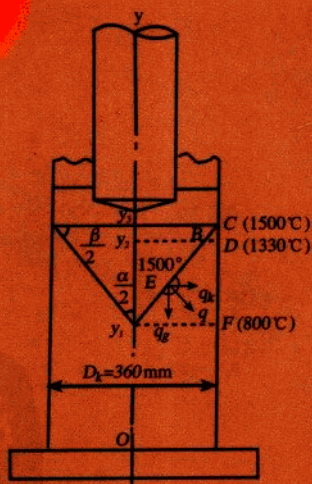


电渣重熔与熔铸

陆锡才 刘新 赵德春 编著



NEUPRESS
东北大学出版社

前 言

电渣重熔是特殊钢和高级合金二次精炼的主要手段之一，它在军工，航空、航天，重要的民用工业方面有突出贡献，而电渣熔铸是在电渣重熔基础上开发出一门以铸代锻、以铸代铸的新技术，开发应用前景很广阔。

本书着重介绍电渣炉，重熔工艺，计算机控制及电渣熔铸在我国的发展，可供从事电渣生产、电渣炉制造、电渣工艺研究的工程技术人员阅读，也可以作为冶金企业干部培训教材或高等学校冶金专业教材。

由于编写本书时间仓促，难以全部旁征博引，所以难免有不妥之处，望读者批评指正。

编 者

2002 年 6 月

目 录

1 电渣重熔技术的现状	1
1.1 电渣重熔技术的发展	1
1.2 电渣重熔技术对现代工业材料的贡献	1
1.3 电渣重熔的新发展	3
2 电渣重熔原理	6
2.1 渣池	6
2.2 渣成分和渣组成	7
2.3 电行为	12
2.4 渣运动	18
2.5 数学处理	19
2.6 渣的物理性质	20
3 电渣重熔中的化学反应	23
3.1 化学反应位置	23
3.2 电化学反应	27
3.3 一般化学反应	29
3.4 起动时的反应	42
3.5 渣预熔时的反应	44
4 重熔锭凝固	46
4.1 表面作用	46

4.2	热平衡	48
4.3	凝固模型	50
4.4	偏析	51
5	结晶组织与性质	54
5.1	结晶组织	54
5.2	结晶组织对性质的影响	59
6	电渣炉设备	65
6.1	电渣炉电源	65
6.2	电渣炉设备	68
7	电极升降控制和电源调压	77
7.1	电渣炉电极升降控制	77
7.2	液压控制	77
7.3	调压方法与功率变化	83
8	电渣炉计算机控制和数学模型	88
8.1	电渣重熔的控制	88
8.2	电极熔化过程模型	94
8.3	熔速与熔池参数的关系	108
8.4	计算机控制重熔过程实例	117
9	重熔工艺	123
9.1	重熔工艺参数	123
9.2	重熔工艺参数确定	123
9.3	工艺算图	134
9.4	电渣重熔基本操作	136
9.5	重熔锭一般质量问题	150

9.6 高温合金锭表面产生缺陷原因及对策	151
10 电渣熔铸	156
10.1 电渣熔铸原理与特点.....	156
10.2 熔铸技术的发展.....	158
10.3 熔铸质量控制.....	162
10.4 经济效益.....	162
11 电渣钢质量	167
11.1 清洁度.....	167
11.2 化学成分均匀性.....	174
参考文献	182

1 电渣重熔技术的现状

1.1 电渣重熔技术的发展

世界上的电渣重熔技术已有 60 多年的发展历史，其发展可以划分为如下三个阶段。

第一阶段，从 1935 年霍普金斯发明电渣炉起，至 1960 年电渣炉由发明到工业化生产阶段，此时的电渣炉只能生产 1t 以下的钢锭。

第二阶段，1960 年至 1980 年为电渣炉的大发展阶段，工艺的研究和设备的研究制造，把电渣重熔技术推向一个高峰，电渣炉生产的钢锭由 1960 年的 1t 锭猛增到 160~250t 大型锭，工艺设备日趋成熟。

