

电渣重熔译文集

2

冶金工业出版社

前 言

工业设备大型化及现代尖端技术的发展对金属材料质量的要求日益严格,所需大型毛坯的重量日趋增长。对金属材料提出了抗冲击、耐疲劳、耐高温、抗高压、抗应力腐蚀、抗中子辐射……等一系列苛刻的要求,显然上述要求已非一般传统冶金方法所能满足。

近年世界各国致力于发展电渣冶金。电渣冶金包括电渣重熔、电渣熔铸、电渣浇注、电渣热封顶、电渣焊接、电渣离心浇铸、电渣直接还原。电渣冶金之所以能迅速发展,是由于它在技术及经济上具有以下一系列优越性:

- 1) 金属质量优良:金属纯净度高、组织致密、成分均匀,表面光洁;
- 2) 生产灵活:电渣冶金不仅可以生产圆锭、方锭、扁锭,而且可以生产空心管及异形铸件,其质量从几克的金属假牙到200 t的大型铸锭,还可以生产双金属复合锭;
- 3) 工艺的稳定性:质量及性能再现性高;
- 4) 经济合理:设备简单、操作方便、生产费用较低、金属成材率高;
- 5) 过程可控:对产品化学成分,夹杂物性质、形态,结晶方向,枝晶间距,显微偏析,碳化物颗粒度等均可不同程度予以控制。

人们研究电渣冶金发展史,往往追溯到美国R.K.霍普金斯于1940年取得的“电渣铸锭法”专利(美国专利№2191479),然而真正现代电渣重熔是1958年才初步定型的。直至苏联第聂伯特种钢厂P909型工业电渣炉建成,美国弗·斯特林公司3.6t工业电渣炉投产,电渣冶金技术才工业化。苏联发展电渣重熔起步较早,比美国,西德,日本,奥地利,英国等国(在1965年前后起步)约早6年。由于动力机械大型化,航空工业及海洋工业的发展,尖端科学技术的竞争,电渣钢的生产出现飞跃的局面,各国特殊钢厂纷纷建电渣炉、对于电渣理论及工艺的研究加强了。一批电渣技术开发中心形成了。

根据有关资料推算世界电渣钢产量已超过100万t/a。苏联B.E巴顿院士推断,到21世纪电渣钢产量可占钢总产量1%。

世界上最大的电渣炉是:西德萨尔钢厂220t电渣炉、苏联新西伯利亚电热厂200t电渣炉及我国上海重型机器厂200t电渣炉。苏联最大的电渣重熔板坯电渣炉锭重70t。电渣焊可焊接纵断面达10米²的焊缝。世界上最大的电渣车间是苏联第聂伯特种钢厂的电渣车间,年生产能力超过10万t。

电渣重熔的钢种有:碳素钢,合金结构钢,轴承钢,工具钢,模具钢,不锈钢耐热钢,高温合金,精密合金,耐蚀合金,电热合金等400多个钢种。近年电渣重熔的品种进一步扩大到有色金属(Al、Cu、Ti、Mo、Co、Ag)及球墨铸铁。

根据M.瓦斯特等专家统计、分析,得出以下结论:

- 1) 电渣重熔在中型及大型锻件生产中已处于垄断地位;
- 2) 对于生产优质工具钢,轴承钢,不锈钢耐热钢,超高强钢,管坯及冷轧钢,电渣重熔处于日益增强的地位;

3) 对于生产超级合金(高温、耐蚀、精密、电热合金), 电渣重熔在与真空电弧重熔的竞争中, 已占优势;

4) 在生产有色金属方面, 电渣重熔正处于萌芽阶段, 前景良好;

5) 在生产优质异形铸件及空心锭方面电渣重熔具有独到之处。

我国在电渣冶金方面起步较早, 于1958年已掌握了电渣熔炼技术。目前国内所有特殊钢厂都建立了工业电渣炉车间或工段, 拥有相当的生产能力和一支技术队伍。我国在电渣熔铸、电渣重熔大钢锭, 电渣重熔去除夹杂物机理及有衬电渣炉方面有创建性的贡献, 受到国际上同行的好评。1988年4月在美国圣地亚哥召开的第九届国际真空冶金会议上, 由于对发展电渣冶金的贡献, 我国获得单位及个人奖牌8块之多。目前我国电渣重熔存在的问题是: 受到国内机电制造和自动控制水平限制, 设备陈旧落后; 锭型较小成材率低; 重熔电耗普遍较高; 氟对环境污染问题未彻底解决。

1974年我们编译了《电渣重熔译文集第1集》。15年来我国电渣重熔技术有了长足的进步。本文集根据国外电渣重熔技术的新发展, 结合国内生产发展的需要, 有目的地有重点地选择一些国外近期发表的论文、采取编译及全译方式出版, 供从事电渣冶金的生产及科研人员及大专院校有关专业师生阅读参考。以期我国电渣冶金工作者能取国外诸家之长, 开发适合国内需要的新技术。

译文内容包括以下方面: 电渣重熔渣系的新发展; 电渣冶金新工艺及新技术; 电渣重熔及电渣熔铸新产品; 电渣过程自动控制及数学模型; 电渣冶金物理化学过程及去除夹杂物机理。

