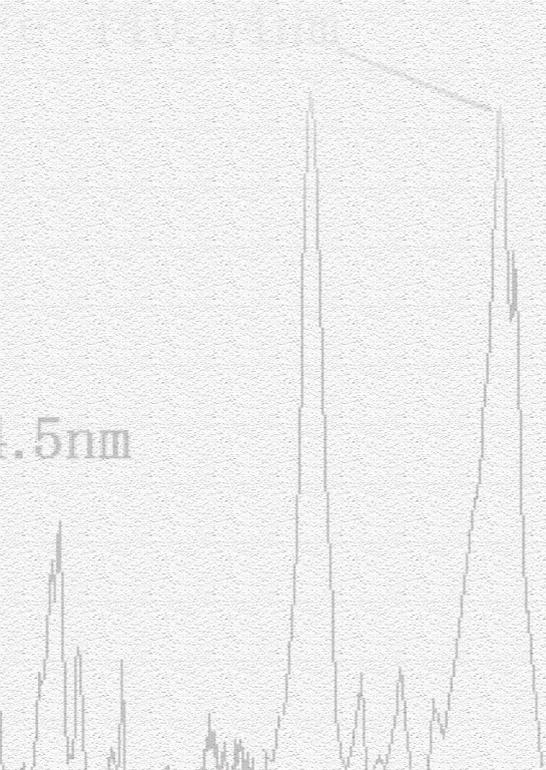




AOD炉在线温度和 元素含量的检测与分析技术

陈戈华 姚清华 张德江 / 著



AODLUZAXIANWENDUHE
YUAN SUHANLIANGDE
JIANCEYUFENXIJISHU

吉林人民出版社

AOD 炉在线温度和元素含量的 检测与分析技术

陈戈华 姚清华 张德江 著

吉林人民出版社

图书在版编目(CIP)数据

AOD炉在线温度和元素含量的检测与分析技术 / 陈戈华,姚清华,张德江著.

长春:吉林人民出版社,2012.12

ISBN 978-7-206-09302-9

I. ①A…

II. ①陈… ②姚… ③张…

III. ①氩氧精炼炉—元素—含量—在线检定

IV. ①TF806.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第285085号

AOD炉在线温度和元素含量的检测与分析技术

著 者:陈戈华 姚清华 张德江

责任编辑:杨九屹 封面设计:张 娜

吉林人民出版社出版 发行(长春市人民大街7548号 邮政编码:130022)

印 刷:吉林省显达印务有限公司

开 本:700mm×1000mm 1/16

印 张:13 字 数:220千字

标准书号:ISBN 978-7-206-09302-9

版 次:2012年12月第1版 印 次:2012年12月第1次印刷

定 价:30.00元

如发现印装质量问题,影响阅读,请与出版社联系调换。

前 言

钢铁工业是基础产业，不锈钢在整个钢铁行业又占据极为重要的地位。目前常用的不锈钢冶炼法，包括 AOD 转炉（氩氧精炼炉）、BOF 转炉 - VOD（真空吹氧脱碳）、VOD、转炉等，而 AOD 法生产的不锈钢占不锈钢总产量 68.7%。AOD 法诞生四十多年来，由于与其他精炼方法相比具有原料成本低、生产效率高、设备简单投资小、过程控制简单、冶炼的不锈钢质量高等优点，近年来被广泛应用。

冶金行业是典型的高耗能行业。为了减少 AOD 炉冶炼过程的能源及原材料的消耗、提高产品的质量，必须更好地控制整个冶炼过程，缩短冶炼时间，提高终点命中率，实现这些目标的前提是对冶炼过程中的温度和铁水成分进行及时有效的监测。但是 AOD 炉生产现场的高温、粉尘和干扰严重的恶劣环境，给这些参数的在线测量造成了极大困难。目前还没有特别行之有效的在线检测方法，现在常见的在线检测方法有：（1）副枪检测法。该法为接触测量方式，主要是在吹炼终点前 2 分钟 ~ 3 分钟，枪体快速深入熔体，检测转炉熔池钢水温度、碳含量等重要终点控制参数，来指导最后 2 分钟 ~ 3 分钟的冶炼工艺。缺点是成本高，一次性投资和维护费用都较高，而且为准在线测量，只是在节点上测量，因此实效性有限。（2）炉气分析系统。通过对炉体排出的烟气分析，得到这些重要的参数。由于是间接测量，该法测得的元素有限，而且其精度依赖各种计算模型，如脱碳速度模型、温度变化模型等。该技术采用增量校验技术和神经网络技术实现对分析结果延误的矫正和系统误差的消除，来提高转炉终点命中率。但该方法只是对这些参数的估算，因此精度较低。（3）VAI - Con[®] Cept 系统。该系统通过工艺风口对熔池温度和成分进行连续在线检测。不过由于对不同风口补偿模型的研究有限，适应性较差，精度较低。

