

565033

• 高等学校教学用书 •

盛钢桶冶金学

51713

7/5561

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU

13

564



冶金工业出版社

高等学校教学用书

盛钢桶冶金学

〔美〕 R. J. Fruehan 著

李璟 张磐 译

冶金工业出版社

高等学校教学用书
盛钢桶冶金学
(美) R.J. Fruehan 著
李璟 张磐 译

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街高碑店北巷39号)
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16印张12字数275千字
1988年10月第一版 1988年10月第一次印刷
印数00,001~1,400册
ISBN 7-5024-0298-5

TF·78 (课) 定价2.40元

译 者 序

目前, 由于对钢质量的要求不断提高, 在世界上一些工业发达的国家对炉外精炼进行了较为深入的研究, 并广泛地应用了这项先进技术, 我国在这方面发展也很迅速。为汲取国外先进技术, 我们翻译了美国Carnegie-Mellon大学钢铁冶金研究中心主任、冶金工程教授R.J. Fruehan编著的《盛钢桶冶金学》一书。

该书内容系统、丰富、先进, 较为系统地论述了盛钢桶冶金的原理及工艺, 介绍了当今盛钢桶冶金学的最新成果。该书前八章为基本部分, 第九章到第十九章为有关著名冶金学者撰写的专题论文部分。

我们认为这本书对于我国高等院校冶金专业的教师、研究生和大学本科生是一本很有价值的教学参考书, 对于从事冶金工作的工程技术人员和研究人员也是一本有益的读物。

本书第一~八、十~十二章由李璟译, 并统一全书; 第九、十三~十九章由张磐译; 李璟参加了部分章节的审译工作。

一九八七年九月

前 言

近年来,对炼钢工作者有了更高的要求,希望他们能冶炼出夹杂物少、硫含量低的洁净钢。除此之外,由于连铸机用量的增加,要求更严格地控制钢的温度和化学成分。使用连铸机要求炼钢工作者改变钢中夹杂物的形态,以使钢在浇注过程中不致阻塞注口。这些要求导致了对盛钢桶内的许多操作工艺进行研究。我们称这些工艺过程为“盛钢桶冶金”。

本书主要目的是研究盛钢桶冶金的基本原理,说明和分析各种实际操作用艺。主要任务是帮助冶金工作者理解工艺过程,选择可达到所规定的冶金目标的工艺以及最佳操作。本书着重阐述基本原理,因为实际操作可能会有所变化,而基本化学原理及动力学过程则不会改变。还有,如果我们理解了基本原理,就可以对现行工艺进行改进。

