

近代炼钢新技术

喷射冶金和炉外精炼



上海科学技术文献出版社

近代炼钢新技术

(喷射冶金和炉外精炼)

近代炼钢新技术编译组 编译

上海科学技术文献出版社

近代炼钢新技术

(喷射冶金和炉外精炼)

近代炼钢新技术编译组 编译

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

浙江洛舍印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 11.25 字数 269,000

1982年1月第1版 1982年1月第1次印刷

印数: 1—2,600

书号: 15192·187 定价: 1.40 元

《科技新书目》15-210

前 言

炉外精炼和喷射冶金是随着炼钢技术的飞跃发展,分别在六十年代和七十年代发展起来的近代炼钢新技术。它将原来在炼钢炉中完成的部分冶金任务移到另一个容器中完成,所以,又称之为二次炼钢。

二次炼钢不仅能严格控制化学成份、降低钢中气体、非金属夹杂物含量和改变夹杂物形态,从而提高了钢的质量,而且还具有设备简单、投资少、见效快、适用范围广和灵活性大等优点,因此受到了世界各国冶金界的普遍重视。在八十年代,二次炼钢将为进一步提高钢的质量和产量发挥更大作用。

近年来,国内正在开展炉外精炼和喷射冶金的研究和试验工作,为了借鉴国外的有关经验和教训,加速国内炉外精炼和喷射冶金技术工艺的发展,我们将第一届喷射冶金国际会议和二次炼钢国际会议上发表的论文选译汇编成“近代炼钢新技术”一书。书中系统地介绍了二次炼钢的原理、设备、操作工艺以及技术和经济效果。同时我们还对国内外二次炼钢的现状和发展趋势作了全面评述。本书可供冶金、机械工业部门从事二次炼钢的工程技术和操作人员、以及大专院校炼钢专业师生参考。

本书系由“近代炼钢新技术”编译组翻译,杨子宁同志总校对。由于这是一项正在发展的新技术,对它的认识还很不足,加之水平有限,如有谬误之处,谨希读者指正。

“近代炼钢新技术”编译组

1980年10月

目 录

前 言

二次炼钢评述	1
--------------	---

喷射冶金

1. 钢的钢包精炼	24
2. 斯德哥尔摩罗亚尔工艺研究所的 喷射冶金	43
3. 喷粉反应装置模型	63
4. 根据已知参数计算气体搅拌系统中的 脱氧速率	92
5. 粉粒通过气-液相界面的穿透性	116
6. 铁水脱硫的石灰-镁工艺	124
7. 在铁水和钢水深处喷粉	133
8. 钢液喷粉脱硫和钢液喷粉渗氮	149
9. 复合脱氧——一种改变夹杂物成份和 去除夹杂物速度的方法	174
10. 喷粉材料对不同钢种氧化物和硫化物 纯洁度的影响	193
11. 喷射含 CaO 渣粉改变和控制铝镇静钢 中的非金属夹杂物	198
12. 粉末合金的喷吹	215

13. 喷射冶金在钢铁联合企业的应用及其
对钢性能的影响.....234
14. 喷射冶金的经济效果247

炉外精炼

1. 英国钢铁公司 AOD 炉的操作情况257
2. 西德西南炼钢股份有限公司真空-氧精
炼工艺.....286
3. 日本的钢包炉(LF)工艺295
4. 英国克莱德斯台尔钢厂采用 ASEA 钢包
精炼工艺生产特殊钢管.....333
5. 布林博钢公司采用芬克耳工艺生产低
合金钢坯.....343

二次炼钢评述

杨 郭 徐 景

一、前 言

三十多年来世界上科学技术的飞速发展,促进了钢铁工业的迅速发展,钢的产量大幅度增加,达到年产七亿吨以上。不仅在数量上,而且在质量上对钢和合金的要求也越来越高,如夹杂物少、纯洁度高、化学成份控制严格、机械性能和物理性能稳定可靠。用传统的转炉、平炉、电炉方法所生产的钢及其合金,已不能满足现代科学技术和工业发展的需要,特别是宇航、潜艇、原子能、电子工业等领域,所需要的高速转子、大型特殊锻件、特种合金、特殊结构件等。