本书分温度和元素检测两大部分进行撰写，书中介绍的内容和研究成果主要来自国家科技支撑计划项目《冶金企业氩氧精炼铁合金工艺及其综合节能技术的开发与示范》和国家重大科技成果转化项目《氩氧顶底复吹精炼铁合金工

艺技术》的相关子课题。项目对炉内在线温度的检测和炉内各主要成分的监测与分析开展了深入的研究和实验，建立了相应的理论和数学模型，探索出相应的测量与分析方法，本书就是对这些成果的系统介绍、分析与总结。

本书首先介绍了 AOD 炉的特点、冶炼过程中的化学原理、动力学原理和现有的主要检测方法，为后续章节的介绍提供理论支撑。第二章至第五章介绍了在线温度检测系统和铁水成分监测系统两大部分：（1）在线温度检测系统。分析了各种测量方式的利弊，确定了红外双光比色的测量方式，以减小光路、粉尘和发射率等因素对精度造成的影响。测量风口通过分析底枪、顶枪和副枪测量的优劣，选择了底枪测量方式。使得系统具有改造成本低、系统简洁、可靠等特点。并采用无线通讯的方式传输数据，取消了光纤或电缆，降低了信号的损失。外壳采用水冷方式，以保证光路和电路的正常工作，降低环境对其的影响，提高了测量精度。底枪风口测量的温度，还不能代表炉内铁水的实际温度，还需对其进行修正。通过对底枪喷吹情况、气体流动特性、气泡行为和气液两相界面特点的观察及剖析，发展了底枪喷口的黑体腔理论，并推导了温度补偿模型，以修正喷口处温度，反映炉内的真实温度。文中还对炉内温度的软件及预测和炉内熔体的温度场进行初步的分析。（2）在线炉内铁水成分分析。介绍了现有的元素检测方法。因为炉内温度很高、测量环境恶劣，在线测量适合采用遥测方式，而激光经调焦后，从底枪枪管发射出去，激发的等离子光谱由底枪枪管传输出来，非常适合在线检测。书中介绍了元素监测部分的硬件组成和光路系统的改造，同时介绍了等离子光谱的原理、特点和影响系统精度的因素及处理方法。最后介绍了系统检测原理以及钢中重要的成分——碳、铬、镍等终点控制元素的检测，并对结果进行了分析。最后一章，对本研究工作进行了总结，并且对今后的研究工作进行了展望。

本书在研究过程中很多同志做了大量的工作。陈戈华在在线测温系统的装置设计和理论建模方面做了大量的研究工作。姚清华的主要工作体现在激光诱导等离子光谱测量的理论研究上，并完成了大量的实验。孟慧完成了第五章的部分实验。张德江和林晓梅负责项目的统筹和协调工作。本书由陈戈华整理和撰写。感谢吕洪艳的校对工作。

由于水平所限，而且很多内容处在研究和发展阶段，书中的错误和疏漏之处在所难免，欢迎各位专家、学者及读者批评指正。

作 者

2012 年 10 月于长春

目 录

前 言	1
第一章 绪 论	
1.1 AOD 的发展过程	1
1.1.1 AOD 法的诞生	1
1.1.2 AOD 法的发展	2
1.1.3 AOD 法的特点	3
1.2 AOD 冶炼工艺	4
1.2.1 钢液中碳与铬的竞争氧化	4
1.2.2 不锈钢脱碳机构及反应动力学	11
1.2.3 不锈钢精炼过程富铬渣的还原	16
1.2.4 AOD 炉炉衬蚀损机理	26
1.3 检测方法概述	29
1.3.1 投弹式检测法	34
1.3.2 副枪检测法	34
1.3.3 炉气检测方法	36
1.3.4 风口温度和成分连续在线检测系统	37
1.3.5 红外线测温方法	38
1.3.6 火花源原子发射光谱成分检测方法	39
1.3.7 激光诱导等离子体光谱成分检测方法	39
1.4 本章小结	41
参考文献	41
第二章 温度在线监测的实现	
2.1 测温方式的确定	45

