

炉外精炼的 理论与实践

张 鉴 主编

冶金工业出版社

(京) 新登字036号

炉外精炼的理论与实践

张 鉴 主编

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

河北省阜城县印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 23.125 字数 613 千字

1993年12月第一版 1993年12月第一次印刷

印数 1~ 2000 册

ISBN 7-5024-1115-1

TF·265 定价 26.40元

主 编 张 鉴

编写人员 张 鉴 马廷温 杨念祖

李士琦 王 潮 赵凤林

蔡永成

前 言

最近 20 多年来, 由于炼钢炉容量不断扩大, 超高功率电炉的普遍应用, 直流电弧炉的出现, 连续铸钢技术的迅速发展以及生产多种特殊钢和合金(超低碳不锈钢, 超纯铁素体钢等)的需要, 炼钢方法发生了巨大的变化, 由一步炼钢发展为两步炼钢, 即炉内初炼和炉外精炼。炉外精炼技术由于其具有提高钢质量、产量, 降低成本, 改善劳动条件等优点, 发展极为迅速。目前全世界已有炉外精炼设备 30 余种, 1100 余台, 我国拥有不同精炼设备 40~50 台。

为了总结 20 年来国内外在炉外精炼领域的实践经验和研究成果, 以推动我国炉外精炼技术的进一步发展, 我们编写了《炉外精炼的理论和实践》一书。本书包括三部分内容: 第一部分: 炉外精炼的理论基础, 介绍了炉外精炼的热力学和动力学、模拟原理和搅拌方法以及最优化技术。第二部分: 常用的炉外精炼方法, 介绍了 AOD、VOD、ASEA-SKF、VAD、LF、RH 和 DH、钢桶吹氩、CAB 和 CAS-OB 等方法。第三部分: 主要钢种的精炼实践, 介绍了不锈钢、轴承钢、结构钢的精炼工艺。

本书主要由北京科技大学冶金系电冶金教研室有关教师编写, 主编张鉴。编写分工情况如下:

- | | | |
|-----|------|----------------------------|
| 张 鉴 | 第一部分 | 1~7, 9.1, 9.2 |
| | 第二部分 | 14, 15, 16.1.1, 16.2, 16.4 |
| | 第三部分 | 22, 23 |
| 马廷温 | 第一部分 | 9.3 |
| | 第二部分 | 16.3, 17, 18 |
| 杨念祖 | 第一部分 | 8 |
| | 第二部分 | 16.1.2, 19, 21 |
| | 第三部分 | 24 |

李士琦 第一部分 10~13

王 潮 第二部分 20

赵凤林 第二部分 16.1.3

抚顺钢厂蔡永成高级工程师参加了第18章部分编写工作。

本书可供炼钢专业的工程技术人员使用，也可作为大专院校钢铁冶金专业师生的参考书。

由于编者水平所限，书中可能会有一些错误、遗漏和不确切之处，恳请读者指正。

编 者

1991. 1

目 录

第一部分 炉外精炼的理论基础	(1)
1 脱碳	(1)
1.1 脱碳的热力学	(1)
1.2 脱碳的动力学	(9)
1.3 铬的回收率的提高	(20)
1.4 脱碳的数学模型	(24)
参考文献	(31)
2 去除钢中气体	(33)
2.1 钢中气体的危害性和来源	(33)
2.2 气体的溶解与去除规律	(34)
2.3 去除钢中气体的措施	(44)
参考文献	(47)
3 炉渣的物化性质	(49)
3.1 炉渣的分类	(49)
3.2 炉渣的化学性质	(50)
3.3 炉渣的物理性能	(74)
3.4 炉渣的应用	(99)
参考文献	(100)
4 含化合物金属熔体结构的共存理论及其应用	(103)
4.1 含化合物金属熔体结构的共存理论	(103)
4.2 共存理论在不同金属熔体上的应用	(107)
4.3 结论	(121)
参考文献	(122)
5 脱氧和去除夹杂	(124)
5.1 沉淀脱氧	(124)
5.2 真空碳脱氧	(141)
5.3 夹杂物形态的控制	(144)
参考文献	(147)

