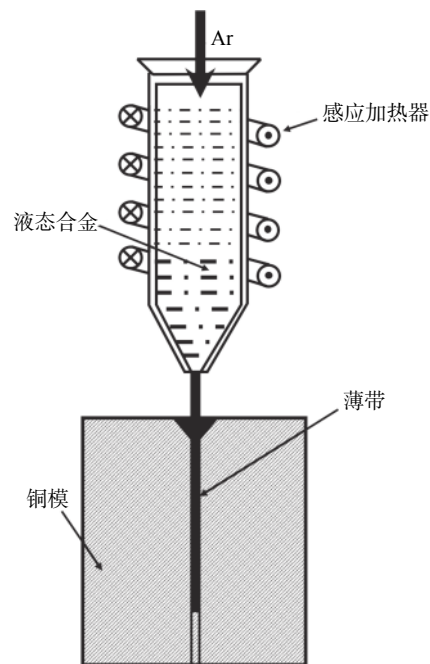


图1 铜模喷铸示意

Fig. 1 Schematic diagram of spray casting of copper mold

在真空气氛管式炉内进行脱碳试验,装置如图2所示,将薄带试样置于炉内恒温区正中心的位置,处于内置热电偶下方。试验前需对炉内进行抽真空处理后通入氩气洗炉三次,升温过程中通入500 mL/min的Ar-2%H₂(体积分数)混合气体保护加热,达到脱碳温度后变换电磁阀改变气体路径使其通过水浴箱并开启管道加热装置,通过气流将水

蒸气带入炉内进行气固脱碳反应。脱碳时间结束后,变换电磁阀保持 500 mL/min 的 Ar-2% H_2 的混合气体。

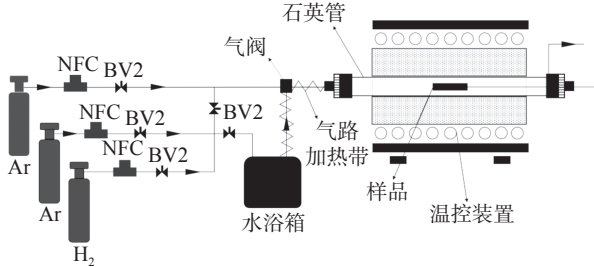


图2 气固反应脱碳装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of gas solid reaction decarburization device

含锰铁碳合金薄带脱碳前后的平均碳含量通过 CS-800 红外碳硫分析仪进行检测。如图 3 所示,由 XRD 分析可知,含锰铁碳合金薄带中主要为 Fe、C、 Fe_3C 和少量 Mn_7C_3 。

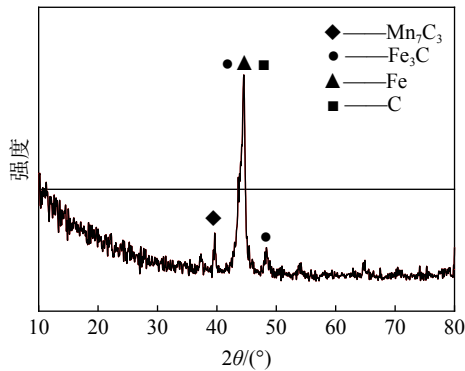


图3 含锰薄带初始试样 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of initial thin strip containing manganese

当总的气体流量为 500 mL/min,水浴温度为 323 K 时,根据克劳修-克拉贝龙方程计算出实际露点温度为 311.8 K。

根据计算出的实际露点温度与绝对湿度换算,可知水蒸气体积比为 7.36%。若初始 H_2 比例为 15%,则 H_2 所占比例应为 $(1-7.36%) \times 15% = 13.89%$, P_{H_2O}/P_{H_2} 值(H_2 体积比/水蒸气比)为 0.53。本试验通过改变水浴温度分别为 313、323、333、343 K 得到对应的 P_{H_2O}/P_{H_2} 分别为 0.42、0.53、0.91、1.76。

