

## 熔煉過程中熔渣制度對鋼中氫含量的影響

董履仁

(煉鋼教研組)

### 一、引言:

众所週知，存在鋼中的氫能够严重地破坏鋼的連續性。氫含量愈高这种危險性也愈大，鞍鋼的重軌鋼最近发现大量的白点就充分地說明了这点。因此控制鋼中氫含量日益顯得重要。

应当指出，鋼液吸收氫之机构至今尚不清楚〔4, 5, 6〕，所以有效地控制鋼中氫含量仍是迫切需要解决的問題。

根据〔6〕的理論，渣对于保护鋼水起着重要作用。为了了解这点首先就須要了解熔煉过程中氫在熔渣鋼液的分配規律。然而在这方面首要遇到的困难即測定渣中氫含量的方法仍不十分准确。因此本实验便是沿着上述这两个方向进行工作。

### 二、渣中定氫方法的初步研究:

#### I. 文献情况:

根据文献記載〔3〕渣中定氫方法共三种:

- 1) 氧化法: 將試料放在 800°C 氧气流中加热, 然后用重量法定氫。
- 2) 真空加热法: 將試料放在石英管内, 加热 900—950°C
- 3) 真空加热法: 將試料加热至 1200°C

加热温度的高低影响着渣中氫气能否在較短的时间內完全排出, 因此过去每个作者所采用的加热温度各有不同; 根据〔1〕的实验加热至 1050°C 並未发现比 900°C 时放出来的更多。而〔2〕則認為只有加热至 1200°C 方能放出完全。而〔3〕又加至熔熔状态; 后者認為 1200°C (未熔) 未必就能放出完全。

关于試料采用粒度的大小也不一致: 过去一般地認為粒度愈小, 表面愈大, 吸附大气中水汽愈多; 因而放出氫体量粉狀比块狀 ( $\phi = 5 \text{ M/M}$ ) 的要多 3—5 倍〔1, 4, 5〕因此大多数采用直徑 5—15M/M 少数也有用 40~60 筛目/吋<sup>2</sup>。可以指出, 由于我們对氫气从渣中排出机构尚不清楚之前, 对于大顆粒試料在很短时间內就算放出完全是值得怀疑的, 这一点下面將得到証明。

#### II. 采用的裝置:

采用的是金屬研究所設計的真空加热法定氫裝置, 如图:

