

氧气转炉炼钢

新编及定氧译文集

鞍钢钢铁研究所科技情报室

一九七八年七月

目 录

1. 琼斯 — 劳林钢公司氧探头的应用	1
2. 定章探头	11
3. 定章探头在炼钢过程中的应用	33
4. 定章探头 — 控制BOE脱氧操作的辅助手段	59
5. 控制Q — BOP 中温度的方法	77
6. 转炉钢水测温方法	86
7. 转炉期钢水温度的连续测量	102
8. “CELOX — AL” 微差电位测定法和合金应用	109



琼斯—劳材钢公司定氧探头的应用

钢中氧含量是影响铁合金回收率的关键参数之一，同时，浇注时溶解的氧对沸腾和半镇静钢的质量影响较大。但是直到最近几年仍没有有效的方法快速测定钢的氧含量。冶金学家们自己发明了一些方法。测定渣的化学活动性或氧化状态的较早的一个方法是倚借它的宏观现象。然后快速定碳分析应用导致了碳—总氧关系曲线的发展，对熔池的氧化状态提供了较好的指示。在此情况下测得的氧为总氧，包括化合的氧和溶解的氧。

约5年前(1959)直接测定钢水中溶解氧的定氧探头在工业上可以应用。在J & L利用这种定氧探头进行试验以确定探头是否能提供出钢前钢液的氧活度的有效测量。以后工作扩大至我们的三个碱性转炉车间用定氧探头研究各种炼钢现象，并考查是否能够将氧探头用于：(1)发展改进沸腾、半镇静，和镇静钢的冶炼工艺，及(2)发展合金化的操作产生比较均匀的钢内的钢水成分。

利用定氧探头作为试验手段

定氧探头的外形象热电偶，並以同样的方式应用。操作是根据电池原理，它产生一个与熔池氧和参考氧流之间的差成比例的电动势。最初工作是在格杜哈姆试验室进行以真空感应炉的氧试样验证电动势的测量结果。这个工作完成后，在阿里奎巴的BOF，克里夫兰的BOF和电炉和匹茨堡的平炉车间进行试验。

熔池中碳氧关系:

利用定氧探头测定了熔池中各种碳含量时氧的溶解量(图1)虽然实验的结果一般地高于玄侖的平衡曲线,但溶解氧与碳的关系的一般倾向是表现出来了。可以看出平炉中的氧含量比BOF中的变化较大。平炉中氧含量变化增加的原因可能是由于(1)精炼时使用氧枪,(2)废钢的数量、尺寸和预热时间的变化,(3)应用炉顶氧燃烧组预热废钢和(或)(4)精炼时间的变化,特别是低碳钢。

在BOF中,碳含量在0.06%以上的钢种,碳氧关系可用下式代表:

$$O_2 \% = 0.1474 + \frac{0.0029}{\% C} - \frac{414.29}{T^{\circ}(F)}$$

该式的标准偏差为30ppm的氧。

在平炉中,在严格的出钢温度范围内,碳氧关系为下式:

$$O_2 \% = 0.0175 + \frac{0.0028}{\% C}$$

平炉中氧的变化率为 ± 100 ppm,明显地高于阿里奎巴转炉的 ± 30 ppm。由于BOF的氧变化率较小,根据出钢时的碳和温度进行脱氧与根据氧的测定进行脱氧同样有效。但在平炉车向应当测氧而不应该根据碳—温度关系进行脱氧,在完成这个时间的计划后,就致力于改进脱氧操作。

沸腾钢

对阿里奎巴BOF冶炼的几炉沸腾钢进行了取内和模内测

氧。在这些炉次中沸腾激烈，炉内氧含量为 325—350 ppm，模内沸腾开始时氧为 150~250 ppm。以后在沸腾中的测量显示出，在开始有稍微的减少之后，最终氧含量增加了。这是由于从大气中吸入氧气，並说明为什么沸腾作用是自身维持的。