为了防止固态脱碳过程中合金薄带出现软化现象,利用 Factsage 软件对 Fe-C-Mn 合金液相温度进行计算,Fe-3.9%C-0.49%Mn 合金相图如图 4 所示,由图 4 可以看出,Fe-3.9%C-0.49%Mn 合金液相温

度为 1 418 K,考虑加热炉恒温温度波动不超过正负 5 °C,因此,试验确定合理脱碳温度上限为 1 413 K。

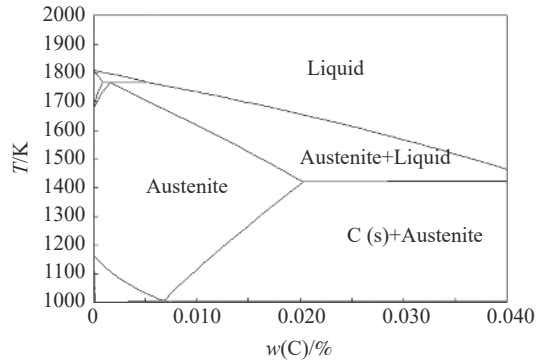


图4 Fe-C-Mn 相图

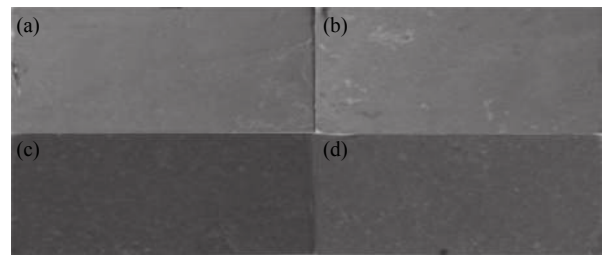
Fig. 4 Fe-C-Mn phase diagram

2 结果及分析

2.1 P_{H_2O}/P_{H_2} 对脱碳效果的影响

利用单因素法探索含锰的铁碳合金薄带固态脱碳过程中表面 Fe、Mn 元素氧化程度的气氛条件。气氛中初始 H_2 体积含量设定为 15%,气体总流量为 500 mL/min,脱碳时间为 30 min,脱碳温度为 1 413 K。

在 1 413 K 温度下, P_{H_2O}/P_{H_2} 分别为 0.42、0.53、0.91、1.76,对初始碳含量 3.90%、锰含量 0.49% 的薄带进行固态脱碳,脱碳后的薄带表面氧化情况如图 5 所示,XRD 分析如图 6 所示。



(a) $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.42$; (b) $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.53$;
(c) $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.91$; (d) $P_{H_2O}/P_{H_2}=1.76$

图5 不同 P_{H_2O}/P_{H_2} 薄带表面状况

Fig. 5 Surface conditions of strip after decarburization under different P_{H_2O}/P_{H_2}

由图 5 结合图 6 看出,当 P_{H_2O}/P_{H_2} 分压比为 0.42 和 0.53 时,薄带表面存在金属光泽,且表面未检测到金属氧化物。当 P_{H_2O}/P_{H_2} 分压比为 0.91、1.76 时薄带表面呈黑色,XRD 结果表明金属元素发生氧化。

1 413K 下, H_2 体积含量设定为 15%,气体总流量为 500 mL/min,脱碳时间为 30 min,脱碳效果随 P_{H_2O}/P_{H_2} 变化如图 7 所示。

