

钢铁译文



10

太原钢铁公司科技处

目 录

1、高炉使用球团矿的效果.....	张子铠 谭忠梯	译校	(1)
2、钢的Ca处理技术.....	王元 刁国田	译校	(5)
3、钢水炉外精炼法.....	康玉芳 银士振 张志仁	译校	(18)
4、在绝热剂下浇铸钢水.....	李继翹 虞积森	译校	(29)
※ ※ ※			
5、最近的连续铸锭和检测.....	王仲伦 初绍文	译校	(32)
6、高合金钢的连铸.....	李文达 吴荣	译校	(48)
7、自动检验和修整初轧坯及方坯的现代化方法	安树均 李继翹	译校	(62)
※ ※ ※			
8、进行控制轧制的现代中板轧机设计.....	梁自聘 许祖心	译校	(68)
9、钢的控制轧制和组织.....	王国斌 王家振	译校	(73)
10、控制轧制过程中奥氏体向铁素体转变温度 的测定.....	王元 王国斌	译校	(81)

小资料

1. 生产特殊元素的前三名国家的占有比率.....	(47)
2. 主要国家政府研究费用统计指标.....	(72)
3. 主要国家研究人员与费用统计指标.....	(80)

高炉使用球团矿的效果

目前,在高炉生产中,球团矿得到越来越广泛地使用。苏联马钢高炉在使用球团冶炼方面有很丰富的经验,马钢从1966年起,就开始使用索科洛夫斯克萨尔巴依斯细磨磁精矿生产的球团矿了。

在过去的几年中,马钢掌握了高炉配用50%球团矿的冶炼操作,还进行过配用70~100%不同质量球团矿的多期试验。本文总结了在1968~1970年期间中,马钢和冶金科学研究所一起进行冶炼试验的某些结果,同时,还特别强调了在使用不同质量和成份(见表)的球团矿时各个试验期所出现的特点。

分析试验结果指出,球团矿不是能够代替任何含铁原料并能显著改善冶炼指标的万能优质原料。在马钢,用球团矿代替高品位的优质烧结矿以后,其结果没有表现出球团矿比烧结矿有显著的优点。应当特别注意的是球团矿的许多主要冶炼性能比烧结矿好:球团矿的品位比烧结矿的品位高5%,球团中小于5mm级的比烧结矿中低若干倍(球团矿为3~5%,烧结矿为18~20%)。球团的粒度组成很均匀(10~15mm级的为86%,其实,在烧结矿中除了粉末以外,还含有7~30%大于60mm的烧结矿块),球团矿的碱度波动小——在1.10~1.20之间(按 CaO/SiO_2 球团合格率占90%,而烧结矿合格率仅为72%)。

高炉配用球团矿后,每昼夜所熔炼的矿石量减少了。譬如,如果用100%的烧结矿冶炼,每昼夜所熔炼的含铁原料平均为4460吨,而当用50%的烧结矿冶炼时,每昼夜所消耗的含铁原料为4234吨,但是,当只用球团冶炼时,仅为4094吨(铁含量分别为2630、2540和2540吨)。为了提高每昼夜熔炼的矿石量,企图用提高风量和天然气的消耗量来强化冶炼,但没有得到理想的结果。

研究冶炼强度对炉子产量和焦比的影响之后指出,炉子用烧结矿冶炼时,按照燃烧焦炭的合适冶炼强度比用球团时高。譬如,用球团冶炼,当每昼夜所燃烧的焦炭量高于1320吨时,焦比就急剧升高,以至于产量不再增长,甚至还降低了。用烧结矿冶炼时,当焦炭燃烧强度增加到1340吨/昼夜以上的情况下,炉子产量显著提高,焦比没有明显的升高。按照每昼夜所熔炼的含铁原料数量所表示的冶炼强度,在高炉用比平常品位较高的原料冶炼时,烧结矿的消耗量同样没有减少,还有可能增加(在改善粒度组成的情况下)。在马钢的一次试验中,炉料品位从57.4提高到59.1%,这时,用烧结矿混合物冶炼,冶炼强度不仅没降低,而且还和用球团矿冶炼时一样,甚至增加了(从4221增加到4460吨/昼夜);这就保证了随炉料品位百分数的增加使产量显著地增长。

因此,当用球团矿冶炼时,炉子产量没有提高到用烧结矿冶炼时的那种程度。

使用球团矿冶炼增加了煤气流的不均性，同时，还明显地提高了在炉胸部位的煤气温度（200°C左右）。在马钢高炉的冶炼条件下，在煤气利用率相当高的时候，球团矿良好的还原性实际上没有达到可以感觉到的效果。虽然当改为球团矿冶炼时煤气的利用率有所增加（从0.39~0.40增长到0.41~0.42），但经过炉顶的化学和物理热的相对损失没有明显地变化（0.42~0.415）。

由于种种原因，马钢当向炉料中配入球团时，炉料品位提高的效果是不明显的：品位增加1%，焦比降低小于1%，炉子产量提高也小于1%。

只是用在还原状态下，球团矿的强度低和遭到破坏来解释这些结果是不成功的。很明显，目前已知道的和在实际中所使用的评价高炉原料冶金性能的方法（原始状态和还原状态的强度、转鼓强度等），不能从各个方面充分地判断炉内原料性能对冶炼效果的影响。

研究指出，原始状态的白云石化的球团强度比石灰石球团的强度低（分别为150和190~200公斤/球）。还原到15~20%的白云石化的球团矿，在荷重为10~20公斤/球时就破坏了，而石灰石球团则能在荷重为30~40公斤/球的条件下保持完整。但是，在冶炼白云石化的球团时，高炉技术经济指标不比用石灰石球团的冶炼指标差。因而，这些指标（如：原始状态和还原状态强度）还不能确定炉料在炉内的行为，而且对评价原料质量也是十分不够的。制定评价球团矿冶金性能的新方法仍然是迫切的任务，因为不知道按照怎样的指标来评价铁矿原料，所以也就不可能生产出合适性质的球团来。

在评价球团矿质量时，暂时只有两个因素（除品位和成份要求稳定外）没有疑义——硫和粉末。球团矿的含硫量增加后，生铁的含硫量也增加，因为尽管提高了炉渣的脱硫效率，但渣量低时去硫也很困难——渣中含硫量提高了0.5~1倍，硫接近于达到平衡（按И.С.Кулюков）。

