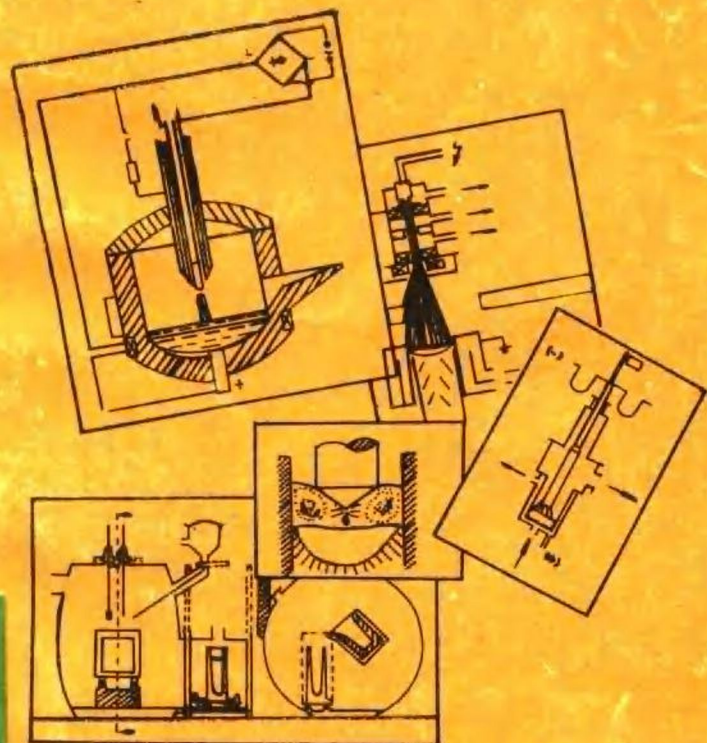


钢与合金的 特种熔炼

丁永昌 编著



中国地质大学出版社

钢与合金的特种熔炼

丁永昌 编著

中国地质大学出版社

B 613858

内 容 提 要

本书着重介绍了真空熔炼、电渣重熔、等离子熔炼和电子束重熔等几种常用的特种熔炼方法的基本原理、熔炼工艺特点,以及其主要设备的类型和结构等。它可作为高等院校冶金、材料、铸造专业和其它有关专业的选修课教材或教学参考书;也可供有关专业的科技人员和管理人员参考用。

*

*

*

钢与合金的特种熔炼

丁永昌 编著

责任编辑 杜宽平

*

中国地质大学出版社出版

武汉钢铁学院印刷厂印刷 湖北省新华书店经销

开本 787×1092 1/32· 印张 7 字数 138千字

1989年7月第1版 1989年7月第1次印刷

印数 1—4000册

ISBN 7—5625—9307—9/TF·1

定价: 2.90元

前 言

当前，除用于大规模生产的转炉、电弧炉、平炉冶炼外，为了提高钢和合金的质量，或是熔炼一些含有在大气条件下不宜熔炼的活泼金属的合金，则通常采用一些特殊的熔炼方法，如常用的有真空熔炼、电渣重熔、等离子熔炼和电子束重熔等。这些熔炼方法统称为特种熔炼法。

特种熔炼方法是近年发展起来的，自从50年代、60年代初以来，发展更为迅速。从这些方法的发展过程来看，有的是作为钢的熔炼方法研制而形成的，有的则是把Ti、Mo等金属的熔炼方法推广到钢的熔炼方面来。如真空电弧熔炼法开始于钽（Ta）的熔炼法；真空感应熔炼法是为了生产现代宇航业所需要的超耐热合金而研制成的；电子束熔炼法则是把W、Mo、Ta、Nb等金属的熔炼法推广应用到合金钢熔炼中的一种方法。

特种熔炼法可分为一次熔炼法和二次熔炼法（即重熔法）。二次熔炼法系采用其它熔炼法炼成的母材进行重熔的方法，它与一次熔炼法的重大差别还在于凝固方法的不同。一般来说，重熔法中熔化和凝固是同时进行的，而凝固的方法是由下而上逐层凝固的。