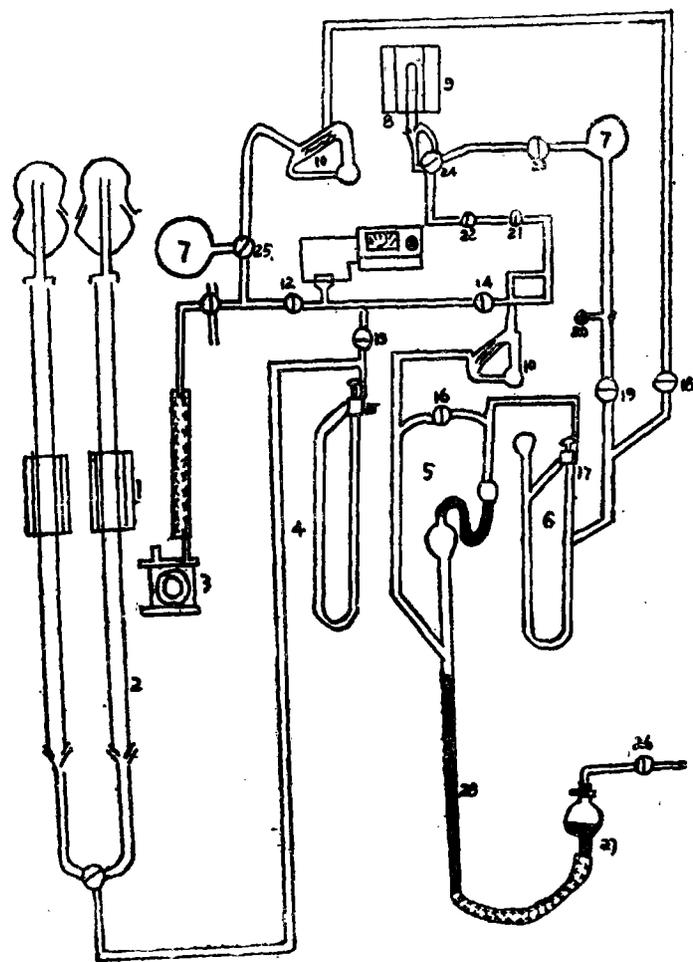


图 I

該分析器是采用固体吸收法直接測定渣中放出来的  $H_2O$ ,  $CO_2$ , 而  $H$  及  $CO$  是通过氧化銅轉化爐, 在  $500^{\circ}C$  左右轉化成  $H_2O$ ,  $CO_2$ , 再用固体吸收。这样渣中排出主要气体成分  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO, H$  可分別測出。試料加热根据原来金屬所的試驗基础是放在石英舟內再放到石英管內进行加热, 平行試驗結果誤差在 1% 左右。加热  $900-950^{\circ}C$  加热時間 3 小时, 試料采用 10—15g, 空白值 5%。

取样是用样勺由平爐內取出, 再倒入  $\phi=12M/M$  鉛筆式模內, 迅速冷却后放在封閉的玻璃試管內保存。采取試样应当特别注意渣中气体偏析情况, 否則誤差会很大的。

Ⅲ. 对合适的样品粒度, 适当的加热温度的选择:

試料粒度的大小, 加热温度的高低均显著地影响气体排出的量与成分。为了查明粒度的影响, 首先在等温 ( $900^{\circ}C$ ) 情况下, 不同粒度的样品所放出气体量进行比较:

該曲線表明, 样品愈細放出气体的量也愈多。我們認為这个来源很可能来自兩方面:

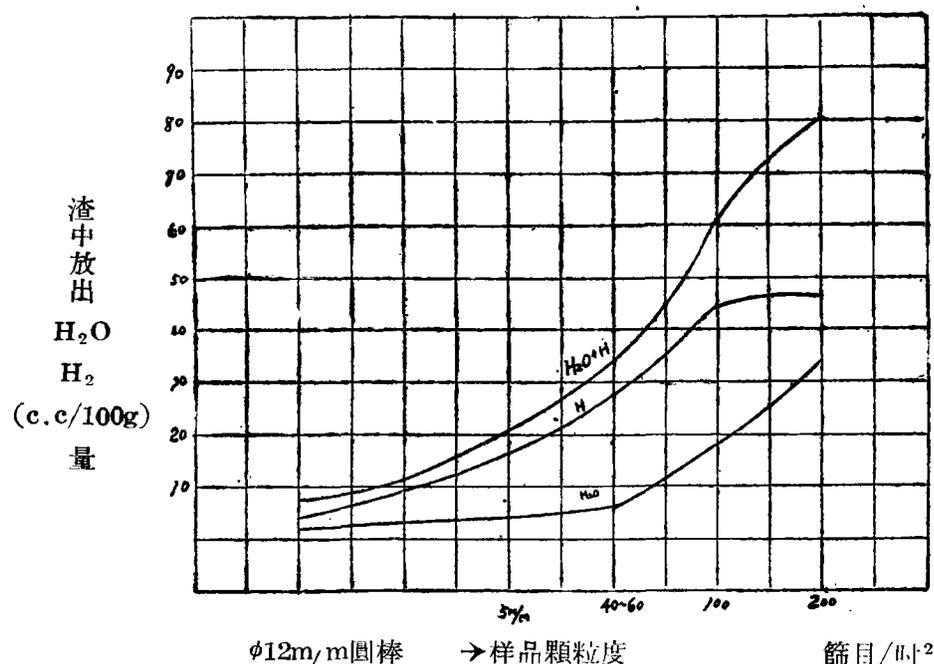


图2 各种不同颗粒的渣样放出氢含量的比较曲线

1) 样品粉碎过程吸附的结果 2) 或者部分地由于粒度大气体放出不完全。为了查明这两种来源所估的比重大小, 进行了一系列地试验与观察, 结果证明由于吸附所带来的误差最大值不超过原放出气体总量的40%, 显然某些文献指出, 粉状样品比块状(5M/M)由于吸附而多放出气体量达3—4倍的数据, 未必完全值得信赖。