炉内测氧控制沸腾钢可能是吸引人的，特别是对那些敞口式钢锭模。但是用普通的敞口式沸腾钢调查的结果显示出，除了与正常脱氧操作偏差较大的例子外，控制浇注温度比控制氧含量有较大的效果。然而，控制机械封顶钢较为困难，初期结果指出，虽然对于过程控制中熔解氧的严格控制並不需要，定氧探头是有效的工具手段：在产品质量的控制特别有帮助，将炉内氧含量降低至良好沸腾作用所需的最低水平，並从而阻止模内添加剂。

半镇静钢：

通常半镇静钢用硅作为主要的脱氧剂。但是，近来硅夹杂物对成品性能的有害影响已导致铝半镇静钢的重要性增加了。在匹茨堡平炉利用熔池氧的测量确定所需的炉内加铝量的初步试验已证明相当成功。我们的目的发展一种操作，在炉内脱氧至稍微地脱氧不足的程度，而然后在模内调整。试验工作正在大力地进行，目的在于制造我们的大多数优质铝半镇静板钢。

第二种探讨是在克里夫兰的电炉车间试验的，目的是利用炉内氧的测量决定模内精细调整所需的加铝量，而在凝固时获得要求的钢板性能。为了确定这种概念的可实行性，进行了炉内和模内的氧含量的测定，确定钢板性能和氧含量之间的关系。在所有观察的炉次中，没有进行模内加铝。观察结果指出在若干类型的钢板性能中（图2）氧含量有显著的重迭。这种重合

~4~

说明在凝固过程中说明半镇静钢性能的其他参数是重要的。虽然这些钢中的氧和氮含量没有测定，凝固过程的数学模拟证实了这些元素少量变化的影响，为文献中报告的那样。在这些试验过程中所作的其他观察为对同样的氧含量来说碳较高的钢需要微内添加剂阻止管状气泡，此时碳低的钢的凝固具有较小的上涨。最后，也观察了某些元素为铬、钒和铜等的存在的量小于充分脱氧所要求的量，凝固时影响钢的性能。结论为单独控制氧含量对于凝固时严格控制半镇静钢的性能是不充分的。

利用定氧探头作为操作工具

镇静钢：

在阿里查巴厂用定氧探头推导的氧—碳关系，用来发尸所有镇静钢的加铝量的方程式。

回归分析产生下列的方程：

$$(\%Al)_{加入} = 0.0280 + 0.46(Al)_F + \frac{0.0049}{TDC} \pm 0.012$$

此处 $(\%Al)_{加入}$ 为加入的铝量 (%)

$(Al)_F$ 为规定的残余铝量

TDC 为倒炉时碳含量。

将方程式的系数乘以 2,000 磅，显示出铝的固定损失为 0.56 磅/吨 ($0.028\% \times 2000$) 和可变的损失为 0.24 磅/吨 ($\pm 0.012\% \times 2000$)。尽管这种可变损失是由于出钢时、钢流的氧化、机械损失等的不确定性，利用这种方程式进行钢的脱氧能成功地符合铝含量的规定。保证 95% 的 DQAK 钢在要求的铝含量内完成。

在平炉中，低硫钢的生产通常伴随着高渣量和渣的高FeO含量，与BOF不同，渣随钢进入钢中。在钢中渣与铝接触导致铝氧化到某种程度。在匹茨堡厂这种氧化，结合熔池氧含量的变化，使得符合要求严格的铝镇静钢的规定产生了困难。更明显地是产生更多的低碳DQAK钢。为改进这种钢种符合规定，在1972年10月开始了执行一个方案，利用熔池氧的测定确定所需的加铝量。研究部门提供了理论控制图表，在计划方案开始时帮助工厂人员。执行这种图表，DQAK钢在规定的铝范围内的增加了10%。以后改变铝加入的计划和改进合金化的技术已产生了另外10%的改进，主要的改进是铝含量较高的改进。铝的成分为0.05% C（平常表示熔池氧含量较低）的DQAK钢与标准的0.04% C的比较，利用定氧探头使铝的加入量减少（图3），而结果铝含量高的失误减少了50%。定氧探头试用以后数星期内，平炉操作者接受了它作为继续下来的生产工具。