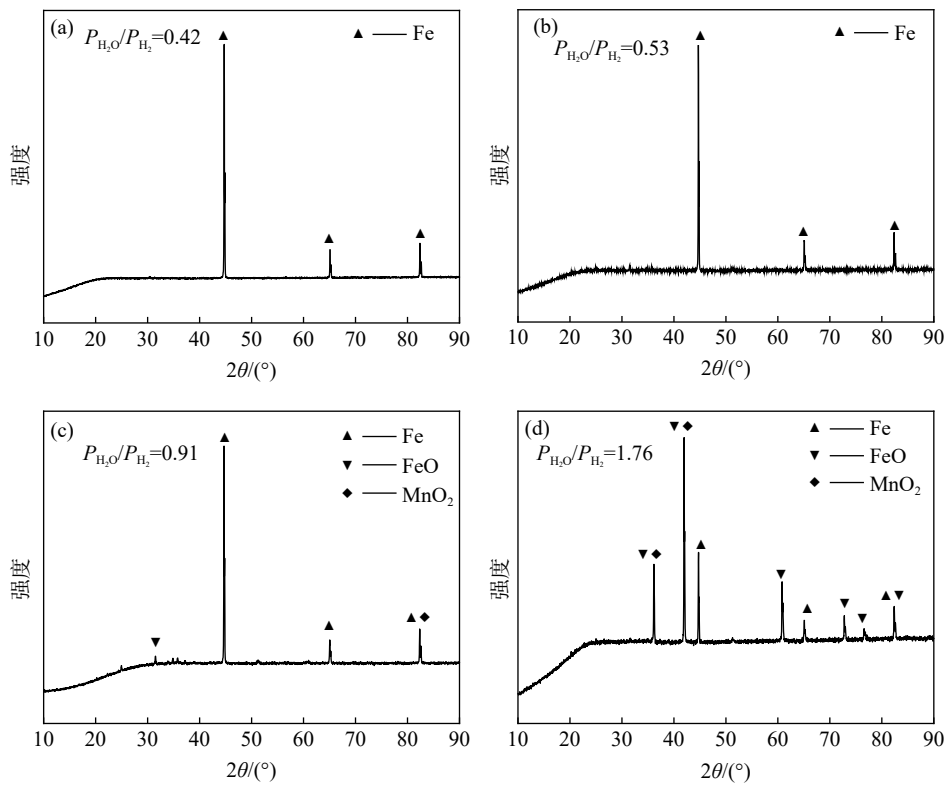


图 6 1413 K 温度下脱碳后薄带表面 XRD 分析
Fig. 6 XRD analysis of strip surface after decarburization at 1413 K

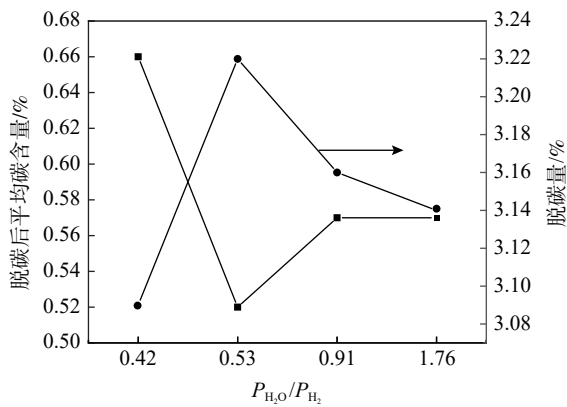


图 7 不同 P_{H_2O}/P_{H_2} 分压比脱碳对比
Fig. 7 Comparison of decarburization effect of strip after decarburization under different P_{H_2O}/P_{H_2} partial pressure ratios

由图 7 可以看出, 在相同的脱碳温度下, 随着 P_{H_2O}/P_{H_2} 分压比的提高, 终点碳含量急剧降低, 随后又快速上升, 最后缓慢升高, 脱碳量急剧升高后缓慢降低。结合图 6 分析可以看出, 在不改变气氛条件的情况下, 当分压比 P_{H_2O}/P_{H_2} 值为 0.53 时, 终点碳含量最低, 脱碳效果最佳且薄带表面并未发生氧化。故脱碳试验 P_{H_2O}/P_{H_2} 分压比不能超过 0.53。

2.2 锰含量对脱碳的影响

为探究薄带中不同锰含量对脱碳效果的影响,

对初始碳含量为 3.90%, 锰含量分别为 0、0.30%、0.49%, 厚度为 1 mm 的合金薄带在 1413 K 温度下进行脱碳试验。 P_{H_2O}/P_{H_2} 设定为 0.42, 初始 H₂ 含量设为 15%, 混合 Ar-H₂ 气体总流量设为 500 mL/min, 脱碳时间为 0、5、10、20、30 min, 结果见图 8。

