

生产技术

采用 VOD 法冶炼 1Mn18Cr18N 护环钢

范春玲 江友波

(中国第一重型机械集团公司,黑龙江 161042)

摘 要 阐述了采用电炉与 VOD 双联、真空精炼、大气下注的工艺生产 300MW 发电机护环用 1Mn18Cr18N 钢的生产过程,着重讨论了 VOD 原理及高 Mn、高 Cr 时 N 的溶解度和真空中 Mn 的行为,以及生产方案的可行性及相应的措施。

关键词 1Mn18Cr18N 护环钢 VOD 冶炼工艺

1Mn18Cr18N End Ring Steel Melted with the Method of VOD

Fan Chunling Jiang Youbo

Abstract This paper describes the production process in manufacturing of end ring steel. (1Mn18Cr18N) used for 300MW generator with the process of VOD in compliance with electric arc furnace and vacuum refining melting, the principle of VOD and the N solubility at the time when Mn and Cr are in high level and the Mn characteristic during the vacuum condition as well as the feasibility of the production and relative measures have been emphasized.

Key Words 1Mn18Cr18N, End Ring Steel, VOD, Melting Process.

前言

护环是发电设备的关键部件之一,它对冶金质量等要求很高,特别是 300~600MW 护环合金含量高,成分不易控制,制造难度大。以往国内厂家一般都用小型电弧炉冶炼,大气下注成铸造电极或大气下注成钢锭,再经锻造成锻造电极后电渣重熔成护环毛坯。此工艺生产效率低且成分控制极不稳定。后来我公司采用电炉与精炼炉双联法生产护环钢,提高了生产效率,成分控制亦相当稳定,但是由于对所使用的铁合金要求极为严格,生产成本很高。1999 年我公司增设了 VOD 设备,扩大了冶炼品种的范围,降低了冶炼成本。2001 年 2 月,我公司采用 VOD 法试炼生产了 1Mn18Cr18N 护环钢。结果表明,VOD 设

备在含铬钢冶炼中的“保铬降碳”效果是显著的,生产成本亦有所降低。

冶炼的钢种为 1Mn18Cr18N。根据 JB/T7030—1993 标准的规定,其化学成分如表 1 所示。

表 1 1Mn18Cr18N 钢的化学成分(质量分数,%)

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Al
规格	≤ 0.12	≤ 0.80	17.50 ~ 20.00	≤ 0.050	≤ 0.015	17.50 ~ 20.00	≥ 0.45	≤ 0.040

VOD 法的工艺要点是:采用 5t 和 20t 电弧炉冶炼低磷粗炼钢水 41t,兑入 40t 精炼包内,经合金成分调整和 VOD 精炼后出 50t 左右的高质

量钢水,最后在惰性气体的保护下注成10t的锻造钢锭。

1 冶炼工艺

1.1 电炉粗炼钢水

1.1.1 配料

根据我公司的冶炼设备及铸锭能力,用40t精炼包冶炼50t的合格钢水,所需低磷粗炼钢水为41t,装料量为43t。

1.1.2 化学成分

为尽可能地降低产品中的磷含量,要求粗炼钢水的磷含量要低, $P \leq 0.015\%$ 。

1.2 钢包精炼

1.2.1 VOD工艺方法的物理化学基础依据如下:

钢液中同时存在[C]、[Cr]时的氧化反应式为

$$n[C] + n[O] = n\{CO\} \quad K_1 = \frac{p_{CO}^n}{a_{[C]}^n a_{[O]}^n} \quad (1)$$

$$m[Cr] + n[O] = (Cr_mO_n) \quad K_2 = \frac{a_{Cr_mO_n}}{a_{[Cr]}^m a_{[O]}^n} \quad (2)$$

将上述二式合并得

$$n[C] + (Cr_mO_n) = m[Cr] + n\{CO\} \quad K_3 = \frac{a_{[Cr]}^m p_{CO}^n}{a_{[C]}^n a_{Cr_mO_n}} \quad (3)$$