第二个指标——球团中小于5mm的粉末含量。显然，由于球团的特殊形状（近似于球形，堆放最紧密）就决定了对原料粉末含量要有较高的要求，在这方面，用球团冶炼比用烧结矿冶炼要求更为严格！大家知道，在炉内冶炼时，烧结矿比球团矿破坏的程度小。球团中小于5mm级的含量大于4~6%时，就明显地影响炉况顺行，其实，当烧结矿的粉末含量大于13~15%时，高炉生产还是十分令人满意的。用白云石化的球团冶炼，炉况较好的原因之一是由于它的粉末含量较低的缘故（以2~3%代替了石灰石球团中的5~6%）。

原始状态球团的强度决定了从球团厂到高炉的转运过程中它的抗破碎能力。在索科洛夫斯克萨尔巴依斯克——马钢条件下，强度为150—160公斤/球的球团矿完全能满足以上要求。从球团在炉内性能的观点出发，暂时还难说出应该有多高的强度？因为高炉用强度为150公斤/球的球团矿时，其生产情况比用强度为220公斤/球的球团矿还好。在高炉冶炼中对球团更宽的强度范围没有进行研究。

没有一个客观的质量标准能够全面地反映出球团对高炉操作指标的影响。显然，上述用球团冶炼的结果，也未必能够认为，目前索科洛夫斯克萨尔巴依斯克采选公司所生

产的球团就是具有最好的性能。

车列宾斯克工厂用球团冶炼的结果与马钢相比，完全是另一样，这次冶炼是很有趣的，因为是在大高炉上，用索科洛夫斯克萨尔巴依斯克采选公司球团代替原矿的首次试验。大家知道，这个工厂的高炉原料质量低：生矿比例高（达到40%），品位低（44~46%），含铁原料种类多，而且成份还不稳定，粉末含量高，化学成份和粒度组成波动大。

1971年初，在容积为1386米³的高炉上进行了连续两个星期的冶炼试验，当时炉料分别用10、20和30%索科洛夫斯克萨尔巴依斯克球团矿代替了列别金斯克和巴卡勒斯克原矿。当用30%的球团时，炉料品位从45.8提高到49.6%，原矿比例从41%（基准期）降低到26.6%，原矿消耗几乎减少了200公斤/吨铁，这就显著地改善了高炉冶炼指标。

在车列宾斯克工厂，当配用球团时，矿石的冶炼强度不但没有降低，反而增加了（综合鼓风成份相同）。由于提高了冶炼强度，改善了煤气利用和降低了渣量，这就节约了大量的焦炭。当配用30%的球团生产时，焦比平均为580公斤/吨生铁，而在基准期焦比为645公斤/吨生铁。很明显，在配用球团时炉料品位提高的效果比用普通原料时高的多（配入球团时，品位增加1%焦比降低2.5~3.5%，而用普通烧结矿时，品位增加1%焦比降低1~1.5%）。

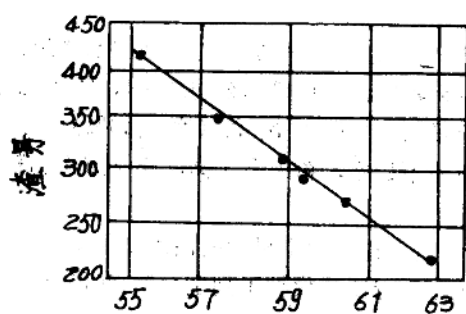
在降低焦比的同时，由于以昼夜所熔炼的矿石量表示的冶炼强度提高了，所以高炉产量有了显著的提高。炉料配用30%的球团时，产量为2189吨，比基准期提高了255吨或者13.2%。

当用质量相同的索科洛夫斯克萨尔巴依斯克采选公司球团矿时，对马钢和车列宾斯克工厂高炉生产结果的比较分析后确凿地指出，使用球团的效果首先决定于它代替了炉料中那种原料？马钢高炉用球团代替烧结矿，每增加10%球团产量增加0.75%，焦比降低0.6%。球团配比从50%提高到100%时，生铁成本增加4.45卢布/吨，这是由于含铁原料的价格增长了4.73卢布/吨，而燃料消耗总共只降低了0.3卢布/吨的缘故。

在车列宾工厂，每增加10%的球团，产量提高4.10%，焦比降低3.77%。而当品位每增加1%时，节省焦炭2.07%，产量提高3.26%。同时，生铁成本也显著地降低。虽然球团的价格贵（18.94卢布/吨），但当配用30%时，每吨生铁的原料费在实际上没有变化（分别为25.38和25.21卢布），因为球团主要地是代替了相当贵的列别金斯克矿（12.66卢布/吨）并减少了矿石消耗（200公斤/吨铁），由于燃料节约而使生铁成本降低2卢布/吨以上。

因此，当分析球团的冶炼效果时，不能不研究原料品位对主要技术经济指标的影响，也不能不考虑品位高的原料所代替的原料的质量。在改变原料品位时，研究了品位每增加1%对冶炼指标的影响（产量和焦比）。炉料本身的品位还不能决定高炉冶炼的结果。同样重要的是要考虑炉料中含铁氧化物的种类。

除此之外，与炉料品位的绝对值无关。随着炉料品位的增加，每增加1%的铁所带



炉料的含铁量同渣量的关系%

图 1

还要多。

这在一定程度上影响到不同品位的球团和烧结矿冶炼效果的比较。

在马钢用球团冶炼时，提高品位的效果应该比用烧结矿时低一些。如果用烧结矿冶炼时，炉料品位每增加 1%，焦比降低了 2~3%，而用球团冶炼时（其余条件相同），品位增加 1%，焦比应当只降低 1~2%。

试验冶炼期球团质量指标

年	含 量 %				强 度 公斤/球	注
	Fe	S	Feo	粉末 <5%		
1968	62.40	0.072	3.0	5.0	241	石灰石球团
1969	62.20	0.076	3.3	—	219	白云石化的球团
1970	62.00	0.074	3.0	5.2	217	“
1971	62.00	0.089	2.7	5.4	214	“