参加本文集翻译和编译的人员有冶金部钢铁研究总院炼钢室李正邦、张家雯, 林功文, 杨海森, 车向前, 茅洪祥, 郑学锋。

李正邦

1989.8

目 录

国外电渣重熔渣系的新发展.....	I
电渣重熔用氧化物系渣的冶金学的探讨.....	21
电渣重熔新工艺的研究——挥发反应、无氟渣的应用、非氧化气氛下脱硫.....	35
电渣炉熔炼及其新铸造技术的发展.....	47
40Cr钢的电渣离心铸件金属质量的研究	54
电渣热封顶工艺方法的研究.....	56
国外电渣重熔高速工具钢技术现况及发展趋势.....	61
国外电渣重熔优质模具钢.....	75
国外电渣重熔轧辊生产现状及发展趋势.....	86
旋转电渣重熔双金属复合轧辊的性能.....	98
为什么采用电渣重熔钢制造带钢冷轧机轧辊?	104
国外电渣重熔厚板生产状况概述.....	110
电渣重熔与真空电弧重熔的比较.....	125
高纯铜合金的电渣重熔工艺.....	144
电渣重熔凝固过程的控制.....	148
在瞬时条件下电渣重熔锭的温度分布.....	158
电渣重熔过程中影响钢锭凝固和钢锭温度分布的因素.....	168
Inco718真空电弧重熔和电渣重熔锭的组织判断	182
工业规模电渣体系热传导的特征.....	191
冶金和机械制造用电渣炉.....	198
渣成分对电渣重熔铸锭成分及非金属夹杂物成分的影响.....	201
电渣重熔中钙的行为.....	215
电渣过程中的表面现象.....	223

国外电渣重熔渣系的新发展

电渣重熔渣系、配比和渣量的选择对电渣钢的冶金质量、熔炼技术经济指标以及环境保护具有重大影响。因此合理选择渣系，确定渣成分配比和渣量极为重要。选择渣系的依据是判断所设定的渣系是否具有必要的功能。

1 渣的功能

渣是电渣重熔生产的主要热源，它的作用是把电能转化为热能，同时还具有调整金属化学成分，提纯净化功能。渣凝固在结晶器壁上，在铸锭和结晶器间形成一层渣皮，起着绝缘作用，可防止电分流，提高电效率。此外在金属熔池面上的熔融渣池又能使金属避免大气氧化及贮热保温，起发热冒口的作用。

但随着人们对电渣重熔机理的进一步研究，对渣的功能有了新的认识。W.E.杜克沃斯在《电渣精炼》一书中，强调渣皮的隔热作用^[1]，认为渣皮的隔热作用使热流主要向底水箱方向传导。促使铸锭结晶趋向纵轴方向。铃木章^[2]，G.霍利^[3]等人的研究表明：减薄渣皮厚度，加强铸锭径向散热，对缩短两相区深度，提高凝固前沿温度梯度，减小轴间距，改善铸锭显微结构大有好处。

2 对渣物化性能的要求

渣要具备上述功能，必须有以下物化性能^{[4][1]}：

1) 为了保证电渣过程稳定，减少渣的挥发损失，渣的沸点应高于电渣重熔渣池温度，通常重熔合金钢时应 $\geq 2000^{\circ}\text{C}$ 。不含高蒸汽压的组元时，合金钢（ 2000°C 时）组元蒸汽压通常应不大于 6666Pa （ 50mmHg ）。

2) 为了保证铸锭成型，要求渣的熔点低于重熔金属熔点。熔渣成分力求选在低熔共晶点附近，这样，可减少渣皮凝固时液析现象，防止渣成分变化以及渣皮过厚。通常渣的熔点应低于重熔金属熔点 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

3) 熔渣应具有较高的比电阻 ρ ，能产生足够热量，保证金属熔化、过热及精炼的进行，以提高电渣重熔电效率，降低比电耗，一般要求在 2000°C 时，电导率 $\kappa \leq 3\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

4) 熔渣应具有良好流动性，以保证高温下渣池热对流，使铸锭径向温度均匀，保证去气脱硫等物化反应进行。在 1800°C 时，粘度 $\eta \leq 0.05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

5) 熔渣不应含有不稳定氧化物（ $\text{FeO}\cdot\text{MnO}$ 等）及变价氧化物（ Me_xO_y ），以防止金属增氧，元素烧损。

6) 为了保证重熔过程良好脱硫，熔渣应具有较高的碱度（ $B>1$ ， $B=\text{CaO}/\left(\text{SiO}_2+\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3\right)$ ），若重熔含硫易切削钢，要求保证钢中含硫量时，则用酸性渣，其

碱度 $B < 1$ 。

7) 在高温下熔渣应对非金属夹杂物具有良好的润湿、吸附及溶解能力。文献[5]导出球状夹杂物为炉渣吸附条件是自由能变化值 $\Delta F < 0$ 。

$$\text{即} \quad \Delta F = \sigma_{S-l} - \sigma_{M-l} - \sigma_{M-S} \cos \alpha < 0 \quad (1)$$

从吸附要求出发, 夹杂物和炉渣界面张力 σ_{S-l} 越小越好。而从渣和夹杂物刚接触 ($\alpha = 0$ $\cos \alpha = 1$) 到夹杂物一半进入渣相 ($\alpha = 90^\circ$ $\cos \alpha = 0$) 时钢和渣界面张力 σ_{M-S} 是越大越好, 但夹杂继续进入渣相 ($\alpha = 90^\circ - 180^\circ$) $\cos \alpha$ 为负值, 代入公式1, 可见 σ_{M-S} 越小越好。B. A. 沃罗诺夫 (Воронов) 认为后一阶段夹杂物是通过溶解完全进入渣相, 所以选择渣系仍然以 σ_{M-S} 值较大为原则, 并导出夹杂物由半径 R_1 溶解到半径 R_2 所需时间 t [6]。

$$t = \frac{2\rho_l (R_1 - R_2) \sigma_{M-l}}{(\sigma_{M-S} + \sigma_{M-l} + W_{S-l} - \sigma_S W_{M-l})^{1/2}} \quad (2)$$

式中 ρ_l ——夹杂密度;

σ_{M-S} , σ_{M-l} ——分别为钢与渣, 钢与夹杂的界面张力;

σ_M , σ_S ——分别为钢、渣的表面张力;