第三阶段为 1980 年至 2002 年，电渣炉已进入全过程计算机控制、电渣熔铸、特种电渣炉发展阶段。

我国电渣重熔技术的发展基本与国外同步，已取得了很大的成绩。在电渣重熔技术发展的第三阶段，我国的电渣工艺、特种材料重熔、节电、电渣熔铸研究都有较大发展。遗憾的是，在电渣炉计算机控制、特种电渣重熔(如高压电渣重熔、真空电渣重熔)方面做的研究很少，实际生产中几乎没有应用。

1.2 电渣重熔技术对现代工业材料的贡献

现代航空、航天、军工以及民用工业对高级合金材料提出了更

为苛刻的要求，对成分要求更为精确。要求 S, P, Sb, Sn, Pb 等有害元素的质量分数更低： $w(S) < 2 \times 10^{-5}$ ， $w(P) < 5 \times 10^{-5}$ ， $w(Sb) < 5 \times 10^{-5}$ ， $w(Sn) < 2.5 \times 10^{-5}$ ， $w(Pb) < 5 \times 10^{-6}$ ，要求 N, H, O 总量在 5×10^{-5} 以下，甚至在 3×10^{-5} 左右，非金属夹杂物总量小于 3×10^{-5} ，并且还要求无宏观偏析，尽量减少显微偏析，要求结晶组织更加致密。对于材质这样的严格要求，显然一般工艺难以达到，只有真空感应炉加电渣炉双联工艺或真空感应炉加电渣炉加真空自耗炉三联工艺才能达到。在双联或三联工艺中，电渣炉优点得到利用，变得不可缺少，只是去硫这一电渣重熔最明显的优点，变得可有可无，这是由于二次精炼技术的发展，可把硫脱到 1×10^{-5} 以下，电渣脱硫已经不是主要熔炼目的了。由此，高脱硫氟化钙渣也不一定非使用不可，如下为电渣重熔工艺的优点。

①降低钢中的含硫量。

②减少金属中的白点缺陷。

③可进行脱氧，由此控制成分。

④可控制重熔气氛，减少 O, H, N 的侵入或者可增加钢中 N 的含量。

⑤重熔锭表面光滑，基本不需加工。

⑥宏观偏析、显微偏析较轻。

⑦锭组织致密，无疏松缺陷。

⑧锭中夹杂物含量非常低，而且弥散化。

⑨改善工具钢和模具钢中碳化物分布。

⑩可以生产出超大型钢锭。

从上述可以看出，在现代工业材料生产中电渣重熔是不可替代的。在现代工业材料的生产中，电渣重熔的优点得到了充分的利用，但它不能去除 N, H, P 及 Sb, Sn, Pb, As 等易挥发元素，对 Al, Ti 等易氧化元素虽可以控制但精确控制也较难，而电渣重熔的不足正是真空感应炉、真空自耗炉的优点。实际上，真空自耗炉解决了电渣重熔的三点不足之处。因此，电渣重熔是二次精炼技

术、真空自耗炉无法取代的。电渣重熔技术将继续对现代工业材料的生产作出巨大贡献。

1.3 电渣重熔的新发展

在电渣重熔技术发展的第三阶段，主要进行了以下几个方面的研究。

1.3.1 电渣炉计算机控制研究

电渣炉计算机控制在 20 世纪 80 年代以前侧重于研究控制电极浸入深度、控制熔速和最终填充。当时由于使用计算机控制，使电耗降低，产品质量提高，产品再现性好，同时还提高了生产率，降低了工作人员的劳动强度。目前正在研究用一台计算机实现电渣重熔的全过程控制。计算机可把电渣炉的参数，需要熔炼的钢种、锭型以及实际操作参数全部存贮到计算机中。当卡好电极之后，给予起动命令，起弧、造渣、重熔、填充都可以在计算机控制下完成，计算机执行的情况全部显示在操作屏上，必要时可实现人的干预。熔炼完成后，计算机存贮熔炼参数，以便日后调阅、修改，并打印好熔炼报表，整个熔炼过程几乎实现无人化操作。

