徐匡迪文选

钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

上海大学出版社

・上海・

图书在版编目(CIP)数据

徐匡迪文选. 钢铁冶金卷/徐匡迪著. —上海:上海 大学出版社 2005.4

ISBN 7-81058-002-7

[.徐...][.徐...]∬.①徐匡迪-文选②冶金-文选][.TF-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 023943 号

责任编辑 汪元章 李顺祺

徐匡迪文选

钢铁冶金卷(A)

上海大学出版社出版发行 (上海市上大路99号 邮政编码200444) (http://www.shangdapress.com 发行热线021-66135110) 出版人:姚铁军

*

上海出版印刷有限公司印刷 各地新华书店经销 开本:787×960 1/16 印张:34.5 字数: 千 2005年1月第1版 2005年4月第1次印刷 ISBN 7-81058-002-7/TF・001 二册总定价 180.00元 序

徐匡迪先生是中国当代科技界杰出的学科带头人和颇受欢迎的资深教 育家,也是国际钢铁冶金学术活动中的知名学者. 匡迪先生兼具深厚的专业 学养和渊博的知识面,其成就涉及科学、教育、技术、工程、工业、经济、社会管 理等方面,尤其难能可贵的是他崇尚务实,不断求真,往往以创新的思维、可 行的途径去解决各类实际问题. 汇集他长期以来在钢铁冶金方面的研究论文 和有关钢铁工业发展的综述性文章,结集出版,无疑将对我国冶金界、科技 界、教育界有所裨益和启示.

匡迪先生在 20 世纪 50 年代初期怀着报国之志选择了冶金专业并以优 异成绩毕业于北京钢铁学院(现北京科技大学)冶金系. 继而留校任教 20 世 纪 60 年代调到上海工作,长期以来,执教大学,辛勤耕耘浇灌,现已桃李天 下.同时不断地致力于科研,并深入工厂进行开发、验证,在实践中,他才思敏 捷,善于将观察到的现象转变成工艺成果,并上升到理论层次加以阐述,揭示 其本质和规律,心得颇多,促进了冶金理论和工厂生产的发展,显示了他扎实 的学科基础和联系生产实际的杰出能力,受到学术界、教育界与企业的尊重 与欢迎.

改革开放初期,匡迪先生尚属年轻才俊,游学欧陆,头角渐露.以后在英 国、法国、瑞典、日本、加拿大、美国、澳大利亚等国分别进行合作学术研究、技 术开发、工程实施或是应邀在国际会议作主题讲演,每每受到关注与好评.他 是当时我国大陆少数几位活跃在国际冶金学术论坛上的年轻学者之一.先后 获得瑞典皇家工学院客座教授、美国加利福尼亚大学伯克利分校杰出贡献 奖、香港理工大学名誉工学博士、香港大学名誉法学博士、英国土木工程师学 会名誉外籍会员.

匡迪先生数十年来 在冶金学及其相关工程领域方面做了大量的科研、

序

开发工作,涉猎面颇广,诸如冶金物理化学、电冶金和炉外精炼、熔融还原、不 锈钢精炼、喷射冶金等方面都有独到的研究成果和理论建树,其中有些还进 一步开发成为工业装置用于工业生产.以徐匡迪院士为首的上海大学现代冶 金与材料制备重点实验室学术梯队,近些年来,更以创新的精神,独具匠心地 探索冶金科学的若干前沿领域,其中值得一提的有诸如强磁场下液态金属 (合金)凝固行为的研究、用高温拉曼谱仪研究高温熔体的结构和性质等,不 但难度很高,而且往往以学科交叉的新颖视角去研究冶金科学、材料科学中 的若干难题,实属前沿性探索,其开拓创新精神难能可贵.此文集中也体现了 这方面的进展和成果,相信对同行学者会有所启发、借鉴.由于他卓越的学术 成就和杰出贡献,1995年当选为中国工程院院士,2003年当选为英国皇家工 程院外籍院士、瑞典皇家工程院外籍院士.

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

自 20 世纪 80 年代后期以来, 匡迪先生已不仅仅在冶金界、高教界工作, 而且由于渊博的知识面和不断萌动于胸襟的改革精神使他逐步跻身于工业 界、经济界直至管理决策层. 据我所知,其间他在繁忙公务之余,利用各种时 间,研读了国内、外经济学、管理学等方面的名著,而且能够结合中国的改革、 发展的实际,提炼出自己的独特见解,进而与他坚实的理工科知识和工程经 验相结合,使他在上海这一中国第一大城市的改革、发展、管理和决策过程中 有了"用武之地". 十多年来在上海市工作过程中的诸多建树,证明了他是有 真才实学的帅才,受到上海各界的好评与怀念.

我与匡迪先生相识较早,乃同一母校的先后校友,每每相叙交谈,往往为他的学识、见解所吸引、所打动,获益良多.新世纪伊始,匡迪先生卸任上海市长,当选为中国工程院院长,倾力于国家工程科学与技术进步这一崇高事业. 到任后特别重视工程科学、工程技术与国民经济、社会发展相结合,拜访各方面的人士,组织启动了许多重大咨询课题,而且不少是由他亲自主持的,益现 其务实精神和渊博的知识,诸多见解,往往获得高层领导和各界人士的共识 或赞许,其间一些论述尚未完全包括在此文集内,相信今后还有机会进一步 贡献于学界,贡献于社会.

中国工程院院士

原冶金工业部副部长、 殷瑞钰

钢铁研究总院院长

2004年11月于北京

我的学术生涯

"八一三"日军侵占淞沪、父母亲携着2岁的姐姐以及腹中临产的 我,匆匆逃离上海,随着难民潮艰难地向西南撤离,由于旅途颠簸劳 顿 我于 1937 年底(12 月 11 日)提早出生于浙赣交界处松岭的一座 古庙中 没有医生和助产士 甚至没处去找农村的接生婆 只能由父亲 在母亲的指挥下为我接生.当时,年轻父母既为家中新生的儿子高兴, 又感忿于国家积贫、积弱,日寇烧杀抢掠和国民党军队溃不成军,致使 老百姓处于如此浩劫之中,遂将我取名为"抗敌",以铭记国恨家仇,寄 望于子辈"男儿当自强 抗敌保家乡". 这个名字一直用到 1944 年我在 昆明读小学二年级时,语文老师对我说:"日本侵略者失败已成定局, 抗战胜利在即 我给你改个谐音的名字好吗?"随即用毛笔在毛边纸上 写下:"匡迪"寓意"匡扶正义,迪吉平安",我高高兴兴地捧回去呈给 父母亲看 他们都说改得好 就改用此名至今,说了一段与学术生涯毫 不相干的开场白,无非是两个目的:一是任何学术论文的作者都要署 名,以示对论述及数据、结论负责,因此交待一下名字的来历,并非离 题太远 二是我对祖国的热爱与赤子之心 始于童提启蒙学写名字之 时 现在虽已过"天命"之年 每当提笔签名时 仍不敢忘双亲的期望与 老师的教诲.

生于 20 世纪 30 年代的人,在中国近代史上亦算是经历丰富的一 代. 曾亲历过民族危亡的抗战时期;目睹了战后国民党的腐败和如火 如荼的革命群众运动;参加过欢天喜地、敲锣打鼓欢迎解放军进城的 行列,并为新中国的成立而热情欢呼;更难忘抗美援朝、保家卫国时唱 着"共青团员之歌"争相报名参加"军干校"的高昂民族精神;当然也

我的学术生涯

受过知识分子思想改造、肃反、拔白旗、反右等政治运动折腾. 直到"文 革"时,少数人如我,被作为修正主义的"苗子",一下子变为运动的 "对象",多数人则为没完没了的派性斗争感到迷惑,或因"亲朋好友" 成为运动对象而退为观望(时称"逍遥派"). 十一届三中全会之后,拨 乱反正,恢复实事求是的思想政治路线,我们恰值中年,挑起了教学、 科研承前启后的担子,重新沐浴着科学春天的阳光. 少数幸运者如我 更享受到改革开放的成果,有幸出国进修、出国工作、出国讲学,使科 研方法、学术水平有了极快的提高.

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

我之所以能做一点学术工作,其基础始于良好的教育,由于出身 于知识分子家庭,父母对教育十分重视,回想起来,读过的小学(联大 附小、杭州天长小学)、中学(杭州市立中学、省立杭州高级中学)都是 当地最好的中、小学.除了师资一流、学风严谨,学校还有过许多名师 (如杭高有过鲁迅、陈望道、陈建功、夏丏尊、李叔同、丰子恺、崔东伯 等) 亦出过不少名人. 学校弘扬的是奋发、求实、俭朴的治学精神. 1954 年我报考北京钢铁学院,在江南水乡长大的我,其实并不知钢铁 冶炼为何物 单凭着为祖国工业化奠定物质基础的理想 跨进了"钢铁 摇篮"(首届校友赠礼刻成大理石碑,嵌在主楼大厅壁上).五年 (1954-1959)大学生活 尽管经历了肃反(1955年)、反右(1957年)、 大炼钢铁(1958年),但整个教学过程还是完整和严谨的,特别是 1954—1957年教学秩序十分正常,肃反和反右仅利用了暑假2~3 周 到 1958 年大炼钢铁时 由于我们是第一届四年制改五年制(1957 年改),课程已基本上完,只占用了部分专业工艺课的教学时间.经过 以后的工作检验 特别是 80 年代初去英国帝国工学院做短期访问学 者和在瑞典皇家工学院任客座教授时 深感到自己在大学本科所学的 基础 不仅不比这些世界名校差 有些方面 如普通基础课(特别是数 学、力学、热力学等),由于做过很多题目、作业,学得比他们更扎实.我 至今难忘卢兴阶老师讲高等数学时,在180人的阶梯教室中,他居然 能从某个学生的游离目光中发现他未跟上教学进度 从而风趣委婉地 重述要点 这种诲人不倦的精神真是令人敬仰 我亦清晰地记得 力学 老师王显祖遒劲的板书和不用尺画的力的分解图(不但线条直,连角 度都很准) 特别是他言简语赅的讲课风格,使学生不用赶着记笔记,

而是在等着他的下一句话,课后再看课堂笔记,则是一篇精练的文章;物理化学是一门公认难学的课,特别是热力学部分,但高贻善老师把它讲活了,不但概念清晰严谨,例证与推演详实,而且每节课讲完,留下5~10分钟进行小结,有时他还让一位同学先小结一下,其他同学做补充,最后由他点评.我在"文革"后期(1974—1976年),因夫妻分居两地,住在集体宿舍,晚上闲时甚多,当拿出大学的基础课、专业基础课笔记复习时,惊喜地发现,一学期中高老师曾三次叫我起来小结,而是日晚我都在笔记本上专门作了回忆记录和老师的点评,可见高老师的教学在我心目中激起多大的回响和共鸣.

钢院教学的另一个显著的特点是注重实践. 当时学校除了严格的 课堂教学外 非常重视学生动手能力的培养 ,一年级时 ,每周半天金工 实习 车、钳、匏、铣等各种床子都独立操作过. 铸造更要从制泥芯、砂 型、配箱,一直到化铁炉熔炼铁水和抬包浇注都要学生独立完成.专业 方面的实习更加系统 二年级暑假的认识实习 要对从"原料—烧结— 焦化—高炉—平炉—铸锭—开坯—初轧—精轧 "的整个生产流程 ,到 煤气厂、电厂、水厂 ,火车车辆调度场等辅助系统 ,都一一进行实地观 察和记录主要参数. 当时的青年学生" 不知天高地厚 " ,人人都以" 将 来当总工程师时需要"为由拼命地问和记 结果实习结束后 工厂保密 科把大家的笔记本都收了起来,说是其中涉及国家重大机密,不能留 给学生自己. 三年级生产实习是分专业进行的,我们冶金系是炉前工 实习 ,从最粗重的渣坑清理、平台清扫、撬炉门、堵出钢孔 ,一直到炉前 吹氧、取样、测温、扒渣、合金计算、补炉等都要学会操作.当时,炼钢的 机械化、自动化程度很低 尤其是电炉 除了主要金属料由料篮从炉顶 加入外,其余各种辅料(石灰、萤石、矿石),以及铁合金都要从炉门外 3~4米处用铁锹扔入.每当炼不锈钢时 烤红的1~2 吨微碳铬铁要从 炉门扔进去,这可是一个考验操作工体力、技巧的"绝活". 看到炼钢工 们龙腾虎跃的优美动作,使我们羡慕不已.由于当时铬铁是进口的,价 格很贵(每一锹都超过学生一个月的伙食费),所以我们是没有资格去 扔的.为此,实习返校后,我们在学校宿舍外树了一个木制的"炉门 框",并从基建处要来两小车石块,炉门框两边4米外,一边站一人,开 始了"扔锹练习",有的同学还学着工人师傅的各种"花式动作",引得

旁观者叫好、嬉笑. 今天看来,当时的大学生似乎傻得可笑,或问为何 不搞技术革新采用机械化投料?殊不知那是一个"劳动神圣"、"知识 分子必须通过艰苦的体力劳动方能脱胎换骨、改造思想"的时代. 四年 级是炉长实习 除了跟班劳动外,主要是学习炉长如何全面掌握及判 断炉况 指挥一炉钢的冶炼全过程 这里主要是如何和炉长交朋友 不 然的话他会讨厌你老跟着他. 同学们纷纷进行家访、谈心、拜师. 那时 的人都很真诚、率直,当工人师傅知道我们是决心学好本领、献身钢铁 事业时,大家就掏心掏肺地结成对子,手把手地教起我们来.那一个月 的时间真叫人终生难忘,我们这群只会纸上炼钢的大学生,在离厂前 居然"独立自主"地炼出了两炉优质合金钢.那种喜悦和兴奋的心情, 在以后的岁月中极少出现 因为那是付出了多少汗水和心血才学到的 啊!五年级是毕业实习 做工厂设计的同学到工厂设计科或钢铁设计 院,做科研论文的则到工厂的研究所或车间技术组,分别收集论文所 需材料并进行现场试验或测试 两个月后 回校完成图纸或论文工作. 我是带着深深的怀念和美好的感情来回忆 20 世纪 50 年代大学时所 受的教育的 诚然 岁月更替 科技飞速发展 现在的钢铁冶金已经完 全机械化,并部分实现了信息化.在有的人看来,这些陈年旧事不值一 提,甚至是幼稚可笑的,我亦时时警觉自己要与时俱进,不断创新,决 不可固步自封 沉溺于传统的思维定式之中 但我还是认为实践环节 教育最根本的教益,并非在学习操作(终究会用机械化、自动化代替), 而是教会了我如何做人、怎样治学. 我当然不主张今天学冶金的大学 生再去花大量的时间学习现在已不需要的手工操作技艺 但我仍坚持 我的研究生必须到现场去实习 不仅在炉前操作室摁按钮 而且要走 出控制室到现场去感受生产过程,那里还有许多在电脑屏幕上、各种 传感器显示不出来的东西. 因为所有控制系统都是滞后响应的 即发 现某参数偏离控制范围时,才做出调整,它们至今还不能完全代替人 在实践经验中形成的预警判断,更何况探头(传感器)也有失误的时 候. 1984 年 5 月我在瑞典 Scan-Lancer 公司工作时,曾在英国 BSC 的 Recomby 厂为北海油田生产抗硫化氢腐蚀的厚壁钢管,其硫含量应低 于 10 ppm(≤0.001%),采用喷射冶金过程处理. 按合同规定,出钢温 度应≥1650 但其中有一炉出钢时,我通过炼钢镜(国内带去)判断

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

温度只有1600 左右,甚至更低,于是提出停止钢包喷吹处理,否则 可能冻包 英方炼钢分厂厂长察看了操控室自动测温记录后 用了一 句英国式的幽默:"但愿这次是你的眼睛不准",并要按原计划进行喷 吹,我则坚持这一炉不列入"试验-供货"计划,他决心和我开个玩笑, 在炉前记录上写下"徐教授认为这炉温度不够"并要我在下面签字 我 毫不犹豫地签了 结果果然有近 200 吨钢水冻在包中 造成一次较大 的事故,自此以后,每试验炉号出钢时,他们总要我用"中国眼镜"看一 看温度如何,大学生生活中有许多值得回忆的内容,但作为对我专业 培养影响最大的,我看就是基础课扎实和崇尚实践精神的养成,这方 面除了教学计划安排以外,老师的言传身教亦是榜样和鞭策,朱觉教 授当时是留美归国的名教授,但仍以近60岁的高龄带我们下厂实习, 特别是他对新事物的敏感和孜孜以求的实干精神 成为我国电渣精炼 技术的开拓者和奠基人.关玉龙教授当年风华正茂、才气横溢,听他讲 课确实是一种享受 尽管他当时体力不如我们年轻的大学生 但他对 炉前工艺的判断和感觉 使他在学生和现场工程技术人员以及工人中 享有很高的声誉.

从 1959 年大学毕业,一直到 1976 年粉碎四人帮,我所从事的是 专业教学工作,从带试验、带实习开始,一直到主讲专业课,指导毕业 论文.教学工作对我思维逻辑性、表达条理化,以及不断查阅文献资料 的习惯大有裨益.期间,亦参加过国家组织的航空用不锈钢管、军用轴 承钢质量提高,以及薄壁氧气瓶钢的研制与生产,前两项还得了国家 奖.但当时是三结合的联合攻关组(军队、工厂、院校),人人皆不署名, 发表的文章亦自然是以攻关组名义,故不能收入论文集.

这里要提一下的是 1978 年,我和同事倪德麟在冶金部钢铁司的 主持下,举办了为期一月的"超高功率电炉与炉外精炼"高级研修班. 参加者都为各特钢厂的技术骨干,在这个研修班上所总结、介绍的是 国外主要特钢厂采用这两项最新技术的情况,并编译了一百多篇国外 文献的阅读材料,使当时久闭国门的钢厂技术人员耳目一新,约有一 半参加者后来成为工厂的总工、技术副厂长及厂长.稍后,我又应上海 金属学会之邀,在上海科技会堂举办钢铁冶金过程的物理化学系列讲 座,每周半天.斯时,国外已有钢铁冶金过程的物理模型和数学模型以

我的学术生涯

适应计算机过程控制的建模需要 ,而" 文革"前、" 文革"中我国高校冶 金教材中基础理论与工艺技术严重脱节 ,理论只能用来解释工艺的缘 由而不能定量、定时的指导工艺. 这一个系列讲座是以国外的理论模 型成果为例 ,分析了整个冶金过程各种反应的热力学、动力学 ,并加以 定量计算. 结束时 ,要求一百多位参加者 ,结合本职工作撰写一篇运用 理论解析冶金工艺过程的文章 ,由于参加讲座者多是各钢厂的技术骨 干 ,写出的论文丰富多彩 ,不少还成了升高工时的代表作 ,论文绝大多 数发表于国内和上海的钢铁冶金期刊.

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

1981 年至 1985 年我先后到英国和瑞典从事喷射冶金的基础研究 和工艺开发,由于所得成果与同事共同申请了英国、瑞典的专利,特别 在瑞典 SL 公司任职期间 签有技术保密协议 故而此阶段鲜有文章发 表.在此期间因工作之需 除瑞典外 还出差到过英、德、荷、芬、挪、俄、 匈等七国,共计三十多家钢厂,并出席了多次国际冶金博览会、国际钢 铁大会 广泛了解了世界钢铁工业的状况 亦结交不少钢铁界的著名 学者、企业家和工程技术人员,从他们的研究工作中汲取了十分有益 的营养. 这里我要特别提到对我学术生涯影响最大的三位教授. 首先 是瑞典皇家工学院的埃克托普(Sven Ektorp)教授 他是一个充满各种 创新思维的理想主义者 不但是喷射冶金、熔融还原的始作俑者 而且 在 20 世纪 80 年代初就在实验室里建立了薄带连铸的试验装置 我从 他身上学到的是对传统钢铁冶金技术不断创新的精神. 埃克托普教授 家住斯德哥尔摩郊外 他家的花园很大 在草地与花圃的一角 耸立着 一座 8 m³ 的小高炉 当有外国代表团来访时 他会请我们这些皇家工 学院的教授、研究生帮他一起为高炉鼓风、上料、点火做好准备.待客 人到达时则打开出铁口 放出炽热的铁水 铸出一块镌有他名字的铁 块,作为纪念品,并为此十分自豪,当我告诉他1958年大炼钢铁时,我 在甘肃永登山区建了 60 座几乎一模一样的"袖珍高炉"并 24 小时不 间断作业一个多月时,70 多岁的他惊讶地张大了嘴巴说:"那我是用 了中国人古老的炼铁技术啦!"第二位是我十分敬重的前日本东北大 学冶金系主任不破祐先生(Fuwa)不破祐先生出生于日本名门望族、 外交世家,辛亥革命前其祖父曾帮助过孙中山先生,上世纪50年代初 先生毕业于东京大学,旋即赴美国 MIT,在当时冶金学巨匠奇普曼(J.

Chipman)的指导下从事冶金物化研究,他与奇普曼教授共同完成的钢 液中碳氧平衡曲线即[C][O]=0.0022(1600),是钢液精炼过程的 经典之作 无论转炉炉内反应 真空处理中的沸腾脱碳、脱氧 都证明了 这一研究的科学性、正确性. 不破祐先生是位学识深渊、言谈儒雅的谦 谦君子 我们第一次相逢于德国杜赛尔多夫的国际钢铁会议 他误认为 我来自美国 连续问了我许多美籍华人教授的名字 当我说明我来自中 国大陆时 他忙着鞠躬道歉,并详细地询问了我的工作经历,热诚邀请 我去日本考察、讲学,因我当时在瑞典工作而未能成行.不破祐先生治 学严谨,以他的地位、阅历来看,他发表的论文总量不多,但质量很高.他 曾以"先辈"(日语中对长者的尊称)的口吻批评日本钢铁冶金界现在有 一批" Paper Professer "和" Conference Professer ",光写文章应付各种会 议. 1988 年我访日时 他早已从东北大学退休 转到新日铁公司任首席 顾问、日本金属学会名誉会长. 以他这样高的身分竟然亲自陪同我参观 了东京大学、东京工业大学、我去仙台(东北大学)、名古屋(名古屋大 学、新日铁名古屋制铁所)等地参观时,老先生一直送我到列车上,真使 我这个无名后辈汗颜不已. 第三位是欧特斯(Oeters)教授. 他那时任教 于柏林工业大学 我曾推荐过一位硕士到他门下攻读博士 故在欧洲工 作时 常顺访他的实验室 欧特斯教授有着日尔曼民族特有的工作严 谨、不苟言笑、诚实守信的特点 对我影响最大的是他对实验设备的设 计十分重视和认真检查 因而保证了科研数据的准确性、可靠性. 我三 次去柏林 他的接待日程几乎是一样的参观实验室——由他的博士生报 告各自的工作—工作午餐—请我作报告 他自己则总是静静地听 而在 我报告后,他却第一个提问题.上世纪80年代中期,我回国后曾两次邀 请他访问中国 他亦要求类似的日程安排 我当然是"主随客便"遗憾 的是当时中国博士生的英语水平较差 结结巴巴的讲述尚可事先背熟, 等到他用德语口音浓重的英语提问时就"抓瞎"了,还得靠翻译帮助.顺 便说一下 这三位我最尊敬的国外冶金专家学者竟然都是我母校的客 座教授 所以无论从年龄、从学识乃至师生有序来讲 他们都当然是我 的老师.

上世纪 80 年代中期我回国后,直到上世纪末的 15 年,是我学术工作的高潮期,在国外汲取的知识和受到的训练很快迸发出来,研究的重

我的学术生涯

点也从冶金工艺转向应用理论基础和某些创新性领域. 当时我们上海 工大的研究集体有两个共识:一是决不做"撒网捞鱼"式的研究,而是 事先经过周密的热力学、动力学、热平衡计算,争取从实验室的条件试 验后,一次进入工业规模试验. 如在转炉中"熔融还原生产不锈钢母液" 的工作,是从条件试验和理论计算后,建立试验吹炼的过程模型,在 25 吨氧气复吹转炉上一次试验成功的,其中母液中铬的增长、温度和渣中 氧化铬含量的降低与计算机模拟曲线基本吻合,特别是吹炼终点更是 完全一致;二是从学校和学科梯队的实际出发,只能找一些新的领域重 点突破,而不可能"全面出击,配套成龙".于是,先后选择了喷射冶金、 熔融还原生产不锈钢母液、特殊物理场下的凝固和利用高温 Raman 谱 仪及与相图计算方法相结合,来测定、推算高温熔渣中的结构和组元活 度等."强磁场下金属凝固行为"及"高温 Raman 谱技术"目前在国内外 都有一定的影响. 从 2001 年以来,我已有两位从事钢铁冶金学科领域研 究的博士生的论文被评为全国百篇优秀博士论文(两年评一次).

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

1995 年我担任上海市市长以前 不管我在哪个岗位工作 每周仍回 实验室半天 直接指导研究生的工作 即使 1995 年后 对于我名下的研 究生 我还是要亲自面询研究进度、审查开题报告、批改博士论文 并对 要求我署名的文章,一律亲自过目,凡不属于自己研究领域的,或未指 导、参与过工作的文章 即使出自我的梯队的成员,也决不挂名. 在这里 我要特别感谢多年合作、肝胆相照的蒋国昌教授 从 1995 年起他在创建 上海大学钢铁冶金实验室和指导科研集体的日常工作方面发挥了巨大 的作用 他勤奋又锲而不舍的精神使高温 Raman 谱实验室从无到有不 断提高 现已可和国际同行对话、交流、在我们的梯队中还有一批年轻 的博导教授 他们各有专长、思想活跃、勇于创新 在若干领域崭露头角: 任忠鸣和邓康教授在强磁场下金属凝固的科学现象、丁伟中教授在金 属氧化物的选择性还原、洪新教授在冶金过程节能和过程自动化、翟启 杰教授在超细晶粒凝固控制等方面都进行着卓有成效的工作 其中任 忠鸣教授还先后被评为国家自然科学基金杰出青年学者和长江学者计 划的特聘教授.更值得高兴的是中科院院士、美国麻省理工学院客座教 授周国治先生已于近期加盟这个集体 成为梯队的学术核心和领军人 物.相信尽管我已离沪 但这个国家与上海市共建的重点实验室仍将奋

勇前进!

抚今追昔 感慨万千. 中国已从什么钢材都要进口的农业国,发展 成世界第一钢铁生产大国,这是几代钢铁工作者心血的结晶. 我跨入钢 铁冶金学科,今年是 50 周年(从 1954 年进大学算起),上海大学出版社 从我已发表的钢铁冶金方面的论文中选出有代表性的论文编辑成册, 我十分感谢出版社编辑和领导的关心与厚爱. "却顾所来径,苍苍横翠 微"这只能算是一个热爱和献身钢铁事业的中国科技工作者走过的足 迹的记录吧!