2.1.1	几种常用在线测温方法的优劣	47
2.1.2	红外非接触测温方式的比较	51
2.1.3	红外双光比色测温法	57
2.2	探测点位置的确定	60
2.2.1	增加专门的测温风口	61
2.2.2	利用顶枪进行测温	61
2.2.3	利用副枪进行测温	62
2.2.4	底枪测温方式的确定	62
2.3	测温系统的硬件设计	65
2.3.1	光学系统的设计	66
2.3.2	测温部分电路的设计	70
2.4	温度补偿模型的建立	77
2.4.1	气体射流的特性分析	77
2.4.2	黑体腔理论的建立	83
2.4.3	底吹气体的搅拌功分析	86
2.4.4	温度补偿模型的推导	88
2.5	定标与误差分析	90
2.5.1	实验室定标	90
2.5.2	现场定标	92
2.5.3	现场实测数据分析	93
2.5.4	误差分析	94
2.6	本章小结	95
	参考文献	96

第三章 AOD 炉温度场的数学模拟分析

3.1	AOD 炉内的温度预估模型	99
3.1.1	AOD 炉热力学分析	99
3.1.2	温度预估模型的建立	103
3.1.3	神经网络模型的建立	108
3.2	AOD 炉内的温度场分析	112
3.2.1	钢包底吹气体循环流场的基本结构	112
3.2.2	AOD 炉浮力模型的数学描述	113

3.2.3 包内温度动态分布	116
3.3 本章小结	119
参考文献	119

第四章 元素含量在线检测装置

4.1 不锈钢样品分析	121
4.1.1 腐蚀的种类和定义	121
4.1.2 各元素对不锈钢的性能和组织的影响和作用	122
4.2 检测方法的选择	124
4.2.1 元素含量检测方法	124
4.2.2 检测方法的确定	126
4.3 系统的硬件组成	128
4.4 激光等离子体光谱分析原理	130
4.4.1 等离子体形成及其性质	131
4.4.2 等离子体辐射机制及其光谱特征	133
4.4.3 等离子体展宽机制	136
4.4.4 等离子体温度测量方法	138
4.4.5 激光诱导等离子体光谱技术	140
4.4.6 激光与钢水相互作用机理研究	141
4.5 影响检测系统精度的因素分析	144
4.5.1 环境气体的影响	144
4.5.2 光谱仪延迟时间的影响	144
4.5.3 激光器对检测性能的影响	147
4.5.4 激光能量对最佳延迟时间的影响	149
4.5.5 几何光路影响	151
4.6 本章小结	152
参考文献	153

第五章 AOD 炉冶炼过程成分在线检测

5.1 元素含量检测原理	155
5.1.1 元素谱线的选取	156
5.1.2 元素含量分析	158

5.2 特征谱线标定	160
5.2.1 协方差法自动寻峰	160
5.2.2 谱线对应元素标定	162
5.2.3 光谱重叠干扰的去除	163
5.3 光谱数据处理	165
5.3.1 异常数据处理	165
5.3.2 光谱背景的基线校正	165
5.3.3 小波消除光谱的噪声	166
5.3.4 光谱的压缩	170
5.4 碳、铬、镍元素的在线检测	174
5.4.1 铬和镍的检测	174
5.4.2 碳含量的检测和估计	178
5.5 其他元素的在线检测	182
5.5.1 锰元素的检测	183
5.5.2 硅元素的检测	186
5.6 本章小结	188
参考文献	189

第六章 总结与展望

6.1 本书的主要内容的介绍和分析	191
6.1.1 温度检测部分的内容和分析	191
6.1.2 元素监测部分的内容和分析	195
6.2 总结与展望	197
6.2.1 总结	197
6.2.2 展望	198
参考文献	199

第一章 绪 论

AOD 精炼法是氩氧脱碳法 (argon oxygen decarburization) 的简称。在精炼不锈钢时, 它是在标准大气压力下向钢水吹氧的同时, 吹入惰性气体 (Ar, N₂), 通过降低 CO 分压, 达到假真空的效果, 从而使碳含量降到很低的水平, 并且抑制钢中铬的氧化。节能降耗关系到国家经济的可持续发展, 冶金行业能耗占全国能源消费总量的 10% 以上, 是典型的高能耗行业。AOD 精炼法能源消耗占生产成本的 30% 以上, 通过对 AOD 炉炼钢过程和终点控制来节能、降低材料的损耗和提高产品合格率, 从而降低企业的生产成本, 提高企业的市场竞争能力, 就显得异常重要。在线检测已成为冶金工艺不可缺少的组成部分。