W_{S-l} , W_{M-l} ——分别为渣与夹杂、钢与夹杂吸附功。

由公式2所见, 从夹杂物溶解观点出发, σ_{M-S} 仍然越大越好。

8) 渣在固态具有一定抗湿性, 不易发生水合作用, 高温液态具有较小的透气性, 渣中自由氧离子 O^{2-} 活度应控制在一定限度内。

9) 在电渣重熔及电渣熔铸过程中, 铸件或铸锭与结晶器相对移动时, 为保证渣皮不破裂, 获得良好铸锭表面质量, 要求渣皮在高温 ($600 \sim 1200^\circ\text{C}$) 具有一定的强度和塑性。

10) 渣和重熔金属膨胀系数差 $\Delta\gamma$ 应较大, 以保证渣皮易于脱离。

11) 熔渣尽量不析出或少析出, 以免危及操作人员健康, 造成污染环境的有害气体和灰尘。

12) 使用当地资源丰富, 价格低廉的原料。

3 常用渣系及其存在的问题

目前国内外最广泛使用的渣系是 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣, 以苏联巴顿电焊研究所研制的AHΦ-6牌号渣为代表, 其成分: $70\% \text{CaF}_2 + 30\% \text{Al}_2\text{O}_3$, 其物理化学性能见表1。这种渣开始用于重熔滚珠轴承钢, 由于综合工艺性能较好, 适应不同工艺条件, 具有一定的脱硫及去夹杂能力, 以后扩大使用于合金结构钢、高速工具钢、模具钢及不锈钢耐热钢[7]。

表1 AHΦ-6物化性能

测定项目	熔点 $^\circ\text{C}$	密度 gcm^{-3}	粘度 $\text{Pa} \cdot \text{s}$	比电导 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	表面张力 10^{-3}Nm^{-1}	对1Cr18Ni9Ti 钢液界面张力 10^{-3}Nm^{-1}
数据温度	1320~1340	2.5	0.3	3.3	363	1300
		1650 $^\circ\text{C}$	1500 $^\circ\text{C}$	1900 $^\circ\text{C}$	1500 $^\circ\text{C}$	1500 $^\circ\text{C}$
文献	[8]	[9]	[8]	[9]	[9]	[9]

这个渣在实际使用中,存在以下缺点:

1) 渣的成分不在低熔共晶点上。早年Г.М.尼基金^[10]和W.E.多克沃斯^[1]引用的P.帕索尔测得的 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系低熔共晶点在25~27% Al_2O_3 处。熔点1265~1270℃。但1964年我国郭祝昆等测得共晶点在9% Al_2O_3 处,熔点1290℃,1970年A.米切尔(Mitchell)提出相图,共晶点在10% Al_2O_3 处^[9, 11],作者用高温差热仪测得数据与郭祝昆及A.米切尔的数据相符。生产实践中往往发现渣皮中 Al_2O_3 含量高达60%以上,表明AHΦ-6是处于相图的过晶点上,相图见图1。可以认为AHΦ-6渣系是不在共晶点上的,尽管实际使用的渣含有0.7~3% SiO_2 及4~4.5% CaO ,渣熔点仍在1320~1340℃,熔点偏高,在重熔熔点较低的高合金钢及合金时及重熔开始渣温偏低时易出现渣沟,此外由于液析,渣皮含过量 Al_2O_3 ,在重熔过程的渣池中 Al_2O_3 含量势必逐渐下降,影响工艺稳定。

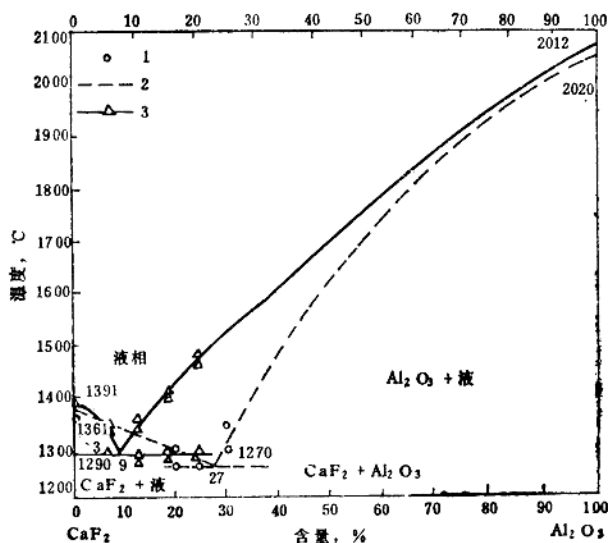


图1 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系相图

2) 渣的比电阻低,重熔电耗高。AHΦ-6渣在1900℃时比电导 $\kappa=3.3\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 重熔需要使用低电压,大电流,这样必然使短网功率损失增加,电效率降低,电耗增大。

$$\eta_E = \frac{R_s}{R_s + e_r} \quad (3)$$

式中 η_E ——电效率;

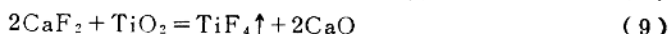
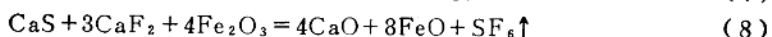
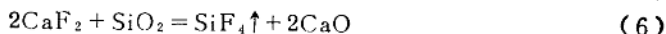
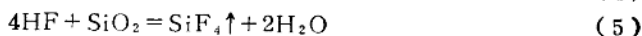
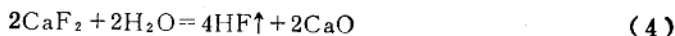
R_s ——渣池有效电阻;

e_r ——短网电阻。

通常用AHΦ-6渣重熔1t钢,电耗高达1700~1800kW·h。

3) 造成污染。AHΦ-6渣含有70% CaF_2 ,熔炼中放出大量有害气体和烟尘,危及操作人员健康,造成环境污染。

由于电渣重熔存在下列反应，导致氟化物气体逸出：



这样不仅需要庞大的净化装置，而且任何净化装置要完全防止有害气体对操作人员的侵害也是困难的。同时随着上述反应进行，渣中CaO逐渐增加， CaF_2 及 Al_2O_3 逐渐减少，加剧渣的成分的不稳定。