6 脱 硫	(149)
6.1 脱硫的热力学	(149)
6.2 脱硫的动力学	(160)
6.3 脱硫的方法	(163)
参考文献	(164)
7 脱 磷	(166)
7.1 脱磷的热力学	(166)
7.2 脱磷反应模型	(179)
7.3 脱磷的方法	(185)
参考文献	(190)
8 无因次理论在冶金中的应用	(192)
8.1 绪 论	(192)
8.2 相似的理论基础	(194)
8.3 相似准则的导出方法	(207)
8.4 相似原理在冶金中的应用	(221)
参考文献	(232)
9 搅 拌	(233)
9.1 吹氩搅拌	(233)
9.2 吸吐搅拌	(238)
9.3 电磁感应搅拌	(241)
参考文献	(251)
10 最优化技术概论	(252)
10.1 最优化问题的数学描述	(252)
10.2 最优化问题的类型	(253)
10.3 求解	(255)
10.4 计算机应用	(255)
10.5 敏度分析	(256)
10.6 最优值的判断	(256)
11 线性规划 (LP)	(258)
11.1 线性规划模型	(258)
11.2 图解方法	(261)
11.3 简要的数学原理	(267)

11.4	单纯形方法	(272)
11.5	应用举例	(279)
12	非线性最优化(NLP)	(285)
12.1	基本概念和原理	(288)
12.2	求解方法简介	(292)
12.3	应用举例	(296)
13	动态规划(DP)	(299)
13.1	基本概念	(299)
13.2	动态规划模型	(301)
13.3	应用举例	(303)
	参考文献	(314)
第二部分 常用的炉外精炼方法		(316)
14	炉外精炼方法概述	(316)
14.1	真空精炼法	(317)
14.2	非真空精炼法(气体稀释法)	(320)
14.3	渣洗精炼法	(322)
	参考文献	(323)
15	AOD 炉的设备和工艺	(325)
15.1	设备	(325)
15.2	工艺	(331)
15.3	AOD 炉的发展	(335)
	参考文献	(353)
16	VOD 炉的设备和工艺	(355)
16.1	设备	(355)
16.2	工艺	(394)
16.3	工艺参数的优化	(415)
16.4	化学热法	(432)
	参考文献	(456)
17	钢桶炉的设备和工艺(ASEA-SKF 炉法)	(458)
17.1	钢桶炉设备	(461)
17.2	钢桶炉的布置和运转	(472)
17.3	精炼工艺及操作	(477)

17.4 使用效果	(488)
参考文献	(492)
18 VAD(VHD) 炉的设备和工艺	(493)
18.1 VAD 炉的主要设备及其布置	(494)
18.2 VAD 炉精炼功能	(502)
18.3 VAD 炉生产的工艺流程与质量水平	(507)
19 LF 炉的设备和工艺	(514)
19.1 LF 炉精炼钢液的特点	(514)
19.2 LF 炉的设备和特点	(518)
19.3 LF 炉精炼工艺	(525)
19.4 LF 炉脱氧反应	(539)
19.5 LF 炉脱硫反应	(533)
19.6 LF 炉气体行为	(535)
19.7 钢中夹杂含量	(536)
19.8 LF 炉的多种用途	(538)
参考文献	(539)
20 RH 和 DH 的设备和工艺	(540)
20.1 RH法(真空循环脱气法)	(541)
20.2 DH法(真空提升法)	(566)
20.3 RH 和 DH 的精炼效果	(575)
参考文献	(584)
21 钢桶吹氩及 CAB、CAS-OB 的设备和工艺	(586)
21.1 钢桶吹氩	(586)
21.2 用氮气处理钢液	(597)
21.3 大气下吹氩的发展	(597)
21.4 带盖钢桶吹氩法的设备和工艺	(600)
21.5 吹氧效果	(603)
21.6 吹氩升温精炼法(CAS-OB、IR-UT)	(607)
参考文献	(610)
第三部分 主要钢种的精炼实践	(612)
22 不锈钢	(612)
22.1 不锈钢的发展简史	(612)