R.J.Fruehan

目 录

译者序

前言

第一章 绪言：为什么要进行盛钢桶冶金？	1
---------------------	---

第二章 盛钢桶反应的热力学	3
---------------	---

2.1 脱氧平衡	3
----------	---

2.1.1 复合脱氧	4
------------	---

2.1.2 Si-Mn	5
-------------	---

2.1.3 Al-CaO(Ca)	5
------------------	---

2.1.4 Al-Si-Mn	7
----------------	---

2.2 脱硫平衡	7
----------	---

2.3 硫化物形态的控制	9
--------------	---

2.4 氧化物形态的控制	11
--------------	----

2.5 钢中钙的反应	11
------------	----

2.6 凝固时的气体反应	12
--------------	----

参考文献	13
------	----

第三章 流体流动和过程动力学	14
----------------	----

3.1 金属加入材料的溶解	14
---------------	----

3.2 搅拌能	15
---------	----

3.3 流体流动和质量传输	16
---------------	----

3.4 喷枪和多孔塞	17
------------	----

3.5 感应搅拌	17
----------	----

3.6 气体反应动力学	18
-------------	----

3.7 凝聚相反应动力学	19
--------------	----

参考文献	20
------	----

第四章 挡渣、脱氧和合成渣操作	21
-----------------	----

4.1 脱氧	21
--------	----

4.1.1 氧探测器	21
------------	----

4.1.2 脱氧反应	23
------------	----

4.1.3 再氧化	23
-----------	----

4.2 挡渣	23
--------	----

4.3 合成渣操作	25
-----------	----

4.3.1 脱硫合成渣操作	25
---------------	----

4.3.2 操作要求	26
------------	----

4.3.3 合成渣的成分	26
--------------	----

4.3.4 合成渣法的利弊	26
---------------	----

4.3.5 操作的选择	27
-------------	----

4.4 结论	28
参考文献	28
第五章 盛钢桶喷射冶金	29
5.1 引言	29
5.2 操作概述	30
5.3 操作要求和化学过程	33
5.3.1 液面渣层	30
5.3.2 喷射材料	30
5.4 化学过程	31
5.4.1 氧和硫	31
5.4.2 铝	32
5.4.3 氢	32
5.4.4 氮	32
5.4.5 锰和磷	33
5.4.6 硅	33
5.5 盛钢桶耐火材料	33
5.6 操作控制	34
5.7 正常操作程序	35
5.8 结论	35
参考文献	36
第六章 电弧加热盛钢桶炉及其操作	37
6.1 引言	37
6.2 操作概述	37
6.3 特种盛钢桶炉	38
6.3.1 ASEA-SKF	38
6.3.2 Diado盛钢桶炉	39
6.3.3 Finkl-Mohr盛钢桶炉	40
6.3.4 S.A.F.E的Stein Henrtey装置	40
6.3.5 GRAF装置	42
6.4 精炼反应	42
6.4.1 脱硫	42
6.4.2 夹杂物的上浮	43
6.4.3 脱氢	43
6.4.4 氮	45
6.4.5 脱磷	45
6.5 结论	46
参考文献	46
第七章 稀土元素、钙丝的注入和特殊精炼系统	47
7.1 稀土元素	47
7.2 钙丝的注入	48

7.3 特殊精炼系统	50
7.3.1 RH脱气装置	50
7.3.2 氩氧脱碳(AOD)	50
7.3.3 脉冲混合	51
7.4 结论	51
参考文献	52
第八章 操作法的选择及所应考虑的问题	53
8.1 各种方法的优点、局限性及需要考虑的问题	53
8.1.1 改善脱氧	53
8.1.2 挡渣	53
8.1.3 气体搅拌	53
8.1.4 合成渣操作	54
8.1.5 喷射冶金	54
8.1.6 盛钢桶电弧加热	54
8.1.7 稀土元素	54
8.1.8 钙丝的注入	54
8.2 操作法的选择	54
8.3 结论	55
第九章 氧探测器在炼钢与脱氧过程中的应用	56
9.1 氧探测器	56
9.2 氧探测器的应用	59
9.3 脱氧平衡	60
9.3.1 脱氧产物的溶解度	60
9.3.2 合金元素对氧活度系数的影响	61
9.3.3 硅锰脱氧	61
9.3.4 复合脱氧剂	65
9.3.5 冷却过程中的脱氧	65
9.3.6 脱氧钢的再氧化	66
9.4 结论	67
9.5 氧探测器的使用	67
参考文献	68
第十章 喷射现象的理论研究和实验	70
10.1 热力学	70
10.2 动力学	71
10.2.1 反应动力学	72
10.2.2 浸没射入时瞬时和恒定反应的作用	75
10.2.3 界面动力学的重要性, 粉剂给人速度及混合	79
10.3 连续精炼: 管形反应装置中的混合	82
10.4 结论	83
【附录】 脱硫	84
参考文献	88