译自“冶金学家”（俄）1973.8

张子铠 译 谭忠梯 校

钢的Ca处理技术

一、前言

1808年成功的将Ca单独地分离出来，而作为添加剂应用到钢铁上，是从二十世纪初才开始的。1906年由瓦茨（Watts）提出CaSi可用作钢的纯净剂，接着戈德施米特（Goldschmidt）报告了CaSi将以新的铝发剂反应利用于铁氧化物的还原上。同时他认为CaSi作为钢的脱氧剂是有效的，而盖林基尔切恩（Creilenskirchen）认为Ca和Al的等量混合物作为钢的脱氧剂是有效的。自那以后约二十年，含Ca的添加剂是有效的脱氧剂，由于CaSi的脱氧生成物漂浮在钢液表面上，而使钢中有害的金属夹杂物被除去，所以它作为造渣剂也是有益的，到了1930年，单独用Ca作了钢水脱氧试验，另外满特尔（Mantell）认为在铁合金以外方面，Ca比pb有去除Bi和脱氢作用，对非铁合金有脱氧和脱气作用。他向钢水添加Ca的方法是把Ca和海绵铁及钢屑制成块状作为添加剂，用手握式或马达带动式的压缩空气枪把Ca片射进钢水。当时有关Ca的脱氧能力，根据热力学的计算方法，同Ca蒸汽一大气压相平衡的钢水中氧的浓度约为 10^{-8} 。其后在钢的精炼末期，如同时用Al和CaSi脱氧，能降低有害的Ⅱ型硫化物和氧化铝夹杂物，改善铸钢的塑性、韧性和热轧脆性。所有这些已被工业规模的试验所证实，在实际操作中提出如何根据出钢温度、添加时期和出钢方法等操作条件控制Ca的效果问题。克罗尔（Kroil）认为，Ca因为不溶于铁，反应仅限于在表面上，而且由于Ca的沸点低，在钢中仅以蒸汽形式存在，所以对Ca的效果带来疑问，并且根据实验条件之不同，不能明显看出脱氧效果等，对于钢来说否定Ca的效果的报告也是有的，大约半世纪时间，赞成与否定两种论点的见解各占其半的事实是不可否认的。然而从1960年前后实际用Ca作了处理铸铁，Ca石墨钢轧辊和Ca易切钢等试验，Ca的合金的改良，可看出Ca的脱氧和脱硫方面研究的进展。最近随着炼钢精炼技术的发展，对于要求严格的钢材，以纯净钢质和控制氧硫化物的夹杂物为目的的Ca的添加技术被发明，并应用于实际上。

本文根据近年来已发表的研究结果的基础上，将Ca作为钢的添加剂，认为是重要的事情而试搜集了各种资料，再者有关Ca利用在钢的方面的变化情况，参考两三本书。

二、Ca与Ca合金的特点

1. Ca的沸点与蒸汽压

Ca的沸点与蒸汽压对于钢的精炼来说有着重要的意义。表1说明过去求出的Ca的蒸发热与沸点。在1756°k时 $p = 10^5$ pa如蒸发热为150千焦耳/克分子，在此温度附近Ca的蒸汽压可用下式表示：

$$\log(P_{\text{Ca}}/\text{pa}) = -\frac{7880}{(T/\text{k})} + 9.5.$$

另外在1873°k时Ca的蒸汽压，所求出的计算值为 1.8×10^5 pa、 2.2×10^5 pa、 3.7×10^5 pa。因此，Ca的沸点比铁的熔点低，在炼钢温度下虽然有高的蒸汽压，但向钢水里添加Ca有困难。

表1 Ca 的 蒸 发 热 与 沸 点

研 究 者	ΔH_{298} 千焦耳/克分子	ΔH_{BP} 千焦耳/克分子	T_{BP} (°K)
H.哈特曼 (H.Hartmann) 和 K.施奈德 (K.xhneiocer) (1929)	—	168.6	1712
K.K凯利 (K.K.Kelleg) (1935)	—	—	1760
J.F.埃利奥特 (J.F.Elliott) 和 M.格莱泽 (M.Gleiser) (1960)	176.6	14.995	1765
K.赫尔特格偏 (K.Hwitgren) (1963)	176.82	152.26	1756
O.库巴谢夫斯基 (O.Kwbasckwski) 和E.L.L.伊万斯(E.L.L.EVans)(1967)	176.1	150.6	1756
E.舒尔曼,et.al(E.舒尔曼,et.al)(1974)	171.5	144.64	1784

2. Ca在钢中的溶解度

关于钢水中Ca的溶解度问题，自古以来就认为Fe和Ca不能制成合金，无论在液态和固态都是互不相溶的。之后随着分析技术的发展，认识到在钢中有微量存在，实验达到平衡时，不能充分地确保和钢水接触的液相Ca的存在的问题被保留下来了。近年来斯庞塞勒(spon·seller)等人用钛氮化物的坩埚，为了推迟Ca的气化而使用 13.6×10^5 pa的Ar气加压炉，在空心的铁容器中保持Ca—Fe两液相的平衡状态，在铁水和熔融铁合金中测定了Ca的溶解度。此时铁水中Ca的溶解度，在1880°k时为0.032%。另外，在铁水中含有第三种元素如C·si·Al·Ni等，则降低Ca的活性，如表2所示要增加Ca的溶解度，这些合金元素被认为即使在固体状态下也使Ca残留的倾向大。如果Ca和si或与Al化合后变成二元合金或三元合金，其相互间有结合力，随着合金中Ca成份的降低沸点就

提高, 蒸汽压下降的程度对液态二元合金和三元合金, 可从Ca的蒸发达平衡时的计算搞清楚。这样一来在钢水中不论Ca多少都有溶解度, 因此, 弄清楚把除去钢中不纯物作为目的的Ca的脱氧脱硫作用、变质作用等的作用机理是极为重要的。