目前，特种熔炼法主要是用来精炼特殊钢和合金。最大的特种熔炼设备有：容量54t的真空感应炉（100t的真空感应炉正在建造）、容量100t的真空电弧炉、容量220t的电渣重熔炉和30t的等离子炉，以及炉子功率为7500kW的电子束熔炼炉。这些熔炼设备不仅可以单独使用，为了满足钢和合

金的特殊的或更高的要求，这些熔炼设备还可以组合使用。

本书共分四章，着重介绍真空熔炼、电渣重熔、等离子熔炼和电子束重熔等几种常用的特种熔炼方法的基本原理、熔炼工艺特点、主要设备的构造及其类型等。本书内容除参考国内外文献和资料外，并尽力反映一些国内特种熔炼生产中的实践经验。它可作为高等院校冶金、材料、铸造专业和其它某些专业的选修课教材或教材参考书，也可供有关专业的科技人员和管理人员参考之用。

本书在编写过程中，徐曾启同志给予了大力支持和帮助，并对书稿的修改提出了不少有益的建议，特在此表示深切的谢意。

但是，由于条件所限，本书未能将所借鉴的文献资料一一列出，作者深感遗憾，除对原作者们表示感谢外，还希望读者谅解。

同时，限于编者水平，加之时间仓促，书中难免有缺点甚至错误，敬请读者批评指正。

编著者

1989年4月

目 录

前 言

第一章 真空熔炼	(1)
1-1 真空熔炼的理论基础.....	(2)
1-1-1 真空下碳的脱氧.....	(3)
1-1-2 真空下的脱气.....	(11)
1-1-3 真空下杂质及合金元素的挥发.....	(20)
1-1-4 真空下金属与耐火材料的作用.....	(23)
1-2 常见的真空熔炼法.....	(29)
1-2-1 真空感应炉熔炼.....	(29)
1-2-2 真空电弧炉熔炼.....	(43)
1-2-3 真空电弧凝壳熔炼.....	(53)
第二章 电渣重熔	(56)
2-1 概述.....	(56)
2-2 电渣重熔的设备和基本原理.....	(75)
2-2-1 电渣重熔的主要设备.....	(75)
2-2-2 电渣重熔的基本原理.....	(83)
2-3 电渣重熔的优点及其应用范围.....	(85)
2-3-1 电渣重熔的优点.....	(85)
2-3-2 电渣重熔的应用范围.....	(86)
2-4 电渣重熔的原材料.....	(90)
2-4-1 自耗电极.....	(90)

2-4-2 护锭板·····	(92)
2-4-3 引燃渣料·····	(92)
2-4-4 重熔渣料·····	(93)
2-5 电渣重熔过程的冶金特点·····	(97)
2-5-1 渣池的形成·····	(97)
2-5-2 自耗电极的熔化·····	(107)
2-5-3 重熔金属的凝固·····	(112)
2-5-4 补缩、脱模及冷却·····	(119)
2-6 电渣重熔的质量·····	(120)
2-6-1 硫、磷的去除·····	(120)
2-6-2 非金属夹杂物的去除·····	(125)
2-6-3 电渣重熔过程中气体的变化·····	(128)
2-6-4 电渣重熔过程中化学成分的变化·····	(130)
2-6-5 电渣重熔钢锭的低倍组织 及表面质量·····	(132)
2-7 电渣重熔的发展动向·····	(134)
2-7-1 建造大型电渣炉·····	(134)
2-7-2 重熔粉料的电渣炉·····	(135)
2-7-3 重熔废料的电渣炉·····	(136)
2-7-4 电渣炉热水冷却·····	(137)
2-7-5 研究采用无氟、低氟渣系·····	(138)
第三章 等离子熔炼·····	(142)
3-1 等离子熔炼及其特点·····	(142)
3-1-1 等离子体的产生·····	(142)
3-1-2 等离子体的分类·····	(145)