为了使钢的化学成份及其机械性能适应现代科学技术和工业发展的需要,近二十多年来,发展了真空脱气处理、真空自耗重熔、电渣重熔、钢包吹氩法(氩气搅拌法)、氩氧脱碳法(AOD)、真空-氧脱碳法(VOD)、特种材料添加法和脱氧剂插入法、喷射冶金技术以及模铸工艺等数十种方法。这些方法冲破了炼钢的传统工艺,发展了炉外精炼及其喷射冶金工艺,即把钢水从炉内移至炉外另一个装置中继续完成去氢、脱氧、脱硫、排除夹杂、进行合金成份的调整和均匀化、温度控制和为浇注创造良好条件等。近年来,国外把这些新炼钢法统称为二次炼钢。

二次炼钢的优越性是控制氧气、减少氢气;降低硫的含量(可低达0.002%);严格控制化学成份(碳可低达0.03%);提

高纯洁度; 控制夹杂物形态; 改善机械性能, 如缺口冲击性能、横向性能、板材厚度方向塑性等; 控制连续浇铸温度, 缩短炉内精炼时间, 提高生产率; 并有利于节能。因此二次炼钢既是一种提高钢质量, 又是一种增产节能、节约原材料的好方法。

二、炉 外 精 炼

炉外精炼工艺已有许多详细评述, 这里只就我国和世界主要国家有代表性的精炼方法的主要特点加以评述。

1. 真空脱气法

真空脱气法是五十年代首先由西德在生产中应用的一种新技术, 最初是为了去除大锻件中的氢, 消除合金钢中的白点和减少非金属夹杂物。但经使用后证明, 真空处理方法除了去氢外, 还可加速碳氧反应, 有效控制脱氧, 很容易地生产低碳钢 ($< 0.03\% \text{C}$), 缩短炉内的精炼时间, 提高生产率, 还可严格控制钢的化学成份和钢的浇注温度等。

生产上采用的真空脱气可以分为四种:

(1) 钢流脱气法

这种方法是在真空室中把钢液浇到钢包里、炉子里或锭模里进行脱气, 如出钢脱气法、真空浇注法、倒包真空脱气法等。我国抚顺钢厂等单位采用这种方法进行脱气处理, 提高了钢的纯洁度。

(2) 钢包脱气

这种方法是把钢水出钢到钢包里, 然后把钢包放到真空室中, 并用感应或气体进行搅拌, 如真空感应搅拌法, 真空氩气脱气法。上海第五钢铁厂曾采用真空感应精炼法, 将钢水倒入真空感应炉内进行精炼脱气和合金化。但由于炉龄寿命短, 成本

高,操作不便等缺点,不如把钢水出钢到钢包内,在真空中感应搅拌脱气方便。

(3) 循环脱气

这种方法是靠大气压力把钢水压入真空室进行脱气,然后再流出真空室,如 RH、DH 真空脱气法,这两种方法的主要功能是钢水脱氢,脱氢率达到 50—70%。DH 和 RH 的工艺已有了新的进展,将氩气通入钢水,增加了钢水的循环,从而促进了碳氧反应进行脱碳、脱氧。最近 DH 真空脱气法还与连铸操作结合起来,使之具有控制化学成份、脱氧、提高表面质量和改善钢的纯洁度等优点。