表2. 由合金元素而引起Ca的溶解度的增加。

1Wt%C	90%。
1Wt%Si	25%。
1Wt%Al	20%。
1Wt%Ni	10%。

3. 二元Ca合金与多元Ca合金

向钢水加入Ca的添加剂, 主要多用于CaSi、CaSiMn之类含Ca的合金, 而向钢水加入时, 普遍能看到激烈的沸腾现象和在钢液表面上产生燃烧气化或氧化烟尘。因此, 在炼钢温度下要使蒸汽压下降、溶解度增加、反应性缓和, 稳定Ca的效果就需要努力改良低Ca含量的复合合金。关于二元Ca合金几乎在汉森 (Hansen) 的状态图上看出来, 而不完全的东西还是不少的, 有关Casi状态图的详细研究也是最近搞的。和几乎相互不固溶的Mn—Ca二元系一样, Fe—Ca二元系在溶液中也不能均匀完全溶解, 某温度以下有限溶解, 在广泛的组成范围内两液相会分离, 从而可以类推出有所谓偏晶反应。通过水冷式铜坩埚的Ar弧溶解法, 在Fe—Ca、Mn—Ca二元系上把si或Al随着溶液冷却速度下降, 如使其含35~45%以上, 则偏晶反应面消失而溶液变成单相, 看出存在着能制成FeCasi、FeCaAl、MnCaAl等三元合金的组成区域。尤其是在FeMnCasiAl的多元系中, 假若 $si + Al > 45\%$, $Fe + Mn < 35\%$ 的话, 难于分离的合金在工业上是能够生产的, 这些多元Ca合金, 因为含Fe与Mn, 所以熔点为1303~1573°k, 比重在3.2~4.7的范围内, 比Casi和普通钢炼炉渣还重。此外作为脱氧剂的Ca复合合金的种类是很多的, 就所知的有CasiAl、CasiMg、CasiBa、REcasi、CasIMnAl、CasiBaAl、CasiMgFe、CasiMgAlFe等。

三、Ca的添加方法

1. 普通添加法

作为Ca的添加剂有: (i) 固溶于铁的元素和合金化了的Ca合金, (ii) 在炼钢温度下分解的化合物 (CaC_2 、 $CaCN_2$ 、 $CaCl_2$), (iii) 纯金属或金属的混合物 (与铁结合成块状或粉末状) 等。这些同普通脱氧一样, 在炉内、出钢时的钢水流、钢包内和中间包内用投入方法或者置注方法添加, 无论如何由于效果不稳定, 因此添加方法的重要性才被逐渐地有所认识。把Ca的添加物捆在铁棒的端头上, 或者装进钢管里插进钢液面下效果很好, 进而考虑到Ca的高蒸汽压, 作了能够添加在钢水静压之下的钢液底部的各种研究。用CasiMgAl的话, 当 $Ca + Mg < 30\%$ 时假若添加在钢液下1.4m深度, 当 $Ca + Mg$ 为33~39%时添加在1.8~2.0m深度, 当 $Ca + Mg$ 为50%时加在3.5m以

上的深度,则不会产生蒸汽压的不均衡现象,说明在钢水中发生了有效作用,最近随着溶解精炼法的发展,同周围技术的进步有关,调整了加入方法,确保了将Ca可以添加在钢水中的深处。

2. 喷射法 (TN或CAB法)

喷射法是西德蒂森——纳德莱因公司发明的技术。图1(a)是装置的概要,把粒状的CaSi或 CaC_2 ,随控制气体一起由耐热的喷射枪喷射到钢包底部的钢水里。为使Ca的化合物导入钢水后迅速被加热,Ca以液态或气态形式存在。推断出Ca的气泡在钢水中上升的过程,是在气液界面上进行着脱氧脱硫反应。

3. 弹发射法 (SCAT法)

弹发射法是住友金属在AI弹发射法的启发下面发明的技术。从钢水予处理开始以Ca的加压发射添加作为中心,以致到包括后部浇注工序等的附带处理称为全处理工艺。图1(b)是装置的概要,把CaSi粉末制成弹丸,用高速发射到包内钢水里使之反应完了。为使反应均匀,辅以钢水搅拌处理。对Ca弹发射之后包内钢水的 $[\text{Ca}]$ 为30~50ppm,其成品减少到5~30ppm,而酸液溶AI越高 $[\text{Ca}]$ 的回收也越好。

4. 金属丝添加法

为了控制钢中酸溶AI的含量,将以发明的AI丝添加技术应用于复盖Ca包层的铁丝上,是一种向钢水里、下注钢锭的中注管

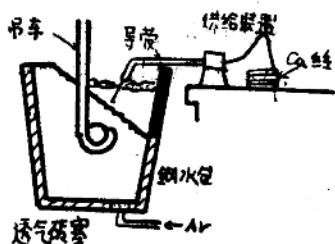


图2 Ca丝添加法的模拟图

里、中间包里的钢水连续添加的方法。象在图二上所看到的那样,卷在卷轮上的Ca包层丝以变速装置从装备好了的供给装置用0.05~6.1m/秒的速度送出,通过导管添加到钢水里。Ca溶解于钢中在钢水的静压力之下使添加的Ca的溶解度增大,直到达其溶解限。Ca气泡以及已溶解的Ca和O、S、Al、O₂及其它的氧化物起化学反应,反应生成物呈含Ca的氧硫化物等从钢液里分离出来。在多数情况下钢包

里的钢水通过透气砖搅拌。调整装入速度,消耗在化学反应上的Ca仍呈未液解的原状在钢液表面上同大气中的氧进行反应,能防止由于其效率和回收不好产生的燃烧及烟尘的污染。用这种方法钢中Ca的回收之一的例子示于图3。添加模内的Ca的回收为15~25%,为过去的2~3倍而且稳定。

Ca包层丝是将CaAl复合体(Ca:Al=6:4~10:0)用0.2mm厚度的钢带包裹起来的结构线材(直径4.8或7mm):向钢水注入时也是借助于钢带包层的传热效果,

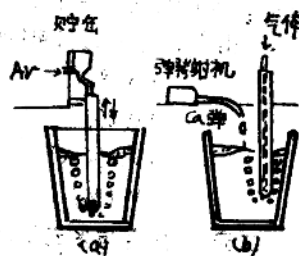


图1 Ca添加法的模拟图

(a) 喷射法 (b) 弹发射法

以减缓低熔点低密度的活性芯材的溶解，在钢液深处 Ca 和 Al 形成合金化的溶液里析出，能够提高溶解 Ca 和 Ca 气泡的反应效率。此外芯材中的 Al 的作用为：(i) 有助于 Ca 和 Al 的有效复合脱氧效果；(ii) 作为稀释剂起到了 Ca 的溶解和分散化的作用等。