由式(3)可以看出若能控制热力学条件,使反应向右进行的综合效果就是“降碳保铬”,这正是我们所需要的。在 $[Cr] \geq 9\%$ 时,生成的铬氧化物主要是 Cr_3O_4 ,将 $m=3, n=4$ 代入(3)式整理得

$$a_{[C]} = P_{CO} \sqrt[4]{\frac{a_{[Cr]}^3}{K_3}} = P_{CO} \cdot \frac{a_{[Cr]}^{0.75}}{k_3^{0.25}} \quad (4)$$

由(4)式可以看出在相同的[Cr]含量条件下,降低 $a_{[C]}$ 办法有二种,一是提高 K_3 即提高熔池温度,另一办法是降低 P_{CO} 。根据D. C. Hilty的实验研究结果,当 $[Cr]=3\% \sim 30\%$ 时, [Cr]、[C]、T、 P_{CO} 的关系式可用下式表示:

$$\lg \frac{[\%Cr] P_{CO}}{[\%C]} = -\frac{13800}{T} + 8.76 \quad (5)$$

上式是VOD炼钢工艺存在理论基础,VOD精炼的基本原理就是利用真空来降低金属液面上的CO的分压,使脱碳反应比铬的氧化反应进行更快,以达到脱碳保铬的目的。

1.2.2 吹炼真空度的确定

VOD吹炼开始阶段,C含量较高,另外吹炼过程发生的化学反应 $0.5\{O_2\} + [C] \rightarrow \{CO\}$ 十分剧烈,过高真空度也无法得到保证。参照其他各厂的经验,VOD开始吹炼的真空度要求为6.666~13.332kPa。停氧后将真空度提高至0.1333~0.2666kPa,利用高真空度的条件进一步降低钢液中[C]含量,即所谓的真空碳脱氧过程(VCD)。为了加速脱碳,一般将透气砖装于钢桶底部中心部位,以便上涌的氩气泡将钢水面的炉渣推向桶壁,使新鲜的钢液暴露于氧气射流之下。

1.2.3 枪位的选定

由于我公司VOD氧枪采用的是水冷拉瓦尔式氧枪,所以吹炼过程采用固定式吹炼方式,即整个熔炼过程中氧枪枪位固定下来,考虑到工况条件及氧枪使用的安全,工艺中选定的枪位是1000~1200mm,即氧枪喷头距钢液面1000~1200mm。

1.2.4 吹氧时间的确定

吹氧开始后,废气温度逐渐提高,随着脱碳反应进行,在接近停氧时,废气温度下降。当废气温度再次升高后,停止吹氧,此时C的质量分数为0.03%~0.05%。废气温度与时间的参考曲线见图1。

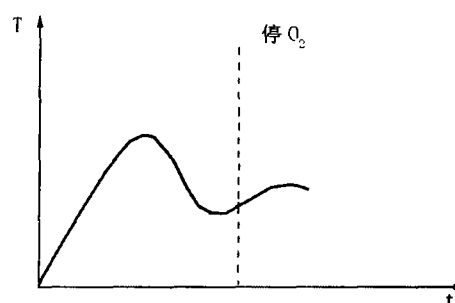


图1 停氧时废气温度参考曲线

停氧后,在高真空条件下保持足够的时间,利用钢液中的剩余[O]继续与[C]反应,达到脱[C]降[O]的目的,此时[C]已在0.03%以下。

1.2.5 造渣与还原

吹氧结束后钢液中[O]含量较高,为降低[O]含量,同时进一步降[C],此时可提高真空度至133.3~266.6Pa,并保持10~15min,此时主要发生的反应是[C] + [O] = {CO},反应所需的热力学及动力学条件均有利于[C]、[O]反应的进行。最后在真空状态下加入造渣材料及Al、FeSi等还原剂,保持一定的时间后VOD操作完成。