1.3.2 电渣熔铸的研究

电渣熔铸各种材质的钢锭从工艺上讲已不存在问题，目前主要着重电渣熔铸产品方面的开发。现在已经研究成功了各种模块、冲头、锤头，高强度阀体、轧辊，旧轧辊再生，水电站导叶、叶片，不锈钢及其他钢种管坯、曲轴等。今后应着重异型件、厚薄壁管、复合材质件等以及新材料方面的开发研究。

1.3.3 新型电渣炉的研制

(1) 真空电渣炉

前述电渣炉不能去除 N, H, O, Pb, Sn, Sb 等元素, 并且不能熔炼高 Al, Ti 钢种。采用真空电渣炉就可以弥补这两方面的不足, 而且能消除真空自耗重熔锭表面不好、易产生白点缺陷等缺点。真空电渣炉重熔综合了电渣炉和真空自耗炉的优点。

Dehlmarn 和 Choudhury 等人采用真空电渣重熔各种合金, 发现可使合金中气体含量达到最小值, 例如, 氢可达到 1×10^{-6} 。由于是在真空条件下进行试验, 所以不必对渣脱氧。真空电渣炉重熔含铝为 1×10^{-4} 的合金时可不用加铝, 因为电极中夹杂物通过渣池已去除, 使钢更洁净。采用真空电渣重熔铁基合金, 可避免从大气中吸氮。

由于真空电渣炉需要一套真空设备, 这必然增加投资和生产成本, 因此真空电渣炉目前还没有得到推广应用。

(2) 高压电渣重熔(PESR)

奥地利 Kapfenberg Böhler 钢厂有一台 16t 高压电渣炉, 工作压力为 $16 \times 10^7 \text{ Pa}$, 主要用于奥氏体钢和铁素体钢重熔。氮对钢的性能影响与镍相似, 氮可提高钢的强度和某些抗腐蚀性能, 并可提高奥氏体低温性能和蠕变强度, 对奥氏体钢中溶解的氮可形成过饱和固溶体, 能提高钢的屈服强度。对铁素体钢加氮是为了形成细小弥散的氮化物。现在问题的关键是如何把氮加到钢中, 并且保证其在钢凝固时不析出。高压电渣炉很容易就做到这一点。在重熔过程中通过加料系统连续加入含氮材料, 使钢水增氮。

Stain 和 Menzel 采用高压电渣炉生产含氮奥氏体钢发电机扣环, Ernst 和 Rasheva 正在研究高压电渣炉生产含氮轴承钢和含氮高速钢。

从 1996 年起, 已有两台高压电渣炉投入使用, 主要产品是特

殊钢和合金。

(3)可控气氛电渣炉

在常规电渣炉结晶器上方安装一个密封罩，充入氩气、氮气等不同气体，可实现可控气氛下电渣重熔，渣中可以不加脱氧剂，渣脱硫功能仍保留。Böhler 研究表明，采用可控气氛电渣炉生产的钢中氧含量低，钢洁净度提高。

2 电渣重熔原理

2.1 渣 池

电渣重熔工艺的核心部分是熔池。金属从熔池上方进入渣池，然后被加热、熔化、精炼和过热，并且承受振动、搅拌和电化学反应。因此，形成渣池并使其保持在合适的条件下，显然是很重要的。渣有如下几方面的作用。

(1) 发热元件的作用

重熔过程中热量通过焦耳效应产生，也就是通常的电阻发热定律。因此，应该确保渣阻与供给功率的电压、电流之间的正确平衡。所用的大多数渣的电阻率在熔炼温度下为 $0.2 \sim 0.8 \Omega \cdot \text{cm}$ ，熔炼温度通常比金属熔化温度高 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 。显然，在该温度下，渣既要呈液态，又要稳定，所以重熔电流、电压、渣池深度和渣电阻率之间的关系很复杂。好的电渣重熔操作必须把它们调到最佳值。