22.2	不锈钢的分类和不纯元素对其性能的影响	(614)
22.3	不锈钢冶炼工艺的进一步补充	(622)
22.4	不锈钢的浇注	(645)
22.5	不锈钢的轧制	(647)
	参考文献	(651)
23	轴承钢	(653)
23.1	影响轴承钢质量的因素	(653)
23.2	世界上有名厂家的精炼工艺和质量水平	(664)
23.3	最佳工艺的发展简况	(671)
23.4	轴承钢的合理真空精炼工艺	(679)
23.5	精炼工艺的新动向	(685)
	参考文献	(688)
24	结构钢	(691)
24.1	非金属夹杂物对结构钢性能的影响	(691)
24.2	非金属夹杂物的形态控制	(697)
24.3	超纯结构钢精炼工艺	(714)
24.4	洁净结构钢的浇注	(726)
	参考文献	(727)

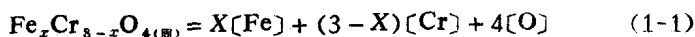
第一部分 炉外精炼的理论基础

1 脱 碳

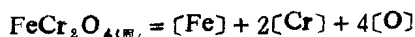
碳氧反应不仅对一般炼钢过程极为重要，而且对炉外精炼来说也是不可缺少的，在纯铁，超低碳钢种（如不锈钢等）和真空碳脱氧过程中，它都起着非凡的作用。一般的脱碳反应规律在多数关于炼钢方面的教科书中已有论述，这里不再重复。下面着重讨论的是不锈钢冶炼过程中的脱碳问题。由于不锈钢中的铬对脱碳有很大的影响，且易于烧损，因此如何做到既脱碳，又保存铬就成为脱碳过程的核心问题。同时，由于铬的存在，降低了碳的活度，使碳不易去除，再加上铬氧化后渣况恶化，使冶炼过程更为困难。为了克服以上困难，达到优质、高产、低消耗的目的，有必要从理论方面分析脱碳保铬问题。为了叙述方便，下面将从脱碳的热力学，脱碳的动力学，铬的回收率的提高和脱碳的数学模型这四方面来讨论。

1.1 脱碳的热力学

关于高铬钢水条件下脱碳反应的写法，目前文献上还没有完全统一起来，有的将钢水中铬的氧化物写为 Cr_2O_3 ，有的写为 Cr_3O_4 。究竟应当怎样写呢？为了弄清这个问题，我们看一下文献[1]所载研究 Fe-Cr-O 系统后所得的图 1-1 和图 1-2。从图中看出，因铬含量不同，高铬钢水中所生成的氧化物有三种形态，其普遍反应式为^[2]：



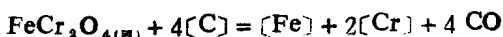
在铬铁矿 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) 区： $X = 1$, $[\text{Cr}] < 3\%$ ，生成 FeCr_2O_4 ，反应为：



$$\lg K = -\frac{51\,260}{T} + 21.89$$

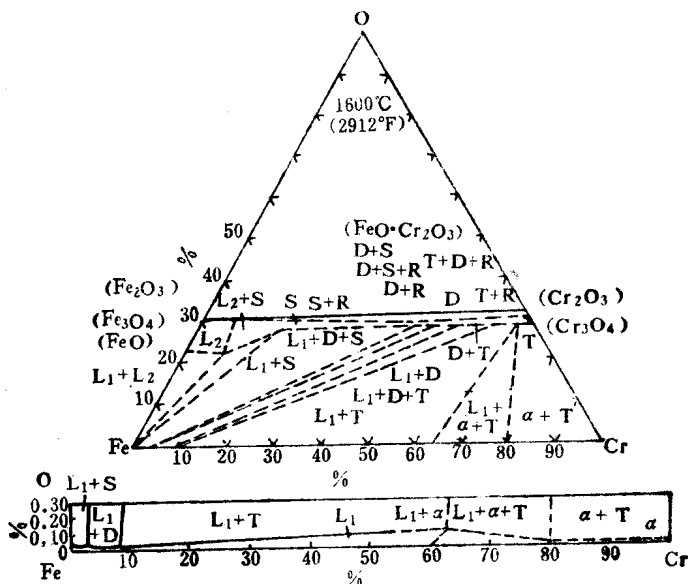
结合 $[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO} \quad \lg K = \frac{1160}{T} + 2.003$