1.1 AOD 的发展过程

1.1.1 AOD 法的诞生

美国的联合碳化物公司 (UnionCarbideCorp) 是一个大量生产铬铁的公司, 曾将许多研究工作者聚集在一起, 对 Fe-Cr-C 系进行专门研究, 并围绕铬铁合金的固态与液态脱碳问题, 获批诸项专利。20 世纪 50 年代, Hilty 就职于该公司期间, 曾致力于温度与铬、碳之间在不锈钢吹氧脱碳时的关系问题, 并产生深远影响。1954 年, 同样在该公司任职的 Krivsky 提出了新的设想, 即用混合气体降低 CO 分压的办法进行脱碳。1956 年和 1960 年, Krivsky 的研究成果相继获得专利。在 Krivsky 看来, 传统的吹氧脱碳, 一般情况下都存在升温范围受到各种限制的问题, 有些相对高效的脱碳手段, 采取的方式是真空熔炼, 生产成本过高。在细致研究的基础之上, 他提出了一种全新的方法, 试图依靠 O₂-Ar 混合气体, 来降低 CO 分压, 实现脱碳。这种低碳铬钢的生产方法, 既简单又经济, 但在当时, 不锈钢生产的大厂并不接受他的这个观点。最终, 一家名为 Joslyn 的小厂在 1967 年按照 Krivsky 的方法进行了预备试验,

1968年4月利用氩氧精炼炉开始从事工业生产，用时长达10年。对于试验时间如此之长的解释，在于20世纪50年代末联合碳化物公司处于低碳铬铁生产技术的积累期，担心如果AOD法发展顺利，对高价低碳铬铁的需求，将不可避免地迅速减小，因而该公司对于Krivsky的新方法并没有立即投入生产。另外，围绕Ar-O₂混合气的吹入方法和风口问题的研究工作，也持续了十年左右的时间，从而为AOD法的推出奠定了坚实的技术基础。^[1]

1.1.2 AOD法的发展

上文提及的最早采用AOD法的Joslyn，是用氩氧脱碳法，将电弧炉熔化的含0.58% C和18% Cr的钢水，精炼成含0.04% C和16.5% Cr的钢水，然后用硅铁将已氧化的铬回收一半左右，总铬回收率可高达96%~97%。从1969年7月开始，由于AOD法既可提高铬的回收率，亦可提高生产率和钢的质量，Joslyn的AOD炉遂由间歇式操作改为连续作业。此后，AOD炉的使用迅速波及全世界。1972年以来，AOD炉的使用步入快速发展期。不过，在发展初期，AOD法存在氩气价格高、风口周围容易熔损、耐火材料使用寿命低等诸多不足。^[1]

一般情况下，可将AOD的过程分为三个阶段，第一阶段钢中含碳量高，O₂: Ar=3:1，第二阶段为2:1，到第三阶段钢液中含碳低，为1:2。有的工厂为了降低铬的损耗，在第一阶段的氧氩比采用1.5:1，第三阶段采用1:3。在AOD钢中，[N]通常要低于电弧炉，故而在冶炼含氮不锈钢时，可将价格高的氩气换做价格便宜的氮气，取代率可为20%~40%，也可为20%~50%。依据此法，生产成本每吨可以节约1.5美元到3.0美元。Joslyn厂后来申请了专利，用N₂取代Ar，最近联合碳化物公司又提出了在最终阶段使用CO₂的专利。^[2]

至于耐火材料的选取，最初采纳的是镁砖和铬镁砖，后来改为高温烧成的铬镁砖或镁白云石砖，效果有所提升。在对耐火材料侵蚀机构进行研究的基础上，由于局部组合炉衬和改善操作方针的提出，AOD炉的炉龄有了大幅提高，已经由最初的20次~30次提高到160次~170次，有些日本大厂的AOD炉炉龄甚至可达500次以上。

与传统的电弧炉法相比较，AOD法冶炼的不锈钢，钢中气体的含量达到了接近真空脱碳法的水平，[H]由4ppm~7ppm降至2.5ppm，[N]由200ppm~400ppm降至140ppm~200ppm，[O]由45ppm~110ppm降到40ppm~80ppm。另外，通过还原渣下吹氩气激烈搅拌，脱硫率也可达到40%