(2) 熔渣对于非金属材料来说是熔剂

当金属电极进入到渣池中时，电极端部达到其熔化温度，就会形成金属熔化膜。当熔化金属与熔渣接触时，熔化的金属在汇聚成熔滴的同时，暴露的非金属夹杂将溶解在渣里。因此，渣的成分必须能溶解杂质而又不影响其性质，为此，在重熔时必须采取连续调整渣成分的步骤。

(3) 渣是电渣重熔工艺的精炼剂

重熔过程中的化学反应主要部位是电极端部渣/金界面，这里

金属膜条件对于快速反应是最理想的。

(4) 渣起保护金属免受污染的作用

渣对于反应成分来说，起着传递介质的作用。由于金属在渣下熔化和凝固，被熔化的金属绝不会与大气接触而被直接氧化，而这种氧化在常规工艺中是不可避免的。另一方面，由于熔渣可以传递反应物质，如氧和水蒸气，所以使用惰性气体做保护气氛非常必要。

(5) 渣形成结晶器衬

由于结晶器壁温度维持在渣熔点以下，那么熔渣和结晶器壁之间必定有凝固渣壳。这层渣壳起着结晶器衬的作用，金属锭在衬里形成并凝固，至少在稳定操作条件下，渣壳起着上述作用。在环形结晶器(短模)情况下，锭表面渣皮很少。可能存在差异。

为了实现上述作用，渣必须具有某些相当明确的性质。一般情况下，它的熔化温度应在被熔化金属的熔化温度以下。操作温度显然高于金属熔点，一般约高 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。渣的电阻率是其成分的函数，只要不是明确地影响化学要求，可在一定界限内调整。渣的成分应该既保证所希望的化学反应能快速发生，又保证反应物留在渣里；对于硫，其反应产物应能排到大气中去。另外，渣应能抑制不希望反应的发生，因为这些反应会造成微量元素的损失，这一点也非常重要。渣的黏度(其值一般在毫帕秒范围内)影响熔滴在渣中的停留时间、气体排出速度、渣池搅拌程度、传质动力学以及渣壳厚度等。渣与金属的密度差也同样影响熔滴停留时间和熔滴大小。渣与金属间的表面张力应该比较小，这样可增加传质速度且易产生小熔滴。但这样不利于渣与金属的分离且增加夹渣危险。表面张力也影响杂质溶解机理。

2.2 渣成分和渣组成

电渣重熔渣的成分通常以氟化钙(CaF_2)、氧化钙(CaO)、氧化

镁(MgO)、三氧化二铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)为主, 其他元素可少量存在, 如二氧化钛(TiO_2)或氟化镁(MgF_2)。本书采用将 CaF_2 先列出来, 在它的质量分数之后加上“F”。余下的组成(即氧化物)按照 CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 且碱度降低的顺序列出, 并且只列出质量分数。通用公式是 $a\text{F}/b/c/d/e$, 即

$$a = w(\text{CaF}_2)$$

$$b = w(\text{CaO})$$

$$c = w(\text{MgO})$$

$$d = w(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$e = w(\text{SiO}_2)$$

如 60F/10/10/10/10 渣含 60% 的 CaF_2 , 余下的每种成分均为 10%。又如 50F/20/0/30 渣含 50% CaF_2 , 20% CaO , 30% Al_2O_3 , 无 MgO 。当完全按照这种方法叙述成分时, 如果 $w(\text{SiO}_2) = 0$, 就不必将之表示出来了。表 2.1 就是用这种方法列出的常用渣。^[18]

表 2.1

某些流行渣的组成

名 称	$w(\text{CaF}_2)$ /%	$w(\text{CaO})$ /%	$w(\text{MgO})$ /%	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ /%	$w(\text{SiO}_2)$ /%	
100F	100					低电效率, 不含氧化物
70F/30	70	30				起动困难, 电导率高, 用于不含铝钢, 有增氢危险
70F/20/0/10	70	20		10		好的通用渣, 中等电阻率
70F/15/0/15	70	15		15		
50F/20/0/30	50	20		30		好的通用渣, 电阻率较高
70F/0/0/30	70			30		有增铝危险, 可避免增氢, 电阻率较高
40F/30/0/30	40	30		30		好的通用渣
60F/20/0/20	60	20		20		
80F/0/10/10	80		10	10		电阻率适度, 不常用
60F/10/10/10/10	60	10	10	10	10	低熔点, 长渣
0F/50/0/50	0	50		50		起动困难, 电效率高