在匹茨堡厂对DQAK钢铝量的明显成功，导致了钢种B管边钢采用类似的方法。在匹茨堡，这种钢用保温帽生产，但要求残铝低于0.020%。这种钢的性能也很好（图4）。下一合理的步骤是利用熔池氧的测定在敞口式钢锭模中生产这种产品。

铁合金化的操作：

对钢种B管边钢实现加铝计划表后，企业进行发生产铁合金化计划表比加铝计划表取得了更大的成功（图5）。定氧探头的利用扩大包括：（1）DQAK钢锰铁的加入，（2）化学成分与钢种B管边钢相似的若干钢种的锰铁加入，和（3）低合金高强度钢铝和锰铁的加入。这些钢种约占匹茨堡产品的25%。

~6~

炉长和冶金人员都供应了手册包括所有的定氧探头计划表(图6)。利用这种计划表,锰铁的消耗已显著减少,不仅因为改进了脱锰的控制,也因为该计划表提供了一个丰田能遵守的标准。

随着时间的进行,操作者愈来愈倚靠定氧探头,而两种事已十分明确。

(1) 所有炉口的定期检查和校正保证准确的测量是主要的。

(2) 因为所有合金化的计划表是由实验制订的,必须定期地检查,因为炉内合金化操作或合金质量的改变能显著地改变确定合金加入计划表的回收率——熔池氧的关系。

将来的工作:

定氧探头将在丁&L继续使用。

1、协助改进炼钢方法中的变化为增加BOP的吹氧量或平炉的新冶炼工艺。

2、协助发尸机械封顶的和铝半镇静钢的脱氧操作。

3、发尸区茨堡平炉所有钢种的炉内加锰铁的计划表。

4、研究发尸其他合金炉内加入的计划表

结论:

我们已经证明,当氧的变化率大时,为匹茨堡的平炉,可以根据熔池氧的测定改进控制脱氧和铁合金化操作。另一方面我们已经指明,当熔池氧含量可用碳含量估计时,也可以根据碳含量确定操作。在沸腾钢的情况中,我们已指出,炉内测氧可用于发尸最佳操作。我们也作出结论,当其他变数比氧含量重要时,如铝半镇静钢的情况,炉内测氧的价值有限。