4) 产生脆性夹杂物。用AHΦ-6重熔，钢中非金属夹杂物以脆性的铝酸盐及刚玉为主，影响钢的塑性和韧性。

4 CaF_2 -CaO- Al_2O_3 三元渣系

为了降低 CaF_2 - Al_2O_3 渣系熔点，加强重熔脱硫、脱氧，提高渣的比电阻，近年世界各国开始采用 CaF_2 -CaO- Al_2O_3 渣系，渣系相图见图2，所选择的配比，大体上保持 $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$ ，渣中无游离的CaO。CaO存在于 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合化合物中，成分处于三元共晶线上。早年苏联的 $\text{CaF}_2 60\% + \text{CaO} 20\% + \text{Al}_2\text{O}_3 20\%$ （熔点 $1240\sim 1260^\circ\text{C}$ ）的AHΦ-8渣属于此渣系^[12]。美国重熔高碳工具钢采用 $\text{CaF}_2 80\% + \text{Al}_2\text{O}_3 10\% + \text{CaO} 10\%$ 的渣及 $\text{CaF}_2 70\% + \text{Al}_2\text{O}_3 15\% + \text{CaO} 15\%$ 的渣^{[13][14]}。英国为了提高熔渣比电阻采用 $\text{CaF}_2 50\% + \text{Al}_2\text{O}_3 25\% + \text{CaO} 25\%$ ； $\text{CaF}_2 40\% + \text{Al}_2\text{O}_3 30\% + \text{CaO} 30\%$ ； $\text{CaF}_2 20\% + \text{Al}_2\text{O}_3 40\% + \text{CaO} 40\%$ 的渣^[1]。西德伯勒兄弟公司杜塞尔多夫厂及弗·克虏伯冶金公司

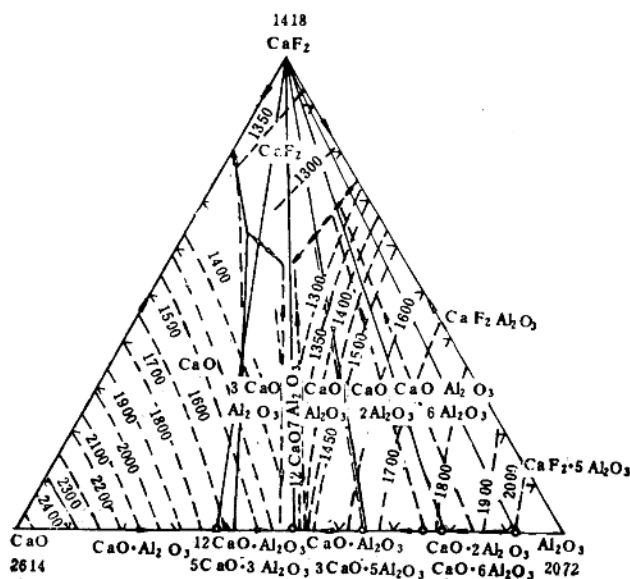


图2 CaF_2 -CaO- Al_2O_3 渣系相图

埃森厂均采用 $\frac{1}{3}\text{CaF}_2 + \frac{1}{3}\text{CaO} + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$ 的渣^[15]。这种渣熔点较低 (1250℃左右)，

用于电渣重熔铸锭，锭子表面光洁，成型良好。该渣具有一定脱硫、脱氧、去除非金属夹杂物的能力，以及在高温 (600~1200℃) 时渣皮强度及塑性较好，在抽锭或抬结晶器时渣皮不易破裂。日本成田贵一等的研究工作表明这一渣系在 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$ 时脱硫、脱氧能力最强^[16]，所以日本CAC-50-3、CAC-50-4、CAC-70-3及CAC-30-3均选择 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ 的配比^[17]。各国实际生产中采用 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 渣系的渣号配比见表2。

表 2 各国 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 渣系的渣号配比

国 别	渣 号	渣 成 分, %			参考文献
		CaF_2	Al_2O_3	CaO	
中国	SR-3	65	25	10	
苏联	AHΦ-8	60	20	20	[12]
美国	US Pat.No.3857702	80	10	10	[13]
		70	15	15	[14]
英国	50F/25/0/25	50	25	25	[1]
	40F/30/0/30	40	30	30	[1]
	20F/40/0/40	20	40	40	[1]
西德		33.3	33.3	33.3	[15]
比利时		35	33	32	[17]
日本	CAC-50-1	50	33	17	[17]
	CAC-50-2	50	25	25	[17]
	CAC 50-3	50	20	30	[17]
	CAC-50-4	50	17	33	[17]
	CAC 70-3	70	12	18	[17]
	CAC-30-3	30	28	42	[17]
	CAC-20-3/2	20	45	35	[17]

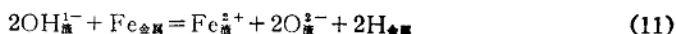
这种渣系具有较高的比电阻，因为以 CaO 部分取代 CaF_2 可使渣系比电阻提高，例如 1650℃ 时， $\text{CaF}_2 80\% + \text{Al}_2\text{O}_3 20\%$ 的渣的比阻为 $0.16\Omega \cdot \text{cm}$ ，而 $\text{CaF}_2 60\% + \text{Al}_2\text{O}_3 20\% + \text{CaO} 20\%$ 的渣的比电阻为 $0.5\Omega \cdot \text{cm}$ 。这是因为氧与氟虽然具有大致相同的离子半径，但 O^{2-} 离子比 F^- 离子携带了多一倍的电荷， O^{2-} 离子与 Ca^{2+} 离子间的偶合更为牢固，表现在电导激活性 ΔE 也增加，因此以 CaO 形式加入 O^{2-} 离子到 CaF_2 中， Ca^{2+} 阳离子运动能力将降低，所以比电阻提高。因此这种渣用于电渣重熔具有较高的渣池有效电阻，有利于提高电效率 η_E ，降低比电耗 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{t}$ 。