第十一章 熔池中氧含量的分析法及其应用	86
11.1 测量	89
11.2 碳-氧关系	90
11.3 用氧含量控制生产过程	90
11.4 初始工作	91
11.5 氧探测器在沸腾钢中的应用	91
11.6 氧探测器在镇静钢中的应用	94
11.7 氧探测器在半镇静钢中的应用	97
11.7.1 硅半镇静钢	97
11.7.2 铝半镇静钢	98
11.8 结论	98
[附录1] 用于沸腾钢公式计算实例	98
[附录2] 镇静钢铝加入量计算实例	100
参考文献	101
第十二章 用喷射熔剂法改进钢的质量	102
12.1 喷射熔剂对去除夹杂物的影响	102
12.1.1 对去除夹杂物的要求	102
12.1.2 去除夹杂物的一般工艺	102
12.1.3 喷射熔剂法的应用	103
12.2 喷射 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 熔剂使钢液脱硫	110
12.2.1 在坩锅中进行脱硫试验以选择适宜的熔剂成分	110
12.2.2 熔剂脱硫作用的热力学研究	110
12.2.3 在操作中使用 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 熔剂对钢液进行喷射脱硫的效果	112
12.3 加钙生产高抗拉强度的抗氢脆钢	113
12.3.1 发生氢脆的条件	113
12.3.2 高抗拉强度抗氢脆钢的生产条件	113
12.4 结论	114
参考文献	116
第十三章 在盛钢桶内用覆钢金属钙丝处理钢水	117
13.1 引言	117
13.2 注入钙丝	119
13.3 生产中应用的效果	121
13.3.1 收得率	122
13.3.2 稳定性	123
13.3.3 脱硫	123
13.3.4 注口堵塞	123
13.3.5 机械加工性能	125
13.3.6 机械性能	125
13.3.7 真空电弧重熔	125
13.3.8 铸造产品	126

13.3.9 其他方面的应用	126
13.4 结论	126
参考文献	127
第十四章 气体搅拌熔体的流体力学问题	128
14.1 引言	128
14.2 目前的工作	128
14.3 以往的工作	128
14.4 气体搅拌系统的理论研究进展	129
14.4.1 气泡的尺寸分布	129
14.4.2 卷流尺寸及气泡区	131
14.4.3 数学描述	132
14.4.4 熔池环流的平均速度	134
14.4.5 C值的估计	135
14.4.6 小结	136
14.4.7 卷流速度与密度分布	136
14.5 结果的分析	137
14.6 结论	138
参考文献	141
第十五章 盛钢桶冶金过程中的紊流与搅拌	142
15.1 混合过程的定量分析	142
15.2 定量系统的描述	143
15.2.1 氩气搅拌盛钢桶	143
15.2.2 感应搅拌系统	144
15.2.3 真空脱气系统中的混合	147
15.3 讨论	148
15.3.1 合金加入材料的弥散化	149
15.3.2 反应动力学	149
15.3.3 夹杂物的聚集	150
15.3.4 加热, 盛钢桶炉操作	150
15.3.5 容器壁的侵蚀	150
15.4 结论	150
参考文献	151
第十六章 注入铝丝以改善脱氧并提高成品率	152
16.1 铝半镇静钢的实践发展及成果	152
16.2 低碳铝细晶粒钢的实践发展及成果	155
16.3 结论	155
参考文献	156
第十七章 用盛钢桶冶金法生产洁净钢的进展	157
17.1 盛钢桶冶金的发展过程	158
17.2 内部洁净度的评定	158

17.3 结果	159
17.4 讨论	160
17.5 结论	161
参考文献	162
第十八章 日本Kokan公司合金输油管钢生产中的盛钢桶精炼工艺	163
18.1 设备布置	163
18.2 操作要点	163
18.2.1 VAD操作	163
18.2.2 VOD操作	165
18.3 超低硫钢的生产	166
18.3.1 渣的最佳组成	166
18.3.2 搅拌的效果	168
18.4 超低磷钢的生产	169
18.4.1 选用具有高脱磷能力的渣	169
18.4.2 脱磷工艺	170
18.5 结论	172
参考文献	172
第十九章 用盛钢桶精炼法生产高纯钢	173
19.1 设备布置	173
19.2 EAF-LRF工艺	173
19.3 真空处理的精炼能力	174
19.4 脱氧	175
19.5 脱氢	175
19.6 脱氮	175
19.7 脱硫	176
19.8 超低P、S钢	178
19.9 结论	178
参考文献	179

第一章 绪言：为什么要进行盛钢桶冶金？

近几十年来人们做了相当大的努力以改善和发展钢冶炼完毕后的精炼操作。氧气炼钢炉或电炉在氧化条件下是很难进行某些精炼操作的。比如，脱硫最好是在还原条件下或当钢中氧含量很低的情况下进行。此外，由于进行了这些炉外操作，可节省有效冶炼时间和炼钢用的各种熔剂。