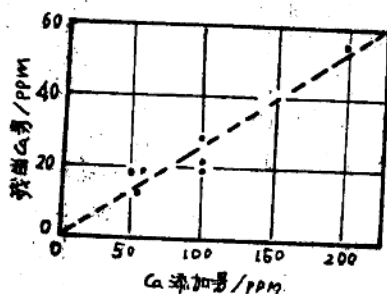


图3 Ca的添加量和钢锭模内残余Ca量的关系

四、Ca的脱氧、脱硫作用与非金属夹杂物

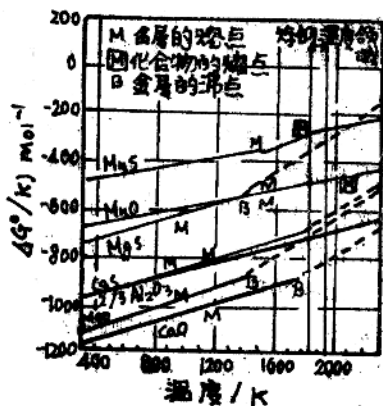


图4 Ca和Mg的氧化物与硫化物的生成自由能 (每1克分子的S₂或O₂)

从图4表示的氧化物及硫化物的生成自由能看出，Ca或Mg同O和S的亲和力，可以作钢的脱氧及脱硫剂。此时能推出Ca或Mg的氧化物要比硫化物稳定。

1. CaSi脱氧

关于钢水的Ca脱氧速度论的研究上，普鲁金戈 (plöckinger) 等人弄清了向含0.08~0.1%O的钢水包的出钢流中加入CaSi时的情况。在添加初期O的降低比较少，氧化物的分离也是缓慢的，且脱氧速度根据脱氧元素的种类、合金组成或添加量而不同。

其次用高频溶解，在Ar气氛下将钢液中初期O调整到0.015~0.04%，用浸泡装进CaSi和金属Si的钢管那样的方法进行脱氧实验，脱氧后用直径7mm的石英管提升钢水，经过一段时间O的变化示于图5。与Si+Mn相比较，同时用Si+Mn+CaSi脱氧降低了[O]，增加CaSi加入量则更低，在855°C较低的低温下加入，脱氧极限变低。草川等人作了一系列钢水的脱氧试验

(i) 添加量和溶解气氛的影响，用高频真空感应作了金属si和Casi的脱氧对比。如Casi的添加量比0.35%还多，脱氧效果比添加si要好。如添加量少时，Ca在钢液表面上急剧沸腾而飞散出去，以致不起脱氧作用。在1873°k.-

Ar1×10⁵pa 以上的气氛下，说明Casi有良好的脱氧能力，认为Ca是起了有效作用的。

(ii) 就脱氧初期的行为，予先在内径6mm的石英管下部装进脱氧剂，浸泡在铁水内继而从上孔注入钢水，研究了在靠近静止钢液状态下脱氧反应的结果，用Casi时脱氧反应开始后10~15秒，O急剧地约减少一半，而30秒以后几乎没有变化。在si脱氧的情况下，到10秒钟左右O的减少量很少，经过一段时间氧化物长大被除去器不断地减少。

(iii) 关于脱氧生成物的行为，在脱氧初期测定夹杂物的平均晶粒直径，图6表示了经过一段时间的变化情况。用Casi脱氧直到反应后约10秒钟夹杂物晶粒直径的变化是显著的，在此期间，含Feo多的Feo—sio₂—Cao系夹杂物迅速成长，其后向以siO₂为主体的方石英(Crigobalige)系夹杂物变化，晶粒直径逐渐变小。用si脱氧初期的成长是不明显的，而从反应开始到60秒钟都在不断地成长。Casi的脱氧过程可分为：由脱氧反应氧化物的生成长大，浮上分离期；夹杂物的成长到20~30秒结束。并且浮上分离期可分为两个阶段，初期形成的大颗粒浮上来且钢水中O减少较快直到120~180秒的时期，与小颗粒残留未浮上来且O的减少速度变缓慢的时期。这样一来CaSi的脱氧效果因为添加量、溶解度、溶解气氛等而有变化，尤其象研究脱氧积那种情况，必需考虑坩埚材质的影响。

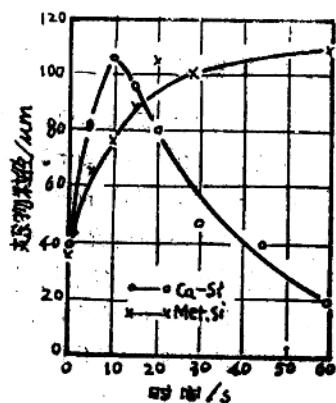


图6 脱氧剂保留时间和夹杂物晶粒直径的关系

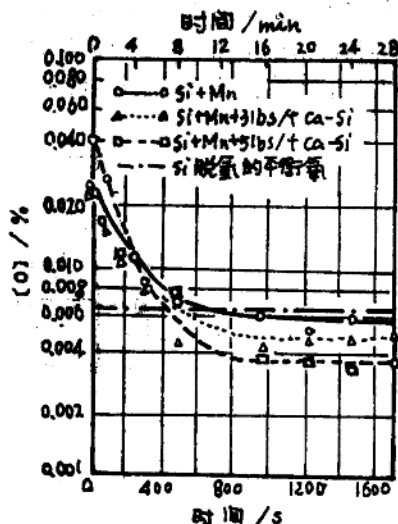


图5 si+Mn和si+Mn+Casi 脱氧比较 (在1855°k)