得脱碳反应:



$$\lg K = \lg \frac{a_{\text{Fe}}^2 P_{\text{CO}}^4}{a_{\text{C}}^4} = -\frac{46\,760}{T} + 29.90 \quad (1-2)$$

在扭曲尖晶石区: $X = 0.67$, $[\text{Cr}] = 3 \sim 9\%$, 生成 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}\text{O}_3$, 反应为:



沿金属边的详尽图解

图 1-1 1600°C 下 Fe-Cr-O 系的等温剖面

L_1 —液体金属; L_2 —液体氧化物; S — $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — Fe_3O_4 ...

R — Cr_2O_3 — Fe_2O_3 ..., D —扭曲尖晶石;

T — Cr_3O_4 ..., α — Fe-Cr ...

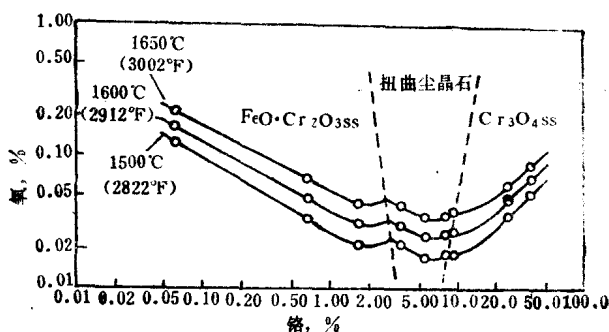
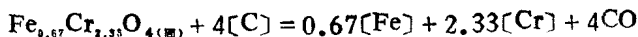


图 1-2 温度和铬含量对 Fe—Cr 合金中
氧溶解度的影响

$$\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{2.33}\text{O}_{4(\text{固})} = 0.67[\text{Fe}] + 2.33[\text{Cr}] + 4[\text{O}]$$

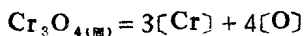
$$\lg K = -\frac{51400}{T} + 21.69$$

同理得脱碳反应:



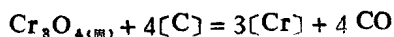
$$\lg K = \lg \frac{a_{\text{Cr}}^{2.33} p_{\text{CO}}^4}{a_{\text{C}}^4} = -\frac{46760}{T} + 29.70 \quad (1-3)$$

而在 Cr_3O_4 区: $X=0$, $[\text{Cr}]>9\%$, 生成 Cr_3O_4 , 反应为:

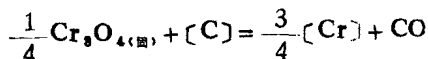


$$\lg K = -\frac{54200}{T} + 24.26$$

同理得脱碳反应^[3,4]:



或



$$\left. \begin{aligned} \lg K &= \lg \frac{a_{\text{Cr}}^3 p_{\text{CO}}^4}{a_{\text{C}}^4} = -\frac{48880}{T} + 31.96 \\ \lg K &= \lg \frac{a_{\text{Cr}}^{3/4} p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}}} = -\frac{12220}{T} + 7.993 \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$

式中 $a_c = [\%C]f_c$, $a_{Cr} = [\%Cr]f_{Cr}$, f_c 和 f_{Cr} 可按下式计算:

$$\lg f_c = \Sigma \{e_c^i [\%i]\}, \lg f_{Cr} = \Sigma \{e_{Cr}^i [\%i]\}$$

而 e_c^i 和 e_{Cr}^i 可以从表 1-1 查得。

表 1-1^[8] 铁水中不同元素对碳和铬的
相互作用系数

元 素	Al	C	Cr	Cu	H	N
e_{Cr}^i	0.042	0.298	-0.024	0.016	0.492	0.112
e_C^i		-0.10	0.024	-0.87	-0.14	-0.14

元 素	Ni	O	P	S	Si
e_{Cr}^i	0.012	-0.097	0.057	0.09	0.1
e_C^i	-0.009	-0.143	-0.004		0.023