孙洪献译自:《平炉会报》,1974年,V.56. P336-344

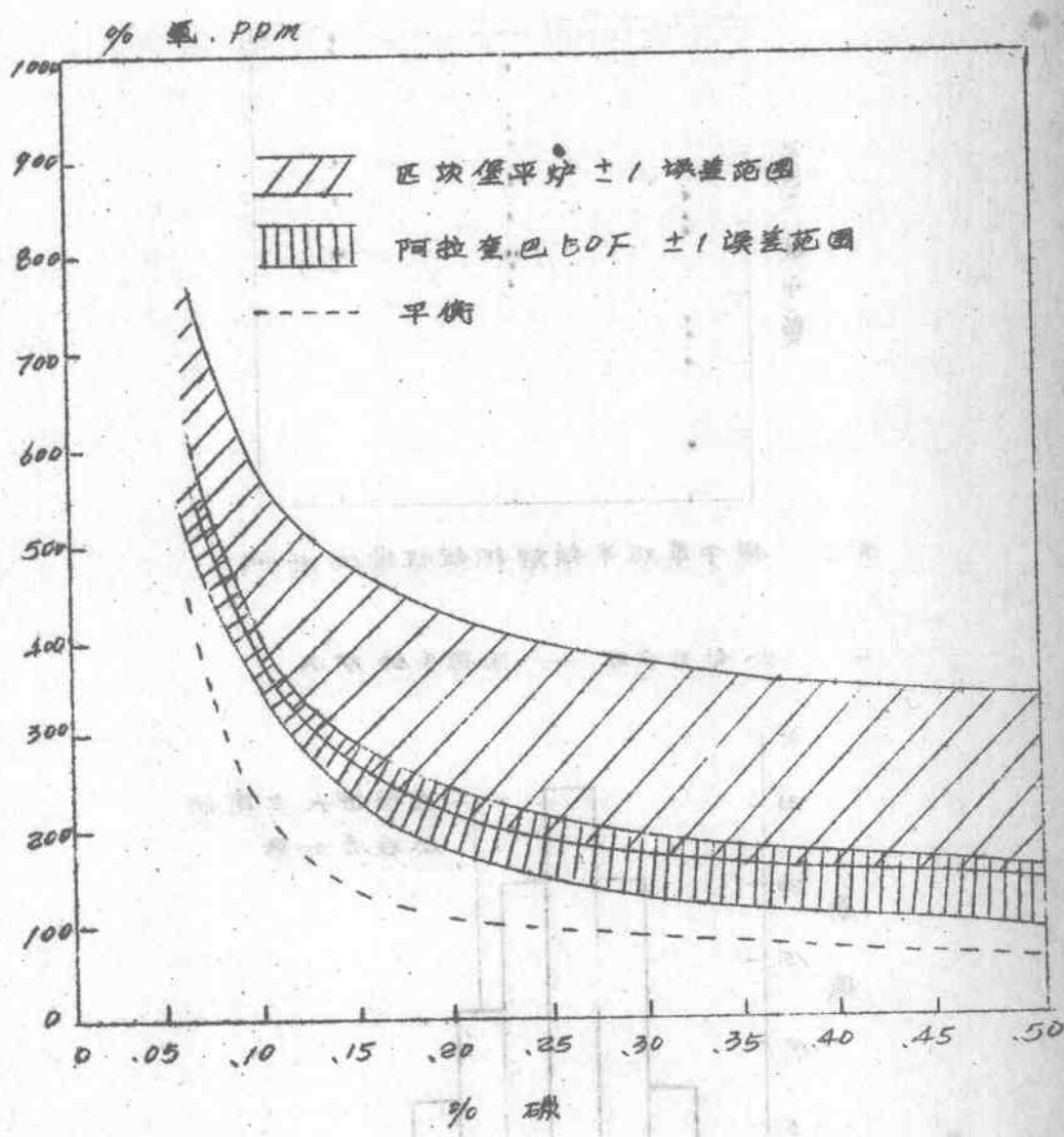


图1 BOF和平炉中溶解氧和碳之间的关系

半镇静钢

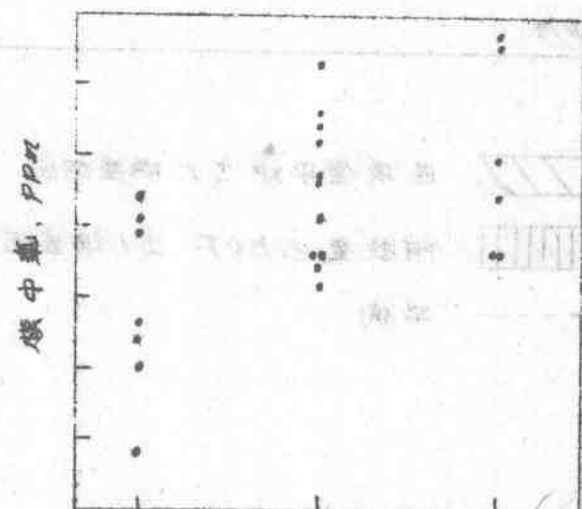


图2 炉中氧对半镇静钢屈服性能的影响

加铝量分布 —— 用探头的炉次

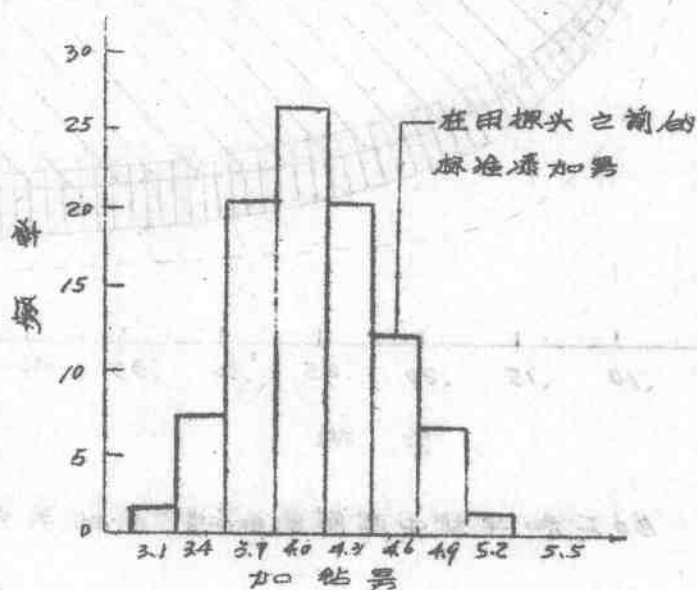