(4) 真空重熔凝固脱气法

这种方法称为真空电弧重熔,它可以生产出氢氧含量低的、化学成份和非金属夹杂物偏析最小的质量非常好的钢和合金锭。由于这种精炼脱气成本很高,因此只限于特殊要求的钢和合金生产。我国还发展了真空电渣重熔法,它可用一根或多根自耗电极,在真空中通过熔融渣子熔滴到水冷铜结晶器中。这种重熔法熔化速率比真空电弧重熔法要快一倍。但真空电渣法不如非真空电渣法方便,所以我国真空电渣重熔法未得到广泛应用。但由于非真空电渣法比真空电弧重熔法具有结晶器壁和电极之间要求不太严,操作方便,锭子表面质量好,钢锭精整量小,可脱硫,还可生产圆形、方形或其它形状的产品,生产的锭子较大等优点,所以我国采用电渣重熔法超过了真空电弧重熔法,但在去气方面不如真空法。近来国外和我国还发展了等离子电弧重熔,在日本这种方法得到了应用,在我国还在研究之中,但在美国则限制等离子电弧法的生产。

国内外报道了很多采用真空脱气法改善钢锭质量的情况,但是各种脱气方法无法进行直接的比较,因为不同的脱气法,用

于不同的钢种，而且测定钢的内在质量的方法也不相同。真空脱气法概括起来有如下优点：

① 降低钢中气体含量 真空脱气方法的一个重要功能是钢水脱气，特别是脱氢，在这些处理中氢气可降低50—70%，最好的可达到80%，氢的含量可低至1—2.5 ppm左右。

真空脱气对于去除钢中最终残留氧含量要比去除钢中氢困难得多。因为这要受到真空脱气方法、脱氧剂的类型和数量、钢的化学成份、浇注过程中的温度、重新氧化以及在凝固过程中耐火材料等等因素的影响。经真空脱气，氧的含量一般可降低50—85%，在真空脱气处理中氧的降低，在很大程度上取决于钢中碳的水平。

经真空脱气处理后，钢中的氮也得到一些改善或降低，如普通钢，氮的含量可以从30—50 ppm降低到25—30 ppm。真空脱气处理后，合金钢中氢、氧、氮的含量如表1所示。

表1 在平炉熔炼和 DH 真空脱气处理后的合金钢中氢、氧、氮的含量

钢 种	氢 cm ³ (S.T.P) / 100g	氧 (10 ⁻⁴ %)	氮 (10 ⁻⁴ %)
100Cr6	0.50—1.00	10—27	25—32
105Cr4	0.50—1.15	18—21	26—28
55NiCrMoV6	1.40—2.10	15—26	55—67
42CrMo6	1.15—1.90	16—25	25—30
17CrNiMo6	1.10—1.24	20—34	36—41
16MnCr	0.80—2.20	7—35	25—40
8Si7	1.60—2.20	48—92	28—36

② 提高纯洁度 经过真空脱气后，钢的纯洁度普遍获得了提高。据美国报道，钢液采用 DH 处理后，用深度腐蚀测定 4140 钢板，优质数量提高了一倍。采用倒包真空脱气处理后，用超声

波检验 Ni-Cr-Mo 合金钢板的合格率大约提高了 10%。采用出钢脱气法后，模具钢的废品消除了。美国钢公司报道了 52100 钢脱气和无脱气情况下的纯洁度，如表 2 所示。

表 2 52100 钢脱气和无脱气情况下的纯洁度比较

类	型	脱 气 方 法	纯 洁 度 指 标	氧 化 物 指 标
低	锰	无 脱 气	5.6	1.4
低	锰	倒包真空脱气炉	3.1	0.8
高	锰	无 脱 气	7.2	1.0
高	锰	倒包真空脱气炉	3.8	0.9

要求纯洁度较高的钢和合金，可采用真空自耗重熔法。这种方法能够改善凝固过程中的夹杂物的积聚长大，可得到理想的夹杂物的大小、形态和分布。

经过真空自耗重熔的轴承钢，夹杂物的大小、数量示于表 3。

表 3 经真空自耗重熔后轴承钢中夹杂物的大小和数量

夹杂物大小 (毫米)	0.025—0.075	0.1—0.25	0.25—0.5	>0.5	平均夹杂物 (毫米)
数 量	126	3	0	0	0.033

③ 可以有效地脱碳 真空脱气处理的另一个重要的应用可有效地把碳去除到极低的含量。如果把没有经过脱氧或经过一定程度脱氧的钢水放到真空中，则钢水中的碳和氧就会迅速进行反应。利用这种碳-氧反应可使钢中的碳含量降到很低的程度($<0.005\%$)。应用真空脱气处理，可以生产超低碳不锈钢，并可缩短钢水在炉子里的精炼时间。