徐匡迪

2004年11月

一、综 述

中国国民经济的发展与钢铁工业	(3)
20 世纪——钢铁冶金从技艺走向工程科学	(16)
从废钢冶炼纯净钢新流程的讨论	(34)
21 世纪钢铁生产流程的理论解析	(44)
中国钢铁工业的现状和发展	(59)
中国钢铁工业近期发展对策的探讨	(76)
钢液熔剂脱氮技术研究进展	(106)
现代电炉炼钢的发展趋势	(116)
熔融还原技术的发展	(128)
不锈钢精炼技术的最新进展及其理论基础	(141)
西欧钢铁工业的现状与发展趋势	(155)
油、气管线用钢的性能要求与工艺技术进展	(167)
不锈钢精炼技术的进步	(185)
80年代钢铁冶炼面临的技术问题	(198)
喷吹冶金中的若干理论问题	(211)

二、研究论文

微滴凝固的若干科学问题	(227)
金属凝固细晶技术研究	(248)
带电粒子流控制技术在冶金过程中的应用及前景	(261)

目录

铬铁矿在熔融滴下过程中的还原机理	(269)
Behavior of Particles in Front of Metallic Solid/Liquid Interface in	(=0))
Electromagnetic Field	(278)
Temperature-Dependent Raman Spectra and Microstructure of Barium	(_/*/
Metaborate Crystals and Its Melts	(297)
磁场中 Bi-Mn 合全中 MnBi 相定向排列组织的形成规律和机制	(305)
Theoretical Investigation on By-only-current Electromagnetic	(305)
Separation of Inclusion from Molten Metals	(314)
$xCaSiO_{L}$ ·LiBO_ 固溶体中硅氧四面体微结构形态的拉曼光谱研究	(311)
	(326)
高阶亚正规熔休模型	(320)
	(352)
	(352)
	(369)
High Temperature Raman Spectra of Sodium Disilicate Crystal Glass and	(30))
its Liquid	(377)
Experimental Thermodynamic Research on the Equilibrium Between	(311)
Silicon Allov and SiQ-CaO-Al_Q. Melt	(390)
Research on Oxidation Refining of Ferrosilicon	(402)
Temperature Dependence of the Raman Spectra and Phase Transition	(102)
of Zirconia	(413)
行波磁场连续净化铝合金液实验	(420)
在系合全氧化精炼过程的执力学分析	(428)
交变磁场净化金属液时金属液紊流的形成及其控制	(442)
Separation of Inclusions from Liquid Metal Contained in a Triangle/	(
Square Pipe by Travelling Magnetic Field	(452)
Investigation on Dephosphorization of Stainless Steel	(466)
冶全熔渣执力学性质的 SReS 模型 ···································	(476)
High Temperature Raman Spectroscopy of Oxide Compounds in	(110)
Crystal Molten and Vitreous States	(485)
A Molecular Dynamics Simulation of CaSiO. Melt under an Electric	
Field	(488)
The Ionic Properties of CaSiO ₂ Melt	(496)
The folice respectives of cubio3 men	<u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u>

Evaluation of Component Activity in Molten MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	
System with Model SELF-SReM4 ·····	(509)
A Study on the Bonding Structure of CaO-SiO ₂ Slag by Means of	
Molecular Dynamics Simulation	(516)
CCSC System and Its Automatic Control Method	(525)

目

录



中国国民经济的发展与钢铁工业**

摘要 中国钢铁工业走进了历史发展的重要时期,国民经济的蓬勃发 展和世界钢铁生产中心的转移给予了中国钢铁工业前所未有的发展机遇. 中国要成为钢铁生产的强国就必须走低能源消耗、低资源消耗和低污染排 放的可持续发展道路.

中国国民经济在世界经济不景气的大环境下,一枝独秀,发展迅速,综合 国力不断增强.中国国内生产总值由1990年的18598亿元猛增到2002年的 101161亿元^[1].中国是世界上发展最快的国家之一,经济的高速增长大大缩 小了我国与发达国家的差距.到2001年,中国国内生产总值达到11590多亿 美元,仅次于美国、日本、德国、法国、英国,名列世界第六位,占世界经济总量 的3.7%.

中国综合国力不断增强,不仅表现为经济总量的迅速扩大,也体现在人均指标的迅速提升上.我国人均国内生产总值从1990年的1634元猛增到2002年的7997元.随着中国改革开放的深入发展,我国对外贸易迅速发展. 1990年我国进出口贸易总额为1154亿美元,到2002年迅速扩大为6208亿美元.这些数据充分体现了中国国民经济的勃勃生机,一个强大的现代化的社会主义中国正在世界崛起.

1 循环经济是中国可持续发展的必由之路

中国国民经济取得了举世瞩目的成就 但是也不容讳言 这些发展也是

综述

^{*} 本文合作者:洪新、丁伟中、任忠鸣. 原发表于《2003年中国钢铁年会论文集》,1~9 (2003)

付出了巨大的资源和环境代价的. 多年来各界有识之士也一再指出我国进一步的发展将受到资源和环境两大瓶颈的制约.

1.1 我国主要自然资源和使用现状

匡迪

义选

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

·钢铁冶金卷(A)



图 1 13 种重要金属原料分布占前五位的国家和地区(1979 年统计)

同时我国又是资源和能源利用率较低的国家之一.我国最终产品仅占原 料投入量的20% ~30% 60% 以上的原料变成了废弃物,资源回收率比世界 平均水平低20%^[4].据1992年的统计,我国的能源开采的回收率只有32%, 能源加工、转换和储存的效率为70.3%,终端能源利用率平均为42%,这表 示生产的能源中得到利用的只占29%^[5].1996年我国的单位产值能耗为1 172 t 油当量/百万美元,远高于日本(162)、德国(229)、英国(292)和美国 (384),以及世界平均水平(397)^[6].

钢铁工业是能源和资源的密集型产业 /例如能源消耗约占世界总能耗的 10%. 我国钢铁工业的能耗在 20 世纪 70 年代时占全国总能耗的 13% ~ 14%,从 80 年代起有所降低,但也在 10% 左右. 10 年来钢铁工业在降低资 源和环境负荷方面已作出很大努力并取得显著的成绩,例如吨钢综合能耗从 1980 年的 2 040 kg 标煤降低到 1999 年的 1 083 kg 标煤^[7],大中型企业吨钢 可比能耗从 1980 年的 1 285 kg 标煤降低到 1999 年的 833 kg 标煤^[6],但仍比 同年世界先进水平约高 27.7%.

1.2 工业化进程对环境和生态造成的负面影响

在过去的一个世纪,全球众多国家因经济高速增长带来的严重污染和生态破坏,导致了一系列震惊世界的环境公害事件.这在很大程度上是由当今世界上的能源体系造成的.当前大量消耗的化石类能源均为碳氢化合物,使用后释放出大量的温室气体 CO₂ 以及 SO₂、NO_x 等有害气体,还有粉尘等影响环境质量的物质.世界人口的急剧增长、工业膨胀发展、森林过度砍伐、常规能源无节制使用等因素已对环境生态系统构成严重威胁.文献[8]中用一串数字说明了人类的生产、生活给地球带来的危害:

每天向空气排放的 CO₂ 有 1 750 万 t;

每天地球表土损失为6480万t;

每天沙漠化的土地有100多平方公里;

仅占地球水源6%的淡水每天都在遭受污染;

每天有140个物种遭灭绝;

•••••

世界各国的环保战略在过去几十年中都走过"以末端治理为主"的弯路. 我国在实施工业化的进程中,走的也是一条"先污染后治理"的道路,导致全国不少地区的生态严重破坏,教训极为深刻. 1995 年中国能耗占世界总能耗的 10 %,居世界第二位,低于美国(25%),高于日本(6%).同年中国CO₂ 排放量占世界的 14.1%,低于美国(24.1%),高于日本(5%)^[9].长期以来,钢铁工业一直作为能耗和污染大户受到批评.据报道,钢铁工业的固体粉尘、二氧化硫和烟尘排放分别列行业第二、第三和第四位,其中粉尘排放占工业排放量的五分之一^[10].

环保费用我国占 0.69% ~ 1.0% ("七五"计划到"九五"计划期间). 虽

综述

然与发达国家相比在总量和比例上都是较低的(例如美国 1990 年环保费用 为1 200 亿美元,占 GDP 2.8%),但已成为政府和企业的沉重负担,例如环 保产业"九五"投资达到 4 500 亿元人民币,但治理效果却不尽如人意.据 2000 年的调查,全国主要污染物排放总量仍处于较高水平,其中二氧化硫和 化学需氧量 COD 的排放远超过环境承载能力;工业废弃物排放量3 186 万 t, 其中近 200 万 t 危险废物直接向环境排放;城市生活垃圾产生量以年增长 8% 的速度递增,1999 年达到 1.4 亿 t ;七大水系干流中,只有 57.7% 的断面 达到或优于国家地面水环境质量三类标准,城市空气质量处于严重的污染状态,大城市大气质量达到标准的只占 1%;区域性酸雨污染严重,酸雨面积占 国土面积的 30%^[6].这些都说明走"末端治理"的道路,虽然花费了很大的代 价,却未能收到理想的效果.

1.3 循环经济是各行业可持续发展的必然选择

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A

18 世纪下半叶工业革命后的 200 多年来,科学技术的不断进步推动经 济和社会向前发展.人们利用粗放的技术手段,通过对不可再生的资源的高 消耗来实现经济增长,忽视保护环境生态和资源,加上人口的急剧增长,以及 生产和生活的高消费、高浪费模式,造成对环境的严重污染,对生态的无情破 坏和对资源的巨大浪费,对经济和社会发展的速度和质量,乃至人类的生存 和发展造成了重大威胁.

环境、能源与现有发展模式之间的矛盾是今天人类社会所面临的巨大挑 战,也使人类面临着关键性的选择.一种选择是片面强调经济增长,继续无节 制地使用不可再生的资源和能源,沿用发达国家在工业化进程中所采用的 "高消耗、高污染、低利用"的发展模式.这当然是不可取的,因为世界上任何 一个国家都不能在关系到子孙后代利益的问题上无动于衷,也不能在事关全 人类生死存亡命运的大事上无所作为.另一种选择是否定科学,限制技术发 展和社会进步.这当然也是不可能的,因为历史是不能也不会倒退的.惟一正 确的选择是依靠全人类的智慧,用科学的力量走可持续发展之路.

1987 年 联合国环境与发展委员会出版的《我们共同的未来》最早提出 了"可持续发展"的定义"既满足当代人的需要又不危及后代人满足其需求 的发展".联合国环境规划署比较系统地总结了工业污染的教训,于 1989 年 提出了"清洁生产"的战略及推广计划.1992 年,里约热内卢世界环保峰会提 出实施 21 世纪议程和走可持续发展道路的精神.

作为可持续发展的经济体现 循环经济所倡导的以生态学理论和生态规

律为基础的经济发展模式越来越引起国际社会的关注. 许多发达国家相继提 出了把发展循环经济、建设循环经济型社会作为 21 世纪人类社会和生态环 境协调发展的必然途径.

循环经济是以物质、能量闭环流动为特征的生态经济. 它的目标是将清 洁生产、生态工业、持续农业、绿色消费和废物处理等各个环节融为一体,形 成企业内部循环、生产之间循环、社会整体循环、物质能量循环四大循环,实 现资源的节约(reduce)、回收(recycle)和再利用(reuse)的"3R"原则. 即用尽 可能少的原料和能源投入来达到既定的生产和消费目的,从经济活动的源头 降低消耗和减少排放,并且将生产和消费过程中产生的废弃物作为二次资 源,通过使用先进技术加以回收和重新利用.

自从 20 世纪 90 年代国际社会确立可持续发展战略以来,发达国家正在 把发展循环经济、建设循环经济型社会看作是深化可持续发展战略的重要途 径,并在立法、评价体系和技术支撑等方面采取一系列的政策和措施,其中尤 其是立法先行,以促进全社会的统一认识.在法律法规的制定方面,有德国 1991 年《包装废物管理规定》、1992 年《限制废车条例》、1996 年《循环经 济——废物管理法》;日本 1991 年《关于促进利用再生资源的法律》、1993 年 《环境基本法》,1993 年以后的《资源有效利用促进法》、《容器包装回收利用 法》、《家用电器回收利用法》、《绿色消费法》、《建筑材料循环利用法》、《食 品循环利用法》和 2000 年 6 月的《循环型社会形成推进基本法》等.

循环经济是一种具有前瞻性和超前性的理念,实行循环经济需要各方面 的基础和条件,我国在这些方面应该说还很欠缺.但"千里之行,始于足下", 目前我国正处在经济结构调整和加快经济发展的关键时期,应该把可持续发 展和建立循环经济的理念注入到经济结构调整和产业转型之中,有步骤地将 清洁生产、生态工业、持续农业、绿色消费和废物利用等环节综合成有效的系 统工程.我国政府在《环境影响评价法》、《清洁生产促进法》、《核污染防治 法》、《荒漠防治法》、《能源节约和资源综合利用"十五"规划》等一系列法律 和规划基础上,于2003年8月又发布了《中国21世纪初可持续发展行动纲 要》.此行动纲要以国民经济结构战略性调整促进产业结构优化升级、减轻资 源环境压力、改变区域发展不平衡为目标,以水资源保护和利用、发展清洁能 源和提高能源效率、控制有毒有害工业气体排放、固体废物污染防治和物质 综合利用等为重点领域,并以加强与可持续发展相关的科研和技术开发体 系、开发和应用先进适用的生态"友好型"实用技术和对可持续发展有重大 影响的关键技术、扶植建立若干生态和环保研发中心、组织开展技术和装备 攻关、提高环保成套设备系列化和水平等作为保障措施,来规划国家 21 世纪 可持续发展的道路.规划提出建立和完善以清洁生产为重点的工业污染综合 防治模式,鼓励和支持企业采用高新技术,使用新型能源,走低能耗、低物耗、 少排放的清洁生产发展道路,加快环境污染由末端治理向全过程控制的根本 转变.这些措施必将为推进我国可持续发展和建立循环经济奠定基础.

2 中国钢铁工业的总体评价

<u>匡迪</u>没<u>bereamen</u>物铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

钢铁材料是人类经济建设和日常生活中所使用的最重要的结构材料和 产量最大的功能材料 ,是人类社会进步所依赖的重要物质基础. 中国钢铁工 业的进步历程是国民经济高速发展的指示器和风向标. 1949 年全国产钢只 有 16 万 t ,1996 年钢产量首次跃过 1 亿 t ,2002 年的钢产量达到创记录的 1.82亿 t.50 多年来中国的产钢量增长 1 000 多倍 ,成为世界材料发展史上的 奇迹.

中国钢铁工业已经在全球占到举足轻重的地位.中国的粗钢产量和消费 量占世界总量的比例从 1992 年的 11.2% 和 11.9% 跃升到 2002 年的 20.1% 和 25.8%^[11]. 2001 年和 2002 年中国粗钢产量更是以惊人的速度增长,增长 量分别为 18.9% 和 19.7%^[12]. 分析中国钢铁工业的发展因素,预测其今后 的发展趋势,可以得到以下的结论.

2.1 中国钢铁工业高速发展的推动力因素

(1) 强劲的市场需求. 1996 年以来中国 GDP 的年平均增长率为 8.1%^[12],国民经济的飞速增长、大规模的基础设施和城市建设以及迅速崛 起的制造业为钢铁产品创造了巨大的市场空间.

(2)国家宏观经济政策的扶持.通过债转股等调控方式使企业减轻了负 债、资金方面的压力.进入 WTO 后国家采取有效的手段抑制了国外钢铁产品 在中国的倾销.

(3)国际钢铁工业向新兴国家转移的大趋势.由于严格的环保标准和昂贵的劳动力价格,发达国家的钢铁工业出现了向更加接近市场的新兴国家转移的趋势.2002年中国粗钢产量已经占据世界总产量的五分之一强,今后几年这个比例还会继续上升.但是尽管如此,发达国家依然保持着技术和装备的优势.

(4) 国内钢铁工业原材料的瓶颈已经基本消失. 融入世界经济潮流的中

国钢铁业可以在国际市场上获得价廉质优的矿石 2001 年中国进口了 9.24 千万 t 的矿石^[11],中国已经成为世界铁矿石市场上仅次于日本的第二大 买主.

(5)钢铁工业的技术进步极大提高了产品的市场竞争力.大规模的结构 调整和技术改造、先进装备的引进,提升了中国钢铁工业的核心竞争力.中国 宝钢集团已成为世界第五大钢铁公司 2002 年中国的连铸比已达到 92.5%, 高于全球平均水平(88.4%)四个百分点.中国钢铁工业的产品、成本和技术 经济指标已经处在世界同行业的中上游.

2.2 未来5~10年中国钢铁工业的发展趋势

(1)作为钢铁工业发展的推动力因素依然存在.中国经济发展速度仍将 大大高于世界平均水平.中国在今后 5~10 年中基本建设和制造业发展需 要的钢材消耗量还会保持在高位,并逐步达到稳定的状态.世界性产业转移 的速度步伐不会放慢,这是全球产业调整的必然.中国钢铁工业的发展仍然 有广阔的空间和不可多得的机遇,而用高科技改造传统产业将会极大地促进 中国钢铁工业的技术进步.

(2)世界钢铁工业的中心转移必然会伴随技术创造中心的转移. 综观全 球发展的历史可以发现,技术创造中心的转移肯定滞后于产业的转移,但是 其跟随规律是毋庸置疑的. 同时,随着规模和效益的提高,国内企业对技术的 渴望和资金投入是空前的. 目前国内科学研究的体制日趋完善,研究环境趋 近发达国家,一支高素质的研究队伍正在建立. 另外,钢铁工业的现代化很大 程度上取决于装备的现代化,中国现代制造业的崛起为钢铁工业新装备的 "中国制造"建立了基础平台.

(3)钢铁工业的能源消耗和环境保护问题将在中国日渐凸现. 作为能源 消耗大户和影响环境的重要产业,钢铁工业发展的资源环境成本已越来越受 到关注. 可以预计,能源和环境问题将成为中国钢铁工业发展的主要绊索,而 建立低资源和低能源消耗的绿色钢铁工业只能依赖于技术进步和创新.

3 中国钢铁工业可持续发展的战略思考

金属材料的发现开创了人类物质文明的新纪元,几千年来大规模的应用 又加速了人类社会发展的历史进程,金属材料和其他材料一起构成了人类社 会的四大支柱之一.但是.随着地球表壳资源的日益贫化,金属矿产资源已迅 、 综 述 速枯竭. 据专家估计 地球上金属矿产的开采只能维持 100~300 年,其中,铁 只能开采 100~160 年^[13,14],而钛、铜、银的开采将不足 50 年^[14]. 我国是矿产 资源相对不足的国家,已探明的铁矿总储量为 530 亿 t 左右,按目前的生产 规模只可稳定供应约 20 年^[13]. 此外,环境生态保护的要求也使钢铁材料的 生产必须在更低的排放水平下进行. "人无远虑,必有近忧",中国钢铁工业 未来可持续发展之路的探求应该得到冶金工作者的充分关注.

3.1 中国钢铁工业实施循环经济的战略构想

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

尽管蓬勃发展的各种新型材料将会在很多领域逐渐取代传统材料,但由 于其高性价比和高循环使用率,钢铁材料不仅是迄今人类文明发展的"钢筋 铁骨",在未来人类社会的材料使用中还必将长期占据重要的地位.当然,其 原料和能源结构以及生产形式也必然会发生根本的变化.大量消耗矿石、煤 炭等天然资源,大量排放炉渣、废热和二氧化碳等废气的传统的钢铁材料生 产方式将不复存在.取而代之的将是原材料和能源充分循环利用,以及高效 率、低排放甚至零排放的新型生产方式.这种生产方式的细节尚不十分清晰, 但从循环经济的要求和技术积累的层面分析,应该包含以废钢循环为主的原 料结构和以氢能源为主体的能源结构,包含对排气、废水和废渣的回收和综 合利用,以此从根本上保证可持续发展的需要(图2).同时还将采用全新工 艺生产路线从低品位铁矿资源和废渣中开采和提炼金属,并解决目前尚无法 经济、有效利用的贫矿和固体废弃物,以补充在循环过程中消耗的铁源.



图 2 未来钢铁工业实施循环构想

3.2 未来钢铁工业的原料结构

与纸张、玻璃、塑料等其他人工材料相比 钢铁材料具有最高的循环使用 率,目前世界上年产8亿t左右的粗钢中,有近40%来自废钢的回炉熔炼.废 钢的循环 有利于人类社会的可持续发展 而且最终将成为地球上钢铁材料 惟一的原料来源.但是,有害杂质在循环中的富集是废钢完全循环利用的一 大障碍. 现在痕量杂质元素对优质钢种的不利影响已受到人们越来越多的重 视,对钢铁产品中残存元素含量提出了严格的要求.按日本的估计,目前每年 无法再利用的废钢约占废钢总量的 7%,到 2015 年,其累计量将达到 2 亿 t^[15].将来随着废钢循环次数的累加和社会需求对钢铁产品的质量要求。 的进一步提高,对钢铁产品中残存元素含量的限制也将会越来越严格,在现 代技术条件下无法回收利用的废钢数量还会急剧增长 因此以普通废钢为原 料生产高纯净钢将是未来必须解决的难题. 近年来已有不少针对钢液中脱除 铜、锡、砷、锑、铋等残存元素的技术研究. 几年前我们曾提出渣化还原、逆向 提取的技术思路,对这一问题做了初步的研究和探讨^[16].在某些钢铁产量已 达平衡、废钢资源充裕的发达国家,以普通废钢为原料生产高纯净钢的需求 已初见端倪.在中国,由于历来的高铁钢比和废钢资源不足,目前似乎还未感 觉到这种迫切性.但是.近年来钢铁产量异乎寻常的快速增长和进口废钢量 的增长 再考虑到我国钢材消费强度必然要降低的趋势 钢铁生产和消费平 衡的到来很可能会比预期的要早.

3.3 未来钢铁工业的能源结构

在传统的以矿石为原料的炼钢流程中 减是主要的还原剂 同时 煤炭在 不少国家和地区也超过石油、天然气和电力成为钢铁生产过程中主要的能 源.本世纪后期世界各国将面临石油资源枯竭的问题 煤炭资源虽然能维持 更长的时间 但是由于温室气体排放问题已经受到全球的关注 ,因此限制煤 炭在一次能源中的使用比例是势在必行的.氢作为理想的未来能源日益引起 重视 ,与天然气、煤和石油不同 氢燃烧时高效、清洁 ,仅产生水蒸气而不会产 生污染物或温室气体.我们在文献[17,18]中曾展望以氢取代碳作为还原剂 的绿色冶金方向 ,并讨论了相应的工艺流程方案.

氢是宇宙最丰富的元素 ,大约占所有物质的四分之三 ,是恒星和许多行 星的基本物质组成 ,在地球表层中氢是第十位最丰富的元素 ,但大部分与氧 结合成水.由于氢不是初始能源 ,在地壳中不可能形成大的储量.作为能源载 、综述

体,氢可以来源于传统化石燃料如天然气、石油等,也可以利用再生能源从其 燃烧产物水中再生.为使人类能应用氢这一高效、清洁的能源,科学家们正在 做不懈的努力,以便利用太阳能、水能、风能、核能等能源制氢,氢的经济、安 全和有效利用问题也引起强烈的关注,"氢经济"的概念呼之欲出.在未来, 若解决了利用再生能源大量生产和储存廉价氢能源,则其广泛应用将成为 可能.

3.4 未来钢铁工业中物质及能量的循环

<u>匡迪</u>没<u>verson---</u>钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

按照循环经济中企业内部循环、生产之间循环、社会整体循环、物质能量 循环四大循环,以及资源的节约、回收和再利用的"3R"原则,在未来钢铁工 业中各种能量和物质的循环利用和回收以及与上下游产业的交融是钢铁工 业实施循环经济战略议题中应有之意.

在氢作为主体的能源结构中,排气中的化学能和物理能的回收利用是物质能源循环中的主要环节,其中作为化学能的余氢经过脱水净化处理后重新投入生产流程,而作为物理能的余热则可通过各种换热器用于生产辅助环节或满足社会及生活需要.

钢铁生产流程中还存在大量的低品位热能,包括源于各生产工序或产生 于热交换过程,目前它们的回收利用问题已在世界范围内受到普遍重视.随 着将来物质能量循环要求的提高和技术的发展,低品位热能经济有效的利用 将在提高能量循环率方面起到关键的作用.

在物质循环方面 除了主原料的循环之外 炉渣等固体废弃物也经过回收 处理 这些处理包括有价金属的浓缩和提取、部分作为辅助原料返回钢铁生产 流程、部分作为其他部门(如水泥工业、农业以及建筑、道路工程等)的原料.

作为主要的冷却工质,水的回收也是重要的方面.另外由于水的汽化是 一种非常有效的冷却机制,一个体积单位水汽化产生的冷却效果相当于50 倍的水升高20K所带走的热量,因此汽雾冷却方式应当成为高温过程中的 主要冷却方式.

3.5 利用贫矿资源的全新工艺路线

由于经济性原因,传统的钢铁生产流程适合于使用富矿作为原料.作为 未来以废钢为主的原料结构的补充,还需要采用全新的工艺和利用地球上的 贫矿资源来补偿金属循环中的损耗.地球上的贫矿资源占有不小的比例,例 如我国的铁矿资源中贫矿占 97.8%,此外还存在着多组元共生和嵌布粒度 细等缺点,目前我国堆积铁尾矿已超过5亿m³,许多有价金属残留于尾矿和 弃渣中.铁矿嵌布粒度在1~10μm范围内,如果将铁矿破碎到该粒径范围, 通过合适的选分技术可实现铁矿和脉石的完全分离,获得纯净的铁矿.从目 前的破碎技术来看,用电、磁、机械力协同作用磨矿可实现铁矿的单体分离. 此外减少铁矿的粒径还能提高反应物的表面积,从而提高反应速度.

低温氢还原铁矿微粉——多物理场下成型工艺流程如图 3 所示. 采用高 能破碎,实现铁矿单体分离,可获得纯净的铁矿微粉,由于没有有害元素的混 入,能够生产超纯净钢. 铁矿经过电、磁、机械力的协同作用破碎到 1 ~ 10 μm,通过选分后获得纯净的铁矿微粉,加入到低温还原反应器还原. 如果 需生产合金钢,则将(FeMe)_xO_y(Me = Ni, Cr, W, M, V...)微粉与铁矿微粉 混合在一起加入到还原反应器中与氢反应生成金属微粉^[18]. 该金属微粉经



图 3 低温氢还原铁矿微粉——多物理场下成型工艺流程

综

述

过脱氢处理后 在多种物理场的作用下高速成型 ,生产常规的管、线、板材 ,也 可直接制成大型的金属结构件(如螺旋桨等).采用低温还原和固态成型 ,完 全避免了凝固过程中产生的成分和结构的偏析.

这种反应和成型工艺方法完全不同于以高温多相反应为特征的近代钢 铁冶金工艺路线,也会从根本上改变现行的以大规模、高能耗、高污染为特点 的生产模式.它能消除现行流程的三大缺陷,有利于环境保护,有利于资源的 充分利用,也有利于使产品接近于最终用途和最佳性能,符合绿色工业和可 持续发展所提出的要求.

4 结语

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

国民经济的高速发展和世界范围内钢铁生产中心的转移为中国钢铁工 业带来了前所未有的机遇.钢铁材料性能的提高和生产成本的降低将是今后 几十年钢铁工业发展的主流,以低能源消耗、低资源消耗和低污染排放为特 征的绿色冶金过程将是 21 世纪中国钢铁工业追求的重要目标.

参考文献

- [1] 中国经济信息网教育版: www.cei.gov.cn
- [2] 赵沛 蒋汉华主编. 钢铁节能技术分析. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- [3] 顾海澄.论我国钢铁等材料产业的可持续发展战略.科技导报,1998(2):37-40
- [4] 彭青来. 循环经济是解决经济、环境、资源矛盾的必然战略选择. 辽宁经济统计 2002.
 10:10-12 20
- [5] 蒋汉华 ,李克然. 节能是发展钢铁工业的基础工作. 冶金能源 ,1997.11 ,16(6):8-11
- [6] 吴云. 我国发展循环经济的必要性和可行性. 安徽科技 2002(7):19-20
- [7] 中国钢铁工业协会科技环保部.关于钢铁工业节能环保重点推进技术的建议.冶金管 理 2001(7):8-15
- [8] 杨立忠,杨钧锡,别义勋编著.新能源技术.北京:中国科学技术出版社,1994.10: 38-39
- [9] 李尚诣. 创建清洁钢铁厂——可持续发展中国钢铁业. 钢铁 2002.9 37(9):72-75
- [10] 赵俊学,车迎泽,杨国霞,崔鸿秀.钢铁工业技术进步和环境保护.西安建筑技术大学 学报(自然科学版) 2002.9 ,34(3):276-279
- [11] Steel Statistical Yearbook, 2002. International Iron and Steel of Institute 2002
- [12] 国家统计局网站:<u>www.stats.gov.cn</u>

- [13] 杜尧君.资源综合利用对我国钢铁工业可持续发展的特殊意义.冶金经济与管理 2001
 (1):42-43
- [14] 乔松楼,乐俊淮,苏雨生编著.新材料技术——科技进步的基石.中国科学技术出版 社,1994.11
- [15] 山内秀树,三轮守,小林日登志. Recycling of Ferrous Scrap, Bulletin of ISIJ, 1999, 4(6):378-383
- [16] 徐匡迪,蒋国昌,洪新,郑少波,徐建伦.从废钢冶炼纯净钢新流程的讨论.金属学报, 2001,37(4):396-399
- [17] 徐匡迪等.20世纪——钢铁工业从技艺走向工程科学.稀有金属材料与工程 2001 30 (增刊):9-20
- [18] 徐匡迪等. 金属材料的低温干法制备新工艺. 上海:冶金学科战略研讨会(国家自然科 学基金委主办) 2002.11

20 世纪——钢铁冶金 从技艺走向工程科学^{**}

摘要 追溯钢铁冶金的历史,回顾现代钢铁冶金自 19 世纪中叶后的发展,系统地阐述 20 世纪钢铁冶金从技艺走向工程科学的辉煌历程,重点介绍了炼铁、钢液精炼、高效连铸、轧钢理论与技术诸方面的技术发展,最后展望了 21 世纪的钢铁冶金.