为了证明这一点又进一步采用高真空熔法, 将3M/M的块渣放在MgO<sub>2</sub>坩埚内进行熔法化定氢, 然后与真空加热(900—950°C, 粉状样品)进行比较:

表1

炉号	试验条件			放出气体 $\Sigma H_2O + H_2$ 量 c.c./100g	
	样品状态	加热源度	加热时间 (小时)	原来值	平均值
A	干燥后 100筛孔/吋 <sup>2</sup>	900—950	6	58.40	57.10
A <sub>1</sub>	3M/M块状 在真空炉内	1550°C	95'	55.80	
B	干燥后 100筛孔/吋 <sup>2</sup>	900	5°	21.85	20.88
B <sub>1</sub>	3M/M块状 样品	1550°C	15'	19.90	
B	干燥后 100筛孔/吋 <sup>2</sup>	900°C	5°	21.80	23.15
B <sub>1</sub>	3M/M块状	1600°C	15'	24.50	
Γ	干燥后 100筛孔/吋 <sup>2</sup>	900	5°	22.80	22.80
Γ <sub>1</sub>	3M/M块状	1600°C	15'	21.10	
Д	干燥后 100筛孔/吋 <sup>2</sup>	900	5°	28.55	28.55
Д <sub>1</sub>	3M/M块状	1600°C	15'	29.54	
Д	干燥后 100筛孔/吋 <sup>2</sup>	900	5°	62.90	62.90
Д <sub>1</sub>	3M/M块状	1600°C	15'	64.26	

其結果是很相近的，因此我們有理由認為如能在制样品过程中适当地控制<sup>2</sup>(氮采用100篩孔/cm<sup>2</sup>的試料比块狀所獲得的結果会滿意得多。

为了进一步証明块狀大的样品气体不易放出完全，应把已加过热的样品打碎再繼續加热，然后与原来即成粉狀样品相比較結果也是很近的。

表 2

样号	样品	抽出条件		放出 $\Sigma H_2O + H$ 量 c.c/100g	总量比較 $\Delta H_2O + H$	
		加热温度 (°C)	加热時間 (小时)		c.c/100g	%
A	100篩孔/ 时 <sup>2</sup>	900	6°	57.10	+5.0	8.8%
A <sub>1</sub>	40—60〃	900	10°	38.00		
	打碎又 繼續加热	900	40°	14.10		
				} -52.10		
B	100篩孔/ 时 <sup>2</sup>	900	26°15'	46.13	-2.93	6.35%
B <sub>1</sub>	5m/m	900	34°50'	18.57		
	打碎后 又加热	900	4°	30.52		
				} =49.09		

至于粉狀样品比块狀放出来更完全可以粗略地这样来体会，气体在块狀內扩散路程長，同时也可能是其中夾有气孔，很自然地样品粉碎后才更容易放出来。

### 三、实验結果:

根据上述渣中实氮方法，(鋼也是用真空加热法)我們在熔煉过程中由鞍山大型平爐內取无縫、重軌不同鋼种的鋼样及渣样进行分析如表:

表 3

鋼种 及爐号	鋼液含氮量 c.c/100g					熔渣含氧量 c.c/100g					備註			
	熔 毕	精 煉 期	純沸騰期			脫 氧 后	熔 毕	精 煉 期	純沸騰期			脫 氧 后		
			开 始	純 中 <sub>1</sub>	純 中 <sub>2</sub>	純 末			开 始	純 中 <sub>1</sub>	純 中 <sub>2</sub>	純 末		
重軌														
M <sub>1</sub>	3.87	—	3.37	3.49	4.45	4.27	5.42	38.2	—	30.4	—	38.3	59.8	56.1
"														
M <sub>2</sub>	5.52	4.84	4.05	4.24	4.77	3.45	5.39	26.4	—	30.3	37.8	31.1	26.3	35.9
"														
M <sub>3</sub>	2.37	3.52	5.36	—	5.39	3.71	4.10	34.7	—	28.7	—	38.5	29.6	30.3
无縫														
10#	4.00	3.37	3.59	3.67	3.90	4.22	5.80	32.6	—	36.4	42.3	48.1	44.2	29.5
"														
20K	—	—	6.55	2.55	—	3.40	3.01	—	—	38.7	39.4	—	218	523.8
"														
20K	—	—	4.43	3.42	—	3.27	3.27	—	—	27.6	22.8	—	20.6	19.4

