

大型铸锻件文集

沈阳大型铸钢研究所

6
1987

国家机械工业委员会大型铸锻件情报网

目 录

1. 钢包冶金用熔渣和熔剂.....	(1)
2. 真空钢包炉熔炼高纯净钢.....	(21)
3. GRAF精炼特殊钢质量的改善.....	(28)
4. 二次炼钢的新工艺及其设备的要求.....	(39)
5. 从简单的喷粉缶到近代的钢包冶金装置.....	(50)
6. 多元喷粉.....	(57)
7. 用于钢包脱氧和调正成分的 AFFIVAL 包芯线喷射工艺.....	(68)
8. 钢锭重量调正法的开发.....	(77)
9. 蒸气透平壳体铸件制造工艺的改进.....	(82)
10. 耐蚀钢整铸涡轮机汽缸的制造工艺.....	(85)
11. 用于大型铸件的高强度耐冷钢.....	(89)
12. 钢铸件冒口的发热保温.....	(91)
13. 大型铸钢件夹杂物的控制.....	(96)
14. 用计算机推算铸件的凝固速度.....	(100)
15. 利用表面活性物质改善水玻璃性质.....	(110)
16. 呋喃树脂砂铸型用各种硅砂在重复使用时的铸型特性.....	(113)
17. 强化大型长轴件锻造—拔长工序.....	(121)
18. 圆形和短形截面锻件钢锭重量计算与选择方法的改进.....	(125)
19. 用空心铸坯制造静压轴承套锻件.....	(128)
20. 根据锻件热状态来改进其锻造工艺.....	(132)
21. 转子钢钢锭锻粗的特点.....	(135)
22. V型砧锻造圆轴时变形状态的模拟.....	(140)
23. 急骤淬火.....	(144)
24. 热处理炉的现状与未来的展望.....	(151)
25. 用计算确定渗碳淬火的加工方法.....	(158)
26. 控制渗碳层的一个经验.....	(171)
27. CO ₂ 激光法碳素钢的淬火.....	(175)
28. 合金元素对渗碳层韧性的影响.....	(189)
29. 13Cr~4Ni铸钢制造大型水轮机转子的性能.....	(199)
30. 奥氏体原始晶粒度对全球光体共析钢韧性的影响.....	(207)

钢包冶金用熔渣和熔剂

[美] E. T. Turkdogan

该文对钢包精炼钢水和金属时出现的熔渣——金属平衡的有关反应进行了评论, 提出了用钙铝酸盐和铝硅酸盐熔渣把钢的硫和氧脱到低残余含量的有关平衡数据。证实了以萤石助熔的熔渣中, CaF_2 对熔渣的硫化物和磷酸盐容量, 几乎没有作用。还引证了最近对钢水和金属的钢包精炼使用苏打熔渣和卤化物熔剂的研究和开发工作。

C 1985年金属学会。本文曾以较短的篇幅, 提交于1984年6月25~26日在英国格拉斯哥市, 由格拉斯哥 Strathclyde 大学冶金系召开的冶金学开课一百周年纪念大会, 并蒙 Strathclyde 大学在会上发表, 作者是美国钢铁公司, 宾夕法尼亚州, Monroeville 技术中心的。

前 言

那些始终热心于冶金工艺学的研究、讲授和工厂生产管理等本职工作的大多数人, 都敏锐地了解 Strathclyde 大学对高温冶金科学和高温工艺学所做的贡献, 这曾是格拉斯哥英国皇家理工学院约八十年前的要求。

作者在格拉斯哥一百周年纪念大会上的报告, 选择了与 Strathclyde 大学长期对熔渣化学原理的研究传统一致的熔渣材料。这个报告是对所谓钢包精炼的钢铁生产过程有关的金属——熔渣反应平衡数据的评论。在这篇论文中, 所讨论的熔渣——金属反应平衡与钢水和液态金属的钢包精炼有关的熔渣和熔剂有以下类型: (i) 铝酸盐熔渣, (ii) 铝硅酸盐熔渣, (iii) 苏打熔渣和熔剂, (iv) 萤石熔渣, (v) 卤化物熔渣。

铝酸盐熔渣

为了生产“纯净”的高质量钢, 钙铝酸盐基的熔渣广泛地用于当今的钢包精炼; 因熔融的钙铝酸盐增强了钢的脱氧程度, 而且具有高的硫化物容量。

赖因 (Rein) 和奇普曼 (Chipman) 结合热化学资料和试验的硫化物容量数据, 以 Gibbs-Duhem 积分法, 计算了钙铝酸盐熔体中氧化物的热力学活度。他们选定以 CaO 和 $\text{AlO}_{1.5}$ 的摩尔 (mol) 数来表示熔体的成分, 氧化物的分子式 $\text{AlO}_{1.5}$ 就是氧化铝的活度。在 1500, 1600 和 1700 °C 时, 随着 $\text{AlO}_{1.5}$ 转变到 Al_2O_3 , 对二元渣系 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 来说, 其活度数据就是图 1 中的曲线。1500 °C 的曲线以虚线延长的部分为亚稳 CaO 液体的成分。