1 前言

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

人类使用钢铁并进行冶金的历史可以追溯到公元前1000多年.钢铁冶 金是一门古老的技艺,其产品的质量、品种和成本主要取决于工匠的技术和 能力.即使到18世纪中叶,工业革命的兴起使钢铁市场有了巨大的需求,但 钢铁工业的年产量始终未能突破1000万吨.其原因是,人们对钢铁冶金尚 未有理性的认识,也就不可能形成大型化、连续化、自动化的生产系统.

现代钢铁冶金始于 19 世纪中叶. 到 19 世纪末、20 世纪初,金属学、弹塑 性力学、凝固与结晶过程的理论已经有相当的基础,同时热力学、传热学、流 体力学、电磁学的基本定理都已确定,这些都为现代冶金工业的发展奠定了 基石.从此钢铁工业进入到一个大发展的时期(见图1)^[1~5].

20 世纪是钢铁冶金辉煌的年代,自 30 年代申克^[6]、焦姆金^[7]、启普曼^[8] 等把化学热力学应用于冶金领域以来,钢铁冶金有了理论的指导,其内在规 律逐渐为人们所掌握.与之相关的基础科学和理论,如动力学、熔体理论、凝 固理论和结晶学、金属学、传热学、弹塑性力学和流体力学及其数值计算方法

参加本文撰写工作的有:蒋国昌、徐建伦、丁伟中、任忠鸣、翟启杰、邓康、洪新、林大 为、郑少波、鲁雄刚、钟云波. 原发表于《上海金属》 24(1),1~10(2002)



图 1 19 世纪中叶以来冶金理论、技术及钢产量的发展

等的不断发展,促进了钢铁冶金逐步走向工程科学.同时,机械、电机、电子、 自动化、计算机、制氧、耐火材料与固体电解质材料等相关领域技术、装备和 材料的发展,为钢铁工业提供了先进的技术手段,加速了生产的现代化.

2 铁矿石还原——由古老技艺走向现代工程科学的一个成 功范例

500 多年前出现的高炉炼铁技术可以冶炼出液态的生铁. 当使用蒸汽机 鼓风和焦炭后 极大地提高了高炉生产效率. 自从 1825 年在高炉上使用热鼓 风后,基本形成了现代高炉炼铁的构架. 而现代冶金理论的成熟和其他工业 技术的应用,使得高炉从"黑箱操作"变成一个高效反应器.

2.1 高炉炼铁过程的规律逐步被人们掌握

随着化学热力学、矿物结构学和传热学在冶金中的应用,人们逐步认识 到了高炉内铁矿的逐级还原机理,根据不同阶段的平衡气相成分(见图2), 一、综 述

确定高炉各部位的还原情况 高炉过程的 Rist 操作线^[9](图3)巧妙地反映了 炉内热平衡和化学平衡规律 指导操作人员对高炉进行有效的控制.



铁矿石还原的平衡气相成分 图 2





2.2 反应工程学在炼铁生产的应用

<u>匡迪</u> <u>Sercano</u> 选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

根据高炉炉内的化学反应、传热传质现象,并结合流体力学原理和热力学 分析 中国著名冶金学家叶渚沛教授在 20 世纪 40 年代就预言高炉操作应实现 "三高"即高风温、高压、高蒸汽鼓风^[10].在 20 世纪 50 年代 斯树梁教授和杜 鹤桂教授在总结我国高炉强化冶炼技术的基础上 结合高炉炉内煤气流动的特 点 提出了" 吹透强化 "的新理论^[11] 指导了我国高炉强化冶炼技术攀上了新的 台阶. 秦民生教授在 20 世纪 80 年代提出全氧高炉的设想[12] 突破了目前高炉

冶炼的种种限制.这些新的理论和设想在国际上产生了巨大的影响.

1965 年首钢成功进行了高炉喷吹煤粉的试验,并在全国推广^[11]. 这项技术大大改善了高炉的燃料结构,减少了污染,降低了高炉炼铁成本. 目前喷煤已成为全世界高炉炼铁广泛采用的一项成熟技术,中国宝钢喷煤量可长期稳定在 200 kg/t,居国际领先水平^[13].

2.3 非高炉炼铁技术

虽然高炉炼铁的热能和化学能利用效率很高,但从整个流程看,存在明显

不合理的地方.图4 反映了高炉 炼铁-转炉炼钢流程中氧位和碳 位反复变动的情况.解决的办法 是采用直接还原方法生产海绵 铁-电炉炼钢短流程的新工艺. 目前直接还原已经实现了工业 生产^[14].其中 Midrex 法为代表 的气基直接还原工艺是对高炉 炼铁最有效的补充.

熔融还原法炼铁克服了高 炉炼铁和直接还原法的弱点和 发展中所遇到的困难. 它以碳 为惟一的能源,在熔融状态下 依靠 C \Rightarrow CO反应来实现氧化 铁的快速还原,并依靠 CO \Rightarrow CO₂ 的燃烧放热解决熔炼过程 所需的热量. 熔融还原法的理 论碳耗仅为 321 kg/t. 但在实际



生产过程中,由于传热速度和热损失的原因,还远未达到该理想目标.目前具 有代表性的熔融还原生产工艺有竖炉型的COREX法和转炉型的川崎法.

2.4 信息科学的应用将实现炼铁生产的准确控制

信息科学和检测技术的发展为高炉的准确控制奠定了基础和技术手段.通过高炉的内部解剖,使人们对高炉内的运动状态、铁矿石还原过程有了更加理性的认识.可以运用数学模型对过程进行准确描述.目前已

、 综 述 经从 20 世纪 70 年代的单一目标控制^[15],20 世纪 80 年代末的专家系统 控制^[16~18],发展成如今具有自学习、自组织智能化的控制系统^[19].在不 远的将来,高炉控制系统将是一个智能系统.不仅能够准确诊断炉况,提 出中、长期的操作方针和措施,预报产品的质量和数量;还可以实现整个 系统的多因素、多目标的最优化闭路控制.

2.5 对环境友好的炼铁技术

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选-----钢铁冶金卷(A)

在钢铁企业中铁前系统是流程中最大的污染源,如焦化厂的水污染、烧 结厂废气中的二恶英污染^[20 21]和高炉冶炼中大量排放的温室气体 CO₂. 环境 问题将成为钢铁企业能否生存的关键因素之一.要从根本上解决这些污染问 题,采用氢来取代碳可望实现炼铁过程的绿色化^[22].

然而,在氢的制备、储运问题尚未得到解决之前,高炉还将存在相当长的 一段时间.高炉炼铁要适应人类可持续发展的要求就必须采取一些变革措施,如改变高炉喷吹物组成以提高煤气中 H₂ 的比例并采用适当的合成工艺 来生产乙醚、甲醇等有机物^[23~25],可以减少 CO₂ 的排放.也可以利用高炉的 强脱硫能力生产清洁煤气^[26~27],或者通过风口喷吹废塑料,既解决部分燃料 和还原剂的供应,也处理了"白色"污染物^[28].

3 钢液精炼——在选择性氧化还原理论指导下对反应方向 和限度进行控制



钢液精炼的核心问题是对高温反应的方向和限度进行控制 而改变过程

的温度、压力、反应产物的活度等 参数可以实现这种调节.在选择 氧化还原理论的指导下,人们开 发了各种有效的精炼技术.

3.1 用程序喷粉炼制超低 硫钢^[29]

为了防止 HIC 缺陷,管线 用钢必须是超低硫的.按照反 应工程学的理论,喷粉是最有

效的脱硫手段,而程序喷吹技术可以最大限度地利用各种粉剂的脱氧脱

硫效果.程序喷吹的次序和过程氧含量的变化情况见图 5. 钢渣间的脱硫 反应是

$$[S] + (O^{2^{-}}) = (S^{2^{-}}) + [O]$$

铝脱氧后的钢液中残存的铝与[O]平衡.程序喷吹脱硫剂后,由于石 灰基粉的氧化铝活度极低,使得残存铝可以继续脱氧,促使上述反应向 脱硫方向进行.钢液氧含量的降低以及脱硫剂的作用,可以达到深脱硫 的效果.

3.2 不锈钢母液铁浴熔融还原过程中二燃率的控制

冶炼不锈钢时脱碳保铬的实现是选择性氧化还原理论的最典型例 子^[30] 魏寿昆教授对此课题有 过深刻的阐述^[31].

Crool

熔融还原是 20 世纪中冶 金工业的重大新技术. 20 世纪 90 年代初 ,作者等在上海用铁 浴法进行了熔融还原炼制不锈 钢母液的工业试验^[32]. 工业试 验的关键是如何调节碳铬选择 性氧化的程度以及通过一氧化 碳燃烧向过程供能. 这样气体 的二次燃烧率 PCR = $P_{co_{z}}/P_{z}$ 就决定不同冶炼条件下铬的收 得率以及过程的热平衡. 通过 亚正规溶液规模^[33]计算出熔



体组元活度并最终得到二次燃烧率与炉渣中三氧化二铬成分的关系(见图 6),由此可设计出最佳工艺参数.

3.3 铁水及高铬铁水脱磷

磷是钢中的主要杂质元素,碳钢和低合金钢的脱磷一般都采用氧化 法,即

$$[P] + \frac{5}{4}O_2 = \frac{1}{2}(P_2O_5)$$

一、综 述
温度升高则反应向左移动. 铁水由于其含碳高,提高了磷的活度系数值, 且铁水预处理的温度范围仅1673~1573 K. 所以,同一渣系处理铁水时其脱 磷的能力要比处理钢水高150 倍.

高合金钢(如不锈钢)的氧化脱磷的核心问题是脱磷保铬,也就是[Cr], [P]的选择性氧化.碳在该过程是一个必然的参与者,利用它可实现[C], [Cr],[P]三元素间的选择性氧化.图7给出了三条平衡曲线和两个临界点. 其相应的组元活度是用熔体模型计算得到的.两临界点之间的[%C]是为 脱磷保铬所需的钢水含碳量.



图 7 不同条件下[Cr]-[P]-[C]之间的选择性氧化关系 [% Cr] = 18, [% P] = 0.02, (% P₂O₅) = 0.05 Curve 1: [C]+0.5[O₂] = {CO} Curve 2: [P]+2.5{O₂}=(PO, 5) Curve 3: [Cr]+1.5[O₂] = (CrO, 5)

3.4 非金属夹杂物控制工程

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

非金属夹杂物对钢的性能有重要的影响,人们已经知道不同类型的夹杂物所起的作用.但单凭经验,炼钢工作者几乎无法在钢中造就所希望形成的夹杂物,其关键就在于没有熔体组元活度的数据库.直到 20 世纪 90 年代熔体模型才逐步问世,才有可能找到解决的办法.例如,易切削钢的研究结果表明,某类氧化物夹杂可以改善钢的切削性能,但如何生成这类最佳组成的夹杂物,始终是冶炼的难点.根据熔体组元活度模型设计的脱氧剂组成和操作工艺成功解决了这一难题^[34].

4 高效连铸技术——凝固和传输理论的结晶

连铸技术大大提高了钢铁冶金的生产效率和质量. 连铸比已成为一个国家钢铁冶金技术水平的指标. 现今全世界平均连铸比已超过 83% (1998年),中国在2001年将达到85.7%,发达国家更是在95%以上^[35~37]. 连铸技

术发展的内在原因是传输和凝固理论在连铸中的应用.

连铸的关键是凝固传输,它是随着理论发展而深入的.19世纪中叶,Bessemer 就提出了连铸的设想^[35],但对其中的基本规律尚不清楚,因此迟迟不 能真正实现.

实现钢的连铸是在 20 世纪 50 年代,其背景为传输理论与凝固理 论有了突破性进展^[38~40],其中在对 凝固传输规律研究中,计算机数值 模型等方法发挥了关键性作用.

连铸过程的示意图如图 8 所 示.其传热等过程复杂,影响因素 很多,现今已可利用数学模型的 数值计算对复杂的三维传输过程 进行模拟,再结合一定的实验可 较精确把握该过程^[41~55].

在连铸中,结晶器结构和二



图 8 连铸过程示意图

冷制度的优化设计是关键.在二冷阶段,喷水冷却的传热速率与钢坯 表面的换热系数密切相关,而后者受许多因素影响.关于铸坯表面温 度、冷却水滴尺寸和速度等对界面传热的影响规律已有较深入了解, 因此通过数学模拟,已可较准确地描述二冷段铸坯传热和凝固行为.

近年来 除传输微分方程及其数值解析方法外 模糊数学、人工智能、神 经网络、专家系统等工具正在应用到连铸中 ,使连铸过程的数理分析愈加精 确和完善.

在连铸技术发展中 金属结晶凝固理论同样发挥了重要作用^[34~39] 如图 9 所示.

在大量基础研究和相应数学模型的基础上,连铸过程的效率有了极大的提高.目前,板坯连铸速度已达到3.5 m/min,小方坯可达6 m/min. 连铸过程中铸坯因收缩会在结晶器内产生气隙,危害铸坯质量.铸坯壳 在结晶器的不同高度上的收缩量不同,只有通过传热数学模型计算和实 验验证得出铸坯实际的收缩量,才能在保证拉坯阻力尽量小的条件下, 将结晶器设计成双锥度、多锥度或抛物线锥度(锥度连续变化)^[50~55],使 之适应铸坯收缩率的变化,使结晶器的传热效率高而稳定,实现高速连铸.

023



图 9 连铸技术的理论基础

现代薄带坯连铸是连铸技术发展的一个新方向,也是相关基础理论研究



Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

图 10 薄带坯双辊连铸

大发展的结果^[56~61]. 该方法如图 10 所 示,可直接铸出厚度仅为1~3 mm 的薄 带,冷却速度高,晶粒细化,偏析减轻, 形状尺寸和性能都接近最终产品. 最近 十年,钢的薄带双辊连铸研究取得突破 性进展. 采用流场数值模拟,结合物理 模拟等方法,掌握了各种参数对液流分 布和液穴内流场的影响规律,设计出结 构较优的水口;结合非平衡凝固理论和

实验,可建立温度场与流场耦合的数学模型,较精确描述凝固进程,预测凝固终点.该技术在日本、欧盟国家已进入工业实验阶段^[62].

连铸技术发展的另一个重要标志是利用电磁场推动和控制冶金过程,改善凝固质量的技术被大量开发和应用.电磁冶金是随电磁场理论、 磁流体力学、冶金物理化学、传热传质学等基础学科的发展而产生的.电 磁冶金,包括电磁搅拌、电磁连铸、电磁制动等新技术^[63~66]在连铸中已 得到成功的应用,双辊薄带连铸中的电磁侧封技术^[67],用于轻金属冶炼 的电磁净化技术^[68]正在开发之中.

5 轧钢理论与技术——力学冶金和物理冶金对成型方法的 贡献

早在16世纪,人们就用轧制方式加工贵金属金、银和软金属铅、锡.自19

世纪中叶起,几乎与近代钢铁冶金技术的发展同步,很快产生了轧制型、板、 管等钢材的各类轧机^[69].但直至20世纪初,轧钢一直是一种技艺性的行业, 即主要是靠从业者的经验.由于现代社会对钢材数量和质量需求的日益增 长,以及力学冶金和物理冶金理论的成熟,使得轧钢工业日趋现代化.促进轧 钢理论形成的关键因素、相关学科及形成初期的主要研究方法见图11.



图 11 轧钢理论的形成

轧钢力学冶金原理的发展可分为三个阶段(见表1)^[69~75].用于板带钢 轧制的板形理论的发展是上述发展模式的一个例证.过去变形分析主要采用 简约化和离散化的方法.自20世纪80年代末起,为了满足现代连轧机在线、 高精度的板形控制要求,出现了采用系统化和人工智能化的分析方法来改进 板形控制效果的研究成果.如20世纪80年代末,日本神户制钢研制了薄带 板形控制专家系统,响应时间约为2s,满足了实时控制的要求,且使轧制速 度提高10%^[76].20世纪90年代以来,东北大学也开展了将人工智能引入板 形控制的研究.运用人工神经网络改进板形的预测控制,使得 UC 轧机上的 实时控制效果得到很大改善^[77].

表1 轧钢理论的发展

	第一阶段(20 世纪初~ 20 世纪 60 年代初)	第二阶段(20 世纪 60 年代 初~20 世纪 80 年代末)	第三阶段(20 世纪 80 年代末 ~)
力每步举	简约化求解析解	离散化求数值解	系统化、智能化求精确解
轧钢刀子 冶金原理	主应力法 ,滑移线场 法 ,能量法 ,上限法等	差分法 ,负荷函数法 , 有限元法 ,上界元法等	综合、耦合算法 ,神经 网络 ,专家系统等
轧钢物理 冶金原理	图式化表示定性关系	机理化表示定量关系	系统化、过程化表示渐 变关系
	塑性图 ,再结晶图 , Hall-Petch 公式等	再结晶、析出、相变模 型 , Ostwald , 熟 化 模 型 , Orowan 机制模型等	板带棒线等热轧过程, 组织模拟和性能预报

、综

述

轧钢物理冶金原理的发展也经历了三个阶段(见表1)^[78~83]. 推动轧钢 物理冶金原理发展的主要动因是微合金钢的开发.由于微合金元素的加入, 可以通过微合金元素的析出物来改变钢的再结晶和相变特性,从而达到细化 晶粒和提高钢材综合机械性能的目的.这就必须开展大量的试验并充分依据 物理冶金的理论来定量分析这些微合金元素的碳、氮化合物的固溶、沉淀行



匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

为,以及它们对再结晶和相变 的影响,乃至变形对沉淀和再 结晶的影响.在这些研究成果 的指导下产生了各类控制轧 制和控制冷却工艺(统称为热 机处理,Thermo-mechanical Control Process)^[84].20世纪 60年代以来逐步开发的各类 高强度管线钢正是靠微合金化 和热机处理才不断满足了更大 管径、更大压力、更低的工作环 境温度的要求(见图 12)^[85]. 微合金化的管线钢X70^[86],屈 服强度可达480 MPa,比16Mn

钢的屈服强度(340 MPa)提高了约40%,且韧塑性更佳.

热轧钢筋的升级换代也离不开微合金化和热机处理技术.目前我国建筑 业使用比例最大的还是屈服强度为 335 MPa 的 20MnSi Ⅱ级钢筋(约占 90%).而国外已广泛采用屈服强度为 400 MPa 的Ⅲ级钢筋.一些发达国家

正进一步使用屈服强度为 500 MPa 的Ⅳ级钢筋^[87]. 生产高强度钢筋的一条有 效的技术途径就是轧后余 热处理,即通过表面穿水 冷却及芯部余热回火,得 到外层为马氏体回火组 织,芯部为细晶正火组织 (见图 13)^[88].更高级别的 可焊接热轧钢筋则往往需



图 13 钢筋轧后余热处理过程的温度变化

要综合应用微合金化和热机处理技术(见表2)^[90].

表 2	热轧钢筋升级换代的技术途径

II 级(σ_s = 335 MPa)	Ⅲ级(σ _s = 400 MPa)	可焊接更高级别(σ₅≥500 MPa)
20MpSi	轧后余热处理	微合金化 + 轧后余热处理
20101151	20MnSiV、20MnSiNb 等	20MnSiV(N)

正是由于令人鼓舞的理论进展,人们已能对许多钢种的钢板、带钢、棒 材、线材在热轧过程的温度、组织和性能的渐变过程进行模拟^[91~93].

6 展望 21 世纪的钢铁冶金工业

6.1 走可持续发展的道路

对环境友好的绿色冶金将是 21 世纪钢铁工业追求的重点目标. 所谓的 绿色冶金应该是:

钢铁工业对环境的影响程度已经成为约束其发展的主要原因之一. 在评价可选择的未来材料和工业技术时,环保和资源、能源消耗是仅次 于成本而需要考虑的重要因素.

6.2 高性能钢铁产品的生产

作为人类社会发展的基础材料,钢铁产品的质量将在 21 世纪得到巨大的提升.目前在日本、韩国和中国开展的超级钢研究项目,计划要使钢的强度 或使用性能指标提高1倍以上.

高性能的超级钢应该是:

综

述

要实现超级钢的生产,从工程科学的角度看就是:化学冶金过程应追求

最近平衡状态——最大反应效果、最低物耗和最少能耗 物理冶金过程应追 求非平衡状态——超大过冷度、最快速凝固和最低温轧制(加工).

在 21 世纪人们可以通过计算机模拟和预测钢的组织和性能,来设计不同用途的合金,确定它们的化学成分和制备技术,达到某种自由王国的境界.

6.3 探索钢铁冶金生产的新方法和新流程

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

要达到绿色冶金和生产高性能钢铁产品的要求就必须在理论的指导下 开发钢铁冶金生产的新方法和新流程。

钢铁生产的短流程是实现过程低能耗和少物耗的途径之一.目前正在深入研究的直接还原和熔融还原技术、高效单体熔炼—精炼技术、近终成形技术、连铸连轧技术、控温控轧技术等将在 21 世纪得到更广泛的应用.短流程的应用就是要使整个生产流程更加合理化,避免常规流程中碳势和氧位的反复大幅度波动.

目前矿石的还原主要依赖于碳,这就造成了大量温室效应气体 CO₂ 的 排放.21 世纪中氢还原铁矿石的研究将成为热点,而通过施加各种物理场来 强化氢还原过程会得到冶金学家的重视.在强物理场下冶金反应和凝固过程 所出现的许多新现象也会诱发出新工艺的诞生.

6.4 钢铁冶金将成为一门成熟的工程科学

现代冶金学理论体系的形成和发展是人们对冶金现象和过程的理性认识条理化、系统化的结果,它表现出如下的螺旋式发展轨迹:

	• • • •		••••		• • • •	
	经典冶金学以系统以代数方程为主的人人经验出发判断和		分子动力学为基础,从了学动力学为基础。 供加于常、偏微分 上。、偏微分子。 会员		结合输送过程和化人工智能神经网络治金反应工程学结则代工程应用中采制更接近于人的思	\longrightarrow
 →	状态为考察对象过常,我们的治金工艺学	抽象 ───── ─────	1的微观冶金动力学2年的分析	体 →	学反应的宏观动行会反应路的研究公司。	
			于应九		77 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	

展望 21 世纪,钢铁冶金将成为低能源消耗、低资源消耗和对环境友好的 绿色工业,生产超纯净、超细晶和超均质的高性能产品,而新技术、新工艺、新 流程的开发应用则使生产过程更合理,资源环境更优化,产品质量更完美,进 而发展成一门成熟的工程科学.

参考文献

- [1] 张寿荣. 21 世纪的钢铁工业. 钢铁 ,1999 ,34(suppl.):43
- [2] 曲英. 炼钢学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980, 1-5
- [3] Jean-Pierre BIRAT. 21世纪早期可持续炼钢的变化和发展. 钢铁, 1999, 34 (suppl.): 416
- [4] 蒲海清.依靠科技进步调整结构,迎接中国钢铁工业新世纪挑战.钢铁,1999,34 (suppl.):5
- [5] 郁仁贻编译. 冶金学概论. 台北:徐氏基金会出版. 1989,1-2
- [6] Schenck H. Physical Chemistry of Steelmaking. BISRA ,1945
- [7] 国家自然科学基金委员会. 冶金与矿业科学. 北京:科学出版社, 1997, 30
- [8] Steelmaking. The Chipman Conference. Cambridge : The MIT Press ,1965
- [9] S. Eketorp. Rist and Reichardt Diagrams, Ferrous Metallurgy Royal Institute of Technology, Stockholm Sweden, 1982
- [10] 叶渚沛. 论强化高炉冶炼过程的基本问题. 北京: 科学出版社, 1959
- [11] 《中国炼铁三十年》编辑组. 中国炼铁三十年. 北京:冶金工业出版社 ,1981
- [12] 秦民生 高征铠 天冠伦 高炉全氧鼓风操作研究 钢铁 1987 22(12):1
- [13] 温大威. 大型高炉吨铁喷煤 200 kg 设计与实践. 钢铁 ,1999 34(suppl.):223
- [14] 史占彪等. 非高炉炼铁学. 沈阳: 东北工学院出版社, 1991
- [15] 徐建伦. 高炉操作的计算机控制及专家系统. 第四届华东六省一市金属学会炼铁学术 会议论文,上海,1996
- [16] S. H. Yi, L. O. Lee, J. Y. Lee *et al.* Development of Expert Systems to Predict Blast Pressure. Sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya, Japan 1990:379
- [17] K. Matsuda, N. Tamrua, M. Konishi *et al.* Application of Artificial Intelligence to Operation Control of Kobe No. 3 Blast Furance. Iron and Steel Institute of Japan 1990 5:1
- [18] S. A. Argyropoulos. Artificial Intelligence in Material Processing Operations : A Review and Future Directions. ISIJ International 1990 30(2):83-89
- [19] H. Druckenthaner, B. Schürz, M. Schaler *et al.* VAIRON, the Expert System for Blast Furnace Automation. Revue de Metallurgie 2000 97(4):481
- [20] E. Kasai, T. Hono, Y. Tomita *et al.* Macroscopic Behaviors of Dioxins in the Iron Ore Sintering Plant. ISIJ International 2001 *A*1(1):86–92

一、综 述

- [21] E. Kasai, Y. Hosotani, T. Kawaguchi *et al.* Effect of Additives on the Dioxins Emissions in the Iron Ore Sintering Process. ISIJ International 2001 41(1):93–97
- [22] 徐匡迪 蒋国昌 徐建伦等.21 世纪钢铁生产流程的理论解析.第125 次香山科学会议 论文集,1999,31
- [23] 町田智 秋三宏友 八木顺一郎. System Design Methanol Production with Dimethyl Ether Synthesis from Blast Furnace Gas. CAMP-ISIJ ,1998 ,11:162
- [24] T. Akiyama, H. Sato, A. Muramatsu *et al.* Feasibility Study on Blast Furnace Ironmaking System Integrated with Methanol Synthesis for Reduction of Carbon Dioxide Emission and Effective Use of Energy. ISIJ International. 1993 33(11):1136–1143
- [25] T. Akiyama, S. Machida, H. Sato *et al.* Development of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis from CO-CO₂-H₂ Mixture. ISIJ International. 1998 38(1):93– 97
- [26] 丸川雄净. 中国高硫煤环保技术战略. 第六届关西——上海经济会议论文, 1989
- [27] 内部资料. An Investigation of Sulfur Distribution in No. 2 Blast Furnace at Suzhou Iron and Steel Group. Co. Ltd
- [28] M. Asanuma, T Ariyama, M. Sato *et al.* Development of Waste Plastics Injection Process in Blast Furnace. ISIJ International. 2000 40(3):240–251
- [29] 蒋国昌. 纯净钢及二次精炼. 上海:上海科学技术出版社,1996
- [30] 徐匡迪. 不锈钢精炼. 上海: 上海科学技术出版社, 1985
- [31] 魏寿昆. 冶金过程热力学. 上海: 上海科学技术出版社, 1985
- [32] 侯树庭等.15吨铁浴熔融还原工业性试验.钢铁,1995,30(8):16-21
- [33] 徐匡迪 蒋国昌 涨晓兵.不锈钢母液铁浴熔融还原过程中的铬回收率及母液的氧化 脱磷.金属学报,1998,34(5):467-472
- [34] 干勇 仇圣桃 萧泽强 连续铸钢过程数学物理模拟 北京:冶金工业出版社 2001
- [35] M. M. Wolf. History of Continuous Casting. Steelmaking Conf. Proc., ISS ,1992 ,75: 83-137
- [36] M. M. Wolf. Mold Length in Slab Casting—A Review. Iron and Steelmaker. ,1996 23
 (2):47-50
- [37] 陈家祥. 连续铸钢手册. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 4-5
- [38] M. C. Flemings. 凝固过程(关玉龙等译). 北京:冶金工业出版社,1981
- [39] R. W. Ruddle. The Solidification of Sand Castings. London : Institute of Metals ,1957
- [40] 大野笃美.金属凝固学(朱宪华译).南宁:广西人民出版社,1982
- [41] 蒋冠珞. 连铸板坯传热的计算机模拟. 钢铁 1982 4:13
- [42] J. W. Donaldson *et al.* Computer Simulation of Heat Transfer in Continuous Billets Casting. Electric Furnace Proc. 1966:780
- [43] E. A. Mizikar. Mathematical Heat Transfer Model for Solidification of Continuous Cast Steel Slabs. Trans. Metall. Soc. AIME. 1967 (11):1747