3-1-3 等离子体发生器	(146)
3-1-4 等离子弧的特点	(149)
3-1-5 等离子熔炼的优点	(153)
3-2 等离子弧的产生及其温度特性	(160)
3-2-1 等离子弧的产生	(160)
3-2-2 等离子弧的温度特性	(162)
3-3 等离子枪的电极材料和等 离子工作气体	(164)
3-3-1 等离子枪的电极材料	(164)
3-3-2 等离子工作气体	(165)
3-4 等离子熔炼类型	(167)
3-4-1 等离子电弧炉 (PAF)	(167)
3-4-2 等离子感应炉 (PIF)	(173)
3-4-3 等离子弧重熔 (PAR)	(177)
3-4-4 等离子电子束重熔 (PEB)	(180)

第四章 电子束重熔

(184)

4-1 电子束重熔的概况	(184)
4-2 电子束重熔的基本原理	(187)
4-3 电子束重熔炉的主要设备	(189)
4-3-1 电子枪	(189)
4-3-2 结晶器	(194)
4-3-3 进料装置	(196)
4-3-4 抽锭机构	(196)
4-4 电子束重熔工艺及其冶金特点	(199)
4-4-1 电子束重熔工艺	(199)

4-4-2 电子束重熔的冶金特点	(201)
4-5 电子束重熔的效果	(203)
4-5-1 金属中气体和杂质的去除	(203)
4-5-2 金属性能的改善	(209)
参考文献	(210)

第一章 真空熔炼

随着科学技术的飞跃发展，特别是宇航、导弹、火箭、原子能以及电子工业等的进展，对金属材料提出了愈来愈高的要求。如现代原子技术和火箭技术的发展，要求钢和合金在高温条件下具有良好的塑性、冲击韧性和抗氧化性能；电子工业的发展要求超级导磁材料、高导电性材料。还有在酸碱腐蚀性气氛下工作的耐腐蚀性材料，耐高速旋转的滚珠轴承材料等。为了满足这些材料性能的要求，除了严格控制其化学成分外，还应尽可能地减少材料中的气体和非金属夹杂物的含量。这些要求，在一般的冶炼设备中是难以达到的，需要在真空下进行熔炼。

在真空条件下进行熔炼时，由于熔池不与空气和炉渣相接触，因而可以避免这些因素的污染。尤其是在不用坩埚的真空熔炼设备中，耐火材料的沾污也被消除。因此，真空熔炼技术的发展，不仅能获得气体和非金属夹杂含量很低的钢和合金，还能够熔化和精炼一些原来在大气条件下难以进行的纯金属（如锆、钛）或合金，为提供纯度极高的超级金属材料开辟了宽广的道路。

早在100年以前，就有人想在冶金过程中应用真空技术，以提高钢和合金的质量。但由于当时机械工业还不够发达，还不能制造出抽气速率较大的真空泵，因此仅有少量小规模实验室试验。直到第二次世界大战，由于真空技术的发展，才使真空熔炼开始发展起来。50年代中期至60年代末，是真空熔炼发展最迅速的时期，无论是在理论研究上，

还是设备容量、结构形式以及产品种类上，都有很大的进步，达到了高度工业化的水平。70年代至今，真空熔炼的发展处于稳定时期，真空设备已达到工业化程度，具备了相当的生产能力。据报导，在美国精密铸造行业中，真空感应炉的数量已达100座以上。真空感应炉的最大容量达到54t，更大的容量为100t的设备也有文献报导过。真空自耗电弧炉方面，据80年代初报导，已经出现了容量为100t的真空自耗炉，并且西德的黑罗伊斯公司还具备了熔炼锭重为200t的炉子设计方案。而今美国采用真空自耗炉十分广泛，炉子数量已不少于170座。当前，真空熔炼正处在稳定工艺、继续完善和扩大应用阶段，并逐步向自动化和程序控制等方面发展。