由表 2.1 可见, 氟化钙的质量分数为 0% ~ 100% 不等。前苏联和英国的早期研究着重于高氟化钙 ($w(\text{CaF}_2) \geq 50\%$) 渣, 而其他欧洲国家趋向于采用低氟化钙渣。在某些情况下, 氟化钙可完全不用, 只是这种类型的渣(称无氟渣)在工业上还没有被广泛应用。

2.2.1 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系

电渣重熔使用的许多渣都限于 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系。这个渣系组成图已被广泛研究。图 2.1 是最常用的。它的主要特点是共晶点上 Al_2O_3 和 CaO 的比例大致相同。从图 2.1 可看出, 这个范围内的渣液相温度在 1350 ~ 1500℃, 这适合于范围广泛的合金, 包括钢和超级合金, 这些钢和合金是电渣重熔工艺的主要产品。

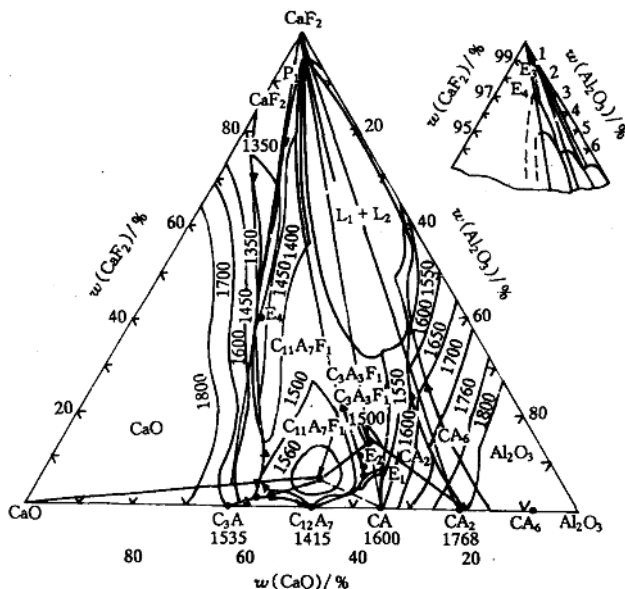


图 2.1 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系三元相图

该三元渣系的另一个特点是，在高氟化钙低氧化钙区域存在两个液相区。虽然这个区域不能延伸到 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元渣系，但认为实际结果是可能的。因为存在大量的氟化钙水解产品——氧化钙，而成为这个区域的成分。70F/0/0/30 是一种流行渣，该渣应尽可能不使用氧化钙，其目的是阻止吸氢。但是，似乎没有因两个液相区的存在而产生任何实际问题。为避免两个液相区存在，采用高三氧化二铝含量渣，在重熔原理上可能有可取之处。

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 二元渣系中有一个适合渣和熔炼特性的有限区，使用该区域渣其成功程度不一。在需要高脱硫情况下，已经成功地使用 $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ 二元渣系。由于这个渣系电阻率低，以致大多数情况下需加入 Al_2O_3 ，由于规定 Al_2O_3 中不得含有金属铝，所以加入 Al_2O_3 并不改变工艺的化学作用。高氧化钙含量容易招致吸潮，即增氢的危险，因此，必须避免可能遇到的氢的问题。

2.2.2 氧化镁的作用

在 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系中，加入 MgO 对渣的液相温度影响不大，在富氟化钙角，渣熔化温度在 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 范围内(见图 2.2)，并且共晶点成分约等于 MgO 和 Al_2O_3 含量。同样，在 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系中，富氟化钙角有相同温度范围，三元共晶成分相当于 71F/19/10，液相温度为 1343°C 。