这些新的经过改善的操作方法统称之为“盛钢桶冶金”，因为精炼过程经常是在盛钢桶或类似的容器中进行的。盛钢桶已不再是仅仅用于把金属从炼钢炉运去浇铸的工具，而且还用来进行大量的精炼操作，这也是炼钢工在浇铸前改善钢的质量的最后机会。本书的目的就是讨论盛钢桶冶金的基本原理和操作。

为了充分了解、控制和改善盛钢桶冶金的操作，我们必须对其基本原理有正确地理解。例如，脱氧、脱硫的热力学，夹杂物形态的控制，以及盛钢桶内流体流动和质量传输等知识对进行最佳操作都是十分重要的。本书除基本原理外，对实际操作也进行详细的讨论，包括其优点、缺点及应控制的方面和可能出现的问题。最后，还要讨论如何选择盛钢桶冶金的方法以达到特定的目的。

研究这些操作的一部分目的是要得到低氧、低硫和控制夹杂物形态的洁净钢。另外，已经研究了许多种操作，可简化炼钢过程。为了能连续地浇铸铝镇静钢，不堵塞浇铸注口，应消除固态的氧化铝夹杂而代之以在浇注温度呈液态的铝酸钙。其他钢种如易切削钢也需要控制各种氧化物，因为氧化铝夹杂物影响刀具的寿命。

合理地进行盛钢桶操作能得到如下效果：

- (1) 加入合金材料和控制最终的化学成分较为有效的方法；
- (2) 改善脱氧；
- (3) 提高温度和成分的均匀性；
- (4) 夹杂物上浮；
- (5) 脱硫作用；
- (6) 硫化物形态的控制；
- (7) 氧化物形态的控制；
- (8) 真空脱氢；
- (9) 脱磷作用。

今后发展还会涉及到脱氮和去除杂质元素。

盛钢桶冶金似一个“超级商场”，从单纯地改善脱氧和加入合金材料，到采用先进的能提供热量的电弧加热盛钢桶操作，喷入材料和真空脱气。本书将论述在采用先进技术方面所涉及的问题：

- (1) 改进脱氧技术和合金加入工艺；
- (2) 为均匀温度、成分和使夹杂物上浮，采用惰性气体搅拌；
- (3) 使用合成渣，以纯净钢和脱硫；
- (4) 加入钙丝和使用稀土元素；

(5) 喷射冶金方法用于脱硫和控制夹杂物的形态;

(6) 电弧加热盛钢桶和其他特殊精炼方法。

除此之外, 还要讨论盛钢桶耐火材料及其对盛钢桶操作的影响等问题。

炼钢操作中所面临的最困难的任务之一是选择花费资金最少又能满足生产需要的操作过程。帮助决定这些问题也正是本书的目的。然而在决定这些问题之前, 不仅需要对当前的炼钢条件进行准确的估计, 而且对未来几十年的变化也要有充分的估计。例如, 新的钢种可能要求硫、氢和磷的含量更低, 为此就应该制订新的方案。

为更详尽地叙述这些基本原理, 选择了一些已发表的论文列于附录●中。此外, 为了充分理解和估计各种过程, 还选择了详细阐述这些过程的论文。总之, 我们尽量选择一些论文以明确地指出这些过程可能出现的问题以及其优缺点。

●原书的附录部分编入第九章至第十九章。——译者

第二章 盛钢桶反应的热力学

基本化学反应的热力学知识对于理解盛钢桶冶金方法是很重要的。这些知识会帮助确定可能的精炼反应及过程的限制因素。必须强调,热力学只能帮助我们预测可能发生的反应程度,而不能告诉我们反应是否发生。反应可能还受动力学的或质量传输方面的限制,使在一定的时间内不能达到平衡。然而,如果热力学表明反应不会发生,那么加强搅拌和混合也不会使反应发生。在研究热力学时另一个重要因素是反应元素的局部浓度可能和整体浓度有较大的差别,对于整体浓度而言,就可能产生不平衡的条件。