我国自50年代中便开始了对真空熔炼技术的研究，尤其是1958年以来，有了各种类型的真空熔炼设备，其中如长春电炉厂生产的1000kg、200kg、25kg等规格的真空自耗炉，还有ZG50、ZG100、ZG150、ZG200、ZG250、ZG500的真空感应炉，以及由锦州电炉厂设计制造的大型卧式ZG-1.5B型半连续作业炉等。并且我国先后许多特殊钢厂建立了真空熔炼车间，形成了一定的生产能力，这不仅逐步填补了我国真空领域的空白，还为发展我国的科学技术和国防建设做出了不小的贡献。

1-1 真空熔炼的理论基础

对于一个化学反应来说，反应物和生成物是矛盾着的双方，其相互转化所依据的条件主要是温度、浓度和压力。在冶金物理化学中，已经讨论过当上述这些条件改变时，化学

反应发生转变的一般规律。而当外界压力减小时，将对冶金过程中哪些反应产生影响呢？这是本节所要研究的主要内容。

我们知道，固态和液态物质的摩尔体积均很小，因而温度和压力的变化都不会引起自由能的明显变化。但是与这些凝聚态物质相比，气态物质的摩尔体积要大得多。因此，压力的变化将会明显地影响到气态物质的自由能的变化。

所以，只有当冶金反应中有气相参加，并且反应生成物中的气体摩尔数大于反应物中的气体摩尔数值时，若减小系统的压力，则可以使平衡反应向着增加气态物质的方向移动。也就是说，应用真空可使已达到平衡的碳脱氧、脱气以及元素的挥发等反应继续进行。如：

真空下碳的脱氧反应 $[C] + [O] \rightarrow CO \uparrow$

真空下的脱气反应 $2 [H] \rightarrow H_2 \uparrow$

$2 [N] \rightarrow N_2 \uparrow$

金属中元素的挥发 $[Me] \rightarrow Me \uparrow$

炉衬耐火材料与金属中 $[C]$ 的反应

$Me_xO_y + Y [C] \rightarrow X [Me] + Y CO \uparrow$

1-1-1 真空下碳的脱氧

在常压下冶炼时，碳的脱氧能力较弱，因此往往用金属脱氧剂（如硅、铝等）来进行沉淀脱氧。但是采用硅和铝脱氧又有很大缺点，即脱氧后形成的氧化物夹杂，还会部分地残留在钢中，使钢的纯洁度降低。