2.2.3 氧化铁的作用

除非采取严格措施，否则在渣中要避免氧化铁存在是困难的。在精炼过程中，氧化铁这种化合物起着关键作用。氧化铁通常以“FeO”形式存在，不管它是否有严格的化学计量成分。这种氧化铁在 CaO-CaF_2 渣中具有非常低的溶解度，而且有两种液体生成区(见图 2.3)。这种氧化铁的活度系数非常高，低氧浓度可导致高氧势，但是，超过 40% 的 Al_2O_3 渣位于两个液体区域范围之外，此情况下，氧化铁的活度不再增高。

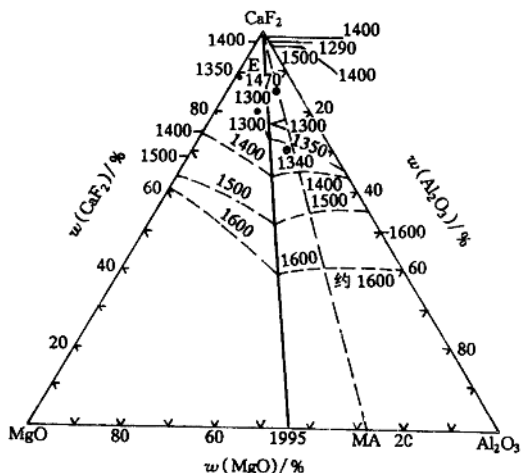


图 2.2 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 三元相图 (图中数字为液相温度, $^{\circ}\text{C}$)

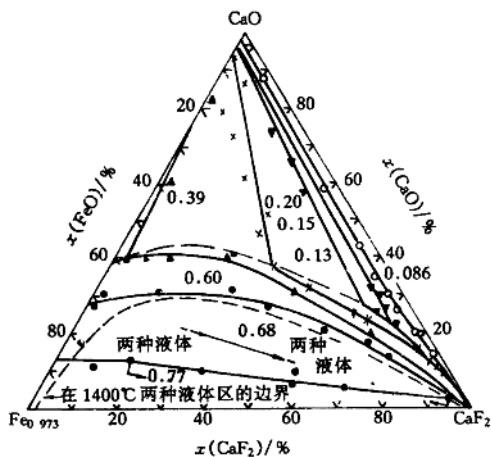


图 2.3 1450 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{CaF}_2\text{-CaO-FeO}$ 三元相图

虚线为相界, 实线为等活度线, 图中线上的数字为 $a(\text{FeO}_{972})$, 即铁的活度值

2.2.4 二氧化硅的作用

最初，二氧化硅是被排除于许多重熔渣之外的，怕它破坏精炼效果，特别是脱硫，然而这种影响不像最初想像的那样严重。可能是由于这样的事实，倘若 $w(\text{SiO}_2) \leq 10\%$ ，在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣里二氧化硅的作用是非常小的。

2.3 电行为

如前所述，电渣重熔过程中所需要的热是由渣池焦耳效应产生的，应避免电极与渣之间产生电弧，当电弧穿过电极与渣之间的间隙时，会导致金属的氧化，这是所不希望的。然而可用电弧来增加熔速，但金属质量的恶化令人沮丧。

2.3.1 电流通路

就渣的实际作用，可将其视为电阻元件，其横断面积介于电极和结晶器横断面积之间。如果根据一般的定律，可以采用如下公式叙述这种情况：

$$L = \frac{VA}{I\rho}$$

式中， L ——电阻通路长度，大约等于渣池深度或渣面与金属面之间的距离；

V ——渣电压降；

A ——电流通路有效横断面积。有人采用电极横断面积，有人采用结晶器横断面积，最好取两者平均值；

I ——电流；

ρ ——渣的电阻率。

而实际电路要复杂得多。首先是渣池内电路分布是不均匀的，这是因为受渣池温度差、搅拌的影响，或渣池内金属溶滴存在的影