本章将讨论脱氧、脱硫、氧化和硫化物形态控制的热力学。此外,对凝固过程中有关氢、氮和一氧化碳的析出的反应也都要进行研究,因为这些都会引起钢锭的针孔和白点缺陷。

2.1 脱氧平衡

在盛钢桶冶金中,脱氧是最古老、最重要的操作之一,它不仅对生产洁净(就氧化物而言)钢极为重要,而且适当的脱氧对脱硫和硫化物形态的控制也是必要的。

脱氧反应可用脱氧平衡常数表示。当向钢中加入合金元素(M)时,脱氧反应可以表示为:



设纯 M_xO_y 形式(即 M_xO_y 的活度为1)的脱氧常数表示为

$$K = (h_M)^x (h_O)^y \quad (2-2)$$

式中 h_M 和 h_O 是Henreian活度,它被定义为组元的活度,等于在无限稀铁溶液中它的重量百分数。

$$h_i = f_i \cdot (\text{重量}\%i) \quad (2-3)$$

活度系数 f_i 可以用相互作用系数 e_i 对合金元素方面作校正。

$$\left(\frac{d \log f_i}{d \text{重量}\%j} \right) = e_{ij} \quad (2-4)$$

相互作用系数表可在文献[1]中查到。

对于在盛钢桶冶金中处理的多数低合金钢来说,活度系数可取为1,式(2-2)可简化为:

$$K_M = (\%M)^x (\%O)^y \quad (2-5)$$

普通合金元素的脱氧常数列于表2-1[1]中。

为表明怎样使用这些系数,可假设一种含0.1%Si的钢在1600°C (2912°F) 时与 SiO_2 平衡。 K_{Si} 值可表示为

$$K_{Si} = (\%Si)(\%O)^2 \quad (2-6)$$

$$K_{Si} = 2.2 \times 10^{-4}$$

因此,

$$(\%O)^2 = 2.2 \times 10^{-4}$$

$$(\%O) = 0.015 \text{ 或 } 150 \text{ ppm}$$

(2-7)

表 2-1 铁水中脱氧溶度积

平衡常数 $K^{\ominus}$	成份范围	K 在1600℃时	logK
$[a_{Al}]^3[a_O]^4$	<1ppmAl	1.1×10^{-18}	$-\frac{71600}{T} + 23.28$
$[a_{Al}]^3[a_O]^3$	>1ppmAl	4.3×10^{-14}	$-\frac{62780}{T} + 20.41$
$[a_B]^3[a_O]^3$	—	1.3×10^{-6}	—
$[a_C][a_O]/p_{CO}$	>0.02%C	2.0×10^{-5}	$-\frac{1168}{T} - 2.07$
$[a_{Cr}]^3[a_O]^4$	<3%Cr	4.0×10^{-8}	$-\frac{50700}{T} + 21.70$
$[a_{Cr}]^3[a_O]^3$	>3%Cr	1.1×10^{-4}	$-\frac{40740}{T} + 17.78$
$[a_{Mn}][a_O]$	>1%Mn	5.1×10^{-3}	$-\frac{14450}{T} + 6.43$
$[a_{Si}][a_O]^2$	>20ppmSi	2.2×10^{-3}	$-\frac{30410}{T} + 11.59$
$[a_{Ti}]^3[a_O]^3$	0.01~0.25%Ti	7.9×10^{-11}	—
$[a_V]^3[a_O]^4$	<1%V	8.3×10^{-8}	$-\frac{48060}{T} + 18.61$
$[a_V]^3[a_O]^3$	>0.3%V	3.5×10^{-4}	$-\frac{43200}{T} + 17.62$

① 活度选择为 $a_M = \%M$, $a_O = \%O$, 当 $\%M \rightarrow 0$ 时。(Fruehan 等人)^[2]。

很重要的是要记住这些计算是针对溶解氧的含量；而氧的总量包括溶解氧和结合成夹杂物的氧两部分，可能很高。

对于只用一种元素的脱氧，在1600℃ (2912°F) 时铁水中氧的溶解度是合金元素浓度的函数，如图2-1^[1]所示。在每种情况下，熔体与相应的纯氧化物(例如 SiO_2 , Al_2O_3 等)平衡。很明显地可以看出铝是普通脱氧剂中最强的，其次是钛。稀土元素做为脱氧剂与铝一样强，这在下面将详细讨论。