式 1-4 即为含铬大于 9% 的高铬钢水中进行吹氧脱碳的主要反应。根据式 1-4, 可以采取两个途径来达到降碳保铬的目的, 即:

1) 提高钢水温度。这不仅对非真空下吹氧炼不锈钢是适用的, 而且对真空下吹氧炼不锈钢也是不可缺少的。这一点已为生产实践所证实。如图 1-3^[6]所示, 随着吹氧前钢水温度的升高, 钢中含碳量的确是降低的。这种方法应当在耐火材料允许的条件下灵活地加以运用。

2) 降低 p_{Co} 。根据式 1-4 得:

$$[\%C] = \frac{1}{f_c} \sqrt[4]{\frac{[\%Cr]^3 f_{Cr}^3}{K} p_{Co}} \quad (1-4a)$$

式 1-4 a 表明, 在温度一定的条件下, 对高铬钢水进行脱碳时, p_{Co} 愈低, 钢水中含碳量应当愈低。但在实际条件下, p_{Co} 低于一定范围后, 钢中含碳量不再随 p_{Co} 降低而降低。如当 p_{Co} 为 0.001~0.01 MPa 时, 实验数据与计算的平衡数据基本一致。

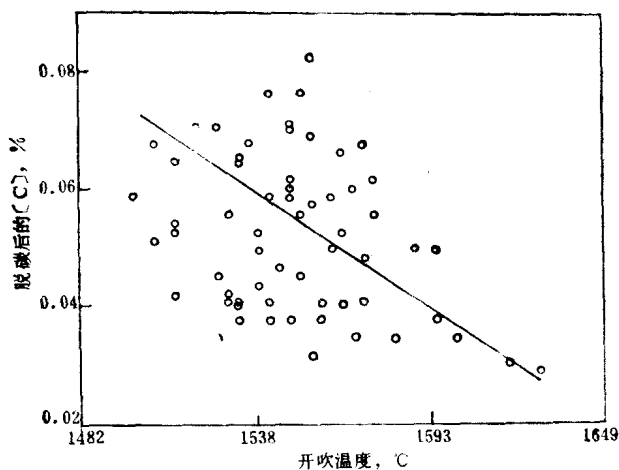


图 1-3 80 t 钢桶中吹炼 18-8 不锈钢
的最终碳含量与开吹时钢水温度的关系

而当 p_{CO} 为 $0.001 \sim 10^{-5} \text{ MPa}$ 时, 两者则不一致, 钢中残余碳量仍与 0.001 MPa 下的一样。这主要和进行脱碳反应的位置有关。

下面分熔池内部、钢液表面和悬空液滴三种情况来讨论这个问题

(图 1-4)。

1.1.1 熔池内部

在高铬钢水的熔池内部进行脱碳时, 为了产生 CO 气泡, 需要克服气相压力 $p_{\text{气相}}$, 炉渣压力 $p_{\text{渣}}$, 钢液静压力 $p_{\text{钢}}$ 和表面张力

所产生的压力 $\frac{2\sigma}{\gamma}$, 即:

$$p_{CO} \geq p_{\text{外}} = p_{\text{气相}} + p_{\text{渣}} + p_{\text{钢}} + \frac{2\sigma}{\gamma} \quad (1-5)$$

气相压力 $p_{\text{气相}}$ 可以通过抽真空降到很低, 但只要有炉渣和钢

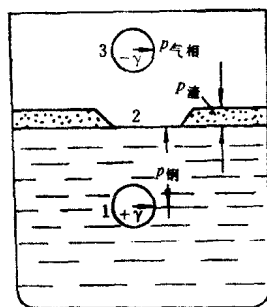


图 1-4 CO 气体所处的
的三个部位

液, 则 $p_{\text{钢}} + p_{\text{气}} + \frac{2\sigma}{\gamma}$ 总是不能完全消除的。因为渣钢压力与表

面张力所产生的压力之和无论怎样减少, 都不会小于 $\frac{2\sigma}{\gamma}$, 这显

然就是限制熔池内部真空脱碳的主要矛盾。所以上述真空脱碳的反常现象与这点有直接的关系。它使钢液内部的脱碳反应不易达到平衡, 真空的作用不能全部发挥出来。但事情并不是绝对的, 采用透气砖吹氩和加大吹氩量等会使这种情况得到显著的改善。