此外这种渣成分基本选择在共晶线上，所以渣熔点较低，重熔时形成渣皮薄，凝固时液析现象较轻微，所以渣损耗小，成分稳定。由于渣中 CaF_2 减少，造成的污染也有所减轻。

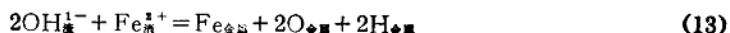
这种渣的缺点是含有较高的 CaO ，渣中氧离子 O^{2-} 活度增大，它与渣池上的水蒸气按下列反应形成羟基负离子 OH^- ，溶解于渣中。



OH⁻进而与钢中Fe反应形成氢及氧进入金属



反应式11+反应式12=反应式13:



因此使用这种渣必须采取措施防止钢增氢, 增氧如国内齐齐哈尔钢厂引进西德海拉斯公司 (Leybold-Heraeus) F850/10 I 10t电渣炉, 就附有干燥空气保护系统, 致冷干燥, 使压缩空气水分 $<1.6\text{g}/\text{m}^3$, 通入带保护罩的结晶器内。控制气氛中的水蒸气量, 防止吸氢, 增氧。

5 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 及 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系

为了适当降低 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 渣系熔渣氧离子 O^{2-} 活度, 防止吸氢, 增氧, 近年国内外开始在渣中加入 SiO_2 。另一方面, 重熔含硫的易切削钢时, 为了保持钢中含硫量, 也用 SiO_2 取代 Al_2O_3 , 用 SiO_4^{4-} 、 $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ 、 $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ 取代 $\text{Al}_3\text{O}_6^{3-}$ 、 AlO_2^{2-} 、减少了传输电流的 O^{2-} 离子, 复合离子 $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ 的半径增大, 松弛能增加使阳离子移动受阻碍, 所以这类渣具有更高的比电阻, 重熔电耗低。重庆特殊钢厂研制的CT渣属于此类。这类渣系加入少量 Na_2O 可以降低渣的熔点, 适于重熔铜合金^[18]。这一渣系在生产中采用的成分配比见表3。

少量 SiO_2 加入 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系使铸锭表面光洁, 特别在重熔大钢锭, 提升结晶器条件下, 如日本八幡钢铁公司第三炼钢厂40t板坯电渣炉, 重熔采用: $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 渣系^[21]。

表 3 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系及 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系渣成分配比

国别	渣 号	渣化学成分, %					资料来源
		CaF_2	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Na_2O	
中国	CT渣			20~25	50~60		
苏联	SUPatNo.2071862	其余		18~32	20~40	7	[18]
	SUPatNo.1806868	28	19	14	32	7	[19]
美国	USPatNo.2071862	50		25	25		[17]
		30	30	10	30		[20]
日本	八幡	70	10	6	14		[21]
西德		50		20	30		[19]
		55	10	25	10		[19]

6 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ 渣系

在 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 渣系基础上加入 MgO 部分取代 CaO 成 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ 渣系, 能提高熔渣在高温下的粘度, 在渣池表面形成一层半凝固膜可防止渣池吸氢及防止渣中变价氧化物向金属熔池传递供氧。苏联AN291渣及国内大冶钢厂四元渣均属此渣系^[12]。美国近年采用Y3AA渣, 30% CaF_2 +40% Al_2O_3 +17% CaO +13% MgO 重熔

Udimet700, Inco7130, Rene41等材料及超级合金^[22], 我国钢铁研究总院研制的低氟渣 L-4 (15%CaF₂+50%Al₂O₃+30%CaO+5%MgO) 的物理化学性能见表4。本溪钢铁公司一钢厂采用这种渣系1981~1982年重熔不锈钢、轴承钢、高速钢等31个钢种, 5416 t, 冶金质量良好。平均电耗从用原AHΦ-6渣重熔时的1760kW·h/t, 降至1251kW·h/t。平均每t钢降低509kW·h/t, 生产率提高34.8%。挥发炉气含氟减少51%。这一成果在国际上受到重视^[23]。

表4 L-4渣物理化学性能

熔 点, °C	粘度1600°C, 10 ⁻¹ Pa·S	电导率1850°C, Ω ⁻¹ cm ⁻¹	表面张力, 10 ⁻³ Nm ⁻¹
1390	0.8	2.76	4.85

表5 CaF₂-Al₂O₃-CaO-MgO渣系的渣成分配比

国别	渣 号	渣化学成分, %				资料来源
		CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
苏联	AN291	18	40	25	17	[12]
美国	Y3AA	30	40	17	13	[22]
西德		35	30	20	15	[12]
中国	钢研L-4	15	50	30	5	[23]

7 CaF₂-Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO渣系的渣

苏联巴顿电焊研究所研制的AHΦ-28、AHΦ-29、AHΦ-32渣均CaF₂-Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂渣^[17]。

苏联斯达罗夫地方伊里奇冶金厂采用CaF₂-Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO弱酸性渣, 重熔14t的16Γ2AΦ钢锭, 轧成厚板(70mm), 冲击韧性α_K比氧气转炉钢提高1倍, 比用CaF₂-Al₂O₃-CaO渣重熔的钢提高30~40%。然而这个五元渣系成分配比苏联至今未公布^[24]。英国、西德、日本采用此五元渣系的渣号^[17], 见表6及表7。