在图 1 中, 与脱氧反应的平衡常数相结合的氧化铝活度, 采用 Janke 的数据。

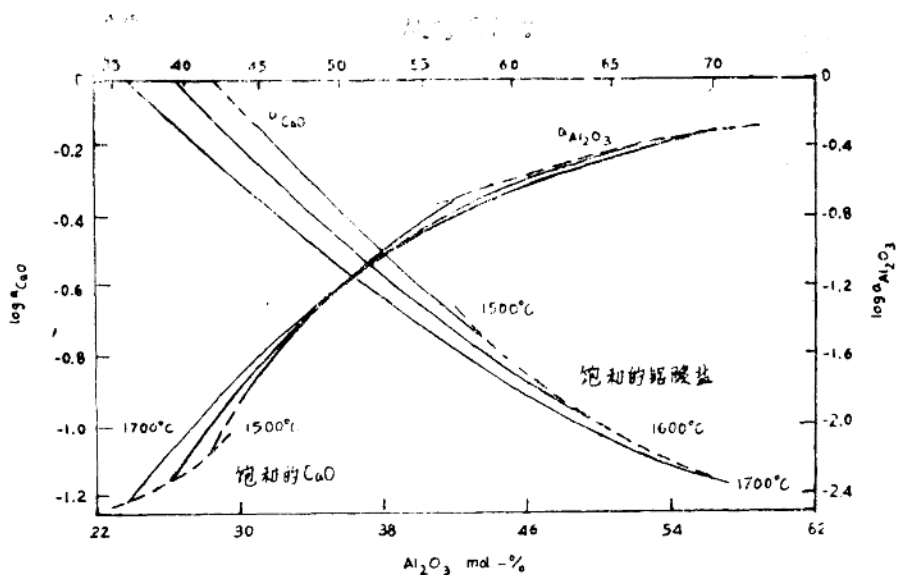


图1 由Rein和Chipman计算的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔体的氧化物活度

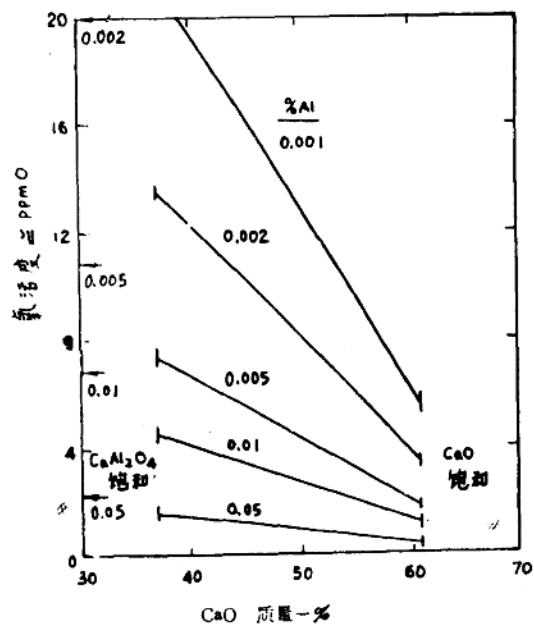


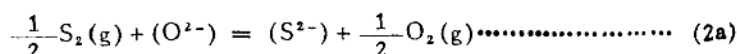
图2 在1600℃时, 钢水中的氧和铝含量与钙铝酸盐的平衡关系; 箭头表示反应生成物的纯 Al_2O_3 值。



$$\log K = \frac{67260}{T(\text{K})} - 22.42 \dots\dots\dots (1b)$$

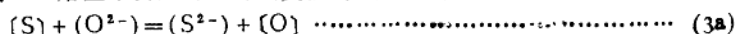
图2为1600℃时钢水中氧和铝的浓度(≅活度)与钙铝酸盐熔体平衡时的平衡关系。箭头表示与脱氧产物 Al_2O_3 平衡的熔质浓度。在1600℃时单独用铝把氧脱到4PPm的钢会熔入0.022%的Al。从另一方面来说,用铝+石灰脱氧,则形成石灰饱和的铝酸盐液态反应产物,只熔入0.0016%的Al,就会得到同样的脱氧程度。在脱氧过程中,为了100%的有效使用加入物,推荐用3分CaO+1分Al质量的混和料,以便得到石灰饱和的钙铝酸盐液体反应产物。

熔渣的硫化物容量,主要从气体——熔渣反应的平衡量测出,即



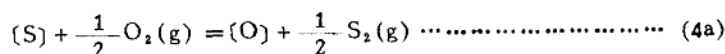
$$C_s = (\%S) \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{S}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2b)$$

对于金属——熔渣平衡,可以写出类似的式子,即



$$k_s = (\%S) \frac{(a_o)}{(a_s)} \dots\dots\dots (3b)$$

根据铁水中溶解气态氧和硫的自由能,有以下的关系式



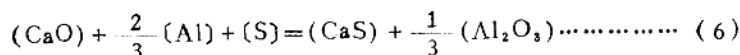
$$K_{\text{Os}} = \frac{(a_o)}{(a_s)} \left(\frac{P_{\text{S}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (4b)$$

$$\log K_{\text{Os}} = -\frac{935}{T(\text{K})} + 1.375 \dots\dots\dots (4c)$$

在低合金钢中,由于 $(a_s) \equiv (\%S)$,则 C_s 与 k_s 的换算按下式即可算出

$$k_s = C_s K_{\text{Os}} \dots\dots\dots (5)$$

最近, Ozturk 和 Turkdogan 测出了以下反应的平衡常数



在这些试验中所使用的铝酸盐熔渣都是与稳固的CaS和CaO或与CaS和一种铝酸盐(CaAl_2O_4 或 CaAl_4O_7)饱和的。而且,还对1550和1600℃时的铝酸盐熔体中CaS的溶解度进行了测量;所测得的这些数据与别人对1500℃所测得数据一起都示于图3。

对平衡进行测量的这些结果与脱氧反应(1)的平衡常数相结合就得到饱和钙铝酸盐熔体的 k_s 值。

利用(5)式由 C_s 值所导出的钙铝酸盐熔体的 k_s 值和直接对饱和熔体所测得的那些值都为一致,见图4。这些 k_s 值与(1)式的铝脱氧平衡常数K和图1中的活度数据相结合,就得出如图5所示的关于钙铝酸盐熔渣与含0.04%Al钢水之间硫分配率的平

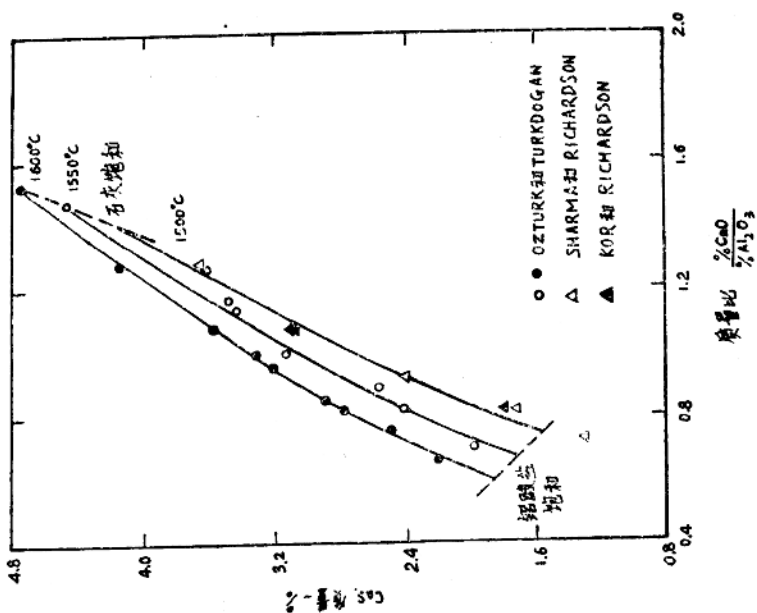


图3 在指定温度下, 钙铝酸盐熔体为质量比 $\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{Al}_2\text{O}_3}$ 的函数。