图3 用定氧探头和不用定氧探头的平炉钢加铝量的比较

铝 残 留

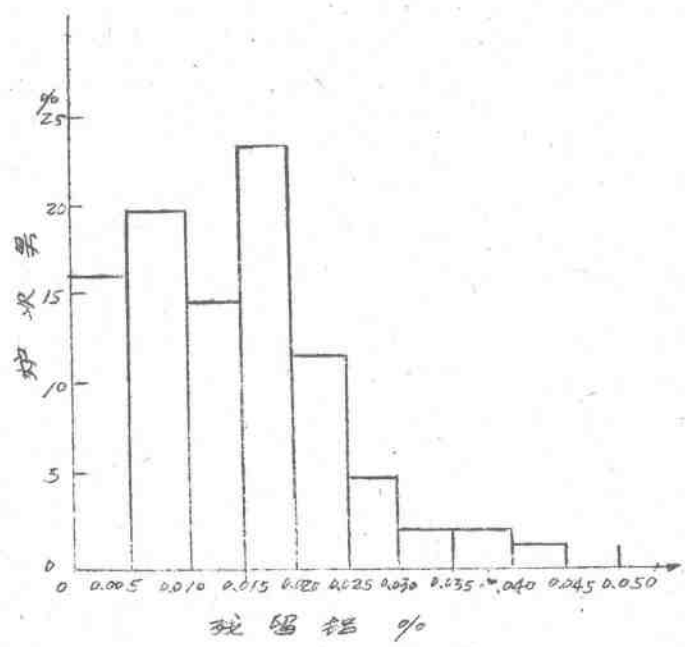


图 4 用定氧探头时平炉钢中残铝的分布

锰 分 布

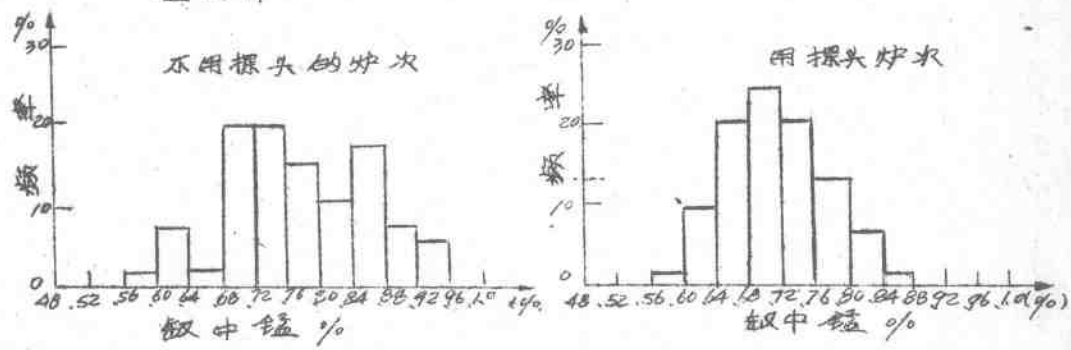
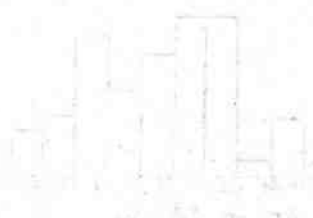