用碳做脱氧剂时，由于脱氧产物为 $\{CO\}$ 气体，它可以从熔池中排出，而不会以非金属夹杂物的形式残留在钢

中。但是在一般条件下，由于它的脱氧能力较弱，如图 1-1 所示，碳的脱氧能力只比 Mn、Cr、V 高。

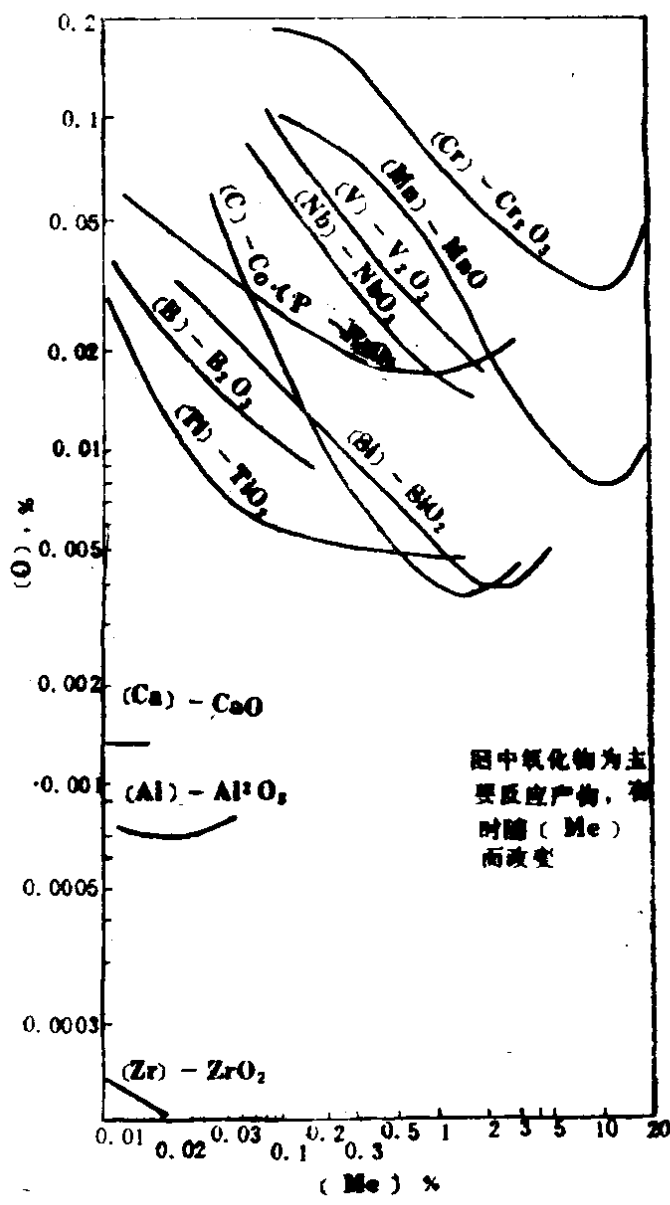


图1—1 钢液中各元素与氧的平衡关系 ($t = 1600^{\circ}\text{C}$)

可是，在钢和合金中，有的碳含量很低，只有千分之几。在一般条件下，这样低的碳含量是不可能使金属中的氧含量降低到低于0.005%的。我们从图1-1可以看出，当钢中 $[\text{C}]$

$= 0.20\%$ 时，与它平衡的 $[\text{O}] = 0.01\%$ 。而现今有些特殊用途的钢和合金，其碳含量常低于 0.20% ，而金属中的氧含量要求又远低于 0.01% 。因此，在一般条件下仅用碳来脱氧是达不到脱氧要求的。

金属液中碳的脱氧反应式可写为：



$$\Delta G^\circ = -4100 - 10.16T \quad (1-2)$$

该反应中有气相参加，且反应产物中气相的克分子数大于反应物中的气相克分子数。因此，当压力发生变化时，将会影响到碳的脱氧反应的进行。

碳脱氧的平衡常数为：

$$K = \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}} = \frac{P_{\text{CO}}}{[\% \text{C}] \cdot f_{\text{C}} \cdot [\% \text{O}] \cdot f_{\text{O}}} \quad (1-3)$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -RT \ln K = -4.575T \lg K \quad (1-4)$$

$\therefore$ 平衡常数与温度的关系式为：

$$\lg K = \frac{896}{T} + 2.21 \quad (1-5)$$

当金属中 $[\% \text{C}]$ 和 $[\% \text{O}]$ 不高时，可以认为 $a_{\text{C}} = [\% \text{C}]$ ， $a_{\text{O}} = [\% \text{O}]$ ，所以(1-3)式可写成：

$$[\% \text{C}] [\% \text{O}] = \frac{P_{\text{CO}}}{K} = m \cdot P_{\text{CO}} \quad (1-6)$$

或 $P_{\text{CO}} = K [\% \text{C}] [\% \text{O}]$

当温度为 $t = 1600^\circ \text{C}$ 和 $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ 时， m 值为 $0.0020 \sim 0.0025$ 范围。由于 K 值（或 m 值）在某一温度下是一常数，因此如果当温度不变时，不断将炉内 CO 抽走，即降低炉内的 P_{CO} ，此时只有 $[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}]$ 乘积的数值也同