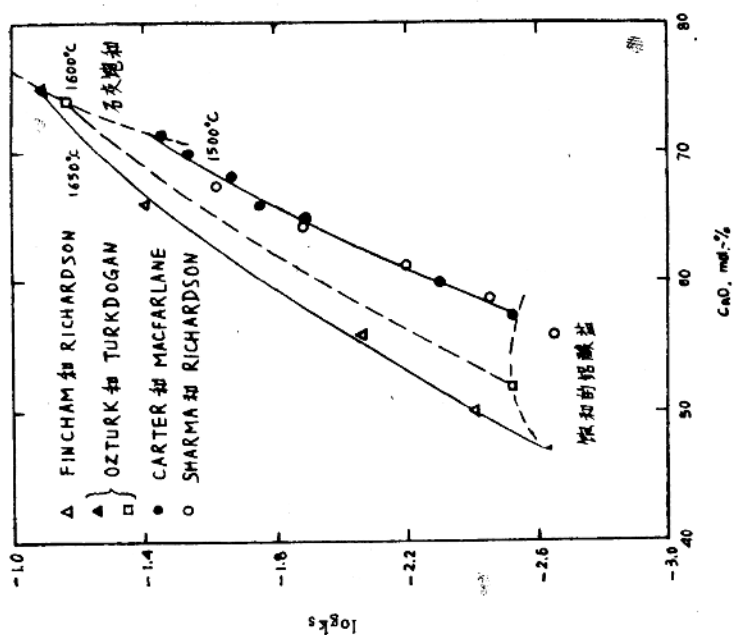


图4 钙铝酸盐熔体的碱化物含量与成分和温度的关系曲线

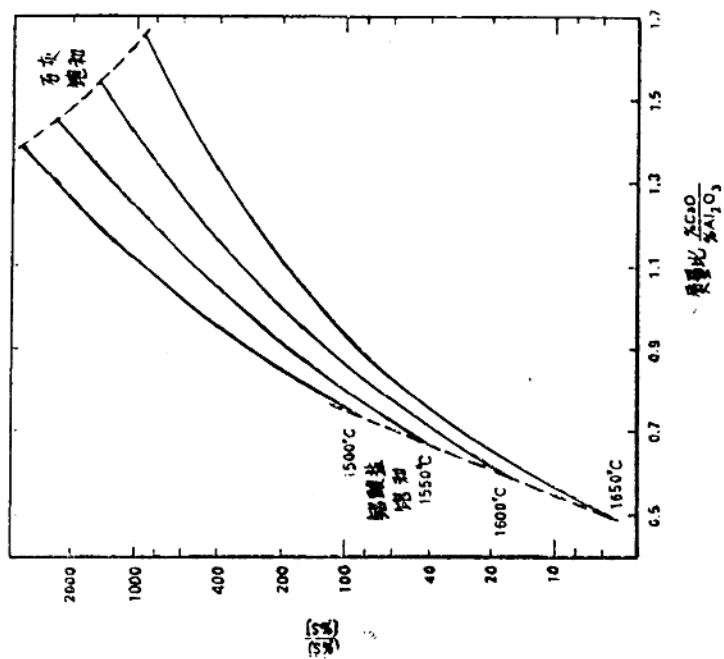


图5 钙铝酸盐熔体和含有0.04%Al的低合金钢水之间的平衡硫分配。

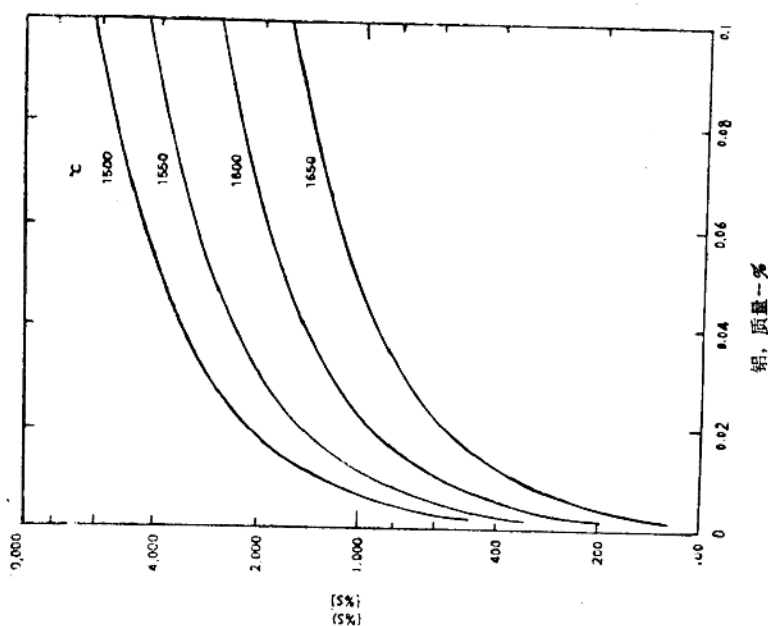


图6 在指定温度下,石灰饱和的钙铝酸盐熔体与低合金钢水之间的平衡硫分配为钢中铝含量的函数关系曲线。

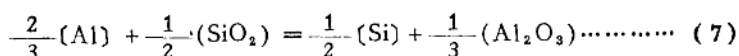
衡关系。对石灰饱和的铝酸盐熔渣来说，钢包处理温度约为1600℃时，平衡硫的分配率约为1500。如果在精炼末期，这种石灰饱和熔渣的硫含量为1%时（约为饱和硫的一半），那么，钢中残余硫的平衡浓度就约为7PPm。铝的浓度对硫的分配率具有明显的作用，对于石灰饱和的钙铝酸盐来说，这种作用示于图6。

如要想得到清活的钢（即像无脱硫作用的铝酸盐夹杂物那样低的总氧含量）而用钙铝盐进行钢包处理时，合成渣的 $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比率和金属中的残铝就应如上述平衡数据所表明的那样有所降低。例如，对钢包处理后含有0.02% S和0.02% Al的钢来说，所使用的熔融钙铝酸盐就应与硫（例如~2%）饱和，而 $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的质量比约为1:1，这是液体成分规格的中限，因此，当用氩气搅拌与金属混合时，这种熔渣就具有吸收钢中氧化铝夹杂的能力。对这种作为例子考虑的特定情况，钢中熔解的平衡氧含量约为2~3 PPm。