- [44] Lawrence Saraff. 2-D Heat Transfer Simulation of Continuous Casting—Its Uses in Designed Operation. Ironmak. & Steelmak. 1972 (3):49
- [45] J. E. Lait *et al.* Mathematical Modeling of Heat Flow in Continuous Casting of Steel. Ironmak. & Steelmak. ,1974 (2):90
- [46] J. K. Brimacome. Design of Continuous Casting Machines Based on a Heat-Flow Analysis—State-of-Art Review. Canadian Metall. Quarterly, 1976 (2):38
- [47] 周筠清. 板坯连铸凝固冷却过程的二维数学模型. 中国金属学会第四届热能与热工学 术会议论文集,1985:10
- [48] B. Lally. Finite Difference Heat-transfer Modeling for Continuous Castings. Metall. Trans. B. 1990 (8):761
- [49] Hong Liang et al. Mathematical Simulation on Coupled Flow, Heat, and Solute Transport in Slab Continuous Casting Process. Metall. & Mater. Trans. B ,1998 29B(12):1345-1356
- [50] M. M. Wolf. Mold Heat Flux and Lubrication Control—Two Major Function of Caster Productivity and Quality Assurance. Proc. Tech. Conf. Proc., ISIJ, Nashville, 1995:99
- [51] Muh-jung Liu *et al.* Solidification of a Slab in a Continuous Casting Mold from the Viewpoint of Heat Transfer. Steelmak. Conf. Proc. 1995 78:359–366
- [52] V. Samarasekera, J. K. Brimacombe. Thermal and Mechanical Behavior of Continuous Casting Billet Molds. Ironmak. & Steelmak. ,1982 8(1):1–15
- [53] 郭佳 吴钢玮 蔡开科. 连铸坯结晶器温度场数学模型. 钢铁 1995 30(4):24-28
- [54] R. J. Dippenaar, I. V. Samarasekera and J. K. Brimacombe. Mould Taper in Continuous Casting Billet Machines. Electric Furnace Proc. ,1985:43
- [55] J. K. Brimacombe, I. V. Samarasekera and R. Bommaraju. Optimum and Operation of Moulds for the Continuous Casting of Steel Billets. Steelmak. Proc. 1986 (69) :409–423
- [56] Horbach. U. High-speed Billet Casting with a Parabolic Mould Taper. MPT int. ,1998, (1):74
- [57] Lothar Bending, M. Raudensky. Spray Parameters and Heat Transfer Coefficients of Spray Nozzles for Continuous Casting. Steelmak. Conf. Proc. 1995 78:391–398
- [58] Y. Larouche, D. Caron, Kocaefe. Impact of Water Heat Extraction and Casting Conditions on Ingot Thermal Response. Light Metals. 1998 :1059–1064
- [59] 傅广瑞,郑贤淑,金俊泽.用温度场数值模拟方法优化连铸二冷制度.钢铁,1994,29 (3):26-29
- [60] E. S. Szekeres. Overview of Mold Oscillation in Continuous Casting. Ironmak. & Steelmak. 1996 79(7):29-37

综

述

- [61] N. A. Mcpherson, R. E. Mercer. Continuous Casting of Slabs at BSC Ravenscraig Works. Ironmak. & Steelmak. ,1980 7(4):75-81
- [62] R. Steffen, K. H. Tacke. Stahl u. Eisen. 1999 $\beta(7)$

- [63] 韩至成. 电磁冶金学. 北京: 冶金工业出版社 2001
- [64] 任忠鸣 软接触结晶器电磁连铸中初始凝固的基础研究.金属学报,1999,35(8):851
- [65] 国家自然科学基金委员会鉴定报告. 国科金鉴字[1999-2004]
- [66] Xu Guangjun. Distribution of Magnetic Field & Its Control Effect on Molten Metal Flow in Flow Control Mold. Acta Metall. Sinica. 2000 ,13(5):1093
- [67] K. R. Whittington. Electromagnetic Edge Dams for Twin-Roll Casting. Light Metals, 1998:1147
- [68] 钟云波,任忠鸣等,行波磁场净化液态金属时矩形管及三角形管内夹杂物去除效率的 理论解析.金属学报,1999,35(5):503
- [69] Pawelski. Contribution of fundamental research to progress in rolling technology. Proc. of Int. Steel Rolling Conf., Tokyo Japan 1980:27–57
- [70] G. W. Rowe. Principle of Industrial Metalworking Process. Edward Arnold Ltd. London, 1977
- [71] 刘相华. 刚塑性有限元及其在轧制中的应用. 北京: 冶金工业出版社, 1994
- [72] P. Gratacos *et al.* Elastoplastic modeling of cold strip rolling with elastic roll deformation by the finite element method. Proc. 5th Int. Rolling Conf., London UK. 1991 :252–259
- [73] Wiklund *et al.* Simulation of optimal profile and flatness control methods with MEFOS's physically based computer models. Proc. 5th Int. Rolling Conf., London UK ,1991:512 –516
- [74] 界俊夫ほか.ブアジイ理论にょる形状制御.日立评论,1989,71(8):103-108
- [75] 小园东雄.人工知能の压延工程への适用例.塑性と加工.1991 32(363):441-448
- [76] 小西正躬ほか. アルミ箔ミル形状制御ヱキスバートシステム. 神户制钢技报. 1990, 40(3):23-25
- [77] 王国栋等. 金属轧制过程人工智能优化. 北京: 冶金工业出版社 2000
- [78] С. И Губкин. Пласт ическая Деформация Мет аллов. Мет аллургиздат. 1960
- [79] 刘国勋. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1979
- [80] G. A. DeArdo et al. Thermomechanical Process of Microalloyed Austenite. TMS-AIME, Warrendate, Pennsylvania. 1982
- [81] 雍歧龙等. 微合金钢-物理和力学冶金. 北京: 机械工业出版社, 1989
- [82] W. Roberts. Microstructure evolution and flow stress during hot working. In : Strength of Metals and Alloys , Vol. 3. ed. by H. J. McQueen *et al.* Oxford : Pergamon Press ,1986 : 1859–1891
- [83] S. Yue, Hamilton Ontario. Mathematical Modeling of Hot Rolling of Steel. 1990
- [84] Imao Tamura et al. Thermomechanical Processing of High-strength Low-alloy Steel. Butterworth ,1988
- [85] J. M. Gray. 中厚板和管线钢的近期发展. 中国-巴西学术研究会论文集. 北京:冶金工 业出版社 2000

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

- [86] 陈钰珊. 新世纪我国管线钢生产发展的思考. 微合金化技术 2001 1(1):20-23
- [87] D. Russwurm *et al.* High strength weldable reinforcing bars. Mcroalloying '95 ISS, Pittsburgh PA, 1995: 377–382
- [88] 王有铭等。钢材的控制轧制和控制冷却。北京:冶金工业出版社,1995
- [89] 鲍忠豪等. 钢筋轧后余热处理工艺技术的研究与应用. 轧钢 ,1986 (4):1-7
- [90] 张永权等 经济型建筑用Ⅲ级钢筋的研究.钢铁 2000 35(1):43-46
- [91] Laasraoui *et al.* Prediction of temperature distribution, flow stress and microstructure during the multipass hot rolling of steel plate and strip. ISIJ Int. 1991 31(1):95–105
- [92] E. Anellt. Application of mathematical modeling of hot rolling and controlled cooling of wire, rods, and bars. ISIJ Int. 1992 32(3):440-449
- [93] M. Milazer 等. 热轧带钢组织性能预报模型的进展. 钢铁 ,1999 34(suppl.):658-664

The 20th Century—Ferrous Metallurgy Advanced Towards Engineering Science From Skill

Abstract The development of modern ferrous metallurgy since the middle of the 19th century was detailed by reviewing the history of ferrous metallurgy. The splendid course of ferrous metallurgy advancing from skill towards engineering science in the 20th century was expounded systematically , especially , the technical advancements such as ironmaking , liquid steel refining , high efficiency CC as well as steel rolling theory and technology were introduced. The prospects for ferrous metallurgy in the 21st century were also given.

从废钢冶炼纯净钢新流程的讨论**

摘要 有害杂质在废钢循环使用过程中的富集严重地限制了废钢资源 在纯净钢生产领域内的有效利用. 迄今从钢液中分别脱除残余元素的各种尝 试成本高、效率低 .且实现工业化困难 ,针对此现状本文提出渣化还原工艺流 程 ,用氧化法产生富 FeO 熔渣作为后续的氢还原工序中的纯净原料 ,这样就 有可能用低级混杂废钢生产出满足残余元素总量控制要求的特殊钢种. 同时 , Cu 等杂质在残液中的富集和浓缩也有利于降低其提取难度和回收成本.

钢铁冶金工艺从原料来源角度可分成"从矿石到钢铁"和"从废钢到钢铁"两大流程.目前世界上年产800×10⁶ t 左右的粗钢中,有近40% 来自废钢的回炉熔炼.废钢的循环,对人类社会的持续发展是必不可少的.同时,随着社会需求对钢铁产品质量要求的日益提高,有害杂质对优质钢种的不利影响已受到人们越来越多的重视,对钢铁产品中残存元素含量的限制也就越来越严格.表1、2 所示为20世纪80年代以后国外关于一些重要用途钢中残存有害元素含量限制要求的汇总^[12].

表1 钢中残存元素在不同情况下的含量水平

Table 1	Content of residual	elements in	steel	under	various	condi	tior	1s ^[1]	
						1	c		~ /

(mass fraction,%)

Flomont	Industrial pure steel		High pure steel		
Liement	Range	Limit	Range	Limit	
Cu	0.080 ~ 0.210	< 0.250	0.003 ~ 0.009	0.06~0.100	
Sn	0.09 ~ 0.021	0.020 ~ 0.050	0.001 ~ 0.003	0.005 ~ 0.015	

* 本文合作者:蒋国昌、洪新、郑少波、徐建伦. 原发表于《金属学报》,37(4),395 ~ 399(2001)

(cont d)

Flomont	Industrial pure steel		High pure steel		
Liement	Range	Limit Range		Limit	
Sb	0.001 ~ 0.007	_	0.001 ~ 0.002	0.004 ~ 0.005	
As	0.010 ~ 0.033	0.025 ~ 0.045	0.002 ~ 0.003	0.035 ~ 0.010	
Pb	_	0.001 ~ 0.005	—	—	
Bi	_	0.0001~0.0005	—	—	
Ni	< 0.06	_	—	0.04 ~ 0.10	
Cr	< 0.06		—	0.03 ~ 0.07	
Мо	—	_	_	0.02~0.03	

表2 某些特殊钢中杂质元素的极限含量

Table 2Content limit of impurities in some special steels

(mass fraction,%)

Element	Special steel type				
Element	I^{1}	II ²⁾	III ³)	IV ⁴)	
Cu	< 0.150	< 0.100	< 0.010	< 0.005	
Sn	< 0.015	< 0.010	< 0.010	< 0.001	
Ni	< 0.100	< 0.100	< 0.010	< 0.005	
Cr	< 0.050	< 0.050	< 0.050	< 0.020	
Мо	< 0.020	< 0.020	< 0.010	< 0.002	
S	< 0.020	< 0.015	< 0.010	< 0.002	
Р	< 0.010	< 0.015	< 0.010	< 0.005	

1) contain : forgeable bar, automobile spare, boring band, heat-treating alloy steel, preasure container;

2) contain : deep-punching steel, cold-drawing steel, forming steel, forging steel, stainless steel, alloy steel, seamless steel tube, round CC ingot;

3) contain : martensitic aging steel , special deep-punching steel , high-strength steel , thin steel wire , special alloy , bearing steel , tin-plating band ;

4) contain : aviation grade steel , nuclear grade steel , special petroleum grade steel , electric-slag remelting steel , special grade bearing steel

随着纯净钢概念的提出,要求残存有害元素的总量降至 0.005% ~ 0.1%,这样除了对冶炼工艺提出新的要求外,对原料纯净性的要求也将进 一步提高.但另一方面,随着连注比的不断增加,优质返回废钢的比例日趋减 少,混杂的社会回收废钢的比例逐渐增加,这使得对废钢中的杂质(尤其是 Cu, Sn, As, Sb, Pb 和 Bi 等残存元素)的控制越来越困难(表 3 为不同种类 工业废钢中有害杂质的分析结果^[3]),从而导致一部分废钢无法再回炉利用,按日本的资料,每年无法再利用的废钢约占废钢总量的7%;到2015年, 其累积量将达到200×10⁶ t.因此,近十余年来有不少冶金工作者致力于排除 废钢中残存元素的研究.

表 3 不同种类工业废钢中有害杂质的分析结果

 Table 3 Analysis results of harmful impurities in different kinds of industrial scrap^[3] (mass fraction ,%)

Element	Heary scrap	Packed scrap	Shred scrap	Normal automobile spare
Cu	0.16~0.18	0.18~0.48	0.20~0.25	0.30
Sn	0.019 ~ 0.036	0.048 ~ 0.075	0.015 ~ 0.017	0.01
Pb	0.06	0.01		0.02
Ni	0.07 ~ 0.13	0.06 ~ 0.15	0.09	0.20
Cr	0.05~0.24	0.03 ~0.17	0.10~0.13	0.25
Мо	0.03 ~ 0.05	0.01 ~ 0.02	0.02~0.03	0.03
S	0.045 ~ 0.056	0.049 ~0.090	0.03 ~ 0.04	0.05
Р	0.028 ~ 0.040	0.021 ~ 0.090	0.02~0.05	0.05

1 目前以废钢为原料时提高钢铁纯净度所采取的措施

迄今,以废钢为原料时,分别采用分类回收、钢液净化和铁水稀释的方法 降低钢中残存元素的含量.

1.1 分类回收法

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

【选───钢铁冶金卷(A)

此法对于不锈钢和某些高合金钢在确保产品纯净度和降低生产成本方 面是十分有效的. 但对于大部分钢种而言,一般的分类技术只能满足不高的 纯净度要求.

1.2 钢液净化法

迄今发展的钢液精炼主要是 P,S以及气体和夹杂的去除,对于大多数残存元素尚无在工业规模上可行的排除技术.表4总结了在电弧炉强 氧化冶炼条件下一些元素的基本行为.由此可见在废钢熔化后,除了少数易挥发金属存在于炉气中、一些易氧化元素入渣以外,几乎所有的残

036

存元素都留存在钢液中.利用真空处理、喷射冶金和某种特殊的渣-金反应排除钢中残存元素的研究,至今大多停滞在实验室阶段.而且,这些研究往往只是针对某个或某几个元素的排除,不能满足生产纯净钢时控制 有害杂质总量的要求.

In steel bathIn melting slagIn gas phaseTotallySb , As , Bi , Co , Cu , Mo ,
Ni , Ag , Ta , Sn , WAl , Be , Ca , Hf , Mg , Si , Ti , ZrPartlyCr , Pb , B , Cd , Se , Te , V , ZnB , Cr , Cd , P , Se , S , Te , V

表 4 一些元素在电弧炉冶炼条件下的行为 Table 4 Behavior of some elements during the EAF process

1.3 铁水稀释法

这是近年来较流行的提高产品质量的捷径 除了对原料纯净度要求的压 力之外 ,废钢价格的上扬和波动也促进了高炉铁水和直接还原铁的使用 ,因 为在不少地区 ,后者的价格已接近甚至低于优质废钢的价格. 然而 ,如前所 述 ,每年都有数千万吨的"无法再用的废钢 "积累起来 ,且这种积累的速度还 将逐年加快. 所以 ,铁水稀释法不能取代将废钢中的残存元素和铁分离开来 的方法.

2 渣化还原法工艺新流程

采用分类回收法、钢液净化法或铁水稀释法降低废钢原料中残存元 素含量成本高、效率低,且实现工业化困难.因此,本工作尝试采用渣化 还原法,冶炼出残存元素极低的纯净钢.

2.1 基本原理

根据绝大部分残存元素在一般冶炼过程中都留存于钢液中的特点,如果 使 Fe 本身大量氧化,一些活泼的易氧化元素(如 Ca, Al, Si 和 Ti 等)同时被 氧化(它们对绝大多数的钢种是无害的,即使不需要也容易去除). 然后,将 较纯净的氧化铁用氢气还原后再转入一反应器中进行脱气和成分调整等精 炼操作. 这样就可能用普通废钢甚至劣质废钢冶炼出残存元素极低的纯净 一、综 述



钢.

匡 迪 文

选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

图1为渣化还原法工艺流程的示意图.



图 1 渣化还原法工艺流程示意图 Fig. 1 Diagram of slagging-reduction process

废钢加入到氧化反应器的熔池内,直接向熔池吹 O₂/空气使 Fe 氧化成 渣.这是一个大量发热的过程.为了控制温度,除用 O₂ 和空气混吹之外, 还需:

(1)控制单位时间内废钢入炉量与供氧量的比例 在氧化反应器内钢液的数量应保持在比尚未熔化的废钢约多1倍的水平上;

(2)伴随废钢加入回收得到粉尘和适量的矿粉(表5),这些粉尘及矿粉 熔化后和 Fe 氧化所成的渣一起引入后续的逆流式反应器.

					•••	-
Oxygen supply	FeO enthalpy GJ	Residual liquid enthalpy, GJ	Waste gas enthalpy , GJ	Waste gas flow Nm ³	Consumed oxygen, Nm ³	Charged Fe ₂ O ₃ kg
Pure O ₂	3.8	0.013	—	_	156.0	600
$O_2: N_2 = 1: 1$	3.6	0.013	0.379	164.5	164.5	485
Air	2.9	0.013	1.658	720.0	191.5	100

表 5 不同供氧方式的热平衡计算

 Table 5
 Estimate of heat balance under various methods of oxygen input

Note : heat loses 0.75 GJ as estimated

在 Fe 的氧化过程中,各种元素得以分离.大部分 S 通过气化脱 S 的方式 转入气相,它和 Zn 等易挥发金属可在炉气处理过程中根据需要进行回收,其 余元素的行为可按下式估算:

$$x(FeO) + M = MO_x + x(Fe)$$
(1)

假设 $a_{Fe} = 1$, $a_{FeO} = 1$, 1 873 K 下各种元素在渣-金间的分配比示于表 6. 从表 6 中可见 除了 Cr, Mn 和 P 之外 Mo, Ni 和 Cu 等都在残余金属液中 富集,该残余金属液可用另一流程回收处理. 按照魏寿昆的选择性氧化原 理^[4] 在理论上对这些元素的最高富集程度作一预测, 如表 7 所示.

Table 0 Estimated fails of elements in siag and metal							
Element	(MO)/[M]	Element	(MO)/[M]				
Cr	14.2	Мо	6.45×10^{-13}				
Ni	3.56×10^{-5}	Sn	1.59×10^{-5}				
Cu	2.47 × 10 ⁻⁶	Pb	3. 16×10^{-3}				
Mn	0.38	Р	0.26				

表 6 估算的元素分配比 Table 6 Estimated ratio of elements in slag and metal

表7 残余金属液中元素最高富集	程度
-----------------	----

Table 7	Limited	concentration	of	elements	in	residual	liquid	metal

$w_p^{(1)}$ mass fraction %		γ^{0} ²⁾	T K	w ₁ ³⁾ mass fraction %
Cu	0.004	8.60	1 873	1.88
	0.010		1 873	4.70
	0.004		1 773	2.51
	0.010		1 773	6.28
Ni	0.004	0.66	1 873	1.70
	0.010		1 873	4.25
	0.004		1 773	5.11
	0.010		1 773	5.28

1) w_p —permitted content (in slag);

2) γ^0 —activity coefficient (in metal);

3) w_{l} —limit richment of element (in residual liquid)

逆流反应器用 H₂ 作为主还原剂,直接通入富 FeO 熔渣中进行还原.排

一、综

述

出的废气经脱水处理 使 H₂ 能重复循环使用 ,这个反应器是吸热的 ,所需热能可用感应加热或非氧化性煤氧焰提供.

由氧化反应器输出的渣中 Cr, Mn 和 P 氧化物的含量实际上要比表 6 所 列之值低 因为该反应器中必须另加矿粉和粉尘;另外 若使逆流反应器中的 还原过程在较低的温度下进行 则 Cr, Mn 和 P 氧化物的还原率就能得到控 制 最终产物为[C]=0.1% ~ 0.2% 的半钢 将其兑入钢包炉 继续进行其 余的精炼操作.

以上讨论说明,若按照本文建议的技术思路,其产品的纯洁度将高于用 直接还原法生产的海绵铁.

表 8 列出用纯 O₂ 时系统的物耗及产品 图 2 为该条件下系统的热平衡 估算.

Input		Output Supper pure steel ca. 1 000 kg				
Mixed scrap	1 000 kg	Supper pure steel	ca. 1 000 kg			
Oxygen	200 Nm ³					
Hydrogen	400 Nm ³	Non-ferrometal riched residual liquid	300 ~ 100 kg			
Heat energy	104 kWh					
Others (ore powder , carbon , Ferroalloy , recovery dust etc.)		Condensation water Steam produced from waste heat	160 kg ca. 364 kg			

表 8 用纯 O₂ 时系统的物耗及产品 Table 8 Input and output of the process using pure oxygen

Note :13.5 kW \cdot h electricity is consumed in production of 1 $Nm^3~O_2$ and 2 $Nm^3~H_2$, thus the converted total energy consumption is 10.08 GJ (ca. 345 kg stone coal)

2.3 讨论

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

2.3.1 应用前景 采用以上推荐流程,每制造1t超纯净钢约需使用 200 Nm³ 的 O₂ 400 Nm³ 的 H₂ 和大约100 kW·h的热能. 与提升产品质量所能 获得的高附加值相比,即使在当前的技术条件下,这也是可以接受的代价. 若 能借助于新技术利用地热、潮汐、太阳能等能源从海水中大量制造廉价的氧 气和氢气,无疑将会使该流程更具经济性和竞争力.

2.3.2 设备的可行性 以上所述流程中会涉及到富氧化铁的熔体对设 备耐材的侵蚀问题,在氧化器中的核心问题是温度控制,措施除了选择合适 的送氧速率和空气配比外,还应控制固体料、回收粉尘等附加料与钢液的比





例 以使炉中条件接近于普通的炼钢炉.由于吸热反应 ,炉内温度较低 ,故还 原器不会成为设备上的薄弱环节 ,而氧化器和还原器的连接部分会成为炉衬 侵蚀问题的难点 ,但更换这部分设备的代价相对较小 ,而且可以通过诸如旋 转通道、水冷凝壳和快速更换等特殊手段加以解决.

2.3.3 选择氢还原的合理性^[5~7] 用 H₂ 还原 FeO₂,可避免生成 CO₂, 且 H₂ 可循环利用,大大降低了温室气体的排放,减少了对大气的污染;用 H₂ 还原还能避免铁水渗 C 取消了脱 C 工序,使炼钢工艺更加合理;此外,H₂还 原速度比 C 快,可提高流程的生产效率.故 H₂ 是理想的还原剂.

2.3.4 渣化还原工艺流程的优越性 本工艺具有以下四方面的优 越性:

(1)全面解决资源的综合利用问题.如上所述,迄今有关的研究大都是 针对废钢中某个或某几个残余元素的排除,而本文推荐的流程采取了相反的 技术思路,可以同时去处大部分杂质.此外在本流程中,原废钢中Cu,Ni,Mo 等有色金属在残液中得到富集,这样就能够降低回收难度和提取成本.

(2)既提高产品质量又节省能源. 当采用铁水稀释法提高钢液质量时, 若铁水用量在 30% ~ 100% 时,吨钢能耗折合标准煤约为 500 ~ 1 100 kg^[8]. 与此相比较 本工艺能提供纯净度更高的钢铁产品,而估算的吨钢能耗仅为 345 kg标准煤.

(3)废钢资源可以得到充分利用.本流程中元素的分离较彻底,有消化 各种低级杂乱废钢的能力. 、综述

041

(4) 基本无公害问题. 本工艺流程中,主要的反应气体是氧气和氢气,过 程所产生的气相主要是水蒸气,无温室气体的排放问题.

3 结论

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

提出从废钢中全面排除各种残余元素的一个新的技术思路. 首先,用氧化法将作为基体的 Fe 氧化而成富 FeO 熔渣;同时,Cu 等多种残余元素在剩下的钢水中富集,富 FeO 熔渣再转入槽式的逆流反应器中,用 H₂ 还原,该方法不仅可以用普通原料冶炼高纯净度的钢铁,而且有利于废钢资源的回收与综合利用,还能减轻有害气体排放对环境的污染.

参考文献

- [1] Zhao B J, Wang J Y, Yang G S, Zhi R T. In: Yang G S ed., Collected Works of Influence and Control of Residual Elements Sn, As, Sb, Pb, Bi on Quality of Alloyed Structure Steel, Restricted Publication, 1994:1
 (赵秉军 王继尧 杨桂树 职任涛.见:杨桂树主编.杂质元素锡、砷、锑、铅、铋对合金 结构钢质量的影响与控制论文集.内部资料,1994:1)
- [2] Zhang H J, Hong X. In: Steel Making Committee of Chinese Society for Metals ed., Discuss on the Reform of EAF Steel Making Technology in China, Collecting Works of 9th Symposium of Steel Making, Guangzhou, 1996:212
 (张怀君 洪新 ,见:中国金属学会炼钢学会编,第九届全国炼钢学术会议文集,广州, 1996:212)
- [3] Zhao B J, Wang J Y, Yang G S, Zhi R T, Shang C J. In: Yang G S ed., *Collected Works of Influence and Control of Residual Elements* Sn, As, Sb, Pb, Bi on Quality of Alloyed Structure Steel, Restricted Publication, 1994:7
 (赵秉军,王继尧,杨桂树,职任涛,尚成嘉.见:杨桂树主编,杂质元素锡、砷、锑、铅、铋对合金结构钢质量的影响与控制论文集.内部资料,1994:7)
- [4] Wei S K. Thermodynamics for Metallurgical Process. Shanghai : Shanghai Science and Technology Publishers, 1980:56
 (魏寿昆. 冶金过程热力学. 上海:上海科学技术出版社, 1980:56)
- [5] Xu K D, Jiang G C. *Chin Eng Sci*, 2000:2(7):1 (徐匡迪 蔣国昌.中国工程科学 2000,2(7):1)
- [6] Feinman J. Iron Steel Eng, 1999; 76: 75
- [7] Sugiura S. Trans ISIJ, 1988; 28: 325

[8] Hong X. Simulation and Optimierung der Schrottvorwärmung für Anschliessende Schrottshmelzverfahren, Aachen: Verlag Shaker, 1992:168

Discussion on New Process Making Clean-steel from Scrap

Abstract The enrichment of harmful impurities during the recycle of scrap limits the effective use of scrap source in clean steel production. Attempts so far to separate residual elements one by one from steel bath seems expensive, low efficient and difficult for industrial application. This paper put forward consequently the "slagging-reduction process", in which melting FeO will be obtained with oxidizing method as pure raw material for following hydrogen-based reduction procedure. This will be a way to use low-class mixed scrap in production of special steel, whose total content of residual elements is strictly restrained. Moreover, the enrichment and concentration of impurities like Cu can make their extraction and recycle easier and cheaper.

21 世纪钢铁生产流程的理论解析**

在跨世纪之际,回顾20世纪科学技术的突飞猛进,规划21世纪的发展, 这自然是重要的任务.