表6 电渣重熔12Γ2AΦ厚板机械性能

熔炼方式	热处理工艺	屈服强度 σ _{0.2} MPa (kgf/mm ²)	抗拉强度 σ _b MPa (kgf/mm ²)	δ %	φ %	冲击值α _K , N·m/mm ² (kgf·m/mm ²)	
						20°C	-70°C
氧气转炉	930°C正火 保温2.33h	432.47 (44.1)	601.15 (61.3)	27.1	61.1	151.9 (15.5)	205.8 (21)
CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO 电渣重熔		444.24 (45.3)	588.40 (60.0)	30.7	69.7	181.3 (18.5)	127.4 (13.0)
CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO -SiO ₂ -MgO 电渣重熔		434.43 (44.3)	568.78 (58.0)	31.3	75.0	305.76 (31.2)	183.26 (18.7)

表 7 $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 渣系的渣

国 别	渣化学成分, %					资料来源
	CaF_2	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	
英国	60	10	10	10	10	[17]
美国	15	15	10	50	10	[17]
日本	5~20	35~55	0~10	35~55	0~10	[17]

8 无氟渣的开发及应用

为了防止电渣重熔氟的挥发对环境的污染及对操作人员健康的侵害, 提高电渣重熔热效率及电效率, 降低电耗, 近年西德、日本、英国致力于研究无氟渣, 我国早在1958年就开始采用无氟渣 ($\text{CaO}55\% + \text{Al}_2\text{O}_3 45\%$) 重熔高速钢^[25]。目前世界各国无氟渣基本采用 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系, 加入少量 MgO , $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 保持1:1, 以 $5\text{CaO}3\text{Al}_2\text{O}_3$ 为基, 仅苏联无氟渣略偏离共晶点。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系图见图3。

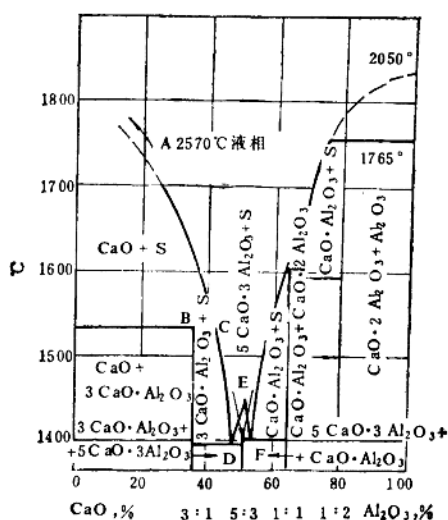


图 3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系相图

8.1 世界各国研究无氟渣的近况

8.1.1 西德

西德环境保护法, 对大气污染的限定很严格, 规定大气中氟含量不得大于 $2\text{mg}/\text{m}^3$, 灰尘含量不得大于 $50\text{mg}/\text{m}^3$, 为避免采用庞大昂贵的气体净化和过滤设备, 西德对无氟渣电渣重熔的研究很重视。阿亨(Aachom)工业大学钢铁冶金研究所T.Ee.加姆尔(Gammal)教授。首先在30kg电渣炉(变压器容量120KVA), 进行了无氟渣的研究^[26], 他实验的渣系成分如表8所示。

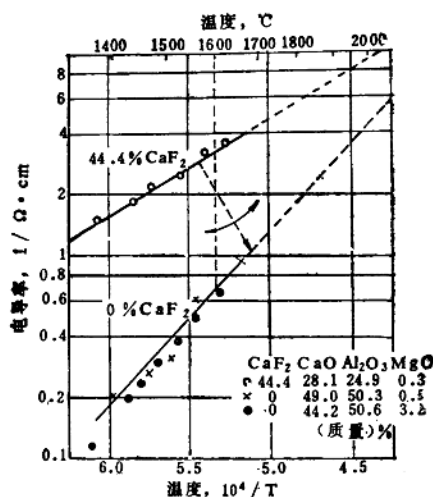
表 8 加姆尔实验渣的成分

实验炉	渣化学成分, %				
	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO
塔曼炉	44.4	28.1	24.9	0.3	0.17
		49.0	50.3	0.5	0.20
		44.2	50.3	3.2	0.85
电渣炉	43~48	44~45	46~53	2~3	0.3~3.0
		20~25	28~32	2~3	0.3~30

加姆尔的研究结果如下:

8.1.1.1 电导

在塔曼炉内测定渣的电导率, 在1400~2000℃范围内无氟渣电导率是含CaF₂44%渣的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{5}$ 。

图 4 含CaF₂渣及无氟渣电导率随温度变化图

8.1.1.2 无氟渣电渣重熔电压的选择

在1600℃时渣CaO-Al₂O₃渣的电导值为CaF₂-CaO-Al₂O₃渣的 $\frac{1}{5}$ 。当A、I及L保持不变条件下, 所使用电压按式14要由40V增至200V。

$$\frac{1}{\kappa} = U \frac{A}{I \cdot L} \quad (14)$$

式中 κ ——比电导, $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$;

U——电压, V;

A——导电面积, cm^2 ;

I——电流, A;

L——导电距离, cm。

从安全上，工艺上及设备上都不希望如此选择电压。如采用保持输入功率不变，增加电压伴随电流减少，公式14可以演化为公式

$$\frac{1}{\kappa} = U^2 \frac{A}{P \cdot L} \tag{15}$$

式中 P ——输入功率， $V \cdot A$ ；
其他物理量意义同式14。

A 、 P 和 L 保持不变，使用无氟渣，电压90V足够。
由式16可见提高渣温，可使无氟渣比电导增加，从而降低使用电压。

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{E}{\kappa T}} \tag{16}$$

式中 κ_0 ——比电导常数；
 E ——波兹曼常数；
 T ——绝对温度。

缩短电极和金属熔池间距，可以进一步降低使用电压，但有一定限度，间距过短影响熔滴滴落过程钢渣反应时间。

8.1.1.3 渣导热性

无氟渣粘度高，渣池导热性差，因此通过渣池向结晶器壁散失的热量减少。

8.1.1.4 重熔质量

用无氟渣重熔时渣皮较含氟渣薄，在1mm左右。使用无氟渣重熔钢中含氢量小于 $2\text{cm}^3/100\text{g}$ 钢。无氟渣电渣重熔，对渣进行脱氧，渣中保持低FeO含量，能良好脱硫。