\* 由于样品有針孔，結果高了一些。

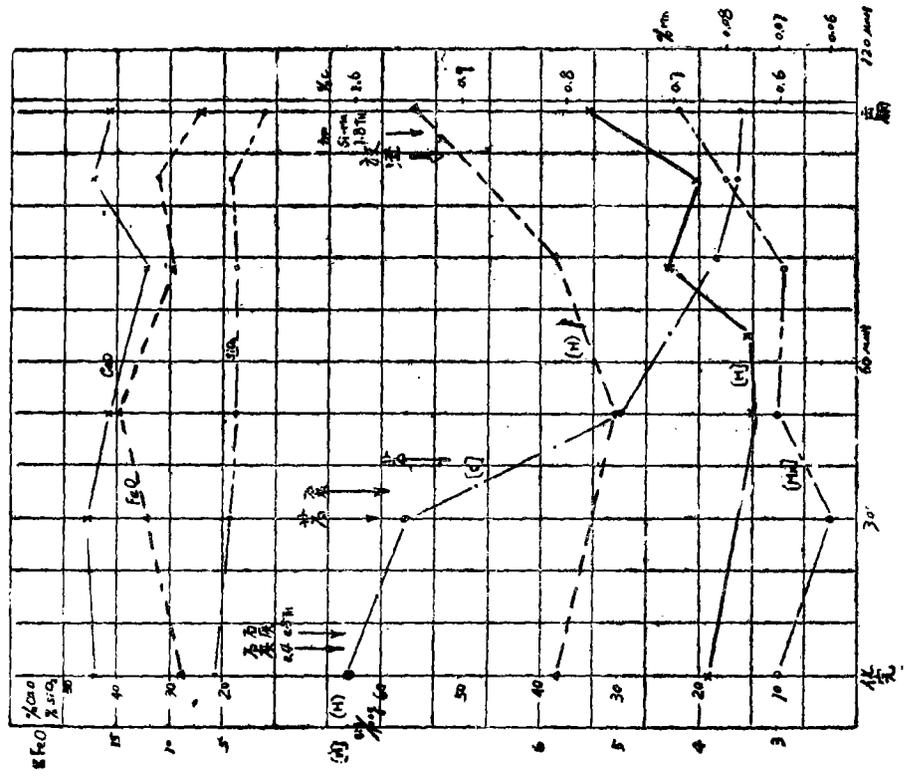


图3 氩在重軌鋼中的鋼液与爐渣的分配曲線

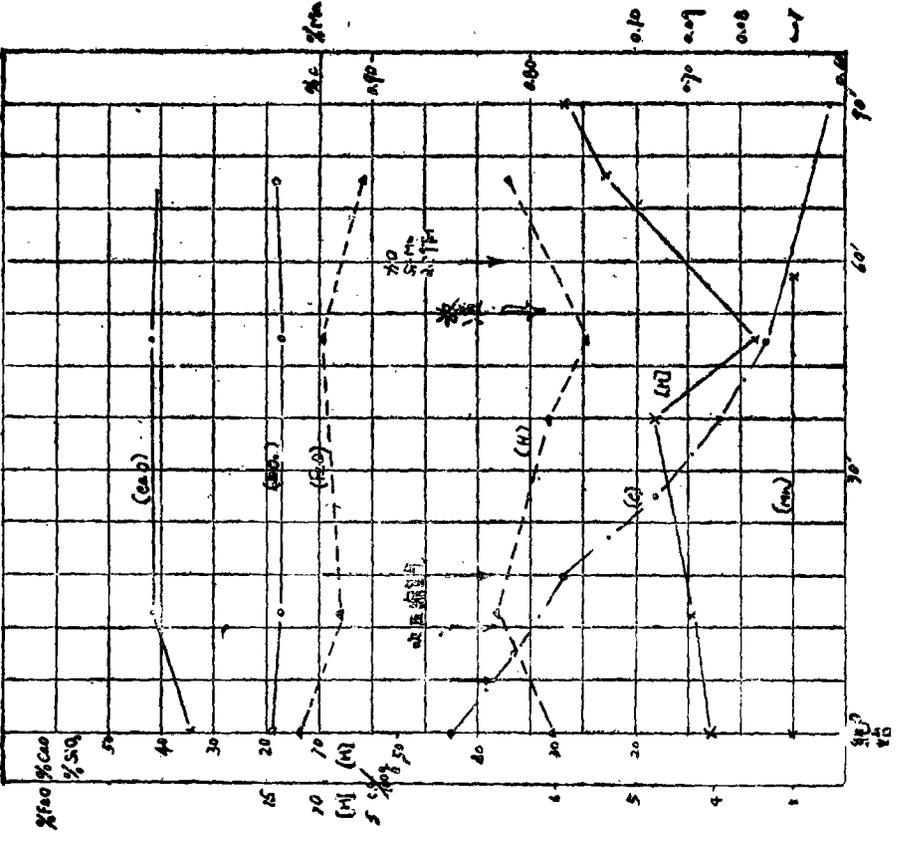
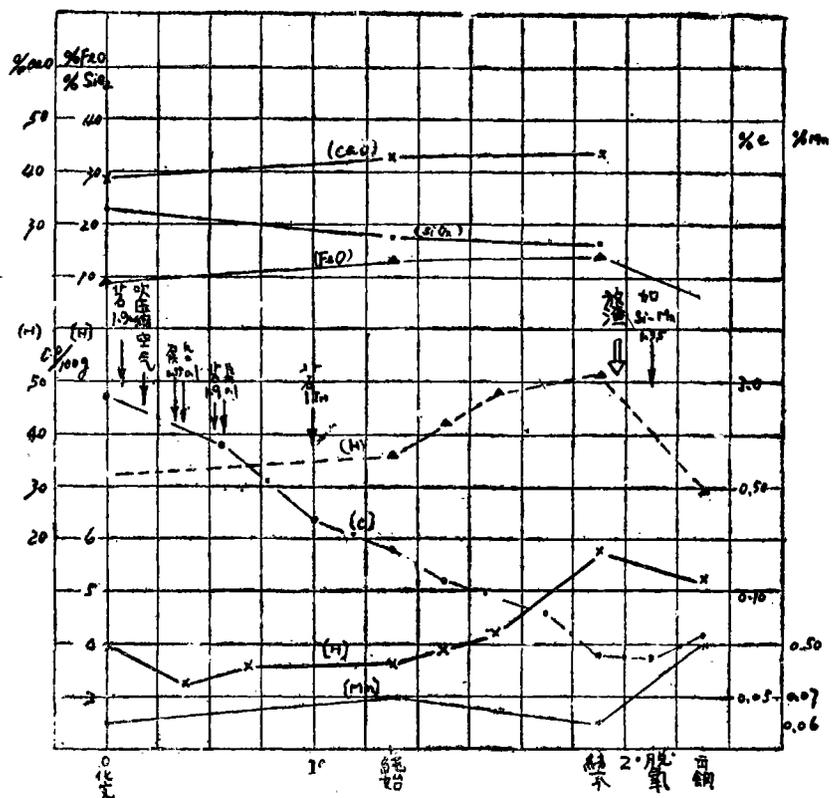
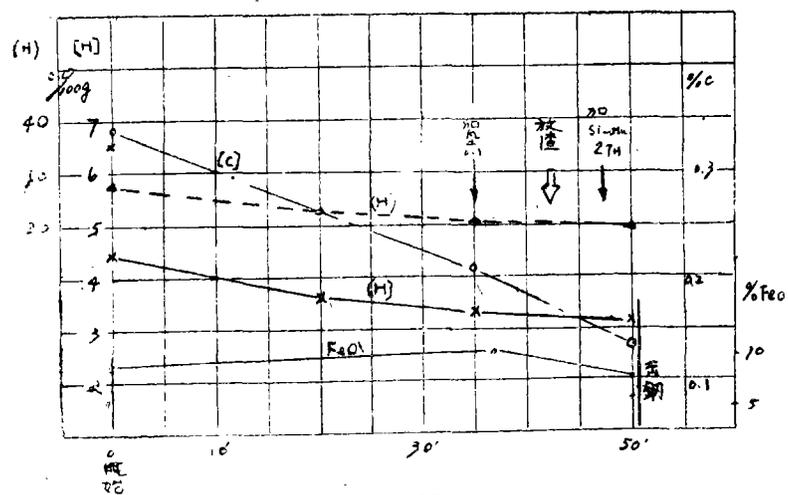