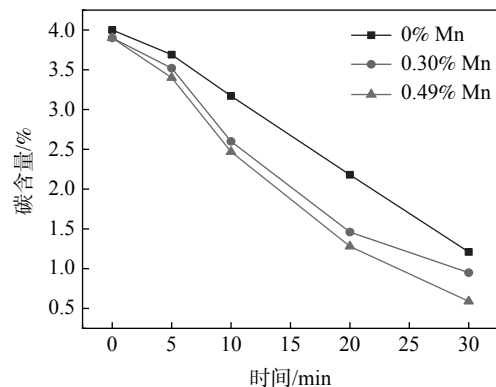


图 8 不同 Mn 含量对脱碳的影响
Fig. 8 Influence of different Mn contents on decarburization

图 8 为三种不同锰含量薄带的碳含量随脱碳时间变化的试验结果, 三种组分薄带碳含量均随着脱碳时间的延长而降低。锰含量为 0、0.30% 和 0.49% 的薄带脱碳 30 min, 最终的平均碳含量分别为 1.21%、0.95%、0.59%。因此在一定范围内锰含

量越高脱碳速度越快,且终点碳含量越低,脱碳效果越好。其中各时间段直线的斜率可近似代表脱碳速率,通过观察三条线段斜率变化发现,当锰含量为0时,曲线在5 min处出现明显拐点,5~30 min碳含量随时间变化近似呈线性关系,而锰含量为0.30%和0.49%时,曲线分别在5 min和20 min处出现了两处明显拐点。出现这种情况可能是由于前5 min为表面化学反应为限制性环节,5 min后表面固溶C被脱除后,基体内部的C在浓度梯度的作用下向反应界面的迁移成为限制性环节。当合金中含有锰元素时,基体内会形成锰的碳化物,导致内部固溶碳少于锰含量为0的合金薄带,所以20 min时限制性环节转变为基体内富碳相(锰和铁的碳化物)的分解。

2.3 温度对脱碳效果的影响

为研究温度对一定量含锰合金薄带脱碳效果的影响。将初始碳含量为3.9%、锰含量为0.49%的1 mm厚铁碳合金置于快速脱碳气氛反应炉中,脱碳温度分别设定为1 293、1 353、1 413 K, P_{H_2O}/P_{H_2} 设定为0.42,初始H₂含量为15%,混合Ar-H₂体系的总气体流量为500 mL/min,脱碳时间设定为5、10、20、30 min。含锰铁碳合金薄带中碳含量在不同脱碳温度下随时间变化如图9所示。

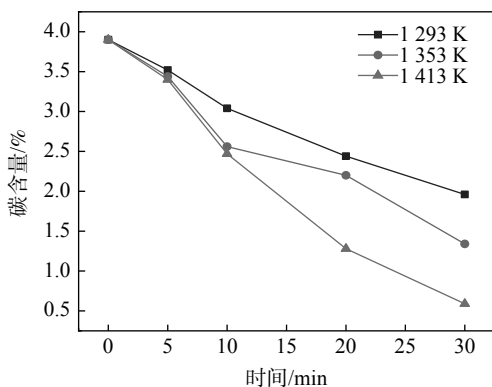


图9 不同脱碳温度碳含量随时间变化

Fig. 9 The carbon content vs oxidation time under different decarburization temperatures

由图9可知,相同的脱碳时间,脱碳温度越高脱碳量越多,脱碳反应进行的越彻底。这是因为整个脱碳反应的限制性环节为薄带内部碳向反应界面扩散被氧化性气体氧化脱除的过程,温度升高使碳的扩散系数相对提高,从而提高了脱碳速率。

2.4 表观活化能的计算

进一步分析脱碳温度与其对应的脱碳效果的关

系,得到如图10所示的试验结果。对此数据结果进行拟合分析,lnw-t呈线性关系。依据级数反应的速率式和其特征,本试验条件下薄带中含锰时其宏观脱碳反应可近似看成为表观一级反应。