④ 合金化和均匀化 有些真空脱气方法也可用来调整成份和合金化。精炼成份范围很窄的钢种，如采用 DH 真空脱气

法,把少量的脱氧剂和极少的铁合金加到出钢的钢水中,使钢液的成份接近规格范围。钢水在脱气过程中再加脱氧剂和余下的铁合金使钢的成份达到理想规格范围。这些元素添加料的收得率很高,而且稳定,有些难控制的元素,如铝等,也可有效地加以控制。

真空脱气处理可以用来作为加入稀土金属和含钙材料以改善夹杂物形态的一种辅助手段。这种方法只适用于特殊用途的钢种。合金含量较高的钢种,通过真空脱气处理,可使钢液成份均匀,性能稳定,如高硅钢,目前各国多数是用真空脱气法生产。

⑤ 能调节温度和控制浇注温度,以利于连续铸锭。

⑥ 可以改善钢的性能 对于高锰高强度的钢种,为了避免缓冷过程中的开裂,必须采用真空脱气处理以降低钢中的含氢量。大锻件为了避免白点,减少氢脆,也采用真空脱气处理。轴承钢经真空脱气处理后,氧化夹杂物含量减少,性能均匀,提高使用寿命 3—5 倍。

低合金钢由于经过真空脱气后钢中氢含量降低,拉伸强度、塑性得到改善,同时提高了缺口的冲击韧性。

经过真空脱气后珠光体不锈钢表面质量得到改善。也有利于加工,使不锈钢的板、丝、带等性能获得提高。

2. 不锈钢精炼法

1960 年以前不锈钢的生产主要是采用电弧炉。1970 年以后为了提高不锈钢的生产率,改善钢的质量,降低成本,采用了氩-氧脱碳法(AOD 法),真空-氧气脱碳法(VOD 法)。最近瑞典 Uddenholms 又研制了第三种方法,即 OLU 法。这种方法是利用蒸汽-氧混吹脱碳,蒸汽中的氢起到了氩的作用,氢可使钢中一氧化碳浓度稀释,分解出的氧可以参加脱碳反应。

AOD 法是美国联合碳化物分公司发明的,容器外形象 LD

炉。将原料装到电弧炉里,炉料熔化并使钢水达到所需要的温度后,就出钢排渣,倒入 AOD 炉,开始时吹氧-氩的比例为 3:1,当钢中含碳量脱到 0.12% 左右时,吹氩-氧比例为 1:1。钢水中的碳量可脱到 0.03% 以下,脱碳后,即把硅铁加到炉内,钢水再用氩气进行短时间的搅拌,即出钢浇注。这种方法可把钢水中硫含量脱到 0.005%,氮可降到 0.015% 的水平,铬的回收率较高,几乎为 100%。

VOD 法和 AOD 法一样,也可经济地生产不锈钢。先把炉料装入电弧炉里进行熔化,并使钢水达到所需要的温度,把钢水倒到预热好的碱性钢包里(在钢包底部装有吹氩多孔塞),放到真空室内,抽到低压,然后氧气通过喷枪吹到钢液熔池面上,氩气通过钢包底部吹入钢水,进行脱碳。如真空下需要脱氧,可加入 Si 或 Al,然后取样分析,调整化学成份,还可加入脱硫剂,采用这种方法可把硫去掉 50%,硫含量可低到 0.008—0.010% 左右。

我国太原钢铁公司几年前也研究成功 AOD 法。从美国、日本、欧洲一些国家资料来看,美国 AOD 法比 VOD 法更为普遍。因为 AOD 工艺是在大气压力下进行二次精炼,设备投资省,操作灵活简便,而且能对数量较大的钢水进行精炼。同时,它的脱碳速度很快,能缩短脱碳时间。VOD 工艺精炼前钢水的碳含量要求在 0.4—0.6%,而 AOD 工艺则无此要求。所以 AOD 法同电炉相配合要比 VOD 法的生产效率高。但是,VOD 工艺要在真空中进行,设备投资费用高,操作复杂,生产周期长。