西德克雷费尔德（Krefeld）地方蒂森（Thyssen）特殊钢厂6.5 t单相电渣炉（变压器1800KVA）从1972年至1976年用无氟渣生产了100多 t 钢锭，并对三种渣系进行对比试验^[27]，渣成分见表9。

表 9 蒂森钢厂试验用渣

渣 号	CaF ₂ , %	CaO, %	Al ₂ O ₃ , %
1	70		30
2	20	40	40
3		50	50

由表10可见使用无氟渣比用含氟渣熔速加快，电耗降低。

使用无氟渣电渣重熔合金结构钢C80W3及奥氏体 不 锈 钢×100CrNiMoNb18 10直径 $\phi 520\text{mm}$ 铸锭成型良好，表面光洁。

使用无氟渣大气污染问题得到圆满解决（见表10）。

由表12可见无氟渣去硫效果较好，钢中铝烧损比CaF₂-Al₂O₃渣少。

由表13可见使用无氟渣电渣重熔合金结构钢时，钢中延伸性硫化物及氧化物显著降低，但球状氧化物评级比含氟渣高26.5%。

8.1.2 日本

日本神户制钢中央研究所成田贵一，在无氟渣重熔方面进行了一系列研究^[28~30]。实

表 10 重熔工艺参数及技术经济指标

渣 成 分	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaO	Al ₂ O ₃
	70%	30%	20%	40%	40%	50%	50%
渣量, kg	90~100		80		70~80		
电压, V	53~55		56~58		60~62		
电流, kA	10.0~11.0		9.0~9.5		8.5~9.0		
电压/电流, V/kA	4.8~5.3		5.9~6.4		6.7~7.2		
熔化速度, kg/h	460~480		480~520		480~530		
电耗, kWh/t	1300~1400		1100~1200		1050~1150		
渣温, °C	1690~1740		1770~1820		1900~1950		
电极, mm	φ380		φ380		φ380		
结晶器, mm	φ550		φ550		φ550		

表 11 电渣重熔渣成分对大气压污染的影响

渣 成 分	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaO	Al ₂ O ₃
	70%	30%	20%	40%	40%	50%	50%
氟的散发, mg/m ³	30~35		12~18		0.5		
灰尘的散发, mg/m ³	80~100		30~50		10~40		

表 12 渣成分对电渣重熔去磷及铝烧损的影响

渣 成 分	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
	70%	30%	20%	40%	40%	50%	50%
去磷率	45~55%		70~80%		65~75%		
铝烧损率	55~75%		30~60%		30~50%		

表 13 渣系对钢中夹杂物的影响 (按K₁钢铁标准1570—71)

夹杂物类型	渣 成 分								
	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃
	70%	0%	30%	40%	40%	20%	0%	50%	50%
延伸硫化物	1.02			0.83			0.19		
延伸氧化物	0.59			0.40			0.46		
延伸氧化物	0.01			0.14			0.06		
球状氧化物	0.75			0.74			1.02		
硫化物总量	1.03			0.85			0.19		
氧化物总量	1.35			1.28			1.54		
夹杂物总量	2.40			2.11			1.73		
重熔炉数, 炉	34			52			14		

验工作在8kg试验炉(变压器容量100kVA)及1t工业电渣炉(变压器675kVA)上进行。渣配比保持CaO:Al₂O₃=1:1, 加入少量MgO·SiO₂及CaF₂。采用无氟渣由于渣的电阻率高, 所以引燃后渣易于化清。重熔碳素钢时渣皮薄, 但厚度不均匀。铸锭表面不够光洁。在CaO-Al₂O₃渣中加入10%或20%CaF₂, 铸锭表面光洁。产生有害气体不超过环境保护所

规定的限度。在CaO-Al₂O₃渣中加入SiO₂10%，铸锭表面良好，但导电率下降，重熔过程不够稳定。在同样输入功率下采用无氟渣电渣重熔，熔化率较含氟渣提高20~40%。使用无氟渣钢中硅烧损比含氟渣少，去氧，脱硫效果良好，大钢锭脱硫率达70~85%。从精炼的角度考虑无氟渣也具有优越性。成田贵一在空气湿度 $p_{H_2O}=7332\text{Pa}$ (55mmHg)的气氛下进行电渣重熔，采用含氟渣，发现钢中氢浓度随重熔过程增加，无氟渣重熔初期显示高的含氢量，以后就逐渐下降，对CaO-Al₂O₃渣，渣和钢之间氢分配系数(H)/[H]=1，而CaF₂-Al₂O₃渣，(H)/[H]=10，因此使用无氟渣应十分注意干燥及去水处理，此外用少量MgO取代CaO也可以降低钢中氢的浓度。

成田贵一采用无氟、低氟和高氟渣在1t电炉上进行工业试验，重熔s260c钢，电极直径 $\phi 240\text{mm}$ ，结晶器直径 $\phi 360\text{mm}$ ，其技术经济指标及精炼效果见表14。

铃木章进一步研究了无氟渣对金属熔池深度及铸锭结晶的影响^[31]，他采用了三种渣系：CaF₂-Al₂O₃，CaF₂-Al₂O₃-CaO，CaO-Al₂O₃。用 $\phi 520\text{mm}$ 的合金钢(含C0.85%、