~60%。^{[2][3]}

1.1.3 AOD 法的特点

由于工业生产和科技革命的迅猛发展，市场对不锈钢的产量和质量要求不断增加。有鉴于此，不锈钢的冶炼工艺发生了明显变化，二次精炼的双联式生产工艺，逐渐取代了传统单一的电炉精炼。双联式生产工艺包括电炉——真空吹氧脱碳法（EF—VOD，EF—ASEA—SKF）、转炉——真空脱气吹氧法（LD—RH—OB）、电炉——氩氧脱碳法（EF—AOD）、电炉——乌德霍尔姆法（EF—CLU）等各种形式。

AOD 法的广泛采用，标志着不锈钢冶炼工艺的重大变革。随着该法的普及，不锈钢原料适应性随之增加，大大降低了成本，改进了质量，提高了产量。

AOD 法冶炼的适用对象也在不断增加。最初，AOD 法主要用于生产各类不锈钢，之后陆续应用到镍基高温合金和耐蚀合金的生产中，最新的进展是利用 AOD 法进行各种低合金钢、硅钢和铸件用碳钢的冶炼。有些美国铸钢厂则将 AOD 法应用到不锈钢和其他低合金钢铸件的生产过程中，就是考虑到 AOD 炉的成品钢水化学成分和温度都很均匀，流动性突出，可有效降低浇注温度，从而使铸件表面的质量得到明显提高，又可以防止粘沙缺陷，铸件表面的清理工作量由此减少了大约 20%。基于以上的发展，我们不难看出，AOD 法已经日益成为钢铁冶炼中的一支不容小觑的力量，并将继续在该领域发挥重大作用。

概括而言，AOD 法的优点如下：^[4]

第一，配料的选择上，100% 的废不锈钢、废普碳钢、廉价的高碳铬铁等均可适用，原料中含铬量由此可达成品规格的要求，在采用电炉返回吹氧工艺时必须补加的微碳铬铁或金属铬因此省去，原料成本随之降低。举例来说，有一家美国公司由于采用了 AOD 法，微碳铬铁的消耗由原来的 42.75 千克/吨，降到了 4.125 千克/吨。硅铬合金消耗从 10.125 千克/吨降低到 2.625 千克/吨，总铬回收率达 98%，比传统的电炉返回吹氧法提高了 10% 以上。

AOD 法等不锈钢二次精炼法在原料及成本方面的优越性，是其迅速发展的重要原因。作为佐证，美国、西欧、日本等国家和地区铬铁的生产结构也发生了变化，从 1972 年以来，高碳铬铁的产量增加了 25.7%，而低、微碳铬铁的产量下降了 30.2%，各类铬铁的总产量下降了 19.85%。

第二，如果采用电炉和 AOD 炉双联法生产不锈钢，那么电炉可仅仅用来熔化和升温，这样一来，生产率可提高 10% ~ 15%。电炉的熔化和升温过程大概用掉 2.5 小时 ~ 3 小时，AOD 炉的吹炼周期大概为 70 分钟 ~ 90 分钟，所以两座电炉配一座 AOD 炉，可达到最佳配合，较之电炉单炼，产量可提高约 40% ~ 50%。

第三，与其他不锈钢二次精炼法比较而言，AOD 法也有自己的优势，即设备简单，基建投资相对较小，大概仅在 VOD 法的三分之一左右。

第四，过程控制相对简单。与电炉返回吹氧法相比较，AOD 法更易于冶炼超低碳不锈钢，同时可以比较稳定地实现过程自动控制。此外，真空吹氧脱碳法应在真空下加脱氧剂，凭借气相分析来判断终点，而 AOD 法在大气下便可实现稀释脱碳、造渣、测温、取样，要比真空法方便得多。

第五，通过 AOD 法冶炼出来的不锈钢，其质量并不亚于电炉单炼，甚至钢中气体含量略有降低。虽然出钢时炉渣没有完全变白，但是钢中氧及夹杂含量均与电炉单炼相当，甚至略低。

1.2 AOD 冶炼工艺

不锈钢中含有大量的铬元素和镍元素，两种元素可极大地提高钢的耐腐蚀性能，不过与此同时不锈钢中的碳又会降低钢的耐腐蚀性能，因此，不锈钢的化学组成中要求较低的含碳量和较高的含铬量。