2. Al.Ca复合脱氧与脱硫
(1) 用Al与CaSi同时脱氧
同时加入Al与CaSi，不仅控制脱氧效果而且控制了由于添加Ca所形成的Al₂O₃聚集，溶解的Al在形成AlN上发挥有效作用，有助于晶粒细化所以是炼钢上极为重要的

脱氧剂。就脱氧行为来说,较之 Si 或 $CaSi$ 能改善夹杂物的分离速度 $d[\log(\%O_t - \%O_f)]/dt$ (O_t : 时间 t 后的 O 量; O_f : 最终 O 量), 已富集 CaO 的夹杂物由于凝聚在钢液表面上而被迅速除去, 所以脱氧生成物的分离速度象文献〔66〕和〔68〕所指出的那样, 是依赖于夹杂物颗粒和钢液间的界面张力以及钢水的搅拌程度等。对初期 $O \leq 500ppm$ 的碱性电炉钢水所进行的包内加入的实验, 用 $3kgSi/t$, $0.7 \sim 0.8gAl/t$, $1.5kgCa/t$ 复合脱氧, 与脱硫的同时钢板的 O 量降到 $40ppm$ 以下, 纯净度有极好的改善, 作为钢水好的脱氧剂来说, Si, Al, Ca 的配比便成为重要因素。

(2) 用 Ca 的复合合金脱硫

过去认为用 $CaSiMn$ 对钢水有脱硫作用, 使用的有 $CaAlSiMn$, $CaSiBaAl$, $Al-CaSiTi$ 等, 得知钢水的脱氧脱硫, 有调整夹杂物, 防止产生气孔的作用。图7是在 CaO 隔离下, 对 $0.2\%O$ 、 $0.05\%S$ 的铁水, 把各种脱氧剂的加入量每间隔60秒添加到钢液中

对脱硫效果进行比较。用 $SiMn$ 时几乎不发生脱硫, 用 $CaSi$ 或 $CaSiMn$ 添加到 1% 以上时可进行脱硫, 而用含 Al 的 Ca 的复合合金($20\%Al$, $11 \sim 13\%Ca$, $21 \sim 27\%Si$, $8 \sim 18\%Mn$, 残 Fe), 脱硫效果显著。在此情况下, 钢中残余夹杂物的平均组成, 因为内部是 $26 \sim 46\%CaO$ 和 $40 \sim 54\%Al_2O_3$, 表层是 $0 \sim 34\%$

CaS 等, 所以推测出用高碱性生成脱硫能力大的 $CaO-Al_2O_3$, 而随着钢液中氧的活性降低的同时促进了脱硫反应, 这种脱氧生成物的形态是球形的, 同用 Al 脱氧比较生成 Al_2O_3 聚集, 通过脱氧后的一段时间钢中 $[O]$ 的减少速度小, 在 Al 脱氧的情况下, 生成群状的脱氧生成物, 认为以许多群为单位, 直径大的能以很快的速度浮上来。

关于 $CaSiBaAl$ 合金($10 \sim 13\%Ca$, $9 \sim 12\%Ba$, $38 \sim 40\%Si$, $19 \sim 21\%Al$, 残 Fe)试作了许多试验。 Ba 的沸点为 $1910^\circ K$, 在 $1873^\circ K$ 的蒸汽压是 $0.7 \times 10^5 pa$, Ca 和 Ba 在液态时应该是相互溶解在一起的, 在 $Si+Ba+Al$ 的共同存在下 Ca 的回收提高, 有效的调整了钢中夹杂物, 有助于改善钢质。夹杂物的组成, 以 $CaO-Al_2O_3$ 为主体, BaO 几乎检查不出来。在用 Ba 处理过的过共析 $Fe-C$ 钢等, Ba 和 Ca 同样是促进渗碳体石墨化的元素, 但关于其作用机理尚还有许多不明之处。

3. Ca 的脱氧能力与有效利用率

用 Ar 作控制气体, 在塔姆炉中把 Ca 粒通入 Al_2O_3 管里, 添加在熔解了的铁水底部, 用 $Ar-Ca$ 气泡给出的优点是 (i) 促进钢液的搅拌, (ii) 增大气-液的反应界

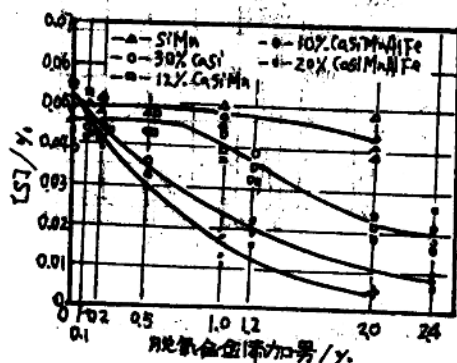


图7 铁水中 $[S]$ 的变化与各种脱氧合金添加量的关系

面, (iii) 通过气泡的移动更新反应界面, (N) 除去反应生成物, (V) 向反应物物质界面的浓缩等。小林等所作的平衡反应, 只要 $\text{Ca} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CaO}$ 成立, 作为 O 不超过 28 ppm, Ca 不超过 70 ppm, 在 1823°K 时得出相互作用补助系数 $e_{\text{O}}^{(\text{Ca})} = -535$, $e_{\text{Ca}}^{(\text{O})} = -1330$, $[\text{Ca}] + [\text{O}] = \text{CaO}$ 的平衡常数为 $\log k_{\text{Ca}} = \log a_{\text{CaO}}$, $a_{\text{O}} = -9.82$ 和 $\log \frac{[\% \text{Ca}][\% \text{O}]}{(\text{pca}/\text{pa})} = 8.86$ 。

此外如图 8 所示, 在含 0.077% O 的 1kg 的铁水里, 把 1% 的 Ca 粒用上述类似的方法添加的时候, 铁水中 Ca 的浓度在 Ca 添加完之后为 0.014%, 随着时间的延长而缓慢减少, O 浓度在 30 秒内减到 18 ppm。此时作为在 1837°K Ca 的脱氧力 $k'_{\text{Ca}} = [\% \text{Ca}][\% \text{O}] = 2.5 \times 10^{-6}$, 如果在添加 Si 或 V 之后再加入 Ca 的话, 则促进如 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO}$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}$ 的一次脱氧生成物的分离, 从而更加降低脱氧限度。