20世纪中,作为工业经济时代的基础与支柱的钢铁冶金企业,形成 了长流程和短流程两种不同的体制.殷瑞钰指出[1],原先占主导地位的 钢铁联合企业以初轧机为支撑点,扮演着钢铁产品"万能供应商"的角 色 随着全连铸体制的兴起,它们已失去了市场竞争力,而转变为现代化 的联合企业,其年产量在300~1000万吨的水平上.这些企业按照所选 择的产品结构进行专业化生产.而产品结构又有层次上的不同,因此它 们还可分为大型的联合企业和中小型的联合企业,其生产结构尽管还有 不同之处,但都属干长流程的范畴,即都是由高炉炼铁开始的.另一方 面,特别是在发达国家中,由于社会总废钢量的累积及廉价电力供应的 实现,近20年内短流程获得了迅速发展.其特点在于,由一台电弧炉、一 台二次精炼装置、一台连铸─连轧机组成紧凑型生产结构.号称从废钢入 炉到钢材轧成,其间钢是不落地的.不锈钢的生产有其特殊之处.常见的 EAF-AOD/VOD-CC 属于短流程,而日本川崎公司千叶钢厂的铁浴熔融还 原(KMS-S)-转炉高速脱碳(K-OBM-S)-VOD-CC则自然属于长流程^[2]. 一般,发展中国家的废钢资源相当紧缺,电价也相当昂贵.长流程将是其 发展钢铁生产的主要途径 因此,本文仅讨论有关21世纪中长流程的问 题.

^{*} 本文合作者:蒋国昌、徐建伦、任忠鸣、丁伟中、郑少波、洪新、邓康. 原发表于《第 125 次香山科学会议报告摘要汇编》,北京 2000-10 31~44

1 氧位递降 持续发展 近终成品

自钢铁冶金成为一个工业部门之后,其冶炼技术的核心一直在于碳的作 用,而铸造技术的核心始终是传热的控制.20世纪中钢铁工业的主要进步除 了自动化之外,就是大型化、单元化和部分连续化的实现,但没有从根本上涉 及上述核心问题.在21世纪,大型化、单元化和连续化将继续有所发展.并且 在现行技术的基础上,将通过生产流程的解析和集成,从系统优化和整体优 化着眼去提高生产水平.另一方面,人们早已看到上述技术核心有一些根本 性的弱点.看来,在跨世纪之际应给予重视的另一个问题是,从根本上实现冶 炼和铸造技术的最优化,在新一代技术的基础上建立崭新的钢铁冶金生产 流程.

1.1 现行冶炼技术的根本立足点——碳势和氧位由一个极端走到另一 个极端

现行钢铁生产技术的一个根本弱点与碳在冶炼中的作用密切相关.图1 是炼铁、炼钢过程中金属含碳量的变化.图2是系统内氧位的相应变化.众所 周知,传统的炼铁过程基本上是用碳还原铁矿石的过程.并且,还原所得的 Fe 渗碳而成为碳饱和的 Fe-C 合金.即得到液态的还原产物,以便渣铁分离. 这样,在该过程中,系统的氧位由最高降到最低.但是人类社会所需的材料主 要不是铁,而是含碳量较低或低得多的钢.因此,在后续的炼钢过程中脱碳必 然成了主要任务.其结果是系统的氧位又大大地升高,在炼钢过程的后期不 得不用 Si,Al等进行脱氧.碳势和氧位由一个极端走到另一个极端,这是传 统钢铁冶炼技术的根本立足点.虽然在热力学上,由一个确定起点到一个确 定终点的变化与路径是无关的.然而实际上路径愈长,往返愈多则意味着处 理工序和物料流量的增多,总的物耗和能耗就会增加.同时,与外界环境的无 效交换多了,带来严重的污染和公害.Eketorp 教授早就对现行流程的此种不 合理性提出了指责^[3].理想的流程应是用"矿石-半钢-钢水"去取代老的"矿 石-铁水-钢水"路线.这里所谓的半钢统指含碳0.1%~0.2%的Fe-C 合金.

1.2 钢铁冶金怎样适应"人类社会可持续发展"的原则

人类社会是否可持续发展,这是 21 世纪中处理一切事物都必须首先考虑的问题. 而现行的钢铁冶金工业,众所周知是一个重要的公害发源地. 近年

、 综 述



<u>匡迪</u> <u>Serana</u>.

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

图 2 传统流程氧位变化过程

来,发达国家中钢铁工业生产水平提高不快的原因之一,就在于公害的控制 日益严格.除了烟尘、噪声等之外,其实,现行钢铁冶炼过程所造成的最大污 染就是大量 CO₂ 的排放.国际上已召开了多次气候变动框架条约缔约国会 议(COP)要求逐年减少其排放量.如果钢铁冶炼过程继续以碳为主要的还 原剂和燃料,则它不能不对温室效应的进一步恶化负主要责任.所以 21 世纪 的钢铁冶金技术必须是绿色的.

公害是人类社会能否持续发展中的一个问题. 另一方面,则是资源的 循环利用. 钢铁之所以成为人类社会最广泛应用的材料,就因为它易于再 生而能循环利用.但,现行的钢铁冶金工业所依赖的煤、天燃气都是有限的 能源,无法再生利用.21世纪的钢铁冶金技术必须建立在用之不竭的能源 基础上.

1.3 近终成品

一个钢铁冶金企业,其产品不是钢水而是钢坯.作为现代化钢铁大生产 中心环节的连铸工序在 21 世纪内将继续循着"近终形"的思路发展.实际 上,这个概念又有了新的含义,即要求铸坯在形状和性能方面都接近最终产 品.连铸的本质和一般的金属凝固过程并无区别.它们都通过热能向外的传 输、晶核的析出和长大而完成.在空间上和时间上,这都是一个渐进的过程. 这样就会有偏析、组织不均匀和残余应力等问题的发生.所以即使沿用当前 最先进的技术 要使连铸坯在形状和性能两方面都接近最终产品,同时保持 很高的生产率,实乃十分复杂且困难重重的任务.近年来人们发现了一种新 的物理现象:深过冷现象.按其原理已制成了优质的涡轮机叶片^[4].金属深 过冷后的凝固过程甚至可能是一个对外无热交换的过程,而且是一个在大体 积内瞬间完成的过程.是否可能利用这条新的技术思路,从根本上改造现行 的连铸过程?

总之 21 世纪的钢铁生产技术应该是:接近最终成分的熔炼,接近最终断面的连铸,接近最终使用状态的在线热处理.

2 铁矿石的还原

2.1 基本路线选择

迄今为止,铁矿石的还原有三种技术:高炉炼铁、直接还原和熔融还原. 高炉炼铁和熔融还原都以铁水为产品,只有直接还原以生产海绵铁为主."矿 石-海绵铁-钢水"与"矿石-半钢-钢水"两条路线中系统氧位都是逐步下降 的,没有起伏,因此直接还原可作为开发21世纪新流程的基础.

全球直接还原的产量在 1995 年已超过 30 Mt 构成短流程的一个重要铁 源. 若要它也在长流程中成为主要铁源 则还必须经过很多改进和优化. 一般 认为直接还原技术的发展有两大障碍:其一是要有富矿或精矿作为矿源;其 二是还原剂的选择 .即煤基还是气基之争.

一、综 述

2.2 精料方针

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

世界上的铁源可粗略地分为三类:多元共生型矿、低品位矿或难选矿和 富矿或精矿.实际上,任何一种炼铁过程都应遵循"精料方针".矿源所含脉 石愈少,冶炼的指标愈好,这是自然规律.因此,新流程仍以富矿或精矿为矿 源无可非议.

至于多元共生型矿 不应看作是用于炼铁的矿源,而是用以提取某种有 价元素的矿物.所以,怎样处理多元共生型矿首先是选矿工作者的研究课题. 另一方面,新流程若是保持直接还原的特点:过程温度较低,允许利用的还 原剂种类较多.这样,在过程中实现不同元素的选择性还原比高炉炼铁和熔 融还原有更大的优势.所以不能说新流程无法用低品位矿.如必须处理低品 位矿,新流程中可以增加一个利用多种物理场在热态下分离铁与脉石的操 作.Circofer 技术即是一例^[5].但用一种设备万能地处理各种不同的原料,这 已不是现代的技术思想.由新流程为主提供铁源的同时,也可允许其他流程 的共存.例如俄罗斯的 Romelt 技术^[6]在处理低品位矿和钢铁厂含 Fe 废料方 面有明显的优越性.

2.3 还原方法的选择和强化

2.3.1 用纯 H₂ 作还原剂

历来的直接还原过程有煤基还是气基之分.如上述 21 世纪新流程要求 还原所得的铁不为碳饱和 因此必须排除固态煤的直接利用.

迄今最有成效的直接还原过程常以天然气经重整转化后作为还原剂. 其 次就是利用非焦煤进行煤气化后作为还原剂. 它们的主要成分都是 CO 与 H₂ ,也可能含有一些 CH₄. 实践证明 ,依赖天然气的直接还原技术的生产指标 已和高炉接近. 因此 ,在富有天然气的地域使用它是不容置疑的. 但一般情况 下 21 世纪新流程应采用纯 H₂ 还是采用按某一比例混合的 H₂ + CO ,这要从 技术、经济和环保等几方面考虑. 作者倾向用纯 H₂ 原因在于:

(1)通常为了防止发生炉料粘结,固相还原的温度一般选在 873~ 1173 K之间. H₂和 CO 在此温度区间均有还原能力. 但图 3 表明: <1083 K 条件下 CO 的还原能力优于 H₂. 反之则H₂ 的更强. 问题是有 CO 时,在低于 983 K的温度下就会出现析碳反应. 2CO — C + CO₂. 若使 H₂ + CO 混合气体 和 FeO 各 1 mol 达成平衡,计算可得图 4 所示的结果. 显见,温度愈低,混合 气中 % CO 愈高,则还原率愈低且还原所得的铁含碳愈高.



图 3 用 CO 或 H₂ 还原各种铁氧化物时平衡气相成分



图 4 存在析碳反应时 CO 对 H₂ 的还原能力的影响

(2) 在动力学上 H₂ 还原优越性是人所共知的 ,见图 5. 其扩散速率 6 倍 于 CO.

(3)用 H₂还原符合"绿色冶金"的原则,无公害.由于钢铁工业的能耗极大 若转而用 H₂还原,最大的 CO₂ 污染源就此消失,这对全球的环保是巨大的贡献.

(4) 纯 H₂ 不仅是一种洁净的能源,而且是可循环使用的能源.正如本世 纪中空分制氧技术的工业化与普通应用,经济的纯 H₂ 制备技术在 21 世纪将 能成功地开发出来.例如,立足于水的电解,而依靠自然能发电来供应所 需的电能.风力发电、潮汐发电、太阳能发电乃至闪雷的引用都是不稳定的电 一、综 述



铁氧化物时间比较(1000)

5(b) 用纯 H₂ 和纯 CO 及其混合物还 原铁氧化物时反应速度的区别

源. 若将其用于水的电解(多槽并联),电源可输出较大电力时,并联的电解 槽自动增多,这正是变不稳定为稳定的对策. 如此情况下,用纯 H₂ 作为还原 剂的方案在经济上会具有足够的竞争力.

2.3.2 流化床中 H₂ 还原的强化

在直接还原方面,Finmet 和 Circored 技术已进入工业性试验阶段. 它们 都用富H₂ 的气相在流化床中进行还原^[7]. 矿料在前级流化床中逗留约0.5 h, 还原率达到 60% ~ 70% 的水平. 除了从技术上和经济上优化矿粉粒度的选 择外,怎样强化 H₂ 还原?

Lurgi 公司为了解决这个难题,在其开发的 Circored 技术中采用了 CFB (循环流化床)-FB(鼓泡流化床)的组合(图6). 炉料在 FB 中必须停留 2~4 h 才能使约 65% 的还原率提高到 93% 以上^[5]. 在该 FB 中 Lurgi 公司利用了 温度与压力对分子扩散的影响. 图 7 说明 P H₂与温度的升高可加快还原过 程. 但这两个因素的利用是受限制的. 温度的升高不能引起粘结发生;而压力 增加时其作用呈递减趋势,最大也不允许超过反应器的结构强度.

实际上,用 H₂ 还原时不能指望反应器内达成平衡,而是要求还原气体高速通过反应器,使该反应器排出的废气只含1%~10%的H₂O,如图8所示. 由于压力升高后,露点高于室温,因此用简单的措施就可方便而有效地使其 脱水.再循环应用的H₂中,%H₂O应大大低于1.0才能保证还原速率和还原 率.同时,再循环应用也使H₂的利用率很高.



图 6 由 CFB/FB 组成的两段式 Circored 工艺、矿石预热和带气循环系统的反应器



上述两个原则自然也可用于 CFB. 此外,在 CFB 中还应考虑移植其他领域中的先进技术. 例如引进多种物理场来强化. 微波用于化工过程可有效促进反应的进行就是一例. Janney 用同位素实验证明,在微波场中氧化物内的 O²⁻ 扩散速率远远大于常见的报道^[8]. 另外,微波还能使 H₂ 分解,造成初生 一、综 述

态氢原子 H⁰,从而使反应平衡常数在量级上大大增加^[9]. 众所周知,在矿石的还原率超过60% ~ 70% 以后,还原产物层可能阻碍反应继续以高速进行. 这是一般规律. 但若在 CFB 中用大功率微波等照射,依赖 H⁰ 还原,再加上 O²⁻扩散得以大大加快,将能有效促进还原率的提高.

2.3.3 主反应器设想

匡迪

文

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

若有足够的强化措施,采用一级 CFB 作为 21 世纪新流程的前级主反应 器看来是可行的.依靠上述强化措施,CFB 的还原率可能达到 80% ~ 85% 左右.其产物直接输入一台"预熔-终还原-保温"炉.后者可以是带有碳粉喷 射装置,用中空电极进行埋弧操作的 EAF. 若半钢的含碳量为 0.1% ~ 0.2%,Fe 的总收得率可达 99% 左右.因为,在工程上可用 [%C] × (%FeO) = 0.25 作出估算.也可采用由燃烧供热的闪速熔化炉,其运行成本 较低但 Fe 的总收得率可能要低一些.

采用图 6 所示的 CFB hFB 组合是另一种更稳妥的选择. 此时 H_2 还原的强 化措施应集中用于 FB 内. 该流程见图 9. 表 1、表 2 是相应于的物料平衡与热平 衡 ,它们表明:每生产 1 873 K 的半钢 1 t ,需矿 1 494 kg 耗 H_2 573 Nm³/t ,耗能 3.5 GJ/t(其中未计入制 H_2 的能耗);产渣 126 kg ,其碱度为1.3 ,含 4% 的 (FeO) 废气 608 Nm³/t.





052

表1 物料平衡

原 料	产物
矿 1493.3 kg(成分 TFe 67% SiO ₂ 3.00% , Al ₂ O ₂ 1.29%)	铁 1 000 kg
生石灰 CaO 58.3 kg	渣 125.5 kg(SiO ₂ 44.8 kg Al ₂ O ₃ 19.3 kg CaO 58.3 kg FeO 3.1 kg)
C 粉 14.5+2 kg	H_2O 573 Nm^3
H ₂ 573 Nm ³	CO 27.1 Nm ³

表2 热平衡

 输入热量	输出热量
$1429.3 \text{ kg} \text{ Fe}_2 \text{O}_3 \text{ H}_{298} = -7388.54 \text{ MJ/tFe}$	998 kg Fe + 2 kgC $H_{1873} = 1.361.51 \text{ MJ/tFe}$
44.8 kg SiO ₂ H ₂₉₈ = - 677.28 MJ/tFe	3.1 kg FeO $H_{1873} = -6.63 \text{ MJ}/\text{tFe}$
19.3 kg Al_2O_3 H ₂₉₈ = - 317.11 MJ/tFe	44.8 kg SiO ₂ $H_{1873} = -590.85 \text{ MJ}/t\text{Fe}$
58.3 kg CaO $H_{298} = -659.41 \text{ MJ/tFe}$	19.3 kg Al_2O_3 $H_{1873} = -258.83$ MJ/tFe
573 Nm^3 H ₂ H ₂₉₈ = 0	58.3 kg CaO $H_{1873} = -492.17 \text{ MJ/tFe}$
16.5 kg C $H_{298} = 0$	573 Nm^3 H ₂ O H _{1 873} = - 5 439.9 MJ/tFe
外供热 3 544.24 MJ/tFe	27.1 Nm ³ CO $H_{1873} = -71.23 \text{ MJ/tFe}$

上述流程的生产规模可选在 300 ~ 400 kt/a 的水平上. 表 3 是过程的特点和规范 表 4 是它和现行技术的大体比较.

表3 工艺参数

序号	项目	名 称	品种	数量	名称	品种	数量
1	还原气体	H ₂					
2	反应器类别	固定床	块矿	一级	流化床	粉矿	二级
3	还原温度		块矿	700 ~ 800		粉矿	600 ~ 850
4	还原压力		块矿	5 MPa		粉矿	0.40~1.0 MPa
5	气体流速	3 ~4 m/s					0.3~0.4 m/s , 3.5~4.0 m/s
6	气体耗量			1 600 m ³			2 000 m ³
7	停留时间	固定床		4 ~ 5 h	流化床		一级 0.5 h 二级 4 h

一、综

述

(续表)

序号	项目	名称	品种	数量	名称	品种	数量
8	金属化率		块矿	> 93%		粉矿	一级 > 60% 二级 > 93%
9	能耗*			3.5~4.5 GJ/tFe			4.5 GJ/tFe
10	设计产量			40 t/h			40 ~ 50 t/h

* 未计制氢能耗

表4 不同流程的能耗、成本与投资比较

而日达印	能 耗 GJ/t 金属	投资 USD/t・a	成本	、USD/t 金属	原料价格		
坝日流住			Trinidad	Oxelosund	德 国	Trinidad C	Dxelosund
Midrex	12.5	180	97 ~ 98	133	125	天然气/GJ	0.67
							3.4
Cicrored (FinMet)	13.5	280	84 ~ 85	123	125	球团	43
Iron Carbide	18.0	180	97		100	精矿粉	28
SL/RN	17.51			150 ~ 155		废钢	100 ~ 130
FastMet				145		优质废钢	150 ~ 160
高炉 BF(C.O+A)	13.96	310		140 ~ 150	158		
New Process	10.5 ~ 11.5*	200		120 ~ 130			

*将H₂的热值计入(12.749 MJ/Nm³)

如前述,只要在流化床的还原气体中添加适量的 CH₄ 就能控制还原 所得铁中的含碳量,乃至生产碳化铁. 和海绵铁相比,目前生产碳化铁的 成本更低.事实上,市售碳化铁所含的碳量与其本身带有的残余氧量大 体平衡.在上述的"预熔-终还原-保温"炉中,这些碳与氧充分利用,所得 仍然是半钢.因此,在天然气资源充足的地方,走碳化铁为主的技术路线 也可取.但在一企业内同时组织海绵铁与碳化铁的生产,则与流程的系 统优化有矛盾.

3 关于炼钢过程的设计思想

在半钢含碳量为 0.1% ~ 0.2% 的条件下 , 一般来说长流程中的炼钢任

务不再包含脱碳这一项,所以已没有再用转炉的必要,炼钢过程可在钢包型 反应器内完成.图 10 是作者建议的方案.在炼钢厂近旁设置前述的"预熔-终 还原-保温"炉和本厂废钢熔化炉.直接用钢包型反应器取得钢水.如果所炼 钢种要求超低磷,此时可再次进行脱磷.然后,若所炼的是一般质量的钢种, 该钢包可送往 CAB/OB 多功能站或经受 RH 轻处理.如果所炼的是优质钢, 该钢包应送入 LF/VD 多功能站.在熔炼超低碳钢时,该钢包须先经过加热升 温后送 RH/PTB 多功能站.



图 10 炼钢处理和炼钢流程建议方案

合金化是炼钢过程的一个重要任务. 历来,这是在脱氧之后,加入相应的 铁合金来实现的. 钢中的合金元素浓度远远低于相应铁合金中的浓度. 浓度 愈高,继续还原的难度愈大. 所以在理论上,用低碳铁合金实现 1% 浓度的合 金化比用直接合金化达到该浓度要消耗更多的能量. 近年来,转炉实现了少 渣、无渣操作之后通过加锰矿完成 Mn 的合金化. 证明直接合金化可导致巨 大的效益.

无可置疑,进行直接合金化需要时间,炼钢过程可能因此延长.并 且,在所讨论的新流程中金属液不是铁水而是半钢.在这种情况下,作者 建议采用如下的方法进行直接合金化:加入 SiFe 粉和相应合金元素氧 化物(或碳酸盐)混合物的压块,用 Si 还原该氧化物.压块的生产应标准 、 综 述 化,即每 kg 压块加入后可使每吨钢水中该元素的浓度增加 0.1%.除高碳钢外,这种直接合金化对合金元素总量在 5%以下的中、低合金钢和碳钢都是可取的.

当然 最终的成分微调还得在多功能站上 靠喂线解决.

4 新一代的成型技术

4.1 深过冷态下的凝固

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

深过冷技术迄今为止还只是空间科 学领域中的研究课题. 充分排除夹杂物 之后,在无容器的条件下使金属达到深 过冷的状态,这在实验室中已经能够做 到^[10]. 金属达到深过冷状态后的凝固过 程呈现图 11 所示的温度曲线. 金属散热 而达到深过冷状态并不一定要很快,但



图 11 冷却曲线示意图

接着的凝固过程很快. 在临界条件下, 凝固潜热可完全和金属温度回升吸热 抵消 因而对外无热交换.

显然,上述在实验室中已实现的深过冷是个非稳态,很难控制.事先 必须使金属液高度净化,尽量排除出现非自发形核的可能.然而,若设法 能将其变为稳态,则金属液的纯净度与能否深过冷无关,深过冷技术就 可望在地球上得到工业应用.方法就是利用强磁场.因为在强磁场作用 下,T = T_m - ΔT 时凝固过程的自由能变化与人们熟悉的(G_s - G_L) 不同.

 $\Delta G^{0} = (G_{s} - G_{L}) + [(G_{s})_{M} - (G_{L})_{M}]$

 $[(G_s)_M - (G_L)_M]$ 就是强磁场引起的自由能变化. 以 H 表示磁场强度,已知 磁化率

 $\chi = - (\delta^2 G_M / \delta H^2)$

强磁场的研究方兴未艾. 人们已发现了一系列从未知晓的新奇现象. 例 如木料和生物都能被强磁场悬浮起来. 在强磁场作用下,物质的磁化率χ不 再是一常数,而是 H 的函数. 考虑到固态下金属原 子间的相互作用较液态下

的更强 ,可以假设 $\chi_s < \chi_L$. 在这种情况下 ,T = T_m - Δ T时的[(G_s)_M - (G_L)_M] 将是正值 ,而该 Δ G⁰ 就可能为零.

一旦深过冷态成为稳态,就不难令其实现将钢水铸成近终形,铸模连续 移过强磁场,在强磁场作用下令钢水冷至常规液相线下某一预定的温度.然 后,再连续移过脉冲强磁场内,钢水中即刻出现足够多的、弥散分布的自发核 心.一旦铸模再由该脉冲强磁场移出,体系立即变为非稳态,凝固就瞬间开始 和完成.因此,常规铸坯中的缺陷得以根除.

目前 强磁场下 X 和 H 的函数关系尚为未知,无法给出定量的计算结果.但 G_M和 H 的二重积分有关,说明 G_M 是 H 的非线性函数.由此可以估计 50~100 T 和 B 大约就能满足所需.

由脉冲强磁场移出的近终形细晶铸坯凝固后,还可利用其温度以及适当 的感应加热和控冷措施实现在线热处理,使铸坯的显微结构也和所需的服役 性能相应.

4.2 粉末锻压

大部分中、低合金钢和碳钢都可走上述凝固成型的技术路线.另一方面, 模具钢和工具钢等通过粉末锻压(包括热等静压与挤压)成型已能生产出显 微组织及服役性能极优的近终形产品.21世纪中,钢主要靠碳化物强化的局 面将改变为靠碳化物和氮化物共同来强化.事实上,高氮钢已从不锈钢扩展 到结构钢,其广泛应用是必然的趋势.而粉末锻压正是制备高氮钢的有效 途径.

粉末锻压兼有传统的粉末冶金和锻压加工两方面的优点. 一旦,强超声场和纳米-微米级制粉技术等引入粉末锻压过程,该技术将有新一轮的飞跃. 其产品将扩展到钢基复合材料和功能材料领域.

5 结论

钢铁冶金工业在 20 世纪得到很大的进展. 同时,它的一些根本弱点也被 一些学者注意到. 在跨世纪之际,讨论相应的对策十分重要. 本文从原理上讨 论冶炼和成型技术的最优化,提出应在新一代技术的基础上建立崭新的钢铁 冶金生产流程.

(1)用 CFB 或 CFB/FB 的组合作为主反应器,以纯 H₂为还原剂实现海 绵铁的生产.借助引入物理场强化还原等措施使前者的还原率达到 、 综 述
80%~85% ,后者达到 93%.海绵铁直接输入"预熔-终还原-保温"炉.由此 炉给炼钢工序提供含碳 0.1%~0.2% 的钢水.

(2) 炼钢过程基本上在钢包炉中进行.

匡迪

议选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

(3)利用强磁场把深过冷态变为稳态,以实现深过冷技术,为中、低合金 钢和碳钢铸坯在形状与性能两方面都接近最终成品开辟新的通途.

(4)高合金钢、特殊钢和钢基复合材料及功能材料应走粉末锻压成型的 技术路线.将强超声场等引入粉末锻压过程有重要意义.

总之,迄今为止,钢铁冶金是一个典型的高温化学过程.21世纪的重大 改变之一将是引入各种物理场的综合作用,使该过程变为多种物理因素参与 下的高温化学反应.所以在人们熟知的热力学和动力学关系中必须引入相应 物理场所致的能量,才能正确地理解和把握该过程.

参考文献

- [1] 殷瑞钰,冶金工序功能的演进和钢厂结构的优化,中国金属学会,1993
- [2] E. Fritz, J. Steins, New Technologies for the Production of Stainless Steel, MPT International, (1998) 4, 74–80
- [3] S. Eketorp , Process Metallurgy , KTH-BUIST , 1983
- [4] A. Ludwig, I. Wagner, J. Laakmann, P. R. Sahm, Undercooling of Superalloy Melts: Basis of a New Manufacturing Technique for Single-Crystal Turbine Blades, Materials Sci. & Engineering, A178 (1994), 299–303
- [5] W. Schlebusch, A Review on the Development of Direct Reduction Technologies from the Angle of a Installation Manufacturer, MPT International, (1998) 1, 6–14
- [6] M. W. Thompson, The Romelt Process—Prospects for Pig Iron Production in North America, Ironmaking Conf. Proceedings, 1997, 541–552
- [7] H. W. Gudenau, M. Hirsch, H. Denecke, R. Degel, Process Technology Problems during the Direct Reduction of Fine Iron Ore in a Fluidized Bed with Hydrogen Rich Gas, Stahl u. Eisen, 117 (1997) 4 91–99
- [8] 朱文玄等 微波烧结技术及其进展 材料科学与工程 ,16 (1998) 2 ,61-64
- [9] D. E. Bullard , D. C. Lynch , Reduction of Ilmenite in a Nonequilibrium Hydrogen Plasma. Metallurgical & Materials Transactions , 28B (1997) 6 , 517–519
- [10] B. B. Wei, G. C. Yang, Y. H. Zhou, High Undercooling and Rapid Solidification of Ni-32.5% Sn Eutectic Alloy, Acta Metall. Mater. 39 (1991) 6 ,1249–1258

中国钢铁工业的现状和发展^{**}

摘要 钢铁材料良好的综合性能和易于循环利用等特点,至今仍是人 类社会发展所需的不可替代的材料.在过去的 20 年里,中国的钢铁工业取 得了巨大的进步,粗钢年产量已超过 1 × 10⁸ t,工艺流程和技术不断得到革 新和发展,钢铁品种多样化,满足了国民经济不断发展的需要;薄板坯连铸、 低温轧制等高新技术的应用使中国的钢铁工业更具有竞争力和吸引力;致 力发展与环境友好、省能的新一代钢铁工业得到了人们广泛的关注;电场、 磁场、微波场及超声波等多种物理场将大大强化化学反应和优化凝固过程, 它们的运用将会对未来的钢铁工业带来革命性的变化.