在炼钢过程中，铬和碳的氧化几乎同时反应。在某温度以下，铬的氧化反应可先于碳，而在另一温度下碳则可抑制铬的氧化。例如，在用含铬返回不锈钢冶炼不锈钢时，需要将碳降至 0.04% ~ 0.07%，同时要保证钢液中大量保留原料中的铬，这就要求将碳和铬构成进行选择性的氧化，确保碳氧化优先于铬，从而实现“去碳保铬”的最佳效果。因为脱碳会在很大程度上受到不锈钢中的铬的影响，后者又很容易烧损，所以脱碳过程的核心问题，便是怎样实现既脱碳，又保存铬。此外，铬会降低碳的活度，碳在这种情况下很难被去除，渣况在经历铬氧化后又会恶化，冶炼过程由此变得愈发艰难。要想确保质量和产量以及低消耗的效果，就必须克服以上诸多困难，实现脱碳保铬。^{[3][4]}下面首先对脱碳保铬进行理论上的分析。

1.2.1 钢液中碳与铬的竞争氧化

当铬和碳在熔池中同时存在时，两者的竞争氧化便成为氧化的首要特征。

铬及碳的主要氧化反应分别如下：^[5]

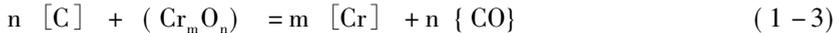


$$K_1 = P_{\text{CO}}^n \div a_{[\text{C}]}^n \cdot a^n [\text{O}]$$



$$K_2 = a_{(\text{Cr}_m\text{O}_n)} \div (a_{[\text{Cr}]}^m \cdot a_{[\text{O}]}^n)$$

将式 (1-1) 与 (1-2) 相减, 可得:



式 (1-3) 就是碳及铬在钢液中竞争氧化的表达式。如果热力学条件能够得到控制, 使反应向右进行, 便可实现“降碳保铬”的综合效果。反之, 如果对热力学条件进行控制, 使得上面的反应向左进行, 则会收到“脱铬保碳”的综合效果。很明显, 前者更适用于不锈钢精炼, 后者仅适用在含铬铁水炼钢前摇包脱铬的预处理中。

如果将式 (1-3) 的平衡常数表达式作些变换, 就可以直接给出钢液中平衡的碳的活度:

$$\begin{aligned} a_{[\text{C}]} &= \sqrt[n]{(a_{[\text{Cr}]}^m \times P_{\text{CO}}^n) \div (K_3 \times a_{(\text{Cr}_m\text{O}_n)})} \\ &= P_{\text{CO}} \times \sqrt[n]{a_{[\text{Cr}]}^m \div (K_3 \times a_{(\text{Cr}_m\text{O}_n)})} \end{aligned} \quad (1-4)$$

考虑到 $[\text{Cr}] > 9\%$ 时, $m=3, n=4$, 并认为在钢液氧化过程中生成的铬的氧化物 Cr_3O_4 在渣中饱和析出, $a_{(\text{Cr}_3\text{O}_4)} \approx 1$, 则钢液中平衡的碳的活度可表示为:

$$a_{[\text{C}]} = \sqrt[4]{a_{[\text{Cr}]}^3 \times P_{\text{CO}}^4 \div K_3} = P_{\text{CO}} \times (a_{[\text{Cr}]}^{3/4} \div K_3^{1/4}) \quad (1-5)$$

从式 (1-5) 中, 可以明确看到碳与铬竞争氧化的热力学条件, 即在一定含铬量的前提下, 熔池温度提高, K_3 会增大, 平衡的碳活度便会降低; 同样, P_{CO} 降低的话, 也能实现较低的碳活度。

从上式中还可看出, 在 K_3 及 P_{CO} 一定的相同温度及压力条件下, 铬在钢液中的含量越高, 那么相对应的平衡含碳量也就越高。由此可见, 要是铬在钢液中的含量提高, 这种情况下若要将含碳量降到相同水平, 更高的温度条件或更低的压力条件就成为必需。

1. 钢液中碳与铬^[1]

D. C. Hilty 为了考察竞争氧化的实验关系, 参照渣中 Cr_3O_4 趋于饱和时 $a_{(\text{Cr}_3\text{O}_4)} \approx 1$, 以及大气下冶炼 $P_{\text{CO}} = 1$ 大气压的情况, 整理了大量实验数据, 制作了不同温度下的 $[\% \text{C}]$ —— $[\% \text{Cr}]$ 平衡图。Hilty 发现在 $[\text{Cr}] = 3\% \sim$