表 14 成田贵一流系试验结果

渣系及配比	CaO Al ₂ O ₃ 50% 50%	CaO Al ₂ O ₃ 47% 47% MgO 6%	CaO Al ₂ O ₃ 37% 38% MgO CaF ₂ 5% 20%	CaO Al ₂ O ₃ 44% 36% CaF ₂ 20%	ANF-6 CaF ₂ -Al ₂ O ₃	ANF-8 CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO
渣量kg	50	50	50	50	70	60
化渣时间min	30	33	30	35	60	40
熔化渣输入功率 KVA	200	200	200	210	390	230
熔化时间, h	417	322	283	308	475	417
输入功率, kWh	1110	1120	1040	1120	1680	1500
锭重, kg	840	835	856	857	900	905
电耗, kWh/t	1321	1341	1215	1307	1867	1657
熔化速度kg/h	225	230	275	255	195	218
渣温℃	1817~1825	1784	1692~1765	1765~1798		
渣皮厚mm	0.6~1.0	0.7~0.9	0.8~1.0	0.9~1.1	1.0~3.6	1.4~4.0
化学成分	Si 0.34/0.26	0.34/0.21	0.34/0.24	0.34/0.25	0.27/0.23	0.27/0.16
重熔前	S 0.013/0.003	0.013/0.003	0.013/0.003	0.013/0.003	0.020/0.010	0.020/0.0031
重熔后	O 0.0031/0.0018	0.0031/0.0020	0.0031/0.0015	0.0031/0.0015	0.0040/0.0024	0.0040/0.0024

Si0.50%、Mn0.40%、Cr3.5%、Mo0.60%、V0.10%)。电极在 $\phi 690\text{mm}$ 的结晶器内重熔，发现无氟渣CaO-Al₂O₃重熔的金属熔池深度比含氟渣为浅，这是由于它渣皮薄，结晶器壁散热良好。由于金属熔池浅，固液相两相区窄，结晶前沿温度梯度 $G(^{\circ}\text{C}/\text{cm})$ 大，局部冷却速度 $R_c(^{\circ}\text{C}/\text{min})$ 大，所以二次晶轴间距就小，铸锭显微偏析较小。

此外井上道雄也采用CaO-Al₂O₃渣进行直流电渣重熔，比使用含CaF₂渣取得更低的氧含量^[32]。

发现CaO-Al₂O₃无氟渣结晶器分流几乎等于零^[33]。

8.1.3 苏联

苏联巴顿电焊研究所研制成AN-29号渣(CaO45%+Al₂O₃55%)^[9]，并重熔轴承钢Shkh15SG(相当GCr15MnSi)，进行不同渣系对比试验，发现使用无氟渣生产率，电耗低，见表15，无氟渣重熔效果和含氟渣比较，去除硫化物及氧化物良好，去除硅酸盐稍

差,但球状夹杂物平均级别比含 CaF_2 渣高一倍,见表16^[34]。

在AN-29基础上加入少量 MgO ,发展成AN292渣系($\text{Al}_2\text{O}_3 60\% + \text{CaO} 35\% + \text{MgO} 5\%$),渣电阻系数较大,重熔过程电极较深插入渣池,渣池表面形成一层半凝固的膜,这样既可以防止渣池传递供氧,又可减少渣池表面热辐射^[34]。

表 15 苏联巴顿电焊研究所系物理性能及技术经济指标

渣牌号	渣化学成分, %			熔点, °C	粘度 1600°C泊	电导率 1900°C $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	熔化率 kg/h	电耗 kWh/t
	CaF_2	Al_2O_3	CaO					
AHΦ-1P, AHΦ-1П	95		5	1390~1410	0.1	6	102	1546
AHΦ-6, AHΦ-6	65	30	5	1320~1340	0.25	5.4	132	1055
AN-29		55	45	1450	2.2	1.5	182	950

表 16 不同的渣系重熔获得不同精炼效果

渣牌号	非金属夹杂物金相评级				
	氧化物	硅酸盐	硫化物	球状夹杂	氧化物和硅酸盐
自耗电极	0.5~4.0	1.0~5.0	1.0~1.25	0.5~4.5	1.5~5.0
	1.21	2.73	1.54	2.21	2.98
AHΦ-1P	0.5~1.0	0.5~1.0	0.5~1.5	0.5~1.0	0.5~1.0
	0.92	0.75	1.19	0.52	0.96
AHΦ-6	0.5~1.0	0.5~1.0	0.5~1.5	0.5~1.5	0.5~2.0
	0.91	0.70	0.93	0.52	0.96
AN-29	0.5~1.0	0.5~2.0	0.5~1.0	0.5~2.0	0.5~2.0
	0.77	0.88	0.76	1.04	1.11

但由于工艺问题未解决。所以苏联实际生产中绝大多数情况仍采用AHΦ-6渣。

8.1.4 捷克

布拉格钢铁研究所B.雷赫克(Rehak)等^[35],采用不同渣系及自耗电极采用不同终脱氧制度重熔轧辊用钢:CSN19, 426,研究重熔钢夹杂物含量,形状及成分,其中亦选用了 $\text{CaO} 50\% + \text{Al}_2\text{O}_3 50\%$ 的无氟渣,发现用这种渣重熔用铝脱氧的钢,氧化物夹杂含量最少,见表17。

8.2 无氟渣存在问题及探索方向

虽然无氟渣在防止污染和提高电渣重熔热效率方面具有突出的优越性,但目前在这个世界上仍处于试验阶段,甚至在研究无氟渣积有丰富经验的蒂森特殊钢公司克雷费尔德钢厂大量采用的渣仍是 $\text{CaO} 40\% + \text{Al}_2\text{O}_3 40\% + \text{CaF}_2 20\%$ 及 $\text{CaF}_2 70\% + \text{Al}_2\text{O}_3 80\%$,这是由于无氟渣电渣重熔存在以下问题,研究无氟渣应探索解决这些问题的途径。

8.2.1 引燃问题

无氟渣熔点高,导电率低,引燃困难。应调整渣成分适当降低渣的熔点,采用高电压的化渣炉子熔渣,液渣引燃,然后重熔阶段再降电压。