1.3 真空处理

由于Mn的蒸气压较高,在工业生产中Mn在高真空状态下可能会引起大量蒸发,因此应在生产试验前确定出实际生产条件下的真空度。从文献[1]中查得

$$\lg P_{\text{Mn}}^0/101 = -12280/T + 5.321$$

式中, P_{Mn}^0 为Mn的蒸气压,kPa。

在工况1600℃条件下 $T = 1600 + 273 = 1873\text{K}$ 时, $P_{\text{Mn}}^0 = 5.875\text{kPa}$,而

$$P_{\text{Mn}} = P_{\text{Mn}}^0 \cdot a_{\text{Mn}} = P_{\text{Mn}}^0 \cdot \gamma_{\text{Mn}} N_{\text{Mn}}$$

从文献[2]可知, $\gamma_{\text{Mn}} \approx 1$,因此 $N_{\text{Mn}} = [\text{Mn}]$

故

$$P_{\text{Mn}} = P_{\text{Mn}}^0 N_{\text{Mn}}$$

在工况条件下 $[\text{Mn}] = 19.00\%$,得

$$P_{\text{Mn}} = 5.875 \times 0.19 = 1.12\text{kPa}$$

这说明当体系的真空度小于1.12kPa时,护环钢液中[Mn]才有可能大量蒸发,因此确定实际生产时选用的真空度为3.99~6.65kPa。

而且在工况条件下钢包中有渣层的覆盖,因而[Mn]的蒸发很少。

1.4 钢液的搅拌

由于材质的特殊性,应在真空精炼后加入氮化金属锰以补充合金元素N,从加N的效果应考虑以下两点:

(1)由于钢包精炼炉用氩气进行搅拌,对熔入钢液中的N而言,精炼时间长则N的回收率要降低。

(2)加入氮化金属锰时一次批量不能过大,否则在溶解过程中将因来不及扩散而造成N的富集析出,同样会降低N的回收率。

对上述两点如何进行匹配是保证加N效果的关键。为此,应核算出均匀混合时间,来指导生产中最后一批氮化金属锰加入后停止氩气搅拌出钢的时间。

根据中西等人的研究结果^[3],混合均匀时间 $\tau = 800\epsilon^{-0.45}$

而 ϵ 可由下式求出^[4]:

$$\epsilon = 6.18QT/W[1 - T_0/T + \ln(1 + h/1.46 \times 10^{-5}p)]$$

式中: τ ——混合均匀时间;

ϵ ——比搅拌功率,W/t;

Q ——吹氩流量(标态下 m^3/min);取 $Q = 0.03\text{m}^3/\text{min}$;

T ——钢水温度,K;

T_0 ——氩气入炉前温度,K;

h ——钢水深度,m;

p ——真空度,Pa, $p = 1.01 \times 10^5\text{Pa}$;

W ——钢水重量,t, $W = 70\text{t}$ 。

$$\epsilon = 7.20W/t$$

$$\tau \approx 5.5\text{min}$$

据此,实际生产中调整好熔池温度,在加入最后一批氮化金属锰并保证全熔后8~10min停止吹氩出钢,可提高N的含量。

1.5 1Mn18Cr18N钢中N溶解度的核算

1Mn18Cr18N与50Mn18Cr4WN相比,抗晶间腐蚀的能力大大提高了,也就是提高了护环的使用寿命,减少了机组更换护环的次数,提高了机组的作业率。目前,在世界范围内普遍以1Mn18Cr18N钢来代替或替换50Mn18Cr4WN钢制造护环。在保证各项性能指标的同时,提高合金成分中的N含量即可相应降低C含量,进一步提高抗晶间腐蚀能力。为此对N的溶解度及影响N溶解度的相关因素进行以下探讨:

$$1/2N_2 = [\text{N}]$$

$$K_n = f_N[\%N]/P_{N_2}^{1/2}$$

$$\lg K_n = -188.1/T - 1.246$$

当 $T = 1733\text{K}$ 时, $K_n = 0.0442$

$$\lg f_N = e_N^C[\%C] + e_N^{Cr}[\%Cr] + e_N^{Mn}[\%Mn] + e_N^{Si}[\%Si]$$

取1Mn18Cr18N化学成分计算 f_N 及 $[\text{N}]$,见表2。

表2 f_N 及[N]计算值 %

成分	C	Mn	Cr	Si	f_N	[N]
中限	0.07	19.00	18.00	0.60	0.072	0.54
上限	0.07	20.00	20.00	0.60	0.063	0.62
实际	0.07	19.05	18.38	0.57	0.066	0.59