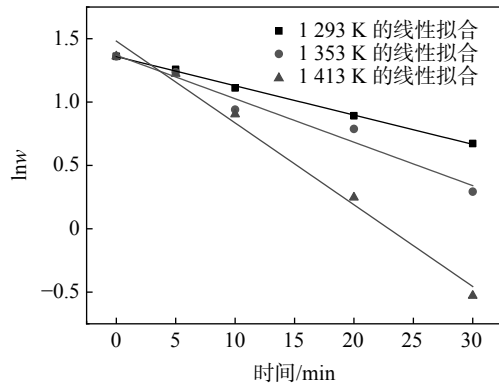


图10 脱碳反应级数的确定

Fig. 10 Determination of decarburization reaction series

由图10计算出各温度下的(1/T)×10⁴和lnk的关系,如表1所示。

表1 各温度下的(1/T)×10⁴和lnk
Table 1 (1/T)×10⁴ and lnk at different temperature

温度/K	(1/T)×10 ⁴ /K ⁻¹	k/min ⁻¹	lnk
1 293	7.73	0.023 12	-3.767 06
1 353	7.39	0.034 3	-3.372 61
1 413	7.08	0.064 56	-2.740 16

由图11的关系可以得到式(1)为:

$$\ln k = -\frac{15\,730.9}{T} + A = -\frac{15\,730.9}{T} + 8.35 \quad (1)$$

即可得到:

$$k = 4.23 \times 10^3 e^{\left(-\frac{130\,786.7}{RT}\right)} \quad (2)$$

经过计算得知本试验含锰铁碳合金中脱碳反应表观活化能为E_a=130.8 kJ/mol。

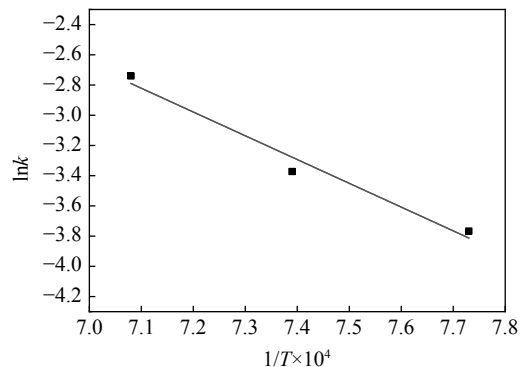


图11 lnk与(1/T)×10⁴的关系

Fig. 11 Relationship between lnk and (1/T)×10⁴

温度的提高对薄带各个反应环节的速率均有促进作用,一般情况下,界面反应环节 $E_a=62.8 \sim 117.2$ kJ/mol,前人已经研究出碳在奥氏体中扩散环节的活化能范围为 $E_a=130 \sim 157$ kJ/mol^[10~14]。当铁碳合金试样厚度较大时,宏观脱碳过程趋向于碳的内扩散控制,而当试样较薄时,宏观脱碳过程更趋向于界面反应控制。因此在本试验条件下,推断宏观脱碳过程以薄带内碳的扩散为主要限制性环节。

3 结论

通过改变气氛条件、铁碳合金中的锰含量、脱碳温度,研究相关条件对铁碳锰合金薄带脱碳的影响,分析得到以下结论:

1) 锰含量为 0.49% 的合金薄带,气体流量设定为 500 mL/min,脱碳时间设定为 30 min,在不同 P_{H_2O}/P_{H_2} 比值下进行脱碳反应,随 P_{H_2O}/P_{H_2} 比值由 0.39 升至 1.76 时,气氛的氧化性增强。在 1 413 K

的脱碳温度下得到含锰薄带表面 Fe、Mn 发生氧化的临界 P_{H_2O}/P_{H_2} 值在 0.53 ~ 0.91。Fe、Mn 氧化同时伴生的氧化物为 FeO 和 MnO₂。

2) 对比锰含量为 0、0.30%、0.49% 的薄带脱碳结果,锰含量对脱碳反应的研究表明,一定范围内锰含量的增加会提高脱碳量,且相较于锰含量为 0 时,限制性环节提前转变为基体内富碳相的分解。

3) P_{H_2O}/P_{H_2} 为 0.42,初始 H₂ 含量定为 15%,混合 Ar-H₂ 体系的总气体流量定为 500 mL/min,对含 3.9% C、0.49% Mn 的 Fe-C-Mn 薄带在 1 293、1 353、1 413 K 进行了脱碳试验,结果表明,脱碳温度显著影响脱碳反应进程,升高温度对脱碳过程起到加速作用。1 413 K 脱碳 30 min 后平均碳含量为 0.59%,达到碳素钢水平。