铝硅酸盐熔渣

对钢进行钢包精炼所使用的钙铝酸盐熔渣，总会含有一些影响钢中平衡硫分配率和平衡铝含量的氧化镁和氧化硅，从而影响钢的脱氧程度。

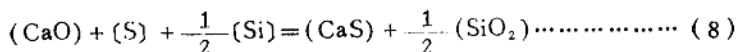
Ozturk和Turkdogan测量了含有铝和硅的铁水与含有5% SiO₂的钙铝酸盐熔体之间如下反应的平衡



情况，其研究结果简摘于图7，表示在平衡时，熔入铁水的铝和硅的活度与含5% SiO₂的饱和铝酸盐熔体之间的关系。熔质浓度约低于0.5质量百分比时，其活度可以采用与质量百分比浓度相等的数字，温度对铁中铝和硅的平衡浓度的影响，石灰饱和的熔体与铝酸盐饱和的熔体正相反。在1650℃和铝的浓度一定时，对石灰饱和的熔渣来说，钢水的平衡硅含量约比铝酸盐饱和的熔渣大24倍。在1550℃时，则石灰饱和熔渣的%Si与铝酸盐饱和熔渣的%Si之比约为0.15。

含5% SiO₂的石灰饱和熔体，在1600℃时的氧化硅活度约为 5×10^{-5} ，氧化铝的活度约为 5×10^{-3} ，两者都是就纯质氧化物而论的。在这些氧化物活度的情况下，反应活动将是缓慢的；因此，在熔质浓度低时（如<0.03% Al和<0.3% Si），在相当短的钢包精炼期内，熔渣和金属之间通过氧化还原反应，铝和硅几乎不产生对流。然而，如果铝酸盐熔渣含有更多的氧化硅，就可能会由于熔渣中氧化硅的氧化作用而使铝从金属中大量的损失到熔渣中去。

兼有硅脱氧的钙铝酸盐处理，根据以下反应式，应带来有效的钢包脱硫作用



钢水中硅和硫的浓度与用CaO和CaS饱和的钙铝酸盐+5% SiO₂熔体相平衡的平衡关系示于图8。

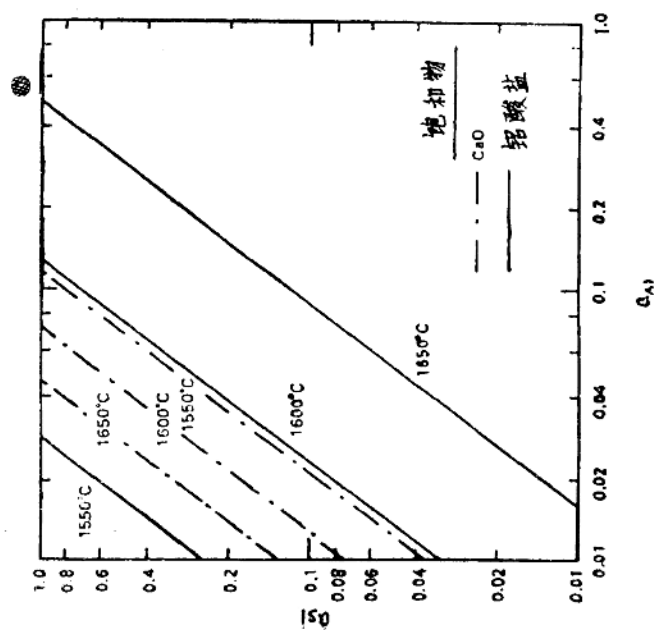


图7 按照Osturdurk和Turkdogan的数据, 温度对铁水中的铝和硅 (同时存在以石灰或一种铝酸盐饱和的钙铝酸盐 + 5% SiO₂ 熔体) 溶解度的影响。

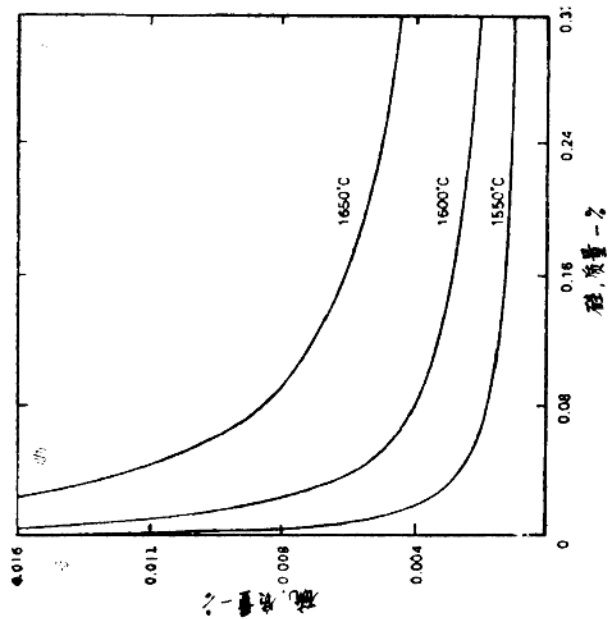


图8 按照Osturdurk和Turkdogan的数据, 铁水中硅和硅 (同时存在CaO和GaS饱和的钙铝酸盐 + 5% SiO₂ 熔体) 的溶解度。

几年前, Kalyanram及其合作者就已测量了1500℃时的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, 和 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系熔渣的硫化物容量 C_s 。在此后对冶金过程的硫反应研究中, 几乎没有利用他们所做出的试验成果, 为了弥补这种疏忽, 这里适当考虑了他们的硫化物容量数据。根据他们的数据所得出的图9中的关系就可以看出: 在相同的碱度 $V = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{Al}_2\text{O}_3}$ 或 $\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}$ 下, 等温硫化物容量比

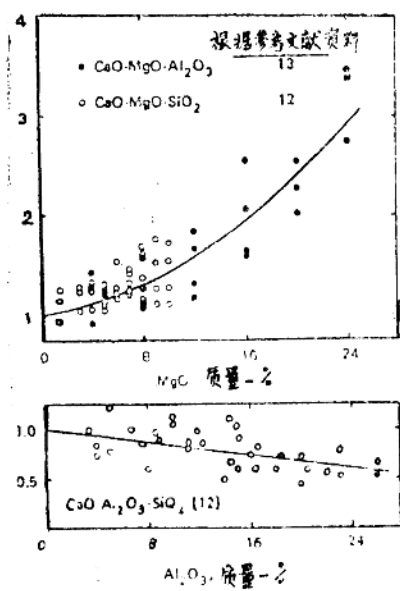


图9 引自 Kalyanram 及其合作者的数据, 在 1500℃ 时, 在同样的碱度 $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 或 $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ 下, 加到钙铝酸盐或硅酸盐熔体的 MgO 或 Al_2O_3 对等温硫化物容量比 $\left(\frac{C_s\text{-三元素}}{C_s\text{-二元素}}\right)_{T,V}$ 的影响。