改革开放以来,我国的钢铁工业有了长足的发展.从 1996 年开始连续四 年我国的钢产量居全球首位^[1],有力地支持了近年来国民经济持续而高速的 增长.现在的情况是:一方面,我们作为一个发展中的国家,经济实力尚待大 大加强;另一方面,世界已进入网络和信息时代,我国是否还需要钢铁材料来 构筑高水平的社会物质基础?中国的钢铁工业该怎样适应下一步经济建设 的需求?

1 钢铁是人类社会最主要的结构和功能材料

人类文明的发展是按其所用的基础材料命名的,社会已经从石器时代、 青铜器时代走到了铁器时代.工业革命以来,钢铁材料一直在经济建设和现 代文明中起着十分重要的作用,即使在各类新材料层出不穷的今天,其他材

综

述

059

^{*} 本文合作者:蒋国昌、丁伟中、任忠鸣、林大为、徐建伦、洪新、邓康、郑少波、王秀梅.原 发表于《中国工程科学》2(7),1~9(2000)

料亦不可能全面而经济地取代钢铁的地位^[2,3],这与钢铁在地球上的储量和 分布、可提取性和易加工性、良好的综合性能、易于循环利用等因素有密切 关系.

地壳中铁的质量分数达 4.75%,全球已探明的铁矿储量在 2 × 10¹¹ t 左 右,而且分布集中.一些大型铁矿可以露天大规模地开采,矿石中含 Fe 高达 63% ~ 69%,而脉石则不足 10%.

钢铁的提取、冶炼、成型、加工过程可以在化石燃料燃烧所达到的温度范 围内进行.钢铁生产的规模和效益已经达到惊人的程度 *A* 000 m³ 的高炉、 300 t 的转炉、每秒超过 100 m 的线材轧机等大型装备在世界各地不断生产 出各种钢铁制品.

钢铁材料的回收利用简单方便.在钢铁社会保有量高的发达国家,以 废钢为原料的短流程炼钢过程已经成为和以矿石为原料的长流程生产平 分秋色的主流生产形式.通过改变成分和组织,钢铁材料的机械性能可在 很大的幅度内变化,这不仅可以满足不同结构材料的性能要求,还可大量 生产耐蚀材料和软磁材料;同时,钢铁材料的回收利用率达55%,高于人 类社会其他大宗使用的材料(玻璃为45%,纸为35%,铝为27%,塑料为 10%)^[4],在使用过程中锈蚀的钢铁材料也不会对环境造成污染.因此,钢 铁材料的使用符合人类可持续发展的战略.虽然西方发达国家这些年来钢 铁产量变化不大,甚至有所减少,但在新型超级钢种的研究和有关制备技 术开发方面不断投入大量的人力物力,新成果不断涌现,钢铁工业仍然是 一个充满活力的产业^[5,6].

2 我国钢铁工业的现状

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A

我国是发展中国家,人均 GDP 不足1 000 美元,人均钢消费量少于 100 kg^[2],因此国内市场对钢铁的需求还会有所增长,且将持续相当长的 一段时期.

我国钢铁工业近期的基本任务就是满足国内市场的需求. 加入 WTO 后, 国内市场的竞争将会变得异常激烈. 从总体平衡看,世界钢铁产能大于全球 市场的需求,1998 年全球有2.4×10⁸ t的钢铁生产能力闲置,一旦国内市场开 放,国外钢铁产品就会千方百计地进入中国市场.

随着社会经济实力和科技水平的提高,钢铁材料在各行各业将得到更有效的利用,总的趋势是普通产品的市场将逐步缩小,而对高性能钢材的需求

将增加(表1).目前国内总生产能力中仅10% ~ 20% 可以进入国际先进行 列,已实施高效连铸的铸机只占铸机总数的10%,相当多企业的装备和技术 落后,经营管理不善,劳动生产率低(1998 年人均产量为55 t/a)^[1],吨钢能 耗高(见表2)^[7].从行业整体来说,钢材品种结构的调整尚未完成,相当一部 分的普通钢材生产能力面临淘汰或改造,而国民经济急需的关键品种仅能满 足约2/3 的需求^[8].目前一些高档优质的汽车板、石油管、船板、硅钢片、镀锌 板、钢帘线等仍需大量进口.图1为国产板管类产品在国内市场的品种占有 率^[9].表3为1999年钢材进口的情况(按品种).表4为2000年需进口钢材 品种、数量及比例^[10].



Fig. 1 Occupancy ratio of Chinese steel products in the domestic market



品种及数量 / ×10 ⁴ t	1998 年	1999 年	2000 年	备注
石油管	85.5	100	110	
镀锌板	163.41	185.38	200	
不锈钢	88		100	
冷轧硅钢片		130		
模具钢			40	
高速公路用钢				1 000 ~ 2 000 km/a
锅炉板和高压锅炉管				(30~60)×10 ⁴ kW 以上亚临界大型发电机组

综

述

表 2 1996 年各国吨钢能耗比较

 Table 2
 Comparison of energy consumption (coal equivalent) for
 .1 : d:ff trios in 1006 -

per ton steel in different countries in 1996
--

(kg/ton)

项目	中国*	日本	美国	德国	英国
能耗(标准 煤)/kg・t ⁻¹	833	652	681	607	652

*为1999年全国平均值

Ei迪 とelecteu ::--とelecteu ::--

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

.

表3 1999 年钢材进口数量及增长率

Table 3 China's steel product imports and growth rate in 1999

钢材品种	全年累计/×10 ⁴ t	1998 年同期/×10 ⁴ t	同比/%
棒材	153.8	275.9	- 44.2
角钢及型钢	24.9	31.7	- 21.6
板材	1 220.4	834.4	46.3
其中:热轧普薄板	280.2	192.2	45.8
<3 mm 薄板卷	211.7	123.9	70.9
冷轧普薄板	460.6	286.5	60.8
<1 mm 薄板卷	345.4	203.9	69.4
镀锌板	167.4	110.0	52.2
不锈板	109.1	60.7	80.0
冷轧板	56.8	27.4	107.4
0.5~1 mm 冷轧板	34.1	15.9	114.8
中板	24.2	40.9	- 40.8
管材	61.7	76.8	- 19.7

表4 2000年估计进口钢材数量及比例

Table 4Forecasting number and ratio of steel product imports of China in 2000				
品 种	数量/× 10^4 t	比例/%		
冷轧薄板	420	35.3		
热轧薄板	130	10.9		
其他薄板	215	18.1		
镀 锡 板	20	1.68		

(续表)

品 种	数量 / ×10 ⁴ t	比例/%
镀 锌 板	140	11.8
彩 涂 板	30	2.52
不锈钢板	100	8.40
	3	0.25
	60	5.04
钢丝	25	2.10
型材及线材	13	1.09
无缝钢管	27	2.26
	7	0.59

面对进口钢材的严重挑战,我国钢铁工业必须通过技术改造来全力提高 企业的技术素质,在认识市场和分析市场的基础上,进行品种调整,在技术更 新换代的过程中逐步减少对引进的依赖,逐步开发具有自主知识产权的新 技术.

3 建立高效清洁省能的钢铁工业

钢铁生产过程是一种制造流程.现代化钢铁企业的流程应具有如下的特点:产品专业化、布置紧凑业、设备自动化、过程连续化、运行规范化.实现高效、清洁、省能目标有赖于组成整个流程的各个单元技术的不断改进.

3.1 薄板坯连铸技术

连铸过程或连铸-连轧过程是影响钢铁生产流程整体效率和产品质量最 关键的单元. 近终形连铸技术的兴起和发展就反映了这一点,即产品要从外 形和内在质量两方面满足其使用状态的要求,从而具有更高的附加值. 薄板 坯连铸是近终形连铸技术中的一个代表,最新型的薄板坯连铸技术其坯厚仅 45 mm,通过连轧制成 1.7 ~ 12 mm 的薄板;另一方面,也可直接铸成 75 mm 的中厚板坯,再进行连轧,其优越性十分明显.

综述

对于薄板坯连铸中的轻压下技术 其遇到的难题是 由于坯很薄 必须要

有相当高的拉速才能得到令人满意的生产率,因此导致"带液芯压下"技术 出现,使表观拉速大大增加.

匡迪

选

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

带液芯压下技术核心是使凝固和塑变过程局部重合(见图2)^[11~13].其 主要特点为:采用纵向变截面结晶器;在结晶器出口附近用大直径夹送辊实 施压下,压下率约20%;在连铸机出口用高效轧机实现压下率达60%左右 的高效铸轧.



图2 带液芯连铸-连轧机示意图

Fig. 2 Schematic diagram of continuous casting and direct rolling machine with liquid core

该技术关键在于用一套特殊的动态多辊引导装置控制实现流动铸坯的 高温压下.

20 世纪 90 年代以来,全球已有十余条这样的生产线投产或在建,其中 包括 SMS 公司的 CSP 工艺^[14~16],MDS 公司的 ISP^[17~19]工艺及 Danieli 公司 的 FTSR 工艺等,均可适用于广泛的钢种.

就投资而言,一座大型钢厂从厚板坯连铸到轧制成品的投资为875美元/t,年产量可达4×10⁶ t.而一座CSP的投资为200美元/t,每年产量为2.5×10⁶ t.从工效来看,大型钢厂的工效为1.5~2.5 h/t,而CSP为0.3~

0.6 h/t. 从钢包炉到最终轧制的能耗来看,大型钢厂为465 kWh/t,而CSP为105 kWh/t. 据测算,采用CSP等技术将降低成本90~100美元/t. 另外,生产线长度也可大大缩短. 传统大型钢厂从连铸到成卷,长度为900 m,即使采用热装热送,也需要500 m,而CSP等仅需175 m.

3.2 轧制温度概念的更新和变化

轧钢过程是整个钢铁生产流程中的重要一环,对产品形状和组织性能有 重要影响.

轧制温度是热轧过程中控制产品质量、能耗和成本的重要工艺因素. 按常规轧制要求,热轧开轧温度一般低于固相线150 左右,而终轧温度 则应比A,高出50~100 .随着生产实践的发展与基础研究的深入,传 统的轧制温度控制范围正在发生一些变化,产生了如下一些异于常规轧 制温度条件的新工艺,如低温轧制^[20]、临界点温度轧制^[21]、铁素体轧 制^[22].

低温轧制的主要特点是采用尽量低的开轧温度,而终轧温度仍高于 A,, 按传统工艺,一火成材时,从连铸到精轧的大部分能量消耗于再加热中,其燃 耗约占总能耗的70% ~80%.开轧温度及相应的加热温度越高,则加热炉的 热效率越低,因此降低开轧温度对节能的影响最为明显.虽然低温轧制时由 于变形抗力的提高使轧机电耗较高,但与燃耗的降低相比较总节能效果仍是 很明显的.不同加热温度下常规轧制与低温轧制的能耗比较见表5.另外,低 温轧制还能减少轧件氧化和轧辊热应力,提高加热炉产量并延长轧辊及加热 炉的寿命.

		加热到不同温度时		
	ידו	1 150	750	TJ FE / KWN · ť
加	热	597	302	205
轧	制	49	72	- 23
合	计	556	374	182

综

述

表 5 常规轧制与低温轧制能耗的比较

 Table 5
 Comparison of energy consumption of routine rolling and low temperature rolling

以瑞典一条年产 22 × 10⁴ t 低碳钢棒线材生产线为例 ,两种工艺的经济效 益分析见表 6.

065

轧 制 温 度 1 1 5 0 950 750 加热炉能耗 /kWh・t⁻¹ 400 320 220 燃油费用/美元·t⁻¹ 4.45 6.5 8.18 金属烧损/% 1.3 0.4 0.2 烧损折价/美元·t⁻¹ 2.82 0.86 0.44 吨钢电耗/kWh 90 110 120 电能费用/美元·t⁻¹ 2.73 3.32 3.59 总消耗/美元・t⁻¹ 13.73 10.68 8.48 节省价值/美元·t⁻¹ 3.05 5.25

表 6 常规轧制和低温轧制经济效益分析 Table 6 Benefit analysis for routine rolling and low temperature rolling

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

临界点温度轧制是在略高于或恰处临界点 A, 温度的轧制技术. 晶粒细 化是发展现代控制轧制和控制冷却技术的主要目的,采用现有的控制轧制技 术,最小晶粒尺寸为 10 μm, 同时应用控制冷却技术,晶粒尺寸可达 5 μm; 对 钢材进行微合金化,可使晶粒尺寸进一步减小至3 μm; 而采用临界点温度轧 制技术,可获得尺寸为1~2 μm 的等轴细晶.

铁素体轧制的开轧温度与上述低温轧制相当,而终轧温度更低.因此低 温轧制的优点铁素体轧制都具有,而且铁素体轧制还具有一些独特的优点:

在一定的温度条件下轧制负荷反而更低(见图3),这是由于一定条件下 γ→α相变引起的位错密度降低;



图 3 变形温度对流动应力的影响

Fig. 3 Effect of deformation temperature on flow stress

氧化铁皮生成量低(见图4)随后的酸洗效率也因此得以改善;

可获得较强的{111};织构(见图 5),而有利于提高冲压用板的塑性应 变比;

减少轧后冷却水耗量,或缩短水冷线长度; 可生产更薄规格的热带产品。



图 4 不同终轧温度和卷取温度对氧化铁皮厚度的影响

Fig. 4 Effect of different temperature of final rolling and coiling on the thickness of scale



图 5 轧制温度对{111}织构的影响 Fig. 5 Effect of rolling temperature on {111} texture intensity

-、综
 述

3.3 超强磁场-深过冷技术

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

多年来人们一直在研究一种特殊的物理现象——深过冷,按其原理已制成了优质的涡轮机叶片^[23]. 金属深过冷后,其凝固甚至可能是一个对外无热 交换的过程,而且是一个在大体积内瞬间完成的过程,在全体积内快速完成 的凝固体系晶粒细化、缺陷减少、具有优良的结构和组织.

深过冷技术迄今为止还只是空间科学领域中的研究课题. 充分排除夹杂



cooling condition

物之后 金属可达到深过冷的状态,这在 实验室中已经能够做到.试验显示: 0.25%~0.85%的钢在充分净化后,可 有100 K的深过冷度^[24].金属达到深过 冷状态后的凝固过程呈现如图6所示的 温度曲线.金属散热而达到深过冷状态 并不一定要很快,但接着的凝固过程很 快.在临界条件下,凝固潜热可完全和金 属温度回升吸热抵消,因而对外无热 交换.

深过冷状态属非稳态,因此必须尽 量避免出现非自发形核,这很难从技术 上进行控制.如果通过向体系施加具有 一定能量的物理场将深过冷状态变成稳

态 就有可能在工业条件下实现深过冷凝固技术. 超强磁场是一种有可能够 改变凝固温度条件的物理场.

在强磁场作用下可以实现钢液的体积凝固. 凝固过程的自由能判据为

$$\Delta G = G_{(s)} - G_{(1)} \leq 0$$

如果向体系施加一能量场(ΔG_E)后,使得金属在凝固温度以下体系的自由能变化仍为正值,即在一定的过冷度下液态金属为稳定相:

$$\Delta G = G_{(s)} - G_{(1)} + \Delta G_{E} > 0$$

所施加的能量场 ΔG_{E} 可以是强磁场对物质所做的非体积功 δ_{a} 即

$$\Delta G_{\rm E} = - \delta_{\omega}' = U_{\rm m(1)} - U_{\rm m(s)}$$

这里 ,U_{m(1)}和 U_{m(s)}是强磁场在液固两相磁介质中的单位体积磁化能.

图 7 示意性地说明强磁场作用下金属熔点的变化 即常规下的深过冷态 在强磁场作用下变为稳定的熔态. 相应的流程如下:将钢水铸成近终形,铸 模连续移过强磁场,在强磁场作用下令铸模中的钢水逐步冷至常规液相线下 某一预定的温度,然后再连续移过脉冲强磁场,钢水中即可出现足够多的、弥 散分布的自发核心,一旦铸模再由该脉冲强磁场移出,体系即刻变为非稳态, 凝固于是在瞬间完成. 由此,常规铸坯中的缺陷得以根除.



图 7 强磁场作用下金属熔点的变化示意图 Fig. 7 The variation of melting point of metals under strong magnetic field

3.4 铁矿石的氢还原

近年来,人们对温室气体二氧化碳的排放予以极大的关注.钢铁工业是以炭作为还原剂和燃料,而炭的最终排放形式是二氧化碳.图8说明仅上海地区的钢铁冶金企业每年就排放出2.1×10¹¹ Nm³的二氧化碳.

如果用氢还原,就可以消除二氧化碳排放,且氢的还原产物是水,不会对 环境造成危害.

氢不仅是一种洁净的能源,而且是可循环使用的. 与 20 世纪中空分 制氧技术的工业化与普遍应用相似,经济的氢气制备技术和储备方式可 望在 21 世纪得到突破,这将为氢在钢铁工业中的大量应用创造物质 条件.



industries of Shanghai

匡 迪 **父**

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

风力发电、潮汐发电、太阳能发电都是不稳定的电源,若将其用于水的电 解 随着供电电压的变化自动调节,会变化生产的氢气量.这样用氢作为还原 剂的方案在经济上将具有足够的竞争力.

从冶金反应来看,用氢还原铁矿石的关键在于过程的强化.强化可以通 过向反应体系施加物理场的方法来实现.例如氢气在微波场作用下产生氢等 离子体,以等离子体形式存在的氢具有极高的化学活性,可以将反应平衡常 数提高几个甚至十几个数量级^[25].另外,在微波场下氧化物内的 O²⁻ 扩散速 度远远大于一般条件下的速度.

图 9 是用氢还原铁矿石的流程示意图^[26].用此法所生产的是含碳仅 0.1% ~0.2% 的半钢 因此 炼钢过程也得以大大简化.



图 9 氢还原铁矿石的流程示意图 Fig. 9 The flow chart for iron ore reduction with hydrogen

070

3.5 冶金过程可能成为环保工程的新媒介

传统意义上的冶金过程是一个污染物排放的过程,但反过来也可以利用 冶金过程高温、反应速度快的特点将冶金反应和装备服务于环境保护工程.

(1)利用竖炉型反应器生产低硫清洁煤气.煤中硫的质量分数约在 0.5%~1.5%之间,在煤的燃烧过程中大部分的硫排入大气,成为硫酸型酸 雨的主要污染源.我国国家标准规定,1997年后新建的火力发电厂,其烟气 SO₂ 必须小于400×10^{-6[27]}.为了减少硫的排放,燃煤电厂不得不增加脱硫 装置.脱硫装置的基建投资占电厂总投资的11%~25%,运行费用占电厂总 运行费的8%~18%^[28].

利用竖炉型反应器内填充床能有效吸收气体中硫的特点,生产低硫煤气 作为发电厂的燃料,可完全省却电厂脱硫系统投资和运行费用.

日本住友金属公司、上海大学和江苏苏钢集团近期在 94 m³ 高炉上进行

了工业试验^[29],结果显示在未 采取任何特殊措施情况下高炉 炉气的总含硫量只有 14 × 10⁻⁶.图10为硫在各输出项中 的分布率.如果采取富氧、低间 接还原率等措施,高炉就有可 能发展成一个清洁煤气发生 器,输入的大部分硫将固化在 炉渣和生铁中.

(2)高温冶金方法处理城 市固体废弃物.城市固体废弃 物主要采用填埋、生物降解和 焚烧方法处理.填埋和生物分 解占用大量土地且有机物分解 后产生的 CH₄ 是一种比 CO₂ 更强的温室气体,会造成新的 污染;普通焚烧方法只能处理 有机物,固体废弃物中的金属 和无机物不能得到分离和回



收.利用冶金反应器内的高温反应可以快速地处理城市固体废弃物.在高温 下有机物燃烧放热成为发电的能量,毒物分解成元素形式,金属和无机物成 为熔融状态而分离并得到再生利用.

1999 年秋,日本钢铁协会以城市固体废弃物处理和高温冶金为主题专 门举行了报告会,会上各大公司都提出了他们在这方面的研究报告.典型的 装置和流程为 NSC 公司提出的直接熔炼法^[30](见图 11).高温冶金方法为处 理城市固体废弃物开拓了一条新的道路.



图 11 城市固体废弃物处理装置和流程 Fig. 11 Instrument and flow chart to deal with municipal solid waste

4 结束语

匡迪

_______ 选│

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

钢铁材料是人类社会最重要的结构材料和使用量最大的功能材料, 我国作为一个发展中国家,钢铁工业仍将是综合实力的标志和国民经济 的支柱,在迈向现代化的进程中更离不开钢铁材料.中国钢铁工业的发 展目标是要建成一个高效、清洁、省能的产业部门,经过装备和技术的更 新换代和品种的调整,满足国内外市场的需求,进而提高产品的竞争力.

新技术和新装备的引入将大大提高钢铁工业的活力.带液芯压下连铸技术和低温轧制工艺是近期发展势头迅猛的两项新技术,它们在钢铁工业中的 广泛应用将使生产过程效率更高、能源更省、产品质量更优.

多种物理场的作用可以强化冶金反应和优化凝固过程. 这个领域已有的

试验结果表明 通过施加物理场来影响冶金过程将会给未来的钢铁工业带来 革命性的变化.

对环境友好是钢铁工业符合人类可持续发展战略的新命题.采用氢代替 碳作还原剂可从根本上消除钢铁工业二氧化碳的排放.冶金反应和装置亦可 服务于环境工程,在生产清洁煤气和处理城市固体废弃物等方面开拓新的应 用领域.

参考文献

- [1] 蒲海清.依靠科技进步调整结构迎接中国钢铁工业新世纪挑战.钢铁,1999,34(suppl.)1
- [2] 鲁志强. 中国钢铁工业的新世纪. 冶金信息导刊 2000 (1):10
- [3] Christmas [. 21世纪世界钢铁工业展望. 钢铁 ,1999 ,34(suppl.):12
- [4] 张寿荣. 21 世纪的钢铁工业. 钢铁 ,1999 ,34(suppl.):14
- [5] Michalski W. The future : What policy-makers have to think about. MPT International , 1999, 22(5) 46
- [6] Greis P. Steel in the 21st century. MPT International , 1999, 22(3):10
- [7] 中国冶金信息网 2000 A
- [8] 李世俊. 中国的钢材市场与企业的定位. 冶金信息导刊 ,1999 ,(6):13
- [9] 宝山钢铁信息网 2000 4
- [10] 武汉钢材信息网络中心 2000 4
- [11] Matsuura K, Itoh Y, Narita T. A solid-liquid diffusion couple study of a peritectic reaction in iron-carbon system. ISIJ International , 1993, 33(5) 583
- [12] Breslin D A, Hetherington A, Walker P N. Continuous casting excellence by design. MPT International , 1999, 22(3) 58
- [13] Yamanak A, Kumakura S, Okamura K, et al. Thin slab casting with liquid core reduction. Ironmaking and Steelmaking, 1999, 26(6) 457
- [14] Peter B, Hendel McDonald M. Concepts and start-up of Nucor compact strip production (CSP) hot strip mill at Hickman. Iron and Steel Engineer, 1993, 70(12) 36
- [15] Hennig W, Kueper F, Pleschiutschnigg F P, et al. CSP—The status and later innovation of the thin slab casting technology. 3rd European Conference on Continuous Casting, Madrid, Oct. 1998 20
- [16] Flemming G, Hennig W, Hofmann F, et al. CSP—The advanced technology for minimills leading into the next century. MPT International, 1997 20(3) 64–76
- [17] Pleschiutschnigg F P , Hagen I V , Hoppmann H D , et al. The ISP process , its potential

and first operating results. MPT International , 1993, 16(4) 44

- [18] Kothe D, Kruger B, Pleschiutschnigg F P, *et al.* ISP—Thin slab casting and rolling concept for economical processing of quality products. Iron and Steel Engineer, 1997, 74 (6) 31
- [19] Pleschiutschnigg F P, Gosio G, Morando M, et al. First minimill with ISP technology in comparison with other hot-strip production lines. MPT International , 1992, (2) 66
- [20] 李小玉. 低温轧制技术及应用. 轧钢 ,1998(增刊):13
- [21] Hickson M R, Gibbs R K, Hodgson P D. The effect of chemistry on the formation of ultrafine ferrite in steel. ISIJ International , 1999, 39(11) :1176
- [22] Barnett M R, Jonas J J. Distinctive aspect of the physical metallurgy of warm rolling. ISIJ International, 1999, 39(9) 856
- [23] Fritz E, Steins J. New technologies for the production of stainless steel. MTP International, 1998, (4) 74
- [24] Ludwing A, Wagner I, Laakmann J. Undercooling of superalloy melts : Basis of a new manufacturing technique for single-crystal turbine blades. Materials Sci & Eng , A , 1994 , 178 299
- [25] 朱文玄. 微波烧结技术及其进展. 材料科学与工程 ,1998 ,16(2) 51
- [26] 徐匡迪 蒋国昌 徐建伦等.21 世纪钢铁生产流程的理论解析.北京第125 次香山科学 会议报告摘要汇编.1999,31
- [27] 国家标准 GB-13223-1996
- [28] 毛健雄、毛键全、赵树民、煤的清洁燃烧、北京:科学出版社、1998
- [29] An investigation of sulfur distribution in No. 2 blast furnace at Suzhou Iron and Steel Group Co. Ltd , 2000 , 3
- [30] 芝池秀治. Direct melting process for recycling municipal solid waste. Proceedings of municipal solid waste treatment and pyrometallurgy, 1999 48-52

Present Situations and Development of Chinese Iron and Steel Industry

Abstract Iron and steel industry in China will continue to evolve with increasing demand of domestic market. Steel remains to be an irreplaceable material used in almost all objects in the professional and private life, due to its excellent and wide performance and reclaimable property. In the past 20 years Chinese iron and steel industry has changed significantly. The annual production of crude steel in China has exceeded one hundred million tons. New processes were

developed and a large variety of new products were also invented to satisfy the needs of economic development in China. The application of new technologies such as thin slab continuous casting, casting-rolling with liquid core and low temperature rolling will have a wide applying demand in Chinese iron and steel industry, which will be more competitive and attractive for investment. A good deal attention has been paid to the development of new environment-friendly and energy-saving processes for the next generation of iron and steel making. Introduction of physical field, for example electric field, magnetic field, microwave field and ultrasonic field, to a chemical reaction or solidification system will give an unexpected result. Its industrial application will bring a revolutionary change in iron and steel manufacturing.

中国钢铁工业近期发展对策的探讨**

1 前言

新中国成立 50 年来,钢铁工业取得了举世瞩目的成就.特别是改革开放 20 年来,依托国民经济持续、高速增长对钢材的强劲需求,钢铁工业采用国 外优质资源,引进成熟工艺、装备,使钢铁生产规模迅速扩大.20 世纪 90 年 代后期,中国已成为世界钢铁产量第一的国家,并达到了国内市场一般产品 供大于求、略有出口,特殊钢材仍需适量进口的现状.

对于一个工业基础薄弱,人均 GDP 不足1000 美元,并有12 亿人口的发展中国家来说,这是一个了不起的成就,也是我国几代钢铁工作者数十年艰苦奋斗的结果.

面对 21 世纪的前 10 年(第十、十一个五年计划) 我国钢铁工业如何适应国内市场的激烈竞争,准备好中国加入 WTO 后,进口钢材的挑战,以及相当一部分企业装备落后、老化需要改造、更新的问题,必须从总体上对我国钢铁工业的近期发展对策进行探讨.

2 技术问题

^{*} 本文合作者:蒋国昌、丁伟中、任忠鸣、林大为,参加撰写的还有徐建论、洪新、邓康、郑少波、 王秀梅.原发表于《中国钢铁工业技术进步结构调整方向战略》,北京,冶金工业出版社, 2000

2.1 当前我国钢铁工业的市场竞争力^[1~21]

从 1978 年到 1998 年的 20 年间 我国钢产量猛增了 3.6 倍 ,是高速增长时期. 1996—1999 年又连续四年钢产量都达到全球第一. 1999 年为 1.24 亿 t ,同比增长 8.4% ,成品钢材产量 1.2 亿 t ,同比增长 13.4% ,创历史新高^[7-8].