图 5 将定氧探头用于普通炉次时锰分布的比较

~10~

(照 片 略)

图6、根据定氧探头测得出的
如附表说明



定氧探头

摘要:

由于消耗式定氧探头的普及,测定钢液中的氧活度已成为可能。当探头浸入熔池中时,它作为一个电化学氧浓度电池进行操作。可信的定氧探头最近已商业化,一些钢铁公司已应用各种定氧探头进行了试验。对这些试验结果和定氧探头的应用范围作了讨论。

序言:

大多数冶金过程在某些阶段无论是需要去除(如还原时)、控制(如脱氧时)或是避免(如热处理时)氧的时候,都涉及到氧气。但是,当产品质量或方法的经济性因氧气的结果而受到损失时,氧气的测定才是重要的。例如,炼钢中将钢水中的氧含量减少,至足够低的水平是主要的,以便产品质量和收得率不因过多的氧化物夹杂和凝固时氧气以CO气泡的形式放出而形成不能控制的内下气孔而受到损害。气泡的形成是因为氧气在固体铁中的溶解度仅为液态铁中溶解度的一极小下分。氧化物夹杂是氧气溶解于钢的金属物中的产物。而作为正常脱氧的必然产物,它们并不具有实际的危害,除非它们的形状或浓度影响了钢的性能,于是,对于钢的脱氧,这些是基本理由,而在过去已作了许多尝试,从熔池提取试样,通过测定氧含量,设计工艺以控制钢的脱氧。许多工作者企图把他们的实践与钢的总氧含量联系起来,这是完全可以理解的,因为那是从所用的分析方法中得来的结果。

对于钢中总含氧量，虽然在加温取样，试样制备以及溶解分析方法上作了相当大的努力，得到一个结果，实际时间约10分钟。所以在许多情况下，结果只有“以后的参考”意义，即对于取样时的变化一般来说是比較小的，足够显示钢的含氧量和其成分之间的关系。但是，另一方面，炉次之间的变化也是比较大的，而足够躲避脱氧控制需要的重现性范围。于是在五十年代和六十年代许多炼钢者正在寻求钢中分析氧的快速方法，使它能在30秒内给出答案。

1957年出现了突破，当时库若拉和瓦克东尔发现某些耐火材料的氧化物在提高温度下由氧离子通过它们本体的运动而有导电的能力。这些材料的突出的例子为钙稳定的氧化锆(CSZ)，自从六十年代初在钢水中作了首次测定以来，它已广泛地应用于钢中快速测氧的电化学方法的发展中(定氧探头)。这种装置的发展在一些国家中大约同时进行的。但是直到克服了锆对热震的抵抗较差的设计出现为止，没有快速的探针。

已有几种方法克服了热震

- a) 将预先制好的CSZ小球密封入二氧化硅玻璃管中。
- b) 发展了改进热震抵抗的端部封口的CSZ管。
- c) 多孔性的涂层应用于CSZ，以减少热震。
- d) 应用等离子或火焰喷涂技术在钨管上沉积薄的CSZ涂层，或在钨管内沉积CSZ小球，或者沉积在钨管壁上。

到1972年为止，炼钢用的可信的定氧探头在商业上并未提供。图(1)示出四个制造厂的现代产品，进一步的情况见于表1。图2(a)为试验性探头的图解，图2(b)—2(e)为四种商业性的定氧探头的设计。

高温氧气传志器原理

在足够高的温度 ($> 500^{\circ}\text{C}$) 下, 钙稳定的氧化锆能传递氧离子, 如图 2(a) 所示的电化学电池装置, 在电极间产生一种电动势, 假若在它们之间有氧的压力差 (较正确地讲, 氧电位差)。与氧的压力比的对数成比例的电动势可用电压表测量 (电压表的输入阻抗最少比电池的阻抗高 100 倍以避免与电极极化有关的问题)。

基本原理

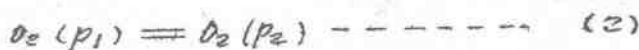
在氧化锆电解质中不存在电子导电率时, 氧电池 $\text{Pt}/\text{O}_2(\text{P}_1)$