30%的情况下， $\lg [\% \text{Cr}] / [\% \text{C}]$ 与温度有近似直线的关系，他据此提出了如下实验关系式：

$$\lg ([\% \text{Cr}] / [\% \text{C}]) = -15200 \div T + 9.46 \quad (1-6)$$

Hilty 后来又将此实验关系式修正为沿用至今的经典近似式：

$$\lg ([\% \text{Cr}] / [\% \text{C}]) = -13800 \div T + 8.76 \quad (1-7)$$

上述两式中，除了假设 $P_{\text{CO}} = 1$ 及 $a_{(\text{Cr}_m\text{O}_n)} = 1$ 以外，还作了 $m = n = 1$ 以及 $f_{\text{Cr}} = f_{\text{C}}$ 的近似。不过，对于 18-8 型铬镍不锈钢的冶炼，镍在钢中的含量很大，碳的活度会因此明显提高，而铬的活度受影响的程度则不大，由此导致 $f_{\text{Cr}} \neq f_{\text{C}}$ ，所以应对 (1-6) 和 (1-7) 进行适当的修正。镍对钢中 $[\% \text{Cr}] / [\% \text{C}]$ 和温度关系的影响，如图 1.1 所示。

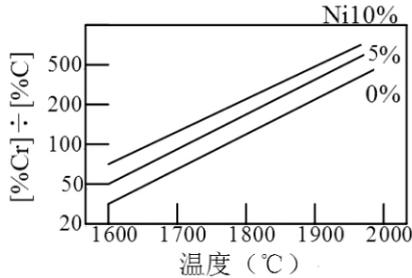


图 1.1 钢中镍对 $[\% \text{Cr}] / [\% \text{C}]$ 与温度关系的影响

在铬镍不锈钢进行脱碳精炼的过程中，如果镍在钢液中的含量已达到 10% 左右，对降碳保铬而言是有利的因素。Simkovich 等依据大量实验，考虑到镍对碳铬关系的影响，将式 (1-7) 修正为：

$$\lg ([\% \text{Cr}] \div [\% \text{C}]) = -13800 \div (T + 4.21 [\% \text{Ni}]) + 8.76 \quad (1-8)$$

特纳则以 Fe—Cr—Ni—C 系的试验研究为基础，提出相应的关系式为：

$$\lg ([\% \text{Cr}] \div [\% \text{C}]) = -14457 \div T + 9.1019 + 0.01496 [\% \text{Ni}] \quad (1-9)$$

K. Ono 和 S. SugiWa 等人在 2 吨电弧炉中大量进行 100 炉试验，并依据所得数据整理出回归式 (1-10)：

$$\lg ([\% \text{Cr}] \div [\% \text{C}]) = -8975 \div T + 6.377 + 0.00911 [\% \text{Ni}] \quad (1-10)$$

如果 $P_{\text{CO}} \neq 1$ 大气压，则必须将式 (1-7) 写成：

$$\lg ([\% \text{Cr}] \cdot P_{\text{CO}} \div [\% \text{C}]) = -13800 \div T + 8.76 \quad (1-11)$$

2. 高铬钢液中碳的选择性氧化理论^[5]

向高铬钢液中吹入氧气时，碳与铬在钢中的氧化反应分别为：

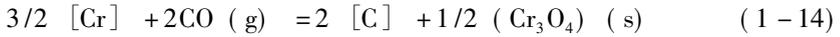


$$\Delta F_{\text{Cr-O}}^0 = -178400 + 53.42T$$



$$\Delta F_{\text{Cr-O}}^0 = -66700 + 20.34T$$

两式合并，便是 $[\text{C}]$ 、 $[\text{Cr}]$ 在熔池中的竞争氧化反应式：



$$\Delta F_{\text{Cr-O}}^0 = -111200 + 73.54T$$

式 (1-14) 的平衡常数可表达为：

$$K_{\text{Cr-C}} = (a_{\text{Cr}_3\text{O}_4}^{1/2} \cdot a_{[\text{C}]}^2) \div (a_{[\text{Cr}]}^{3/2} \cdot P_{\text{CO}}^2) \quad (1-15)$$