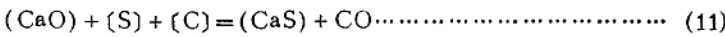
$$\left(\frac{C_s\text{-三元素}}{C_s\text{-二元素}}\right)_{T,V} \dots\dots\dots (9)$$

随着钙铝酸盐或硅酸盐熔体中加入 MgO 量的增加而加大。随着钙硅酸盐熔体中加入 Al_2O_3 量的增加而减少。数据中的分散点是偶然的, 基本上对 V 一值无关。

为了进一步导出有用的数据, 把他们的三元和四元铝硅酸盐熔体的 C_s 值, 用(5)式换算成硫化物容量 k_s 值, 根据这些 k_s 值, 在 CO 的压强为 1 巴, 同时适当考虑石墨饱和下的活度系数 $f_s=6$ 时, 就可以导出以石墨饱和熔体的硫分配率, 这样, 就在图 10 中画出了导出的数据与熔渣碱度的对应关系

$$B' = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2} \dots\dots\dots (10)$$

可以看出, 从 Kalyanram 及其合作者的硫化物容量数据导出的硫分配率与由 Hatch 和 Chipman 直接测得的结果以及 Turkdogan 等人对 $B' < 1.4$ 时的那些结果很一致, 应注意, 图10是关于以下反应式的平衡关系



所以, 对于 C 和 CO 的组合活度及给定的碱度 B' 和温度来说, 硫的分配率与 CaO 的浓度

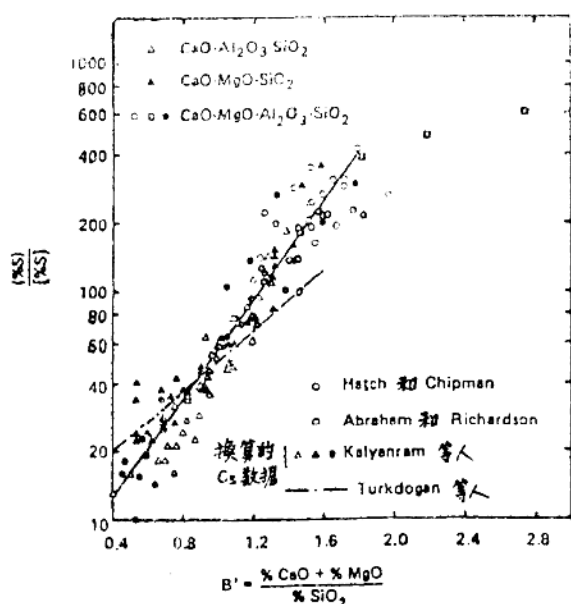


图10 在1500℃的情况下，以石墨饱和的熔体并CO为1巴时，
碱的分配率与熔渣碱度的变化关系；(S)/(S)为40%CaO
的标准化值；(O)和—都是熔渣——金属的平衡量。

成正比。为此，图10中的所有数据点都是按高炉熔渣一般含量为40%CaO标准化了的。对于1500℃下， $a_c=1$ ， $P_{c.o}=1$ 巴时，并且CaO为40%的一般平衡数据，可以用以下表达式表示

$$\log \frac{(\%S)}{(\%S)} = 1.033B' + 0.745 \dots \dots \dots (12)$$

最近，已由Turkdogan和Martonik在1600℃和已知CO分压的情况下，根据铁水中与稳固的CaO和CaS同时存在的硫和碳的熔解度大小，测出了反应式(11)的平衡常数。这些熔解度的量值与已知的活度系数 f_c 和 f_s 一起，就得出平衡常数，

$$K_{c.s} = \frac{P_{c.o}}{(\%S)(\%C)f_c} \cdot \frac{(a_{c.s})}{(a_{c.o})} = 8.33 \text{ (在1600℃时)} \dots \dots (13)$$

这个值低于从热化学收集的数据乘以0.61的系数所计算的值。

关于用烧成石灰或碳化钙对液态金属进行钢包脱硫时，平衡硫的含量如下：在CO的压强为1巴和与稳固的CaO和CaS同时存在的石墨饱和和熔体的情况下，在1600℃时的金属就会含有约4PPmS，而在1400℃时约为8PPm，实际上，用烧成石灰喷射，就能把金属的硫脱到约200PPmS，然而，Emi和Iida用粉状石灰石喷入转运包中约1400℃的液态金属，能把液态金属的硫脱到12PPmS，脱硫效率之所以能提高到平衡硫的水平，我们认为这是由于喷入的石灰石粉料就地分解而形成反应性较高的精细而弥散的CaO

所致，另一优点是分解出的 CO_2 与液体金属的硅产生放热反应，从而补偿了热损失。

萤石熔渣

氟化钙通常是加到精炼金属的熔渣中；连续浇注的结晶器熔剂和电渣精炼的熔渣均含有高百分比的氟化钙。加入氟化物，主要是为了降低液相温度和熔渣粘度。熔渣中的氟化物离子与熔渣中的氧化硅和氧化铝以及炉气中的水汽相反应，生成挥发性的氟化物 SiF_4 ， AlF_3 ， HF ，其中还有蒸气状态的 CaF_2 ，可参阅关于萤石基硅酸盐和铝酸盐熔体的蒸发研究所提出的论文，还可参阅 Davies 对有利于高温冶金 CaF_2 基熔渣的化学性质的评论文章。

Kor 和 Richardson 测定了 1500°C 时 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔体的硫化物容量 C_s 。其数据以不同的形式示于图 11 中，为 $\frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{CaO}}$ 质量比一定时所画出的 $\log k_s$ 对 CaF_2 浓度的曲线。可以看出， CaF_2 对铝酸盐熔渣的硫化物容量影响不大。然而， CaF_2 可对 CaO 和 CaS 两者进行助熔；对于 1500°C 时恒定的平衡来说，液相约含有 60% CaF_2 、20% CaS 和 20% CaO 。因此，在喷入的烧成石灰中加入 5~10% CaF_2 ，就会减少石灰颗粒被一层 CaS 包着的现象，从而提高钢包脱硫的石灰利用率。

由于时兴用氟化物基熔渣或熔剂对液态金属进行脱磷，因此，人们关于 CaF_2 对熔渣的磷酸盐容量可能的影响进行了许多推测。为了表明磷的分配率为熔渣成分的函数，Healy 提出了一个经验公式；把这个公式用于氟化物熔渣时，得出了一些反常的结果。例如，由 Kawia 等人证实，这样的运用就预示着含 80% CaF_2 基熔渣的分配率 $(\%P)/(\%P)$ 约比无 CaF_2 熔渣大四个数量级，这是一种不可能的情况。