非常重要的是区别氧的总量、溶液中的氧和氧的活度。氧的总含量是通过化学分析所得的值，它包括有夹杂物中的氧，溶解的或“游离”的氧，溶解的氧实际上就是溶液中的氧，与夹杂物无关。所以氧的总含量通常大于溶液中的氧含量。例如含0.01%Al的Fe与 Al_2O_3 相平衡，溶解的氧大约是10ppm，而氧的总含量可能是40ppm。其差为30ppm，这就是未浮出的夹杂物 Al_2O_3 中的氧。氧的活度 (h_O) 用于热力学的计算，它与溶解氧有关。

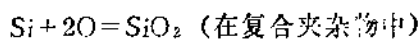
$$h_O = f_O \cdot (\text{重量}\%O) \quad (2-8)$$

低合金钢的 f_O 大约等于1，因此，氧的活度和溶解的氧或游离氧几乎相等。氧的活度可用氧探测器测量，这将在以后详细讨论。

2.1.1 复合脱氧

当使用一种以上的脱氧元素或形成复合的脱氧产物时，可从下述二途径改善脱氧。

(1) 溶解氧低于用单一脱氧元素时的溶解量。这是因为产生的夹杂物中氧化物的活度降低了。例如，用Si脱氧，如果二氧化硅的活度降低，则平衡氧的含量也会降低。



(2-9)

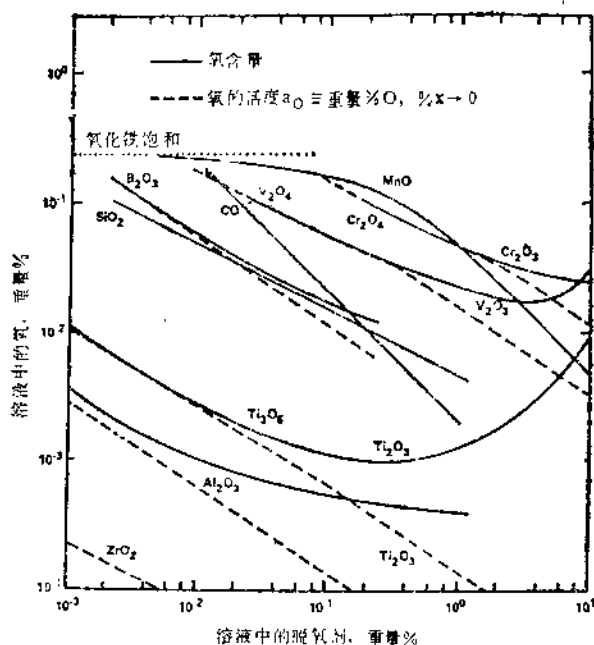


图 2-1 1600°C时液态铁合金中的脱氧平衡

(2) 所产生的夹杂物可能是液体，这是我们所希望得到的一种形态，因为它会很容易浮出到钢水之外，而不会堵塞连铸机注口。

2.1.2 Si-Mn

复合脱氧的最典型的例子是用硅和锰脱氧。当这两种元素一起使用时，可使氧的含量低于使用任何一种的时候。液态硅酸锰的形成可降低 SiO_2 和 MnO 的活度。溶解氧是Mn和Si含量的函数，如图2-2[2]所示。例如，在Si为0.1%的情况下，当没有Mn存在时，氧的含量为150ppm；然而，如果Mn为1.0%，则钢中的氧为108ppm。其次，由于这种复合脱氧而形成的一种液态夹杂物，它可比较容易地浮出钢水之外，不会堵塞浇铸注口。