图4 重軌鋼在鋼与渣間的分配曲線



熔煉時間→

图5 低炭鋼(10#)錳在鋼液、爐渣間分配圖



熔煉時間→

图6 中炭鋼錳在鋼液、爐渣間的分配曲線

由上边图表看出，熔煉过程中錳在渣、鋼間几乎成平行地变化着，这趋势表现的最明显的是在熔煉后半期，这完全可以用錳在鋼液与熔渣間的分布有維持平衡关系来解

釋，由于后半期情况更加稳定，因此这关系也更加明显。

如把氫在兩相中分配看作一个体系，則在熔煉过程变化如下：精煉初期氫含量高則稍有降低，原来低的則升高。所以总的来講是趋于稳定，进入純沸騰期以后，一般地均逐漸上升，無論在鋼或渣中氫的变化全是这样，重軌鋼（高炭鋼）是如此，低炭鋼也相类似。然而，在低炭鋼中氫的变化也发现另外一种类型，在純沸騰期氫含量一直不上升，反而稍有降低，这或許用 Chipman 所作的結果〔8〕由于后期鋼中氧的含量增加而使鋼中氫含量降低来解釋是适当的，根据我們自己的实验，渣中似乎同样有这种現象。

脫氧前后，渣中氫含量未有显著地变化，我們共取 6 爐样品，有三爐是这样，而另外三爐似乎有这种趋势：脫氧前氫高的脫氧后变低，脫氧前氫低的变高。至于鋼中氫含量脫氧后几乎全部升高，这现象很可能是由于加入脫氧剂后使渣之成分改变破坏了平衡的結果（鋼、渣間尚未来得及重新分配），而不能仅仅認為由于鉄合金本身帶入的。

由上述結果知道，在熔煉过程中及出鋼前后降低鋼中氫含量的可能措施是：熔化之前提前造渣，精煉期好的热工制度保証一定的脫炭速度，而在純沸騰期。要求良好的熔渣制度，即加入白云石質材料，造对氫溶解度很小之渣〔4〕，在脫氧前后主要依靠盡量縮短鋼液在爐內停留時間，因此采用爐后脫氧是有益处的，此外烘烤好盛鋼桶也是非常重要的及正确的出鋼制度。

值得注意的是在  $M_2$  爐內曾往熔池內吹入壓縮空气 20 分鐘；結果鋼液氫含量降低 1.0 c.c./100g 之多，因此，不能不想到〔7〕的經驗，應該适当地推广到生产上来，而且如果改用爐后脫氧，而在出鋼前吹壓縮空气 15 分鐘，估計效果是很大的。这方面有待于进一步研究。