用石灰和氧化镁饱和的碱性炼钢熔渣，在既定温度下的 k_{Ps} 表示为熔渣中氧化铁含量的一次函数。

$$K_{Ps} = \frac{(\% \text{P}_2\text{O}_5)}{(\% \text{P})} - (1 + \% \text{SiO}_2) \dots\dots\dots (14)$$

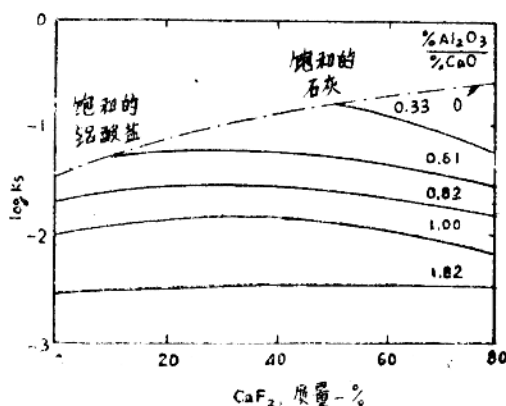


图 11 1500°C 时 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔渣的硫化物容量 k_s ，引自 Kor 和 Richardson 的数据。

根据此原理, Kawia等人 and Kikuchi 等人1600℃时的数据就是图12中的曲线, 其中虚线表示以前研究中所估定的炼钢类复合熔渣(含0~5% CaF_2)的平衡关系。应注意的是, Kikuchi等人以图解的形式把他们所得到的结果作为含有约4% SiO_2 和1~2% P_2O_5 的 MgO 饱和熔渣的准三元系 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{FeO}$ (总量为88%) 中 $(\%P)/(\%P)$ 的等值线。鉴于熔渣成分的差异性, 在试验研究方式大不相同的结果之间总的说来是一致的。

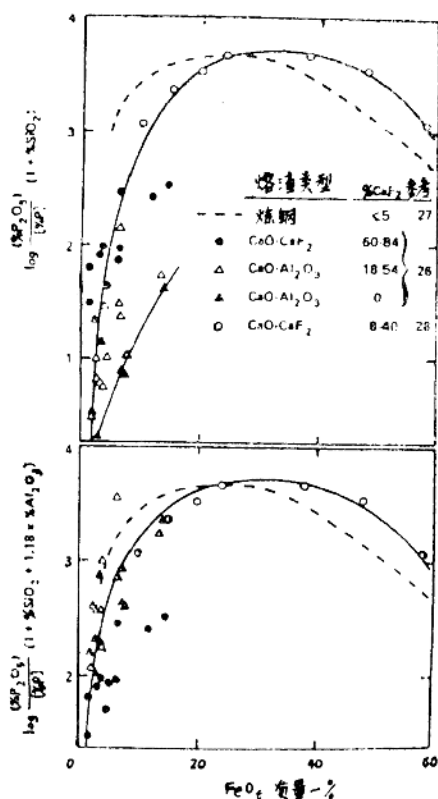


图12 在1600℃时, 以氟化钙和钙铝酸盐熔渣的氧化铁含量平衡关系 $k_{p,1}$ 的变化与饱和的炼钢类熔渣的对比。

$$k_{p,0} = \frac{(\%P)}{(\%P)} \cdot (a_0)^{-2.5} \dots \dots \dots (16)$$

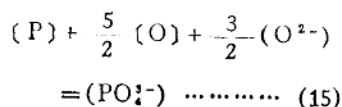
根据最近对熔渣与金属之间的磷分配现有平衡数据的研究, 作者导出了以下表达式, $\log k_{p,0}$ 的值在 ± 0.3 的范围内变动。

$$\log k_{p,0} = 0.0667(\% \text{CaO} + \% \text{CaF}_2) + \frac{19872}{T(K)} - 8.566 \dots \dots \dots (17)$$

表示氧化镁或石灰饱和熔渣的 $k_{p,0}$ 与温度和成分的关系。所使用的是温度为 1550~1700℃ 和熔渣含有接近于零到60% CaO (CaF_2 可有可无) 情况下的试验数据。

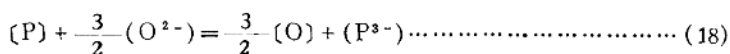
铝酸盐负离子与硅酸盐和磷酸盐负离子聚合, 形成复合的铝硅磷酸盐负离子。因此, 在函数关系 $k_{p,1}$ 中, 可能包含氧化铝。设0.5摩尔 Al_2O_3 相当于1摩尔 SiO_2 , 则 Al_2O_3 的质量浓度作为氧化硅的摩尔当量, 就等于 $1.18 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3$ 。在图12的下图中就是 $\log (1 + \% \text{SiO}_2 + 1.18 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3)(\% \text{P}_2\text{O}_5)/(\%P)$ 对熔渣总氧化铁含量的曲线, 根据上述分析得出: CaF_2 对熔渣的磷酸盐容量无特殊的作用。此时的 CaF_2 就象 CaO 的作用一样, 在液态金属温度下使用 CaF_2 时, 其在熔渣中的主要作用是为了降低液体温度和降低熔渣粘度。用含有15~25% FeO 及低浓度 SiO_2 和 Al_2O_3 的石灰饱和熔渣就可得到最高的 $(\%P)/(\%P)$ 分配率。

对于以下脱硫反应式来说



其平衡状态还可利用熔渣的磷酸盐容量 $k_{p,0}$ 来表示,

在氧势充分低的情况下，磷在熔渣和熔剂中分解为磷化物离子

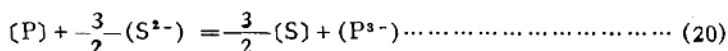


这种熔渣的磷化物容量以下式表示之

$$k_p = \frac{(\%P)}{(\%P)} (a_o)^{1.5} \dots\dots\dots (19)$$

根据气体——熔渣——金属平衡时的测量结果，Tabuchi 和 Sano证实了在 1550℃ 时的钙铝酸盐基熔渣在约 10^{-10} 巴 O_2 的条件下就发生磷化物转变到磷酸盐的反应，而对石灰饱和的 $(CaO + CaF_2)$ 基熔渣则在约 10^{-10} 巴 O_2 时才发生。

对于石灰饱和的 $(CaO + CaF_2)$ 基熔渣来说， $k_p = 3.76 \times 10^{-11}$ 的值是得自 Tabuchi 和 Sano 1500℃ 下的数据。根据图 11，相同类型熔渣的 $k_s = 0.25$ 。这些数据产生于硫化物——磷化物的共轭反应，