我国的钢产量虽已处于世界前列,但钢铁工业的竞争力较弱,市场仍限 于国内.1998 年出口额仅占总产量的 3.2%,在国际市场的份额中仅为 1.5%.从国内市场看,我国的钢铁生产在1998 年就达到了供过于求的状况. 而同期世界上的钢铁生产能力已有 2.4×10⁸ t 闲置,所以加入 WTO 后将有 更多的外国公司致力于打入中国市场.由于我国的人均 GDP 在世界上仍处 于较低水准,由此可以估计国内对钢铁需求的增长还会持续较长一段时间, 特别是我国西部的大开发也将会促进这种需求.

另一方面 随着我国经济实力和科技水平的提高,钢铁材料在各行各业 将得到更有效的利用,普通产品的市场会缩小,而对高性能钢材的需求将增 加(表1),这是总的趋势.但我们的总生产能力中仅20% 左右可以进入国际 先进行列,已实施高效连铸的铸机也只占总机组数的10%.相当多的企业其 装备和技术落后,劳动生产率低(1998 年为每人55 t/a)^[1];吨钢能耗高,1999 年达833 kg/t(见表2).从行业整体来说,钢材品种结构的调整尚未完成,相 当部分的普通钢材的生产面临淘汰或改造,而国民经济急需的关键品种仅能 满足约2/3.图1 是板管类产品的国内市场占有率.一些高档优质的汽车板、 石油管、船板、硅钢片、镀锌板、钢帘线等仍需大量进口.1999 年按钢材品种 进口的情况见表3 表4为2000 年需进口的钢材数量及所占比例.

品 种	1998	1999	2000
石油管	855	1 000	1 100
	1 634. 1	1 853.8	2 000
不锈钢	880		1 000
冷轧硅钢片		1 300	
模具钢			400

表1 我国对高性能钢的需求量/kt^[17~19]

表 2 各国吨钢能耗比较(标煤 kg/t)1996 年^[6]

综

述

国别中国 ^①	日本	美国	德国	英国
-------------------	----	----	----	----

077



图 1 我国钢材产品的市场占有率[17~19]

钢材品种	全年累计/kt	1998 年同期/kt	同比/%
棒材	1 538	2 759	- 44.2
角钢及型钢	249	317	- 21.6
板材	12 204	8 344	46.3
其中:热轧普薄板	2 802	1 922	45.8
<3 mm 薄板卷	2 117	1 239	70.9
冷轧普薄板	4 606	2 865	60.8
<1 mm 薄板卷	3 454	2 039	69.4
镀 锌 板	1 674	1 100	52.2
不 锈 板	1 091	607	80.0
冷轧板	568	274	107.4
0.5~1 mm 冷轧板	341	159	114.8

~ 19]

中板		242	409		- 40.8
 管 材		617	768		- 19.7
	表4 今年	⊑估计进口钢材	古计进口钢材数量及比例 ^[17~19]		
品种		数	量 /kt	比	例 / %
冷轧薄板		4 2	00		35.3
热轧薄板		13	00		10.9
其他薄板		2 1	50		18.1
镀 锡 板		2	00		1.68
镀锌板		1 400 1		11.8	
彩涂板		300 2.4		2.52	
不锈钢板		1 000 8.40		8.40	
合金钢板			30		0.25
硅 钢 片		6	00		5.04
钢丝		2	50		2.10
型材及线材		1	30		1.09
无缝钢管		2	70		2.26
			70		0.59

面对上述情况,我国的钢铁工业必须通过改造、升级,采用先进工艺与装备全力提高市场竞争能力.

2.2 近期内发展对策的讨论

钢铁工业是典型的传统工业. 进入 21 世纪,传统工业的出路就是要引入 高、新技术进行改造,并不断实现技术创新. 现在讨论近期内钢铁工业的发展 对策,也就是要讨论近期内可以运用哪些高新技术,尽快改善企业的技术素 质,增强产品的市场竞争力.

_

综

述

2.2.1 炼铁^[21~29]

1. 高炉生产仍将是我国近期的主要炼铁方式

现今的炼铁方法可分为高炉法、直接还原法与熔融还原法. 表 5 和表 6 说明了它们的特征.



还原方法	高炉法	熔 融 还 原	直接还原			
产品	液态铁水		DRI	DRI / HBI		
还原剂	焦炭	煤/O ₂	天然气	煤	天然气	
原 料 生矿、烧结矿 球团 ,冷固球团	高炉	COREX AISI	Midrex HYL Ⅲ Arex	SL/RN DRC FastMet InMetco		
粉矿		Finex CCF DIOS HisMelt AusMelt RoMelt ^①	Fior FINMET Cicrored Spirex	Cicrofer CoMet Tecnored	碳化铁	

表 5 还原技术的分类

① 为一步还原法,可以处理低品位的矿粉或钢铁厂含铁废料.

流程名称	高炉法	熔融还原	Ē	直接还原	
项目	高炉	COREX	Midrex / HYL	Fior/FINMet	IronCarbide
反应器	竖炉 一级	竖炉/气化 熔化炉二级	竖炉 一级	流化床 四级	流化床 一级
流程前期 配套设备	焦化厂 烧结厂	块矿 球团厂 氧气厂	气化加热器 球团厂 块矿器	气化加热器	气化加热器 气体转化
辅助设备	动力厂	动力厂	天然气重整	富 H_2 蒸汽重整	富 H ₂ 天然气
备注试验厂		南非 韩国 0.7~1.1 Mt/a	0.4~1.35 Mt/a	季内瑞拉 澳洲 0.4~0.5 Mt/a	南非 Trinidad 0.32 Mt/a

表6 主要炼铁流程的生产特征及其试验厂情况^[17~19]

20 世纪 50 年代兴盛起来的直接还原技术其 DRI /HBI 产量已达 3.8 × 10⁷ t/a. 但它主要的发展基础是优质矿石和廉价的天然气,预计

一、综

述

今后因短流程冶炼纯净钢的发展和环保的要求,在世界范围内它还将获得进一步的发展.煤基的直接还原过程没有显示出诱人的成果.因为我国高品位的铁矿都依赖进口,天然气在近期内也难以充分提供冶金工业之用.所以从经济效益的角度来看,我国大力发展直接还原是有困难的.

熔融还原技术的开发,其用意之一在以煤取代焦炭.它主要有两种方法: 铁浴法与竖炉法.目前成熟的是竖炉法(COREX法),它在南非和浦项已实 现了工业化生产.如果和现代化的大高炉相比,COREX法能耗较高,单座生 产规模也比较小.因此可预期 在21世纪前10年内,传统的高炉方法仍将是 生产液态铁水的最有效途径.问题在于,高炉无法摆脱对焦炭的需求,因而不 仅受到资源的限制,也导致严重的环境污染.

我国东北地区的钢铁 企业现正处于一批焦炉寿 命接近终点的局面 必须做 出后续的部署.东北是我国的老工业基地,钢产量曾居 全国之首(图2).但现在呈 帮上的普遍趋势是钢厂尽 可能长距离运输而大大增 机成本.就此看来,东北地 区力,并着手引入 COREX 等熔融还原技术,使运行中 的焦炉座数减少.

匡迪

义 选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)



图 2 历年来中国粗钢产量分地区比例变化情况

一般认为熔融还原过程的能耗很难低于高炉.但如果把采用熔融还原的 工厂看作是资源综合利用型企业,将产铁、产气、供热和供电联营,其能耗将 低于现有的高炉.日本几乎所有的钢铁冶金企业都有电厂,而且是并网运行 的.所以把产铁、产气、供热和供电综合起来,熔融还原技术有可能会有新的 发展.

2. 关于高炉过程技术进步的基本思路

在控制产量并不断提高技术素质的总方针下 高炉过程的运行可以考虑 如下一些思路. (1)提高利用系数,减少高炉座数。在过去10年里,高炉的利用系数 (t/m³ · d)提高很快.首先在我国的300m³高炉上取得突破,利用系数从2.0 提高到3.0左右.最近,国外大高炉的利用系数也提高到2.4~3.0的程度 (见表7).1999年,我国重点企业高炉利用系数为1.993,地方企业高炉利用 系数高达2.242.若将我国高炉利用系数提高到3.0左右,而总产量保持不 变则近1/3的高炉可停产.这样不仅经济效益会有引人注目的增加,对环保 方面也是重大的贡献.

芬兰	比利时	新日铁	NKK	大分	中国
3.0	2.9	2.4~2.5	2.4~2.5	>2.4	1.993

表7 一些国家(Γ)高炉利用系数比较($t/m^3 \cdot d$)

(2)加大喷煤量,降低焦比。目前国内外高炉喷煤的努力目标是 250 kg/t.1999年,我国重点企业平均喷煤114 kg/t 地方企业只有87.5 kg/t. 宝钢在加大喷煤量方面做了大量的工作,1999年全厂年平均喷煤206.8 kg/t, 焦比293.3 kg/t(如图3所示).实现大喷煤量的技术条件是:



图3 宝钢高炉燃料变化情况

 1)精料是基础 图 4 表明了宝钢近年来烧结矿和焦炭质量变化情况. 这 正是得以稳定地大喷煤的坚实基础.

2) 必须提高风温 以保证煤粉在风口前及时、充分地燃烧.1250 的风温

综

述



正迪 这───钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

a--烧结矿;b--焦炭(CRI);c--焦炭(CSR)

较为理想. 而 1999 年我国重点企业的风温为 1 075 地方企业仅有 995 . 3) 富氧鼓风是提高喷煤量的有力措施. 前苏联采用低空分技术使高炉 鼓风中含氧量达到 35%,西欧高炉富氧率5%~13% 左右(表 8a). 我国高炉 基本不富氧 少数高炉的富氧率也只有 2%. 国内厂家富氧率低主要是因为 氧气量不足 因此引进低空分制氧是实现高富氧的物质基础. 富氧后的燃烧 温度可用鼓风湿度来控制与调节. 表 8b 表明 /富氧、大喷煤不仅降低焦比 ,还 可显著降低炼铁成本.

「名 項目	荷兰 霍戈文 7BF	中国 鞍钢 2BF	英国 钢铁公司 女王号	前苏联 切列葆维茨 (1033)	美国 克利夫兰 4BF	前苏联 新利比茨克 (2000)
利用系数 /t·(m ³ ·d) ⁻¹	2.03	2.34	2.30	2.73	1.41	2.33
焦比 /kg・t ⁻¹	296	431.5	284	422	385	445
煤 / 天然气 /kg · t ^{- 1}	206	170	189	120	252	153
富氧率/ %	4.2	7.59	7.8	9.4	12.8	12.7
风湿/	1 245	/	1 136	1 038	1 080	1 169
湿分(g/m ³)/(%)	/	/	25	(2.23)	/	(1.70)

表 8a 国内外高炉、富氧大喷煤操作数据

富氧率/%		0	2		4	
富氧量 /m ³ ・t ⁻¹		0	34	. 9	64.	2
鼓风量 /m ³ ・t ⁻¹		1 500	1 3	335	1 19	96
吨铁耗煤量 /kg・t	- 1	90	14	40	190)
制氧方法			深冷	PAS	深冷	PAS
单位	制氧车间	0	32.8	20.0	60.3	36.0
投资 / 元・t ⁻¹	喷煤车间	27.0	42.0	42.0	57.0	57.0
煤粉影响吨铁成本	/元・t ⁻¹	27.5	42.7	42.7	58.0	58.0
氧气影响吨铁成本	/元・t ⁻¹	0	9.5	7.29	17.6	13.5
焦炭影响吨铁成本	/元・t ⁻¹	- 36.0	- 56.0	- 56.0	- 76.0	- 76.0
鼓风量影响吨铁成本/元 · t ⁻¹		0	- 4.1	- 4.1	- 7.6	- 7.6
合计/元・ t ⁻¹		- 8.5	- 7.9	- 10.1	- 8.0	- 12.1
记入氧气增产效益/元・ t^{-1}		0	- 9.0	- 9.0	- 18.0	- 18.0
合计/元 · t ⁻¹		- 8.5	- 16.9	- 19.1	- 26.0	- 30.1
不计节省焦炉投资	的静态回收年限/a	3.2	4.4	3.3	4.5	3.1

表 8b 我国重点钢铁企业喷煤技术经济指标

述

不管怎样改进 高炉的运行必须有焦炭供应.为了减少炼焦过程的公害,现已问世的三种新的炼焦系统值得注意.它们是美国的非回收工艺、日本的型 焦技术和欧洲的单焦化反应器.

(3)高炉长寿化。80年代末国外大型高炉寿命已达8~10年.进入20 世纪90年代 国外很多高炉实际炉龄达15年左右,见表9.国内高炉寿命低, 炉缸寿命平均只有8年.这里所讨论的是高炉在高冶炼强度运行时的长寿问 题.高效运行和设备维护总是有矛盾的.为此在炉体的冷却方式、耐材选择、 喷补技术,以及自动监控等方面都要有相应的研究和开发.

高炉	容积/m ³	炉龄	累计产铁/kt	单位炉容产铁/ t・m ⁻³	平均利用系数/ t・(m ³ ・d) ⁻¹
鹿岛 3BF	5 050	13年5月	48 150	9 535	1.947
鹿岛 1BF	3 180	11年6月	31 350	8 519	2.030
大分 1BF	4 159	13年4月	40 762	9 803	2.014
福山 4BF	4 288	12 年	34 700	8 092	1.847
千叶 6BF	4 500	20年9月	60 230	13 384	1.767
浦项 3BF	3 800	9年9月	27 200	7 158	2.011
名古屋 3BF	3 240	9年8月	22 122	6 828	1.935
八幡 4BF	4 250	10年5月	38 676	7 218	1.898
宝钢 1BF	4 063	10年6月	32 297	7 949	2.074
梅山 1BF	1 080	9年10月	7 536	6 978	1.944
梅山 2BF	1 250	10年8月	87 772	7 022	1.804
莱钢 1BF	620	11年8月	37 349	6 024	1.415

表9 国内外高炉长寿情况

2.2.2 钢液凝固和轧制的局域重合——"以连铸为中心"的新内涵

"以连铸为中心"这个方针已在我国钢铁工业中提出多年. 我国连铸比 连年增加,1998年已达68.8%,钢铁企业生产成本因此降低5~20亿元/a. 进入21世纪后,仍应坚持以连铸为中心的方针. 因为我国95%的连铸机与 世界先进水平尚有一段距离,且拉速普遍较低. 应该看到面向新时代"以连铸 为中心"的方针蕴含着新的发展,即把凝固和塑变过程糅合,实现由"连铸-连轧"向"带液芯压下"的过渡. "以连铸为中心"来完善炼钢和成型各工序,设备与工艺各部门之间的 调度及区配.除了一些公认的观点外,这里有几个问题需要澄清:

(1) Nucor 公司的经验指出,连铸的顺行与否,70% 依赖于设备与自动 化.这就是说,连铸设备能否精确而又稳定地运行是问题的关键所在.而为了 推动全面自动化,应该大力发展廉价的在线检测技术.



(2)要实现高拉速,治 炼必须跟上连铸的步调.在 这个意义上,转炉的溅渣护 炉技术很重要.转炉的冶炼 周期应压缩到20 min左右, 而吹氧时间减至10 min左 右.这样就要加强铁水预处 理,将转炉的任务仅限于脱 碳和升温,特别是要设法提 高转炉的脱碳和升温速度. 图5 是实验室一密闭反应 器(带底搅拌)中的脱碳 曲线.

图 5 实验室密闭反应器(带底搅拌)中的脱碳曲线

在短流程中,对电弧炉冶炼与高速连铸的匹配,电弧炉原料选择及其预 热的作用不可忽视.现在,电弧炉炼钢原料可由各种废钢、铁水及 DRI 组成. 短流程的兴起首先是由于废钢的年积累量日益增加的结果.目前世界上年产 8×10⁸ t 左右的粗钢中,近40% 来自废钢.但多次返回利用的结果,其中残存 元素(铜、锡、砷、锑、铅、铋等)的含量愈来愈高,限制了它们的应用.最初,引 入铁水及 DRI 就是为了稀释残存元素.

近来,不少电弧炉上采用加入20%~30% 铁水的配料比例,个别的 甚至用到50%.除了稀释作用外还有另一些原因.例如,在我国的某些 地区,铁水的价格已接近甚至低于优质废钢的价格.其次,大量脱碳的过 程能促使钢水纯净度更高.特别是它既带入大量热能又降低了废钢的熔 点,因而有利于熔炼时间的缩短与电能消耗的减少.图6和图7说明不同 比例的铁水热装时,通电时间和电能消耗的变化^[31~33].但是铁水加入量 在30%以上时,熔炼时间和电能单耗不再有明显的降低.除非对钢材的 纯净度有更高的要求,电弧炉加入铁水的比例一般应控制在30%左右.



由于价格因素和对操作指标的不利影响,以往只在生产少数高附加值钢 材(如石油管或军工用钢等)时才使用 DRI. 但现其市场价格已跌入 100 美元/t以下,明显低于生铁和优质废钢的价格,因此可成为电炉钢改进纯 净度和质量的重要手段之一. 当然,由于 DRI 的含碳较低、脉石较多,过量使 用会造成钢液过氧化严重和渣量过多的问题,通常控制在30%~70%.

(3)要实现高拉速,原则上有两条路.第一是采用截面渐缩型结晶器,加 长结晶器,并增大其水冷强度.更根本的方法则是低温浇铸.为使铸温接近液相 线,必须要有"中间包冶金"措施相配合.其中包括中间包内稳定钢水温度的能 力.同时需要采用"电磁激振-热顶结晶器",见图 8.此结晶器的上部连接一个 保温帽 水口的出口置于保温帽中,注入钢液的冲击深度较浅,有利于气体夹杂 等上浮排除.弯月面也处于保温帽中,远离钢的初始凝固点.因此,初始凝壳的 厚度更均匀 裂纹倾向小.此结晶器和铸坯的分离则依赖电磁激振来解决.

(4)实现高拉速时铸坯出现缺陷的几率可能增加.除要求钢水纯净度更高之外,采用电磁软接触-电磁制动结晶器(图9)是一个有效而重要的对策.



Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

图 8 热顶结晶器连铸技术



这种结晶器是在弯月面部位用高频电磁场改善钢的初始凝固条件,使铸坯表 面质量提高,坯壳增厚,同时在结晶器中部的钢液流动也为磁场控制,从而改 善了铸坯内部质量.

板带类钢材是当前最有市场的品种. 我国生产这类产品的最先进方法是 大板坯连铸─连轧这条路线. 轧的是已经完全凝固,甚至表面已经修磨的厚板 坯. 按国际发展趋势来看,这条路线将被"带液芯压下"技术的薄板坯连铸─ 连轧路线取代.

"带液芯压下"技术是在 20 世纪 80 年代后期开始研究的^[33~43]. 其核心 思路是使凝固和塑性变形过程糅合. 由图 10 可见它们的主要特点:

(1)采用纵向变截面结晶器:保证平稳浇注,从而可提高熔池液面和流 股的稳定性.

(2) 在带液芯部分用大直径夹送辊实施压下 压下率约20%.

(3) 在凝固终点处用高效轧机实现压下率达 60% 左右的高效铸轧.



图 10 带液芯压下示意图

技术关键在于:用一套特殊的动态多辊引导装置实现流动铸坯的高温

综

述

压下.

匡迪

议选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

20 世纪 90 年代以来,有数十条这样的生产线在建或已投产,其中包括 SMS 公司的 CSP 工艺、MDS 公司的 ISP 工艺及 Danieli 公司的 FTSR 工艺 等^[44,45]. 其坯厚仅45 mm,通过连轧再进一步成为 1.7~12 mm 的薄板,而大 板坯连铸的板坯厚约是 200 mm.

就投资而言,一座大型钢厂从连铸到轧制成品的投资为875美元/t,每年

产量可达 4×10^6 t;而一座 CSP的投资为200美元/t,每 年产量为 2.50×10^6 t(图11). 设备投资和生产费用在总成 本中所占比例的比较见表10. 从工效来看,大型钢厂的工效 为 $1.5 \sim 2.5$ h/t,而 CSP 为 $0.3 \sim 0.6$ h/t.从钢包炉到终 轧制的能耗来看,大型钢厂的 为463 kWh,而 CSP 的为 105 kWh(表11).据测算,采 用CSP等技术将降低成本



Z

90~100 美元/t. 另外, 生产线长度也可大大缩短. 传统大型钢厂从连铸到成卷, 长度为900 m 即使采用热装热送, 也需要 500 m 而 CSP 等仅需 175 m.



表 10 CSP 与传统连铸板坯生产设备投资和生产成本

(续表)

传统连铸连轧热带生产 成本结构(400 万 t/a)				薄板坯连铸连轧热带 生产成本结构(250万t/a)			
总成本	378 美元/t	100%	100%	70%	总成本	263 美元/t	100%
生产成本	255 美元/t	67%	100%	90%	生产成本	230 美元/t	87%
投资成本	123 美元/t	33%	100%	27%	投资成本	33 美元/t	13%

表 11 **CSP**、传统连铸和热送热轧的能耗(**kWh/t**)

传统连铸(20	冷装)	和轧制	传统连铸(600	热装)	和轧制	CSP(直接轧制)状态利	口艺
总能耗	:100%		总能耗	:66%		总能耗	:23%	
463 kWh/t	,1 670	MJ	308 kWh/t	,1110	MJ	105 kWh/	t, 380 N	⁄IJ
7%电能78 kWh/t			25%电能78 kWh/t			66%电能70 kWh/t		
83%天然气和燃料 385 kWh/t			75%天然气和燃料 385 kWh/t			34%天然气和 35 kWh/t	燃料	
	100%			66%			23%	
总能源	463	100%	总能源	308	100%	总能源	105	100%
电能	78	25%	电能	78	17%	电能	70	56%
天然气和燃料	385	83%	天然气和燃料	230	75%	天然气和燃料	35	34%

一系列试验表明,采用 CSP 等技术可生产的钢种也较广. 深冲钢板 (≤0.04% C)、普碳结构钢、合金结构钢、管线钢、油田管钢、高碳钢(达到0.7% C)和高合金奥氏体和铁素体钢等,均可满足要求. 用它们还能生产中 厚板. 图 12 是 CSP 的两种生产方式. 又如 ISP,结晶器出口处铸坯厚度为 100~150 mm,宽 3.5 m ;再经带液芯压下,可生产 75 mm 厚的板坯. 该铸坯的 组织与普通连铸坯不同,坯内部具有轧后微观球状组织的特征,宏观偏析被 抑制. 而生产效率和传统的板坯连铸技术相当,出坯速度约4~5 m/min.

述



图 12 CSP 的两种生产方式

2.2.3 轧制温度概念的更新和变化

前已提到,钢铁生产的目标是要使产品的外形和内在质量都满足服役状态的要求.因此,轧钢过程也对钢材质量起着重要的作用.本文仅讨论轧制温度的问题.

众所周知 轧制温度是热轧过程控制产品质量 ,影响能耗和成本的重要 而又活跃的工艺因素. 按常规轧制要求 ,热轧开轧温度一般低于固相线 150 左右 ,而终轧温度则应比 A,高 50~100 (亚共析钢). 随着生产实践的 发展与基础研究的深入 ,传统的轧制温度控制范围正在发生一些变化 ,产生 了如下一些异于常规轧制温度条件的新工艺.

1. 低温轧制^[48,52]

匡 迪 选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

该工艺的主要特点是采用尽量低的开轧温度,而终轧温度仍高于 Ą. 低

温轧制与常规轧制时金属 的温度变化见图 13. 按传 统工艺,一火成材时从连 铸到精轧的大部分能量是 消耗于再加热过程中,燃 耗约占总能耗的70%~ 80%.开轧温度及相应的 加热温度越高,则加热炉 的热效率越低,因此降低 开轧温度对节能的影响最



为明显.虽然由于变形抗力的提高使轧机电耗较高,但与燃耗的降低相比较 总节能效果仍是很明显的.不同加热温度时常规轧制与低温轧制时的能耗比 较见表 12.同时,低温轧制还能减少氧化和轧辊热应力,提高加热炉产量并 延长轧辊及加热炉的寿命.

I	序	加热不同温度时的能耗 / kWh・t ⁻¹ 1 150	750	节能 / kWh・t ⁻¹
加	热	579	302	205
轧	制	49	72	- 23
合	计	556	374	182

表 12 常规轧制与低温轧制能耗的比较

原则上采用的技术措施如下:

(1) 增加粗轧机的强度和能力;

(2)提高精轧机的轧制速度;

(3) 采用一种紧凑式轧机(如 Triplet 轧机和 FSC 轧机)以缩短轧机机组 长度;

(4) 输送辊道加保温措施.

生产实践表明,低温轧制不仅适用于低碳钢,对中、高碳钢及合金钢 也有成功实例.如瑞典 Sandvik 公司对0.75% C、0.25% Si、0.35% Mn、 1.0% Cr、2.0% Ni 的钢种的尺寸为265 mm的大方坯进行800~900 的低温 轧制.尽管轧坯存在部分角裂,但修磨仍可交货,吨钢节约加热费用10 美元左右.低温轧制特别适用于棒线材生产,因其精轧速度容易提高.以 瑞典一个年产22 万 t 低碳钢棒线材生产线为例,两种工艺的经济效益分 析结果见表13.

轧 制 温 度	1 150	950	750
加热炉油耗/kWh・t ⁻¹	40	320	220
燃油费用/万美元	180	143	98
金属烧损/%	1.3	0.4	0.2
烧损折价/万美元	62	19	9.6
吨钢电耗/kWh	90	110	120

综

述

表 13 常规轧制和低温轧制经济效益分析
(续表)

轧 制 温 度	1 150	950	750
电能费用/万美元	60	73	79
总消耗/万美元	301	235	187
吨钢节省价值/美元		3.0	5.2

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

低温轧制还能取得一些特殊的工艺效果. 如巴西的 AFP 特殊钢厂在生 产各类碳钢和合金钢棒线材时,采用了新的低温轧制工艺.其终轧温度尽量 接近 A. 以正火状态或热处理状态交货时的两种温度范围见表 14. 各类钢采 用低温轧制可达到的不同效果见表 15. 为实现这种低温轧制,该工厂采用了 一套贯穿整个机组的先进轧制温度控制系统以及一系列高强度、高刚度、高 精度的新型轧机.

表 14 低温轧制时不同钢种宜采用的温度范围(℃)

 钢 种	形变热处理轧制	正火轧制
低碳钢	800 ~ 850	880 ~ 920
碳 钢	800 ~ 850	860 ~ 900
高碳钢	750 ~ 800	850 ~ 900
淬火、回火低合金钢	780 ~ 850	850 ~ 900
弹簧钢	750 ~ 800	850 ~ 900
冷锻钢	780 ~ 850	850 ~ 900
轴承钢		850 ~ 900
微合金钢	750 ~ 800	850 ~ 900

表15 低温轧制的目的

结 果	齿轮钢	淬火和退 火合金钢	弹簧钢	冷锻钢	轴承钢	碳钢
晶粒细化	×	×	×	×	×	×
组织均匀	×	×	×	×	×	×
替代正火		×				×
替代退火	×					
降低轧制硬度	×			×		×

(续表)

综

述

	齿轮钢	淬火和退 火合金钢	弹簧钢	冷锻钢	轴承钢	碳钢
降低球化退火后硬度	×	×	×	×		
减少脱碳					×	
提高表面质量	×	×	×	×	×	×

2. 临界点温度轧制^[50]

在略高于或恰处临界点 A, 温度的轧制技术,其目的是为了获得超细晶 铁素体. 晶粒细化正是发展现代控制轧制和控制冷却技术的主要目的. 但采 用现有的控制轧制技术,最小晶粒尺寸为 10 μm. 同时应用控制冷却技术,晶 粒尺寸可达 5 μm. 对钢材进行微合金化,可使晶粒尺寸进一步减小至3 μm. 而采用临界点温度轧制技术,可获得尺寸为 1~2 μm的等轴细晶.

临界点轧制能获得超细晶粒的原因在于:特殊温度条件下产生的应变 诱导相变以及轧辊对轧件的急冷作用.因此超细晶组织一般出现在轧件的表 层,深度约为厚度的四分之一.临界点轧制能获得 UFF 的特殊效果,不仅见 之于低碳钢也适用于中高碳钢及合金钢.