时降低，才能使 K 或 m 值不变。这也就是说，在真空条件下，提高了碳的脱氧能力。

我们可利用（1-5）和（1-6）式计算出不同压力下的碳和氧的平衡值（如表1-1所示）。

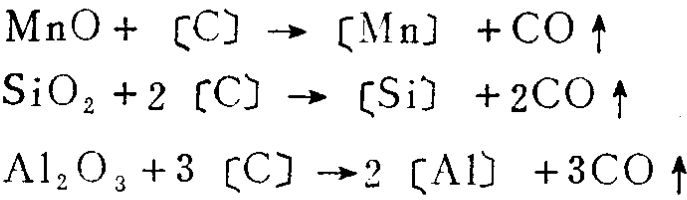
表1-1 几种不同的 P_{CO} 下碳和氧的平衡含量

P_{CO}, mmHg	C, %	O, ppm	C, %	O, ppm	C, %	O, ppm
760	0.1	205	0.3	68.3	1.00	20.5
76	0.1	20.5	0.3	6.83	1.00	2.05
7.6	0.1	2.05	0.3	0.683	1.00	0.205
1	0.1	0.269	0.3	0.0898	1.00	0.0269
0.1	0.1	0.0269	0.3	0.0089	1.00	0.0026
10^{-3}	0.1	2.69×10^{-4}	0.3	8.9×10^{-5}	1.00	2.6×10^{-5}

注 $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$ 。

从表1-1和图1-2可以看出，当真空度不断提高，碳的脱氧能力也不断加强。当气相压力降低至0.1大气压（76mmHg）时，碳的脱氧能力可超过硅。若气相压力降至1 mmHg时，则碳的脱氧能力就可超过铝。