其平衡关系式为

$$(\%P)/(\%P) = 3 \times 10^{-10} \{(\%S)/(\%S)\}^{\frac{3}{2}} \dots\dots\dots (21)$$

这个例子说明：氧化物熔渣对磷化物离子的容量，相对于硫化物离子来说，非常微小。

在最近的出版刊物中，Takeuchi 等人根据他们用 100 吨液态金属的试验，提出了一篇关于在液态金属精炼时用氧喷入熔剂而发生瞬时反应的有趣报告。就是在低于转运包金属液面 1.5 米深处，用一种 $4O_2-N_2$ 的混合气把石灰、铁矿石和萤石混合料喷入。曾用电动势测氧仪测定了金属熔池各部位的氧活度。在熔池中远离气流和低于熔渣层很深处的氧活度都接近于碳——氧与 CO 平衡所需之值；在渣层附近的氧活度约大 100 倍，而在喷咀附近则约大 1000 倍。熔体各部位氧活度的变化，一般说来，是与液体流动形态一致的。在 1300℃ 时，大约能把含碳约 4.4% 金属的磷从 0.1 脱到 0.01% P。人们根据金属和熔渣试样的成分以及所测得的熔渣层附近的氧活度，估算出熔渣的磷酸盐容量。对于碱度 $V \approx 3$ ，以 CaF_2 助熔的熔渣，人们得出了 1300℃ 时的 $k_{p,o}$ 平均值约为 4×10^9 ，按照 (17) 式提供的熔渣——金属平衡数据，由于对石墨饱和和铁中活度系数 $f_p = 5$ 的 $k_{p,o}$ 进行适当调整，对于含 60% $(CaO + CaF_2)$ 的熔渣来说，1300℃ 时的 $k_{p,o}$ 为 $3 \times 10^8 \sim 1.2 \times 10^9$ 范围内的某一个值。以上列举的现场实测结果，总的说来是与平衡数据一致的。

苏打熔渣和熔剂

早在贝氏麦炼钢初期，碳酸钠就用于液态金属的包内脱硫了，当时叫做苏打粉处理。碳酸钠助熔的熔渣对生铁水的脱磷效率，根据早先 Maddocks 和 Turkdogan，继而 Chater 和 Charles 以及 Oelsen 的研究，对原始磷含量高的生铁是有限的。对液态金属进行苏打粉处理的现时意义是在于铁水中碳含量高的情况下，强制的去除硫、硅和磷，从而炼钢阶段就仅因脱碳而吹氧了；同时，炉内只需少量的熔渣就行了。

近年来，主要是日本，在 1275~1325℃ 的温度下，在包内用苏打熔渣和熔剂对液态

金属进行脱硫和脱磷方面已做了相当大量的研究工作。所做的大部分研究工作，导致许多试验员免不了有某些重复，而对熔渣和金属试样的成分所提供的数据，往往还缺乏详细的资料。在本讨论中，我们只挑选几篇论文来进行参考，以说明用碳酸钠对液态金属进行钢包精炼时所发生反应的主要特性。

由Marukawa等人从石墨坩埚中装有3公斤熔体的坩埚试验所取得的典型结果示于图13。在1300℃随熔体形成的熔渣为含有6~11% P_2O_5 、2~3% FeO ，和约1% S的熔

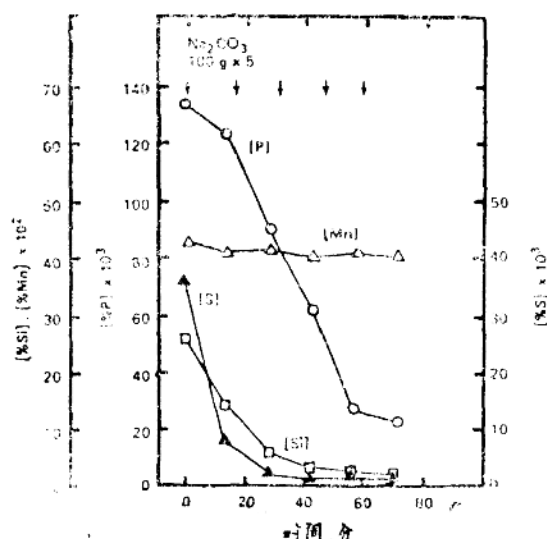
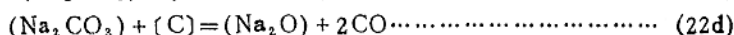
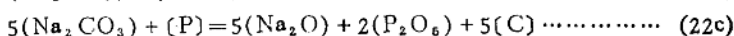
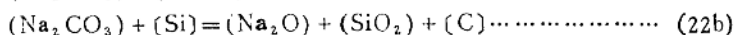
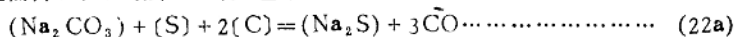


图13 按照Marukawa等人的数据，加有苏打粉的液态金属中硅、锰、磷和硫含量的变化（在1300℃时，石墨坩埚内的金属为3公斤）

融硅酸盐。随着温度不断提高，由于钠的蒸发损失较大，从而熔渣的碱度 Na_2O/SiO_2 也就随之而降低，脱硫和脱磷量也减少。全部反应可表示为



碳酸钠起一种氧化剂的作用并产生 Na_2O ，以助熔反应生成物 Na_2S 、 SiO_2 和 P_2O_5 。按照反应式 (22e)，在温度愈高和碱度愈大的情况下，钠的蒸发就变得更加剧烈。

在实践操作中，在钢水包内的液态金属，首先把硅脱到 0.1% Si 左右。接着排除硅质熔渣，然后用氧—氮混合气把碳酸钠与一些铁矿精粉一起喷入液态金属中。对液态金属进行苏打粉处理和熔渣中的碳酸钠脱硫的详细资料，可参阅 Marukawa 的报导和 Matsuo 等人的论文。

对温度为1300~1350℃的液态金属进行苏打粉处理所得到的熔渣碱度对磷分配率的影响示于图14。虚线表示分批向铁水（~3公斤）而加入碳酸钠的一些坩埚试验结果。分散在阴影区内的，是向混铁炉式铁水包内盛有质量为250吨的液态金属喷入苏打粉所