2.1.3 Al-CaO(Ca)

如果铝同CaO或Ca一起使用，可形成复合铝酸钙，即 CA 、 CA_2 或 C_{12}A_7 （A表示 Al_2O_3 ，C表示CaO）。我们希望形成CaO近于饱和状态的液态铝酸钙，其所形成的夹杂物在固态钢中是 C_{12}A_7 。图2-3中，表示的是1600°C（2912°F）时，在与55%CaO-45% Al_2O_3 （ $\sim\text{C}_{12}\text{A}_7$ ）平衡状态下，Fe-Al合金中氧的活度[3]。例如，Al为0.01%时，氧的活度小于2ppm，而只有Al时，氧的活度约为10ppm。

应该指出这些都是对氧的活度的计算。在Al含量低时，氧的活度约等于溶解氧量；而在Al含量较高时就有所不同。例如，在Al为0.04%时用 Al_2O_3 -CaO脱氧，氧的活度是1ppm，而用相互作用系数计算氧的含量是1.5ppm。显然这是一个很小的误差，且在实际应用中可能被忽略。还有，仍需强调氧的总量可能比较高（ $\sim 40 \sim 50\text{ppm}$ ），且大部分氧是与没有浮出的夹杂物相结合。此外，这些计算是以设想钢是在与铝酸钙平衡状态下为基础的，

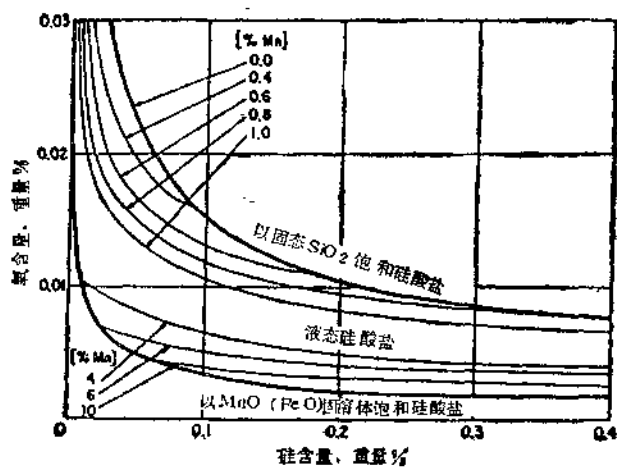


图 2-2 用硅、锰复合脱氧时, 1600°C时的平衡关系

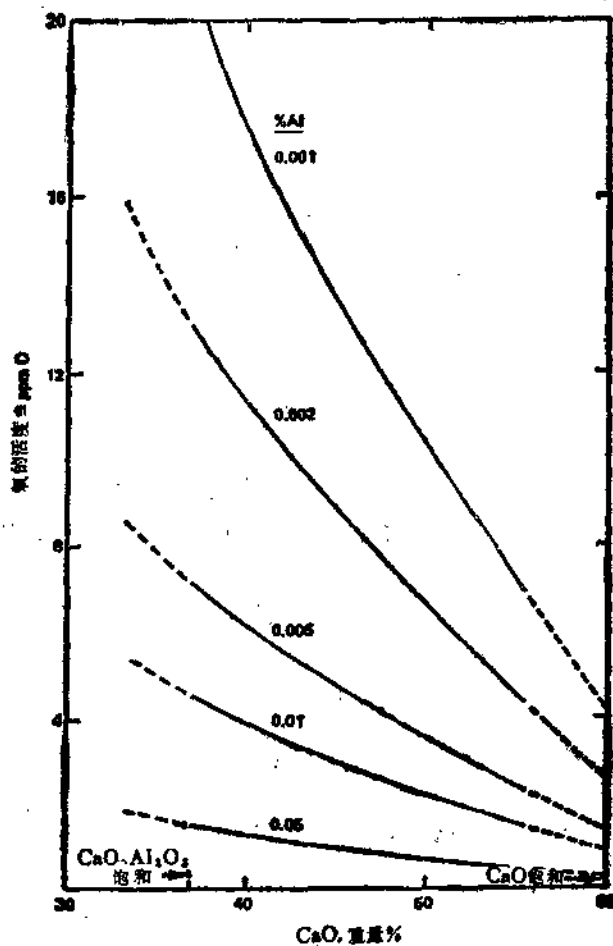


图 2-3 1600°C时在与CaO-Al₂O₃渣平衡时, Fe-Al合金中氧的活度