根据以上计算,在 1Mn18Cr18N 成分范围内 N 的溶解度波动量并不大。要想进一步提高 N 的溶解度,只有从 P_{N_2} 来考虑。德国克虏伯公司已通过加压重熔的方法将 N 含量提高到 1%,以此来降低 C 含量,提高护环的抗晶间腐蚀能力。

1.6 铸锭

由于护环钢分别含质量分数为 18% 的 Mn 和 Cr,在浇注时极易受到空气的二次氧化,因而浇注时必须将钢液保护起来。浇注过程中采用氩气保护效果很好,模内吊挂不锈钢专用保护渣进行保护浇注。

由于护环钢材质的特殊性,在冶炼时极易冲刷、侵蚀耐火材料,轻者增加钢中夹杂物,重者造成跑钢、漏钢等恶性事故。因此除严格执行工艺浇注温度,避免高温钢外,选择抗冲刷、耐侵蚀的耐火材料是提高质量和防止跑钢、漏钢事故的关键。

2 冶炼实例效果

电炉粗炼钢水工艺参数见表 3,精炼炉精炼工艺参数见表 4,出钢温度为 1495℃,炉后化学成分见表 5,总冶炼时间为 375min,炉渣厚度为 300mm,供气流量为 30L/min。

根据实际冶炼情况可做出如下几点评价:

(1)粗炼钢水的冶炼完全满足了工艺要求。

(2)与非 VOD 工艺相比,生产中采用低铬调合金,而不用真空铬铁或超纯铬铁,在铁合金消耗方面降低了冶炼成本。真空微碳铬铁目前的市场价格是 14800 元/吨,低铬目前的市场价格是 7300 元/吨,每吨的价格差为 7500 元,采用 VOD 后此护环节约了 76840 元人民币。

(3)合理的氮化金属锰加入速度与出钢时间的控制可以稳定地控制 N 的含量。

(4)从操作效果及炉后化学成分看,此工艺方案是合理可行的。

表3 粗炼钢水工艺参数

炉号	装料量 t	化学成分(质量分数,%)						出钢温度 C
		化渣		出钢				
		C	P	C	P	Cr	Mn	
501-065	5.7	122	6	55	8	34.5	—	1712
401-058	22.3	50	9	42	11	14.6	—	1750

表4 精炼钢水工艺参数

包底铝块 kg	兑入后温度 C	石灰	萤石	调合金用 kg		氩气流量 L/min
		kg	kg	铝粉	铝块	
80	1535	900	180	100	150	30

表5 炉后化学成分(质量分数,%)

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N
含量	0.11	0.42	18.00	0.017	0.011	17.50	0.020	0.55

3 结束语

(1)采用 VOD 法冶炼生产 1Mn18Cr18N 护环钢,质量好,成分控制稳定,生产成本亦有所降低。

(2)1Mn18Cr18N 钢的浇注温度应控制在 1450~1470℃之间,同时要选用高质量的耐火材料。

(3)合理的氮化金属锰合金加入速度与出钢时间的控制,可以稳定地控制 N 的含量。

参考文献

- 1 咸阳机械制造学校主编,合金钢与热处理工艺,机械工业出版社,1979
- 2 曲英,炼钢学原理,冶金工业出版社,1980
- 3 中西等,Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1985(7),680~684
- 4 北京钢铁学院电冶金教研室,钢铁冶金讲义,1983
- 5 钢铁冶金学,冶金工业出版社
- 6 不锈钢精炼,上海科学技术出版社

(2003年12月11日收稿)

责任编辑 傅冬梅