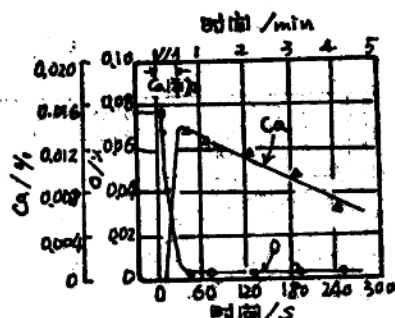


图 8 添加 1% Ca 之后的 Ca 和 O 的变化

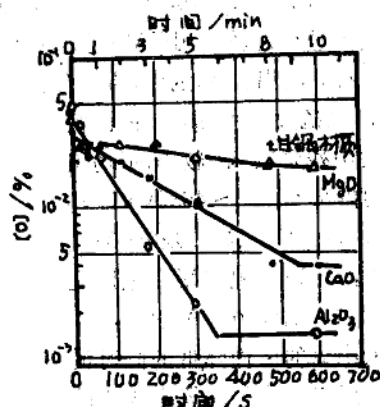


图 9 添加 0.5% Ca 之后根据不同坩埚材质铁水中 [O] 的变化

图 9 说明在 Ar 气氛下向高频熔解了的 500 克的铁水内部添加被 Fe 包裹的 Ca 包层钢材 (相当 0.5% Ca), 根据不同坩埚材质所表示的时间和 [O] 之间的关系。[O] 在添加 Ca 之后瞬间减少, 其后约呈直线减少, 再后稳定。用 Al_2O_3 坩埚时, 脱氧极限最低为 14 ppm。因为 Ca 是反应性强的元素, 所以坩埚材质对脱氧行为影响很大。脱氧 60 秒后夹杂物成份为: 用 Al_2O_3 坩埚熔解为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系, 同样情况下用 CaO 坩埚熔解为 $\text{CaO}-\text{FeO}$ 系。此外用 CaO 坩埚熔解在 Ca 过剩脱氧的实验时, 得 $k_{\text{Ca}} = [\% \text{Ca}][\% \text{O}] = 2.16 \times 10^{-6}$ 。

以上是实验室的实验所用过的 Ca 添加法, 均考虑 Ca 的气-液反应, 把 Ca 徐徐地添加到钢液深处使之气化, 能扩大有效反应面积同时提高了 Ca 的作用效率。如果同实际操作中的添加法对比的话, 前两者相当于喷射法, 后者是金属丝添加法。利用这些 Ca 的添加技术, 在钢液底部产生 Ca 的蒸汽, 气泡在上升过程中因钢水静压力减少其体积增大, 同时发生 $[\text{Ca}] + [\text{S}] \rightleftharpoons (\text{Ca}, \text{S})$ 的脱硫反应, 从而减少气泡的体积。在此反应机理

方面, Ca的有效利用率和最终S的浓度(CE), 初期S的浓度(CA)、气泡上升高度(ho)及Ca的添加量(Nca)的函数关系如下式所示。

$$-\frac{NCa}{V_B} = \frac{1}{\frac{KRT}{rv} \ln\left(1 - \frac{rvt}{b}\right)} \left(\ln \frac{\left(1 - \frac{rvt}{b}\right) \frac{KRT}{rv} CE}{\left(1 - \frac{rvt}{b}\right) \frac{KRT}{rv} CA} + \ln \frac{\left(1 - \frac{rvt}{b}\right) \frac{KRT}{rv} CA - 1}{\left(1 - \frac{rvt}{b}\right) \frac{KRT}{rv} CE - 1} \right)$$

$b = rho + pa$, v_B : 钢液的体积,
 r : 钢水比重; pa : 外压,
 t : 时间, v : 气泡上升速度;
 R : 气体常数, T : 温度,
 K : 速度常数。

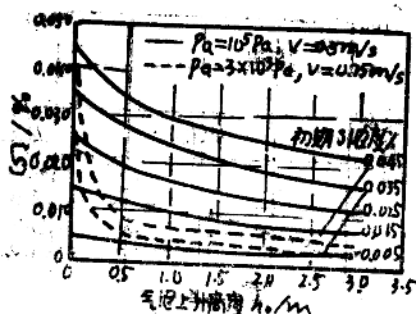


图10 约1853°K, 添加0.7kgCa/g后, 外压和初期S的浓度不同时, 气泡上升高度对最终S的浓度的计算值。(K₂' = 3.0 × 10⁻⁴ 熟耐火粘土钢包)

图10表示Ca的气泡上升高度(喷吹深度)和最终S浓度之间的关系。如果将大气压由10⁵P_a减少到3 × 10⁴P_a,

Ca添加量为0.7kg/t时, 初期S为0.045%的情况下脱硫率从50%增加到84%, 因此, 用Ca脱硫时, 大气压的影响是大的, 推测减压会使脱硫效率增大。用此方法, 将以前所认为添加Ca的效果归纳为, (i) 钢水中的[S]降到0.005%以下, (ii) 减少气化物夹杂。(iii) 控制硫化物夹杂的形状与分散化等。为了促进脱硫效果, 在Ca处理前用Al等先降低O的活性, 防止由钢液的气氛、耐火材料、渣子等而引起再氧化是非常必要的。

的, 认识到钢包用白云石的比熟粘土质的效果好。

4. 钢中Ca、Al系夹杂物的生成

对于低C高Mn的碱性电炉钢水, 在钢包里进行了Al、Ca复合脱氧情况, 如图11所示, 经过一段时间而引起CaO—Al₂O₃系夹杂物的组成发生变化, 夹杂物中的Ca量由

初期的60%，3分钟后降低到10%左右。特别是相当于脱氧初期的一次脱氧生成物，在低熔点时聚集含CaO多的大型夹杂物，认为比钢水易于较快地漂浮上来分离。用Al脱氧生成的 Al_2O_3 夹杂物由于添加Ca作为调节剂，如图12CaO— Al_2O_3 状态图所示，既不仅使CaO熔点降低也使 Al_2O_3 的熔点降低，CaO和 Al_2O_3 易容易渣化，因此，在炼钢温度范围生成低熔点的化合物。在S45C钢，1% C—Cr钢，所生成的CrO— Al_2O_3 夹杂物，关于此复合的MnS与CaS之间的关系尚值得研究。另外研究了人工合成的(Mn·Ca)S的平衡实验，认为在1473°K以上完全固溶，而在1473°K以下存在着两相分离区。