根据热力学条件进行的理论计算表明，随着真空度的提高，则碳的脱氧能力也相应提高。它不仅能降低溶解于金属中的氧，而且还能还原以夹杂形式存在于金属中的氧，如：



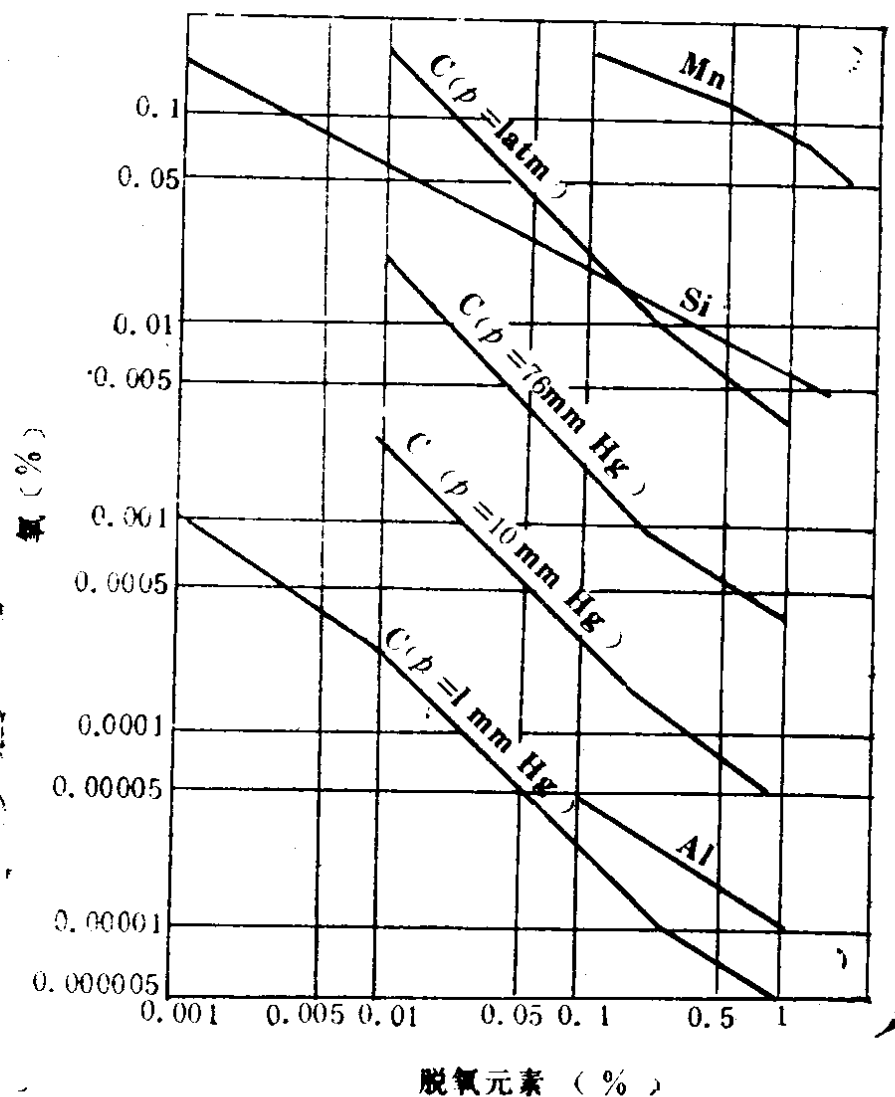


图1—2 真空下碳的脱氧能力的变化

但是，碳的脱氧能力能不能随着真空度的提高而不断提高呢？生产实践表明，不管采用哪种真空熔炼方法，金属在真空条件下用碳脱氧后，所残留的氧含量总是大于按热力学计算的平衡值。

图1-3是在1550℃时，不同气相压力下，铁液中碳氧的平衡浓度。图中三条直线是代表不同压力下计算出的碳和氧含量的理论值。而曲线1和2，是在温度为1550℃时，压力

为 $1 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ 和 $5 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ 的真空下, Fe-C 溶液中平衡的碳氧含量的实验数据。从图中可看出, 当压力为

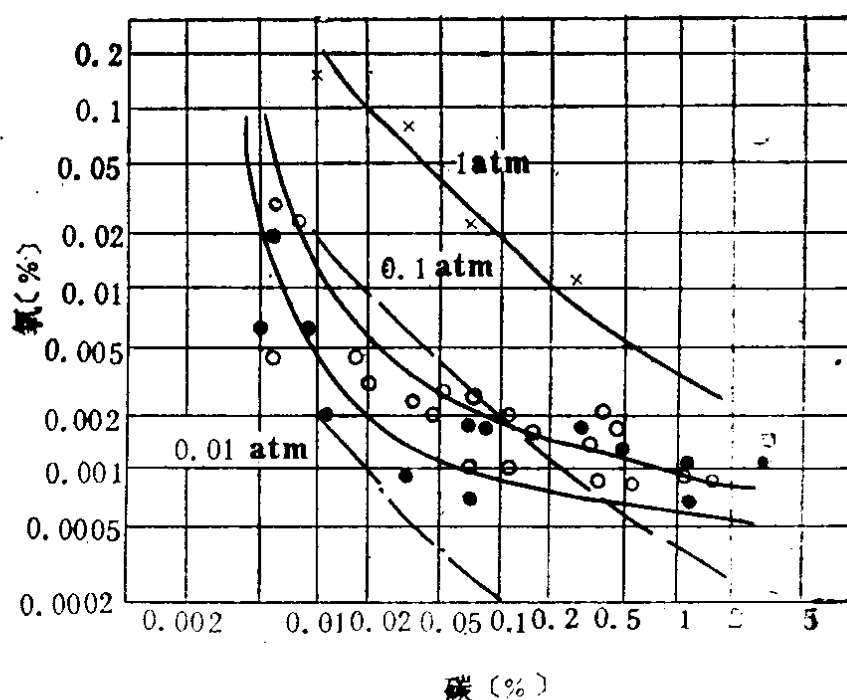


图1—3 铁液中碳脱氧能力与压力的关系

10^{-5} mmHg 时实验所测得的平衡氧含量, 只相当于压力为 76 mmHg 时的理论氧含量。因此可以看出, 真空条件下碳的脱氧能力的提高是有一定限度的。

理论计算与实测结果存在着如此大的差别, 通常认为是碳氧反应所产生的 CO 气泡从液体金属中逸出至炉气时, 均未考虑到动力学因素, 因而造成理论与实际上出现的偏差。

因为在碳氧相互作用区, 如果要形成 CO 气泡, 那么 CO 的生成压, 必须大于炉气压力 (P_g)、气泡产生处金属液柱的静压力 (ρh) 和表面张力所造成的压力 $\frac{(2\sigma)}{r}$ 。这样一