#### 四、結果的討論

由表 4 的結果知道，氫在鋼、渣間是存在平衡关系，而这种关系是受着爐渣、鋼液、爐气成分及許多其它因素的影响，因此目前尚未完全弄清楚之前只能作一般性地討論。

爐渣在平爐系統中是作为中間相而存在，同时它本身又具备有透气和溶解气体的性質〔4〕，它对保护鋼水免去直接接触爐气起着重要重用，但在精煉初期由于熔池强烈沸騰，显然氫之傳速度是落后于氫从鋼液之逸出，所以这时期平衡关系表現的不明显，而在純沸騰期由于脫炭速度大大地減弱，鋼中氫含量主要决定于渣中氫含量，平衡关系明显是完全可以理解的。

应当指出，在平爐实际生产条件下，氫在兩相中的分配並不是已經完全达到平衡，这由上边曲線鋼、渣間氫含量的相对应点不完全吻合也可以看出，正因为这样，渣子的保护作用也愈大。

由上所述鋼液氫的来源主要来自兩方面；原材料中水分和爐气中水分及部分炭氫化物。而在整个冶煉过程中原材料的影响主要是集中在熔煉前半期，但这时来的容易，去的容易，所以影响不大。而爐气情况不同，整个冶煉过程均在作用，特别是后半期作用更大，因此有的作者〔7〕曾根据鋼中〔H〕，〔O〕，成反比关系提出調正爐气中水分，来控制鋼中氫含量，但不能不指出，这是有限度的，因此，为要減少鋼液氫含量，熔渣

制度就不能不起着特殊的作用，即熔毕前提前造渣，为加速熔化，可采用〔10〕的办法，加些平爐返回渣。而在熔化后，保証良好爐子热工制度，及活跃沸騰，熔煉后半期鋼液含氫量主要决定于爐渣的含氫量，因此，为要减少出鋼前后鋼中氫急剧上升，除了改变脫氧制度，縮短脫氧后鋼液在爐內停留的时间外，調正末期渣的化学成分及物理状态防止氫气下傳是非常重要的，在这方面〔4〕曾提出加入鎂質或白云石的材料造粘度大、透氣性小爐渣，效果显著，我們自己在实验室內进行了类似的实验也証实了这点。

### 五、結束語

由于我們对有关爐渣方面很多知識还不清楚，因此本工作只是摸索性的开始，今后应着重繼續研究下列几方面：

- 1) 氫在爐气，爐渣，鋼液三相的平衡关系。
- 2) 氫在渣中存在形态及其傳遞机构。
- 3) 渣中各种化学成分对含氫量的影响。

无疑地了解上述問題对有效地控制鋼中含氫量会有很大帮助。

〔感謝〕：本工作是由李薰所長亲自参加領導及师昌緒先生参加指导而且全部工作是在金属研究所进行的，並得到气体室陈文綉李鉄藩等同志及其它室同志的大力协助，其中严兆璋、姚健偉及气体室其它等同志参加了定氫工作，特此誌謝。

### 参 考 文 献

1. Herasymenko, p and Dombrowsky, M. Archiv für das Eisenhüttenwesen p. 109, V 14, 1940.
2. 小林佐三郎 鉄上鋼 第24年
3. 繁 澍 鉄上鋼 第40年 p 304. V. 3
4. В. И. Явойский, Газы в Ваннах Сталлеплавленных иегай, Металлургиздат 1952.
5. А. Н. Морозов Водород и азот в сталь стр, 113—114. стр. 217—218. металлургизбат 1950.
6. О. А. Есин, и П. В. Гельд, физическая химия прометаллургических процессов V. 2. стр. 365—375, 1954.
7. В. И. Явойский, сталь 1954. 9.
8. Ebgar с Bain Journal of the iron and steel institute V. 181 p. 210. 1955.
9. Е. Я. Зарвин и Н. И. Широков, установка для оиределения водорода в металле, шлаке, и ферросилавах. Заводская раборагория 10--месяца 1952--г.
10. Н. Н. доброходов, Д. Я. Иояиций и Б. Х. Хан, сталь 1953. 9 стр. 796—800.