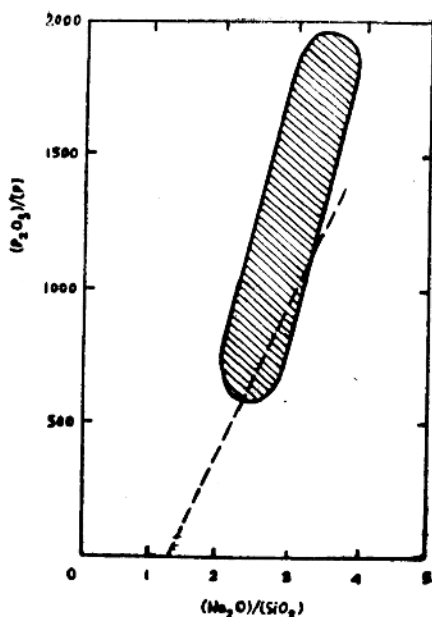


图14 按照Marukawa的数据, 硅磷酸钠与石墨饱和铁水之间在1300℃~1350℃时的磷分配;为坩埚试验, 阴影区为在包内(250吨)喷苏打粉

得到的结果。以后, Yamamoto等人用碳酸钠, 同时用氧气顶吹对液态金属进行精炼的实验室研究中得到了以下关系式 (温度在1250~1450℃, 碱度 B_2 从1.2到2.0时)。

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{(\%P)} = 0.64B_2 + \frac{11400}{T(K)} - 4.98 \dots \dots \dots (23)$$

其中 $B_2 = \frac{\%Na_2O}{1.03(\%SiO_2) + 1.31(\%P_2O_5)}$

系数1.03和1.31是由于对 $Na_2O \cdot SiO_2$ 中的 SiO_2 和 $3Na_2O \cdot P_2O_5$ 中的 P_2O_5 设想为苏打的摩尔当量而得来的。

在实验室试验中, Tsukihashi 等人用控制钠势的办法来使CO为1巴时的石墨饱和的铁—碳—磷熔体与含40~60% Na_2O 和5~25%的钠硅磷酸盐熔渣平衡, 他们证实了: $\log(\%P)/(\%P)$ ※差不多与以摩尔比 $Na_2O/(SiO_2 + PO_{2.5})$ 表示的碱度成线性函数, 例如, 在1200℃时的 $(\%P)/(\%P)=1$; 100和1000时, 则碱度分别 ≈ 0.5 , 1.0和1.5。尽管由于所用碱度比的差异性而造成上述各试验员的数据有适当的偏差, 但一般说来是符合温度和熔渣成分对磷分配率的影响规律的, 遗憾的是, 这些试验员谁都没把他们的试验结果罗列出来, 因此, 对熔渣—金属平衡状态的一组数据, 即使需要, 也难以确定。

Inoue和Suito测定了CO为1巴、温度为1250和1350℃时的硅酸钠熔渣和石墨饱和铁之间的平衡硫分配。某些熔渣含有5~16% MgO 或 CaO 。在确定碱度比时, 他们对石灰的苏打当量取0.3($\%CaO$)。把他们在温度为1250~1350℃时的数据, 可以用一

※ 原文为 $\log(\%P)(\%P)$, 疑为 $\log(\%P)/(\%P)$ 之误

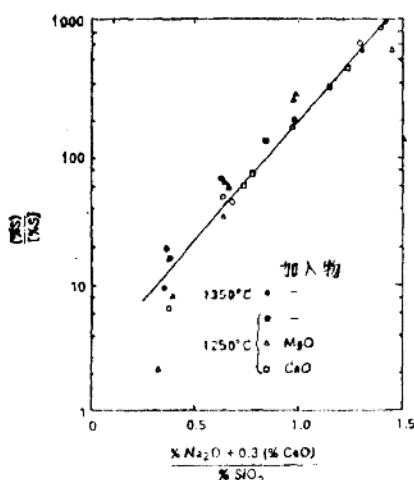


图15 使用Inoue和Suito的数据, 当CO为1巴时, 硫的分配率随石墨饱和的苏打熔渣碱度而变化

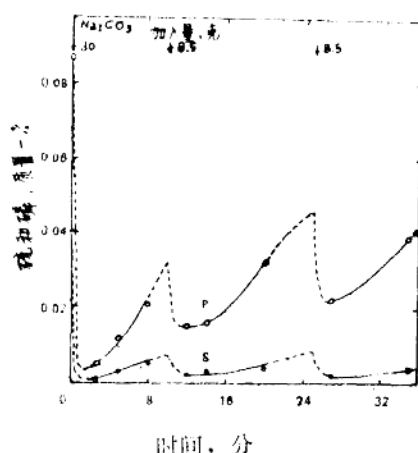
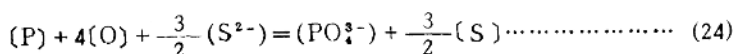


图16 按照Kor的数据, 在氩气气氛中1350℃时300克碳素饱和的铁水表面, 间断加入碳酸钠的脱硫和脱磷量的变化。

条直线示于图15, 根据Yamamoto等人的试验所得到的硫分配率, 比图15中的那些数据要低得多, 这也许是由于在苏打粉与铁水的反应过程中进行氧气顶吹的原故。

以苏打粉处理液态金属时, 由于钠通过 (22e) 反应式的蒸发所引起的熔渣成分不断变化, 因此, 所得到的磷和硫的分配率可能并不是真正的平衡值。实际上, 在许多实验室试验中已有记载: 延长苏打基熔渣与铁水的反应时间, 导致磷和硫从熔渣还原到金属中去的现象。这就是图16中所示的、使用Kor对原来就含有约0.09%P和0.04%S石墨饱和的300克铁水进行试验的数据。在1350℃时的氩气气氛中, 对熔体面上首批加入30克 Na_2CO_3 后不久, 硫和磷就快速的从金属中被脱除, 随即又还原到金属中去, 磷的还原更明显。随着第二批和第三批 Na_2CO_3 (每批8.5克) 的加入, 不出所料, 也产生了硫和磷从金属转移到熔渣, 然后再从熔渣还原到金属中的循环。Inoue和Suito曾在带有熔融碳酸钠的石墨饱和铁水中观察到硅、磷、钒和铌的氧化作用也有类似的情况。

由于硫和磷之间有如下的共轭反应



与脱硫的同时发生的脱磷, 比没有脱硫情况下的脱磷速度更快。这种可能发生的情况, 已被例如Takenouchi等人 and Ohguchi等人用实验方法所核实。

低熔点的苏打基熔渣和 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 基熔渣都对普通耐火材料的钢包内衬有腐蚀作用。最抗这些腐蚀性熔渣的耐火砖是与 $\text{SiC} + \text{C}$ 或 $\text{MgO} + \text{C}$ 结合的高铝砖。