1.1.2 钢液表面

在钢液表面进行真空脱碳时, 情况就不一样了。这时, 不仅无渣钢压力, 而且 $\gamma \rightarrow \infty$, $\frac{2\sigma}{\gamma} \rightarrow 0$, 脱碳反应主要取决于 p_{CO} ,

因而可将 (1-5) 式写为:

$$p_{\text{CO}} > p_{\text{气}} \quad (1-5a)$$

真空度愈高 ($p_{\text{气}}$ 愈低); 钢液表面愈大, 则钢中含碳量应当愈低。所以真空下有熔池的脱碳过程决定于钢液表面和钢液内部所脱碳量的比例关系: 钢液表面所脱碳量的比例愈大, 钢液内部所脱碳量的比例愈小, 则钢中能达到的含碳量应当愈低。因此, 保持不大的钢液深度, 对降低钢中含碳量是有利的, 这可能就是目前真空吹氧脱碳中钢液深度较小的原因之一。钢液表面的脱碳反应易于达到平衡, 真空的作用可以充分地发挥出来。

1.1.3 悬空液滴

当钢液滴处于悬空状态时, 情况就更不一样, 这时液滴表面的脱碳反应不仅不受渣钢压力的限制, 而且由于界面半径 γ 由钢液包围气泡的正值 ($+\gamma$) 变为悬空状态下气相包围液滴的负值 ($-\gamma$), 结果钢液表面张力所产生的压力也变为负值 ($-\frac{2\sigma}{\gamma}$),

它不但不会妨碍脱碳, 而且还会促进脱碳反应的进行, 因此可将式 (1-5) 写为:

$$p_{\text{CO}} \geq p_{\text{CO}} - \frac{2\sigma}{\gamma} \quad (1-5b)$$

这种条件下的脱碳反应不仅容易达到平衡，而且还可以超过原有平衡，因而可以在泵的极限真空度以上发挥真空的作用。

在钢珠内部，由于温度降低，碳和氧的溶解度降低，会产生CO气泡，其产生的最小压力是：

$$p_{\text{CO}} \geq p_{\text{CO}} + \frac{2\sigma}{\gamma} \quad (1-5c)$$

CO气泡的作用在于使钢珠膨胀，而气相压力和表面张力的作用在于使钢珠收缩。当 p_{CO} 超过钢珠外壁强度后，就会发生钢珠的爆炸，而形成更多更小的钢珠，这反过来又会促进碳氧反应的快速进行。这种现象不仅在真空氧氩精炼中能够发生，在大气下进行的炼钢中也是屡见不鲜的。

在生产过程中，熔池内部、钢液表面和悬空液滴三个部位的脱碳都是存在的，真空吹氧后的钢液最终含碳量决定于三个部位所脱碳量的比例关系：悬空液滴和钢液表面所脱碳量占的比例愈

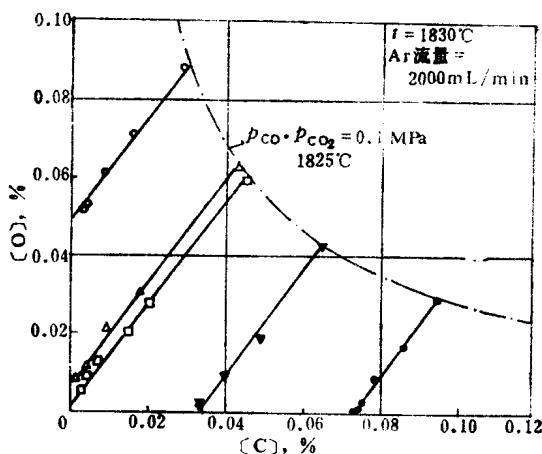


图 1-5 在不同温度下从悬空铁珠中脱气时碳和氧含量的关系