的电动势 E 如下式所示:

$$E = \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{P_2}{P_1} \text{ --- (1)}$$

此处: T 为绝对温度, $^{\circ}\text{K}$, P_1 和 P_2 为相应电极处的氧压力 (大气压), 而 $\frac{2.303 RT}{nF}$ 为众所周知的化学常数, 对于每一单位的 $\log \frac{P_2}{P_1}$, 商数值为 4.96×10^{-5} 伏特/ $^{\circ}\text{K}$ 。这个值与化学反应



有关, 此处 $n = 4$ 。

压力 P_1 和 P_2 可由气体平衡确定, 包括 CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, H_2/CO_2 等, 或者由固相或液相的平衡——金属氧化物的混合物确定。在气体混合物的情况下成分固定时, 或者在固相和液体的情况下具有固定的相成分, 例如呈平衡的双相混合物, 氧电势的温度单独地决定, 而这个事实被用于建立氧电势头的参

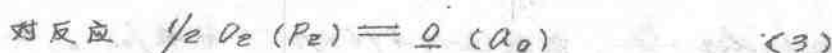
考系统。为了利用氧电池作为分析工具，在方程(1)中必须只有一个未知数。在一个电极供应一已知的氧压可达到此目的；在这种情况下， P_1 将是参考氧压。于是未知氧压 P_2 可由氧探头测量给出 E 和 T 而计算之。 P_1 可在一个反应系统的情况下予先计算而得知，或者在空气或氧气用作参考的情况下，由其对温度的稳定性和独立性而得知。

测定钢中(或其他液体金属中)氧的重要的电池为：

(注：电池II简化成这种型式，其中已用同样的金属导体与两个电极接触，如果用不同的金属对于电偶 $M-M$ 的热电势测定电压必须校正；即 $E_{测定} = E + E_{热电}$)



因为这种电池直接测定有效氧浓度，即钢液中的氧活度 a_0 。通过下列反应的平衡常数考虑(计算) P_2 和 a_0 间的热力学关系，可把电池(II)的电动势和方程(1)联系起来：



$$(\text{平衡常数}) K = \frac{a_0}{P_2^{1/2}} \quad (4)$$

$$\text{对液体铁(的平衡常数): } \log K = \frac{6120}{T} + 0.15 \quad (5)$$

当 a_0 以质量%表示，标准状态为1质量% O ，而参考状态为液体铁中氧的无限稀的溶液。

比较和限制

BHP 发已的一种炼钢用的消耗式定氧探头在其他国家中并不是一种典型的发已。从表(1)可以看到许多商业性的发已与大钢生产和销售它们的定氧探头的设计的仪口公司有关。主要的发明者和他们设计中的不同列于表(1)，而探头设计的一个单独的比较最近已经公布。主要差别之一为提供参考氧压 P_1 的方法。选用空气的那些人经常发露价的优点不能满足由于操作问题增多和更加复杂的测氧设备的需要。最近一个公司

(表1)在装置中提供了一一种密封的纯氧流，当探头插入熔池时因加热而释放出来。在 BHP 定氧探头的发已中对用作参考的气体混合物此种概念作了评价。金属—金属氧化物参考系统有下列优点：

- a) 设备简单，不需要泵压。
- b) 通过 CSZ 的少量的气体漏过的影响最小。
- c) 产生较低的电动势，于是电子导电率的影响减至最小(见下面)

d) 通过 CSZ 电解质产生的热梯度比泵气系统较小，所以读数较准确，虽然达到电动势的稳定状态或许需要稍长的时间。

一种适当的金属—金属氧化物系统的选择多为金属和其氧化物的物理性能所决定。合乎理想的是在测氧的温度下每个都应当坚固，而且产生的氧压尽可能与液体金属中的氧水平接近以减小电子导电率的影响。最适应炼钢要求的两种系统为 $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mo}-\text{MoO}_3$ (见表1)。参考压力 P_1 由考虑反应进行时的平衡常数的热力学计算而得到。在 $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的情况下：