由于高铬钢液吹氧时，渣中 Cr_3O_4 很快饱和，有固体 Cr_3O_4 析出，由此可以认为 $a_{(\text{Cr}_3\text{O}_4)} \approx 1$ 。这样，式 (1-15) 可改写为：

$$K_{\text{Cr-C}} = a_{[\text{C}]}^2 \div (a_{[\text{Cr}]}^{3/2} \cdot P_{\text{CO}}^2) \quad (1-16)$$

根据化学反应的等温方程式可知：

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{Cr-O}}^0 &= -RT \ln K_{\text{Cr-C}} = -4.575T \lg K_{\text{Cr-C}} \\ &= -4.575T (2 \lg a_{[\text{C}]} - 3/2 \lg a_{[\text{Cr}]} - 2 \lg P_{\text{CO}}) \end{aligned}$$

或：

$$-111000 + 73.54T = -4.575T (2 \lg a_{[\text{C}]} - 3/2 \lg a_{[\text{Cr}]} - 2 \lg P_{\text{CO}}) \quad (1-17)$$

整理式 (1-17)，并将相互作用系数代入，即可得出温度、压力对碳、铬选择氧化的基本关系式如下：

$$\begin{aligned} &0.46 [\% \text{C}] + 0.0237 [\% \text{Ni}] - 0.0476 [\% \text{Cr}] \\ &+ 2 \lg [\% \text{C}] - 1.5 \lg [\% \text{Cr}] - 2 \lg P_{\text{CO}} \\ &= 24300 \div T - 16.7 \end{aligned} \quad (1-18)$$

这样，就可以根据相应的 $[\% \text{C}]$ 、 $[\% \text{Ni}]$ 含量，求出在此条件下，不同终点碳所对应的温度与压力值。

由表 1.1 中，可以看出几种常见的不锈钢精炼工艺终点时应具有的理论温度与压力。

表 1.1 不同精炼工艺终点时应具有的理论温度与压力

工艺类型		钢液成分 (%)			P_{CO} (大气压)	T ($^{\circ}C$)	备注
		Cr	Ni	C			
电炉法	常用返吹法	12	9	0.05	1	1 835	渣中氧化 铬饱和, $a_{(Cr_2O_3)} \approx 1$
		10	9	0.03		1 881	
	高铬返吹法	18	9	0.05		1 945	
		18	9	0.03		2 037	
AOD	1 : 2 : 2 (O_2 : Ar : CO)	18	9	0.05	0.5	1 830	
	1 : 8 : 2 (O_2 : Ar : CO)	18	9	0.05	0.2	1 690	
VOD	76 托真空	18	9	0.05	0.1	1 600	
	38 托真空	18	9	0.02	0.05	1 630	
BOF	高铬铁水转炉预脱碳	18	9	1	1	1 460	

采用各种精炼工艺时，温度、压力以及钢中碳铬的关系，亦可用下图 1.2 来表示。

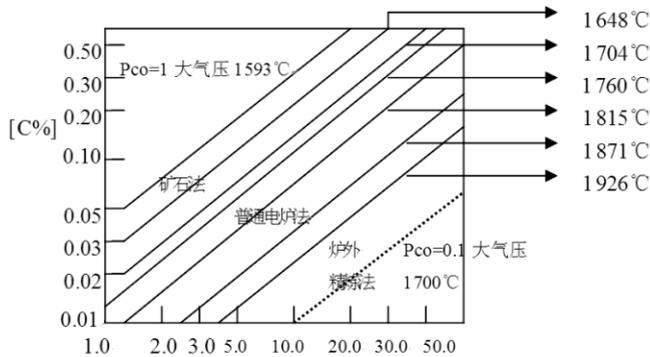


图 1.2 温度、压力以及钢中碳铬的关系图

值得注意的是，式 (1-18) 中温度与压力对不锈钢液中碳和铬选择性氧化的关系式，完全是对热力学规律的理论分析，必须保证相关反应都能达到平衡，同时熔池也要处于均匀状态。但是在现实的精炼过程，这种热力学规律的理想状态，常常会由于遭到各种动力学条件的影响而难以实现。有鉴于此，后来的研究者考虑到氧气底吹转炉吹炼过程中，碳优先氧化程度会遭受装置特性和工艺参数的影响，提出了一个新的概念，叫做“碳选择氧化指数”，也就是常说的 *ISCO* (Index for Selective Carbon Oxidation)。*ISCO* 的表达式如下：