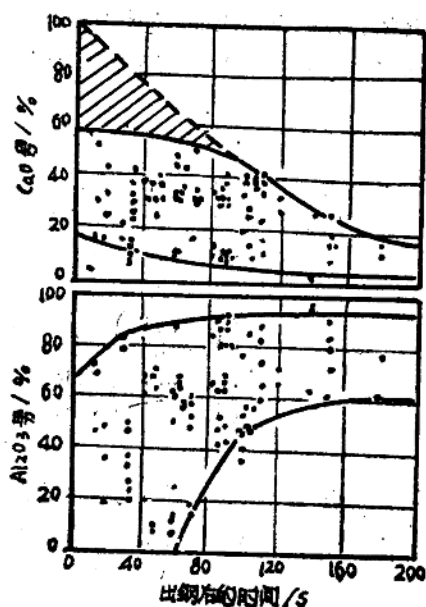


图11 所取试料中的大型夹杂物的CaO量与 Al_2O_3 量的变化

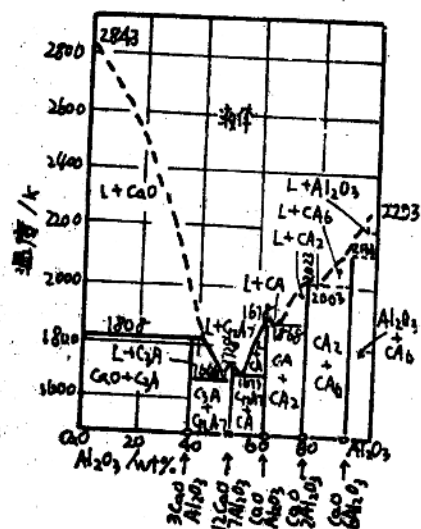


图12 CaO— Al_2O_3 状态图

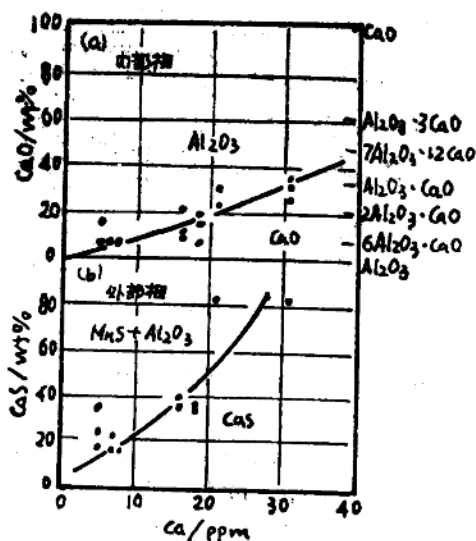


图13 钢中Ca量与夹杂物组成的关系

对于低S的Al静钢，用SCAT法Ca处理过的情况，图13研究了氧硫化物夹杂组成的变化。通过添加Ca、MnS或 Al_2O_3 ，聚集减少为球状的 Al_2O_3 —CaO系夹杂物，也就

是内部相(a)变为 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$, 外部相(b)变为 $\text{CaS}-\text{MnS}$ 。在钢中Ca为30ppm时, MnS消失同时CaS的浓度越来越高, 内部相(a)成为CaO多的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系夹杂物。锡尔提(Hilty)等同样断定在0.3~0.4%C钢中Ca为14ppm生成 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, 在40ppmCa时用EPMA法变为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的氧化物相。用Ca处理过的Al镇静钢情况, 认为没有多余的 $[\text{Ca}]$ 和 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系中S为均一的单相分布, 内部相是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, 在外部相存在着含有CaS的两相类型。有关这些生成机理, 脱氧后生成的脱硫能力大的 $(\text{Ca}, \text{Al})\text{O}$, 在钢液内呈悬浮状吸收 $[\text{S}]$, 在凝固过程中由于CaS的溶解度的变化而引起两相的产生, 仍是一个有争议的问题。

五、机械性能

对于钢液同时用Al和CaSi或者是CaSiMn, 用含Al、Ba的Ca的复合合金的脱氧法, 在Al脱氧钢上能看到 Al_2O_3 聚集夹杂物减少, 夹杂物的形态做了有效的调整, 另外在钢材的机械性能上改善延伸率断面收缩率、冲击值等。最近对于材质要求严格的结构用厚钢材或对直径大的管道用厚钢板等, 在炼钢精炼过程中引进能有效利用Ca的添加技术, 得知由Ca的脱氧脱硫而使钢质纯净和控制氧化物、硫化物夹杂的形状是改善机械性能方面更进一步的有效措施。

1. 韧性和冲击性能的改善

图14是炼钢过程中用普通法和CAB法处理过的低C高Mn钢板, 含S量与板厚方向(Z)的断面收缩率的关系。普通法的情况, 进行铁水予脱硫处理, 尤其是经真空脱气处理了的氧化物少的纯净钢。硫化物和氧化物夹杂减少, 能改善断面收缩率, 而波动范围较大。此外用CAB法Ca处理过钢的情况, 断面收缩率最低值是55%, 而且作为整体来说波

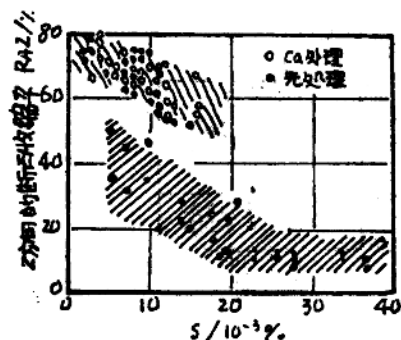


图14 钢板的含S量与板厚方向(Z)的断面收缩率值之间的关系

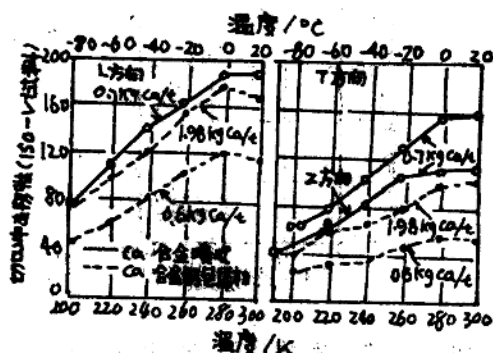


图15 Ca的合金的添加方法对厚钢板冲击异向性的影响