4) 在本试验条件下,含锰的铁碳合金薄带(3.90% C、0.49% Mn)表观活化能为 $E_a=130.8$ kJ/mol,其宏观脱碳过程以薄带内碳的扩散为主要限制性环节。

参考文献

- [1] Li Bing, Li Xinchuang, Li Chuang. The latest progress in the efficient use of energy in the steel industry at home and abroad[J]. Engineering Studies - Engineering with an Interdisciplinary Perspective, 2017, 9(1): 68-77.
(李冰, 李新创, 李闯. 国内外钢铁工业能源高效利用最新进展[J]. 工程研究-跨学科视野中的工程, 2017, 9(1): 68-77.)
- [2] Park J O, Long T V, Sasaki Y. Feasibility of solid-state steelmaking from cast iron-decarburization of rapidly solidified cast iron[J]. The Iron and Steel Institute of Japan, 2012, 52(1): 26-34.
- [3] McDonald. Solid state steelmaking: process technical and economic viability[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2012, 39(7): 487-489.
- [4] Ebrahim, Mostafa, Jalil. A new approach in solid state steelmaking from thin cast iron sheets through decarburization in CaCO₃ pack[J]. ISIJ Internation, 2018, 58(10): 1791-1800.
- [5] Chen Ting, Xu Guang. Research on component gradient steel materials[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(6): 47-50.
(陈婷, 徐光. 成分梯度钢铁材料的研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(6): 47-50.)
- [6] Hou Yaobin, Ai Liqun, Hong Lukuo, et al. Decarbonization of Fe-C alloy by gas solid reaction in CO /CO₂ atmosphere[J]. Iron and Steel, 2020, 55(11): 133-139.
(侯耀斌, 艾立群, 洪陆阔, 等. CO/CO₂气氛下Fe-C合金气固反应脱碳[J]. 钢铁, 2020, 55(11): 133-139.)
- [7] Li Yaqiang, Ai Liqun, Li Qiang, et al. Decarburization test of 1 mm iron-carbon alloy thin strip gas solid reaction[J]. Iron and Steel, 2017, 52(5): 19-23,35.
(李亚强, 艾立群, 李强, 等. 1 mm铁碳合金薄带气-固反应脱碳试验[J]. 钢铁, 2017, 52(5): 19-23,35.)
- [8] Zhou Meijie, Ai Liqun, Hong Lukuo, et al. Decarbonization of thin strips of Fe-C alloy in CO₂ and H₂O atmosphere[J/OL]. Iron and steel: 1-10[2021-04-01].
(周美洁, 艾立群, 洪陆阔, 等. CO₂和H₂O气氛下Fe-C合金薄带脱碳对比[J/OL]. 钢铁: 1-10[2021-04-01].)
- [9] Ai Liqun, Hou Yaobin, Hong Lukuo. Kinetics of gas solid decarbonization of thin strip Fe-C alloy in H₂/H₂O atmosphere[J/OL]. Journal of Engineering Sciences: 1-12[2021-04-01]
(艾立群, 侯耀斌, 洪陆阔, 等. H₂/H₂O气氛下Fe-C合金薄带气固脱碳反应动力学[J/OL]. 工程科学学报: 1-12[2021-04-01].)
- [10] Yong Qilong. Second phase of steel materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
(雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.)
- [11] Song Weixi. Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980.
(宋维锡. 金属学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980.)
- [12] Nutting J. Engineering physical metallurgy and heat-treatment[J]. Acta Crystallographica Section B, 1979, 36(10): 2509-2510.
- [13] Callister W D, Rethwisch D G. Material science and engineering: an introduction[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2007, 7(3): 227.
- [14] Yamada S, Konno T, Goto S, et al. Some behaviors and characteristics of decarburized layer in spheroidal graphite cast iron[J]. International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, 2002, 10(1): 88.