这两种工艺对铬的回收都可达到 97% 以上。VOD 由于在真空中进行脱气,气体含量要低些,如氧的含量为 30—80 ppm,氮的含量为 0.004—0.014%,氢的含量为 1—3 ppm。AOD 法气体含量要高些。

对 AOD 工艺来说,在还原气氛中易去除钢中的硫,可使硫降到 0.005%。AOD 法存在的严重问题是耐火材料消耗大,炉子的使用寿命一般只有 50—70 炉。但经过研究改进后,炉子使用寿命已可达到 108 炉以上。

由于上述原因, AOD 法精炼不锈钢有取代 VOD 法的趋势。目前美国用 AOD 法生产的不锈钢的比例: 1975 年为 45%, 1980 年约为 90% 左右。英国、意大利等国 AOD 法也占支配地位。日本 AOD 工艺同电炉或 LD 炉结合生产的不锈钢占总产量的 27%。

最近,还发展了 RH-OB 工艺精炼不锈钢,此工艺在 RH 真空脱气设备上装有吹氧装置,在减压条件下进行吹氧脱碳,它与 VOD 法相似。

8. 钢包精炼

这种方法可获得很好的精炼效果,如脱气、脱硫、去除夹杂物、调整钢液成份和温度等。钢包精炼处理最主要的效果是脱氧和减少夹杂物。

钢包精炼方法通常可以分成氩气搅拌法、合成渣精炼法和钢包炉精炼法。

(1) 氩气搅拌法

很早以前就有冶金学者提出在常压下应用惰性气体(如氩气等)搅拌钢水,使之形成大量小气泡,通过气泡的逸出,将有害气体带走,使钢中气体含量降低,夹杂物上浮,钢水成份均匀,温度均匀,有利于浇注。同时由于氩气从钢包中逸出,可避免钢水的两次氧化。所以,六十年代以来美国、日本、苏联、欧洲以及我国等主要钢铁生产国都普遍采用了钢包吹氩精炼技术。

钢包吹氩精炼方法有两种,一种是钢包上部吹氩,另一种是钢包底部吹氩。钢包上部吹氩是通过由空心塞杆和多孔塞组成

的喷枪进行的。钢包底部吹氩是通过钢包底部的多孔塞进行的。

氩气搅拌的吹氩工艺,主要是控制氩气量、氩气压力、氩气流量、气泡大小和处理时间等。氩气压力受钢水静压,渣子状态等多种因素的影响。在实际生产中对不同钢种、不同钢水量、不同大小的钢包以及不同渣子,应采用不同的氩气压力。

为了提高氩气精炼效果,一般可以通过增加多孔塞砖个数或多孔塞面积,因为在一定的压力下,增加钢包底部的多孔塞砖个数和尺寸,氩气流量就增大,从而使氩气搅拌时间缩短。一般氩气消耗量在 $1.64\text{—}3.28\text{ 米}^3/\text{吨}$ 范围内,可以得到较好的处理效果。但是影响氩气搅拌精炼效果,还与钢水状态和脱氧制度有关。

事实上,钢包中钢水的氧含量要高于它同脱氧组份的平衡值,这是因为脱氧产物悬浮在钢水中的缘故。因此,为了提高脱氧速度,必须使悬浮在钢水中的脱氧产物上浮和分离。在搅拌钢水中 Al_2O_3 和 SiO_2 微粒的上浮速度比较快。脱氧产物的性能、吸收脱氧产物的渣、耐火材料的性能以及搅拌条件等都与钢水熔池中脱氧产物的上浮和分离有着密切的关系。

在氩气搅拌钢包中,虽然氧含量有一定的变化,但是总氧量不会低于一定值,这是因为曾经氧化过的元素再次被氧化,其原因有三:第一,与钢水表面的空气接触或钢水中含有氧气;第二,同钢包渣子中的 FeO 和 MnO 反应;第三,同耐火材料反应。因此,氩气搅拌对脱氧的影响是有限的。但是氩气搅拌对钢包冶金反应有一些突出的优点,所以各国还是普遍地加以采用。氩气搅拌精炼工艺有如下特点:

① 氩气搅拌对均匀钢水温度有明显的作用,有利于调整连续浇注的钢水温度。

② 促进钢液中非金属夹杂物的凝聚并上浮到渣子里,可改

善钢的纯洁度。

③ 为了满足严格的化学成份,可以加入脱氧剂和铁合金以调整成份,在浇注过程中可使钢液中锰硅含量的波动减小。

(2) 合成渣钢包精炼法

在钢包中可通过加入非氧化性的合成渣来精炼钢水。合成渣的成份通常为 $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=40:40:20$ 。这种合成渣具有熔点低,流动性好,吸收能力强等优点。合成渣精炼和氩气搅拌相结合,可以生产出成本低、纯洁度高的钢。合成渣精炼工艺有如下优点:

① 在吹氩搅拌期间钢液表面仅暴露于氩气气氛之中,钢水不会被空气沾污。

② 随着合成渣的上浮,夹杂物也被带走。

③ 钢水温降很小。

④ 可以减少渣中 FeO 含量从而降低钢中总氧量。如果渣中的 FeO 含量减少到1—2%,那么总的氧含量能降低到40ppm以下,最低可达20 ppm。

⑤ 精炼期间可加入铁合金和脱氧剂调整钢水化学成份。

⑥ 当它同氧气顶吹转炉配合时,可避免出钢时吸氮,从而能生产低氮钢。

(3) LF 法

日本特殊钢有限公司发展的钢包炉法,即 LF 法,于1971年应用于生产,其主要目的是用 LF 法来代替电弧炉的还原精炼以便提高电弧炉的生产率。日本于1973年,用氧气顶吹转炉与 LF 装置配合,生产优质钢。

LF 法的特点:具有加热的功能,精炼的时间不象合成渣精炼那样,受到钢水温度的限制。LF 法工艺采用氩气搅拌和电弧造渣还原,氧含量可降低到20 ppm 以下,并可进行脱硫和合金

化,合金收得率高。但是,氩气、多孔塞钢包耐火材料、合成渣和电功率消耗大,处理期内吸氢。目前这种方法仍在研究改进中。

(4) VAD 法与 ASEA-SKF 法

这两种方法是由真空钢包脱气发展而成的。VAD 法是在真空下进行电弧加热吹氧去碳的方法。VAD 法比 VOD 法增加了一套真空电弧加热装置,使钢水的温度可以随时调整。VAD 还采用氩气搅拌。

VAD 法的精炼工艺特点:

- ① 由于真空处理时可以加热,电弧炉出钢温度不受限制。
- ② 钢包中可进行合金化,成份可以调整,冶炼钢种范围较广。
- ③ 真空处理时,可以加入合成渣或还原渣进行精炼,可进行脱硫。还可加入稀土元素、碱土金属,同时可以吹氩搅拌,使有害气体降到几个 ppm。
- ④ 吹氧真空脱碳,可炼超低碳不锈钢。

这种设备费用大,处理时间长,耐火材料消耗大,操作费用高,只适宜高合金钢的大型锻件铸件的生产。

ASEA-SKF 法的精炼工艺特点与 VAD 法相似,所不同的是 SKF 法采用炉外加热以及电磁搅拌等。

三、喷射冶金

1. 概述

喷射冶金是以压缩气体(氩气等)作为载体把含钙的粉状精炼剂喷射到钢液内,利用气体的搅拌作用增加粉状精炼剂和钢液接触面,从而改善了冶金过程物理化学反应的动力学条件,这样可以快速脱硫、脱氧、脱磷,提高合金的收得率和钢的纯洁度,