3. 铁素体轧制^[49,51]

铁素体轧制是在低于 A, 的温度下进行轧制. 若轧制温度同时高于 A, ,则 属两相区轧制. 作为控制轧制的一种类型 ,很早就开展过两相区轧制方面的 研究. 它能进一步细化晶粒 ,提高强度 ,降低脆性转化温度. 但同时随两相区 变形量的增大 ,冲击功降低 ,分层趋势增大. 更由于轧制温度低及负荷较大的 缘故 ,工业应用迟缓. 但最近 10~20 年 ,在低碳及 IF 钢薄板的生产实践中发 现:当开轧温度比常规的低 70 左右时(此时终轧温度一般处于两相区), 对薄板的性能特别有利. 由于铁素体轧制的开轧温度与上述的低温轧制相 当 ,而终轧温度更低 因此低温轧制的优点 ,铁素体轧制都具有 ,而且铁素体 轧制还具有如下一些独特的优点.

(1)在一定的温度条件下轧制负荷反而更低,见图 14. 这是由于一定条件下 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变引起的位错密度降低所致;

(2) 氧化铁皮生成量低,见图 15. 随后的酸洗效率也因此得以提高;

(3)可获得较强的{111} {织构 ,见图 16 ,而有利于提高冲压用板的塑性 应变比;

(4)减少轧后冷却水耗量,或缩短水冷线长度;



匡迪 えん──钢铁冶金巻(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

图 16 不同变形温度和碳含量对热轧 { 111 } 结构密度的影响

(5) 可生产更薄规格的热带产品.

综上所述 随着生产实践的发展 对轧制温度的把握正在发生一些变化. 但降低轧制温度是总的趋势.这不仅能显著降低能耗 在一定条件下还会对 产品的组织性能产生一些独特的有利影响.从炼钢、轧钢整体优化的观点考 虑也是有利的.因此 ,有必要研究这些以轧制温度变化为标志的新工艺 ,揭示 其冶金学因素对组织性能的影响及途径 ,并与连铸连轧工艺结合起来进行开 发应用.这些新工艺的产生发展也将对轧制装备水平(包括轧机能力、电机容 量及测温手段等)提出了更高的要求 ,这对于改造或新建轧制生产线 ,有必要 给以前瞻性的考虑.

3 环保问题

3.1 钢铁工业的污染物排放和治理

在评价可选择的未来材料和工业技术时,环保问题成为仅次于成本 而需要考虑的第二大因素,占25%的权重^[54].因此,钢铁工业对环境的 影响在国际上已成为约束其发展的最主要原因之一.这种影响主要涉及 四个方面:

(1) 气体的排放,包括硫化物、氮氧化物、挥发性有机化合物(VOD)、温 室效应气体(CO₂)和二噁英(Dioxin)等;

(2) 废水的排放,包括含油、固体悬浮物和各类化合物的污水;

(3) 固体废弃物的排放,包括炉渣、粉尘、泥浆、耐火材料和其他;

(4) 噪声、振动和热量排放.

各种冶金流程的排放量有明显的不同. 一个以铁矿石和煤为主要原料的 传统钢铁企业 其废气、废水和固体废弃物的排放总量为 5 921.6 kg/t ,尚不包 括能源生产中所产生的排放^[55]. 各类排放物所占比例见图 17(a). 而一个短 流程钢厂的排放总量为2 327.6 kg/t^[55],其中气体排放量不足长流程的1/10. 各类排放物的比例示于图 17(b).

面对日益严厉的环保法规,发达国家的钢铁工业在治理那些伴随生 产流程而来的排放方面花费了巨量的资金.每年用于环境保护方面的投 资大约为总投资的 15% ^[3]. Thyssen Krupp 公司在 1997—1998 财政年度 内环保系统的运行费用就高达 6.31 × 10⁸ 德国马克^[57]. 其中水处理 3.51 × 10⁸ 德国马克,控制气体污染 1.72 × 10⁸ 德国马克,用于废弃物的

一、综 述





(a)钢铁联合企业;(b)电炉钢厂

再循环 1.08×10^8 德国马克. 25 年内,美国在钢铁工业的环保总投资额 达 60×10^8 美元. 据估计北美钢铁工业为满足环保法规而花费的运行费 用平均 12 美元/ $t^{[58]}$.

这些投入促使控制排放和净化、废物回收的新技术层出不穷,已成功地 使空气和水污染物的排放减少了90%以上,而固体废弃物的排放也减少了 80%以上^[59].

从 20 世纪 90 年代初开始,人们在关注传统意义上的水、气和固体污染物的同时把眼光注视到了另一类可能会给地球带来毁灭性灾害的问题—— 温室气体的排放.

1896 年瑞典科学家 Svante Arrhenius 提出了温室效应的概念. 他警告说 燃 烧煤将释放出大量的 CO₂ 从而使地球变暖^[60]. 温室气体的特点是让太阳能射 入的短波辐射透过 但又吸收和阻挡由地球表面向外层空间反射出去的长波. 它再向外辐射的热能中有50% 重新返回地球表面 ,从而增加了地球表面所吸

收的能量^[8]. 尽管 CO₂ 的温室作 用效应最低,但其排放量最大, 且降解时间长达50~200年,因 此它对全球温室效应的贡献占 55%的比例^[61 62]. 150 年来大气 中的% CO₂ 增加了近 25%,见 图 18. 通过检测过去 16 万年来 大气含碳量(包括 CO₂和另一种 重要的温室气体 CH₄)与地球温 度,可发现二者有显著的对应关 系,见图 19.



098



图 19 过去 16 万年中大气碳含量与地球冷暖的关系[61]

人类的生活和生产活动已经成为 CO₂ 的主要排放源. 1997 年国际能源 机构公布了世界各国二氧化碳排放量 ,表 16 列出了前六位的国家 ,如图所 示^[61]. 他们的排放量占到全球的 57. 1%.

国家	二氧化碳排放量/t	人口 / × 10^6	人均排放量/t	百分比/%
美国	5 228.52	263.06	19.88	23.7
中国	3 006.77	1 200.24	2.51	13.6
俄罗斯	1 547.89	148.20	10.44	7.0
日本	1 150.94	125.57	9.17	5.2
德国	884.41	81.66	10.83	4.0
印度	803.00	929.36	0.86	3.6

表 16 国际能源机构 1997 年公布的世界各国二氧化碳排放量

出于对温室气体造成地球变暖的担忧,1997 年 12 月发表的联合国关于 气候变化的框架协议中规定,2000—2012 年间发达国家温室气体排放量要 比 1990 年削减6%~8%^[64,65].一些北欧国家甚至开征了 CO₂ 排放税^[62,67].

钢铁工业的 CO₂ 排放量主要由于使用碳作为还原剂和能源,根据生 产流程的不同,表17 给出了为生产每吨钢液所产生的 CO₂ 排放^[68],其中 假定电力生产的 50% 是依靠化石燃料,而世界平均水平为每发电1 kWh 产生 466 g 的 CO₂.近 10 年来,由于新技术的应用使钢铁工业的能耗大 幅度地降低,也使 CO₂ 排放量大大减少.图 20 显示了这种变化趋势.由

、 综 述 于技术进步使实际生产的物耗和能耗越来越接近理论值,这种减少 CO₂ 排放的趋势也变得越来越缓慢. H₂ 作为可以大规模使用的还原剂再次得 到人们的青睐^[68,69]. H₂ 是一种可循环的清洁还原剂,产物不构成任何污 染. 由于成本等各方面的因素,这个技术在近 20 年内还难以大规模地应 用.

表 17	不同生产流程生产	1 t 钢液产生的 CO2	排放[68]
------	----------	---------------	--------

生产流程	CO_2 排放/kg · t ⁻¹	电力/ kWh・t ⁻¹	CO ₂ 总排 放 ^① /kg・t ⁻¹
高炉 + 转炉(153 kgPCI)	2 111	2 111 187	
高炉 + 转炉(250 kgPCI)	2 084	184	2 170
电炉(160 kg 铁水)	396 1 639	478 632	619 1 934
COREX+电炉 电炉(100% 废钢)	68	458	282

① 电力生产 50% 依靠化石燃料为能源.

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)



图 20 过去 35 年来法国钢铁工业生产单位钢液排放二氧化碳量的变化[⁶⁸]

3.2 冶金过程可能成为环保工程的新媒介

传统意义上的冶金过程是一个污染物排放的过程.但是人们发现可以利用冶金过程高温、反应速度快的特点,将冶金反应和装备服务于资源综合利用与环境保护工程.

利用竖炉型反应器生产低硫清洁煤气 3.2.1

煤中的硫含量约在 0.5% ~ 1.5% 之间,在煤的燃烧过程中大部分的硫 排入大气 成为硫酸型酸雨的主要污染源. 我国国家标准规定 ,1997 年后新 建的火力发电厂 其烟气中 SO₂的体积分数必须小于 420 × 10^{-6[71]}.为了减 少硫的排放 燃煤电厂不得不增加脱硫装置 该脱硫装置的基建投资占电厂





总投资的11%~25%运行费用占电厂 总运行费的8%~18%^[61].

利用竖炉型反应器内填充床对气体 的硫吸收和循环现象,有可能生产出低 含硫的煤气.将这些煤气用作发电厂的 燃料 可完全省却电厂脱硫系统投资和 运行费用.

日本住友金属公司、上海大学和江 苏苏钢集团近期在 94 m³ 高炉上进行了 工业试验^[72],表明在未采取任何特殊措 施情况下高炉炉气的总含硫量只有14× 10⁻⁶. 硫在各输出项的分布数据见图 21. 如果采取富氧、低间接还原率等措 施 高炉就有可能发展成为一个清洁煤 (数字为硫在各输出项中的分布百分数) 气发生器 输入的大部分硫将固化在炉 渣和生铁中.

高温冶金方法处理城市固体废弃物 3.2.2

城市固体废弃物主要采用填埋、生物降解处理和焚烧方法处理.填埋 和生物分解占用大量土地;有机物分解后产生的 CH₄ 是一种效果比 CO₂ 更强的温室气体,进而造成新的污染.而普通焚烧方法只能处理有机物, 固体废弃物中的金属和无机物不能得到分离和回收,利用冶金反应器内 的高温反应可以快速地处理城市固体废弃物 在高温下有机物燃烧放热 成为发电的燃料,毒物分解成元素形式,金属和无机物成为熔融状态而 分离并得到再生作用.

1999 年秋,日本钢铁协会以"城市固体废弃物处理和高温冶金"为主题 专门举行了报告会.会上各大公司都提出了他们在这方面的研究报告.典型 的装置和流程为 NSC 公司提出的直接熔炼法^[73],见图 22.





图 22 城市固体废弃物处理装置和流程

结束语 3.3

-----钢铁冶金卷(A)

近期我国钢铁工业从提高市场竞争力出发 必须把握钢铁工艺技术进步 的动向. 抓紧通过技改与创新 提高钢铁工业的整体水平.

从技术上看,高炉法仍将处于矿石还原的主导地位,通过高风温、富 氧、大喷煤,降低焦比和提高利用系数,并处理好高冶炼强度与长寿的关 系. 对焦炉已达服役期的长流程企业,可考虑采用 COREX 法,不再建新的 焦炉. DRI 及铁水在电炉冶炼中的适量应用,可改善钢质、降低能耗、提高 冶炼强度.面向新的世纪,以"连铸为中心"应实现凝固与塑性变形的局域 重合.通过采用变截面结晶器及"带液芯压下",使薄板坯连铸的质量与生 产效率超过现在的"厚板坯连铸-热连轧"的常规工艺.同时,应密切注视轧 制温度概念的更新和变化、采用低温轧制、临界点温度轧制和铁素体轧制。 不仅能显著降低能耗,还能对产品的组织、性能产生一些独特的有利影响. 因此,我国钢铁企业在技术改造与引进设备时,要慎重考虑,不能再引进 "厚板坯连铸-连轧"生产线.

从环保的角度看,日益严峻的排放标准控制,已成为钢铁工业能否 生存的、仅次干成本的第二位因素.近期应考虑钢铁工业与发电、建 材、供热等行业的联营,成为资源综合利用的工业,长远来看,钢铁工 业应寻觅清洁能源及可循环、无污染的还原剂,从而使钢铁工业成为 绿色工业.

参考文献

- [1] 蒲海清.依靠科技进步调整结构迎接中国钢铁工业新世纪挑战.钢铁,1999,34, suppl.:1
- [2] 鲁志强. 中国钢铁工业的新世纪. 冶金信息导刊 2000 (1):10
- [3] I. Christmas. 21世纪世界钢铁工业展望. 钢铁 1999 34 suppl. :12
- [4] 李世俊. 中国的钢材市场与企业的定位. 冶金信息导刊,1999(6):13
- [5] 张寿荣. 21 世纪的钢铁工业. 钢铁 ,1999 ,34 , suppl. :14
- [6] 1999年大型钢铁生产企业能源消耗情况通报.中国冶金报 2000-3-28
- [7] 冶金局行业管理司.1999年我国冶金行业技术经济指标.世界金属导报 2000-3-2
- [8] 冶金局行业管理司. 1999 年我国冶金行业技术经济指标. 世界金属导报 2000-3-7
- [9] 杨德泽. WTO 与经济全球化. 冶金信息导刊 2000(1):15
- [10] 李兵.亚洲钢铁工业分析.冶金信息导刊,1998(6):10
- [11] 周传典.近年世界钢铁冶炼技术发展新趋势.世界金属导报 ,1999-3-25
- [12] 钢铁工业进入数字化发展时代.世界金属导报,1999-10-5
- [13] 钢在 21 世纪的地位及作用. 世界金属导报 ,1999-7-13
- [14] 未来钢铁生产更加灵活.世界金属导报 2000-3-21
- [15] 彭在美. 天然气在中国的发展对钢铁工业的影响. 世界金属导报 ,1999-8-17
- [16] 杨晓东. 钢铁工业的清洁生产
- [17] 中国冶金信息网 2000 4
- [18] 宝山钢铁信息网 2000 4
- [19] 武汉钢材信息网络中心 2000 4
- [20] W. Michalski. The future : What policy-makers have to think about. MPT International , 1999, No.5 :46
- [21] H. W. Gudenau *et al.* Process technology problems during the direct reduction of fine iron ore in a fluidized bed with hydrogen rich gas. Stahl und Eisen , 1997 , 117(4):137
- [22] S. Ito, F. Sammt, K. Grag, Technical & economical considerations of new DRI Melting Process. 1997 Ironmaking Conference Proceedings, p. 565
- [23] P. L. Duncanson, A. J. Dzermejiko, Upgrading hearth concepts for high-performance blast furnaces. Iron and Steel Engineer, June 1999:51
- [24] Takuo IMAI. Production and technology of iron and steel in Japan during 1998, ISIJ International, Vol. 39(1999), No. 6:509

综

述

- [25] H. Bertling. Coal and coke for blast furnaces, ISIJ International
- [26] 邓炳炀. 国内外钢铁企业高炉长寿状况与措施. 世界金属导报 ,1999-6-29
- [27] R. J. Fruehan, C. L. Nassaralla. A critical review and evaluation of alternative steel-mak-

ing processes. ISS Transactions, August 1998, p. 59

- [28] S. Joo *et al.* Direct use of fine iron ore in the Corex process. Iron & Steel Making , July 1998, p. 39
- [29] T. R. Weston. The Romelt Process—Prospects for pig iron production in North America. 1997 Ironmaking Conference Proceedings
- [30] A. Kawamura. The current status and the future of direct reduction ironmaking. Internal Report
- [31] 张怀君,洪新.关于我国电弧炉炼钢工艺技术变革的探讨.《第九届全国炼钢学术会议 论文集》. 广州,1996,11
- [32] 洪新. 炼钢电弧炉工艺过程的仿真、预测、诊断与优化. 上海重机学会第六届年会学术 报告. 上海 ,1998 ,3
- [33] H. B. Lüngen , R. Steffen. Comparison of production costs for hot matal and sponge iron. MPT International , 1998 , No. 5 : 58
- [34] Peter B. Hendel and Mac McDonald. Concepts and start-up of Nucor Compact Strip Production (CSP) hot strip mill at Hickman. Iron and Steel Engineer, Dec. 1993:36
- [35] Wolfgang Hennig, Franz Kueper, Fritz-Peter Pleschiutschnigg, Eric Thomanek. CSP— The status and lates innovatin of the thin slabe casting technology. 3rd European Conference on Continuous Casting, Madrid, Oct. 20–23, 1998
- [36] Gunter Flemming, Wolfgang Hennig, Franz Hofmann, Fritz-Peter, Pleschiutschnigg, Dieter Rosenthal, Joachim Schwellenbach. CSP-The advanced technology for mini-mills leading into the next century. MPT, 20, 1997, No.3:64–76
- [37] G. Gosio , M. Morando , A. Guindani , L. Manini , F. -P. Pleschiutschnigg , B. Kruger , H. -D. Hoppmann , I. V. Hagen. The technology of thin slab casting , production and product quality at Arvedi ISP Works , Cremona. Near Net Shape Casting in The Minimills. pp. 285 -304
- [38] F.-P. Pleschiutschnigg, G. Gosio, *et al.* The ISP pprocess, its potential and first operating results. Metallurgica Plant and Technology International, 4, 1993, 44
- [39] H. Streubei. Thin-slab casting with liquid core reduction. MPT International ,1999, No. 3:62
- [40] A. Carboni , S. Buoro , and R. Zagatti. MPT International , 1999 , No. 2:68
- [41] J. P. Birat. Innovation in steel continuous casting : past , present and future. La Revnue de Metallurgie-CIT , Nov. 1999 , p. 1389
- [42] D. Kothe, B. Kruger, et al. ISP—Thin slab casting and rolling concept for economical processing of quality products. Iron and Steel Engineer, 1997, Vol. 74, No. 6:31–38
- [43] H. J. Ehrenberg, L. Parschatet, et al. Casting and cast-rolling of thin slabs at the Mannesmannrohren-Werke AG. Metallurgical Plant and Technology, 1989, No. 3 :52–69
- [44] F. P. Pleschiutschnigg, et al. First minimill with I. S. P. technology in comparison with

other hot-strip production lines. Metallurgical Plant and Technology International , 1992 , No. 2 :66–82

- [45] Yamanak, S. Kumakura. *et al.* Thin slab casting with liquid core reduction, Ironmaking and Steelmaking, 1999, Vol. 26, No. 6:457–462
- [46] 干勇 陈栋梁.薄板坯连铸液芯压下过程的数值仿真.钢铁,1999,34(6):27-31
- [47] 翁宇庆. 推进技术创新实现钢铁工业跨越式发展. 冶金信息导刊 2000(1):3-9
- [48] 李小玉. 低温轧制技术及应用. 轧钢 ,1998 ,6(增刊):13-18
- [49] Y. SAITO. Mathematical model of hot deformation resistance in austenite-ferrite two phase region. Transactions ISIJ, 1987, Vol. 27:419-424
- [50] M. R. Hickson, et al. The effect of chemistry on the formation of ultrafine ferrite in steel. ISIJ International, 1999, Vol. 39, No. 11:1176–1180
- [51] M. R. Barnett, J. J. Jonas. Distinctive aspects of the physical metallurgy of warm rolling, ISIJ International, 1999, Vol. 39, No. 9:856–872
- [52] J. B. Guirao, et al. GERDAU 公司 ACOS FINOS PIRATINI 厂进行低温精轧. 钢铁, 1999(增刊):680-687
- [53] 徐匡迪等. 21 世纪钢铁生产流程的理论解析. 北京第 125 次香山科学会议报告摘要汇 编,1999:31-44
- [54] H. Czichos. Werkstofftechnik ais Basis Industriener Produkte. Stahl und Eisen
- [55] L. 卡瓦纳. 钢铁工业技术开发指南. 北京:科学出版社 2000
- [56] J. Sjekely. Steelmaking and industrial ecology: Is steel a green material? The 1995 Yukawa Memorial Lecture
- [57] Steel Industry and Environment Technical and Management Issues, UNEP. IISI (Technical Report No. 38), 1997:12-13
- [58] C. Hendricks:蒂森克虏伯钢铁集团的现状与发展战略.钢铁,1999, Vol.34, (suppl.):22-28
- [59] L. M. Wrona and G. Jullen. Pollution prevention in the steel industry toward a zero waste plant. Iron and Steel Engineer, June, 1997:59–63
- [60] R. M. White. Sci. Am. , 1990, Vol. 263, No. 1:36-43
- [61] 毛健雄等. 煤的清洁燃烧. 北京:科学出版社, 1998
- [62] C. H. P. Lupis. Greenhouse gases and metallurgical process industry. Metall. Mater. Trans. B, 1999, Vol. 30B, No. 10:841–856
- [63] A. Neftel et al. Nature , 1985, Vol. 315:45-47
- [64] C. D. Keeling and T. P. Whorf. Scripps Institution of Oceanography, University of California, La Jolla, CA, 1997

_

综

述

- [65] H. Tveit. Environmental aspects of the ferroalloy industry. The Proceedings of INFACON 8, 1998
- [66] 细谷泰雄. Environmental issues of electric utilities, ふえらむ, 2000, Vol. 5, No. 3:

146-151

- [67] J. Sieurin, Carbon taxes in Sweden, impact on the steel and utility industries. 1998 Electric Furnace Conf. Proc., ISS, Warrendale, PA, 1998:629–632
- [68] J. P. Birat and J. P. Vizioz. CO₂ emissions and the steel industry's available responses to the greenhouse effect. La Revue de Metallurgie , 1999, Vol. 10 :1203–1215
- [69] K. Blok et al. Proceedings of the 1st International Conference on Carbon Dioxide Removal, 1992, Pergamon Press
- [70] 网站:<u>WWW.hydro.com</u>
- [71] 国家标准 GB-13223-1996
- [72] An Investigation of Sulfur Distribution in No. 2 Blast Furnace at Suzhou Iron and Steel Group Co. Ltd. Internal report, Mar. 2000
- [73] 芝池秀治. Direct melting process for recycling municipal solid waste. Proceedings of Municipal Solid Waste Treatment and Pyrometallurgy, 1999:48-52

钢液熔剂脱氮技术研究进展^{*1}

摘要本文对近年来冶金界对钢液熔剂脱氧技术的研究进行了评述, 对氮在熔渣中的溶解热力学研究进行了分析和探讨,提出了不同熔渣组成 下氮的溶解反应,并对钢液熔剂脱氮技术的研究进行了展望.

引言

随着对钢铁材料纯净度的要求日益提高,迫切需要改进现有的钢铁冶炼 工艺,以提高钢液的质量和生产率。近十年来冶金技术的改进大大降低了钢 液中 C, P, S和 H 的含量,但脱氮技术远远没有达到去除其他杂质的技术水 平。现有的真空去气技术虽然在热力学方面并不存在问题,但操作实践表 明,仅在低% S条件下才有脱氮效果.

Chiba 技术研究所调查预测表明^[1],在 2000 年,氮将成为钢中最主要的 杂质元素,平均含量在14 ppm左右,而其他杂质元素的含量将有望降至6 ppm 以下.这些调查是基于日本钢铁工业的现状作出的,日本钢产量的70% 由氧 气转炉生产.对电炉钢而言,问题将更加严重,因为电炉钢冶炼过程中,电弧 促进了氮在钢中的溶解.所以,钢液去氮技术的研究将成为未来冶金工业的 重要课题之一.

1 利用熔剂进行钢液脱氮的思想来源

早在 60 年代 , Mulfinger^[2,3]在研究 Si_3N_4 和 Soda 玻璃反应动力学时发

[、] 综 述

^{*} 本文合作者:陈启文、蒋国昌.原发表于《上海工业大学学报》,15(5),449~456 (1994)

现 在还原条件下,氮能与氧化物结合成"结合态的氮化物"(incorporated nitride),并且有较高的氮溶解量. Drew、Hampshire 和 Jack^[4]曾对许多氮化物 玻璃熔体进行了研究,这些熔体是用 Si₃N₄ 或 AlN 在无碳的条件下与 SiO₂、 Al₂O₃ 熔于一体,在形成的玻璃熔体中,得到了 11 at% 的高氮含量. 人们联想 到钢铁冶炼过程中熔剂脱 S、P 的能力,开始了熔剂脱氮技术的研究.

2 熔渣从气相吸氮的热力学研究

为了开发用熔剂进行钢液去氮的技术,人们对氮在各种熔剂中的溶解热 力学及各种渣系中氮的溶解度进行了研究,结果表明,氮在渣中的溶解度与 熔渣的组成、温度有很大关系.但氮在渣中的溶解机理尚待进一步研究.

2.1 氮容量的概念

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A

为了便于研究 类似于硫容量 Ito 和 Freuhan^[5]引入了氮容量的概念. 假 设氮在渣中以离子形式存在 ,渣和气相的反应为

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}O^2 = N^3 + \frac{3}{4}O_2$$
 (1)

氮容量可定义为

$$C_{N^{3.}} = \frac{(\% N)P_{O_2}^{3/4}}{P_{N_2}^{1/2}} = \frac{K_1 \alpha_{O^{3.2}}^{3/2}}{f_{N^{3.2}}}$$
(2)

其中 K_i 、 α_{o^2} 、 f_{N^4} 和(%N)分别表示方程(1)的平衡常数、 O^{2^-} 的活度、 N^{3^-} 的活度系数以及氮在渣中的溶解度. 气相分压 P_i 的单位为 atm. 从方程(2)可见 C_{N^4} 与温度和熔渣组成有关.

2.2 氮容量和熔渣组成的关系

对熔剂脱氮技术的研究,关键是测量各种组成的熔渣的氮容量.表1及 图1是不同作者的研究结果及其与熔渣组成的关系.结果表明,不同作者的 研究结果具有一定的差异,可能与各自的测定方法有关,或者在有些渣系的 氮容量测定过程中,气相和渣相间的"平衡"只是一个"准平衡".另外,不同 渣系的氮容量值与碱度的关系也不一致.有些渣系的氮容量随碱度的提高而 增大,而有些渣系则随碱度的上升而下降,有些渣系的氮容量随 x_{Cao}, x_{Bao}的 变化呈最大或最小的峰值.这些结果用方程(2)无法解释.所以,不少作者猜

测氮从气相向渣中的溶解有不止一种的反应.



图1 各种渣系氮容量和组成的关系

沐云	ᄪᅒᆇ	$\log C_{N}$					
但尔	117 九 13	1 873 K	1 823 K	1 773 K	1 723 K	Kel	
CaO-SiO ₂	Freuhan	—	- 12.2 ~ - 11.9	—	—	5	
CaO-SiO ₂	Martinez	—	- 12.0 ~ - 11.3			6	
CaO-SiO ₂	Suito	- 11.7 ~ - 11.5	- 12.3 ~ - 11.9	- 12.4	- 13.1	7	
$\overline{\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3}$	Davies	_	- 12.6 ~ - 12.3	_		8	
$\overline{\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3}$	Xu Kuangdi	- 11.5	- 12.4 ~ - 12.0			9	
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Shimoo	_	- 14.7 ~ - 13.7			10	
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Shimoo	_	- 13.6 ~ - 13.1			10	

一、综



CaO-Al ₂ O ₃	Ozturk	- 13.3 ~ - 12	.0 —	_	_	11
CaO-Al ₂ O ₃	Inoue	- 13.0 ~ - 11	.4 —	_	_	12
		·	ŀ		(续 表	₹)
 沐	可容者		log	C _N		Def
但尔	1/17九1台	1 873 K	1 823 K	1 773 K	1 723 K	Kei
CaO-Al ₂ O ₃	Schubert	- 12.9 ~ - 12.6	_		_	13
CaO-Al ₂ O ₃	Tomioks	- 12.9 ~ - 12.2	_	- 14.2 ~ - 13.6	- 14.1 ~ - 14.4	4 14
CaO-Al ₂ O ₃	Morozov	_	- 12.7	_	_	15
CaO-CaF ₂	Martinez	_	_	_	- 13.6 ~ - 12.2	2 16
CaO-CaF ₂ -SiO ₂	Martinez	_	_	_	- 13.8 ~ - 12.6	5 17
CaO-MgO-SiO ₂	Martinez	_		_	- 12.7 ~ - 12.4	18
BaO-Al ₂ O ₃	Suito	- 13.6 ~ - 13.5	- 14.0 ~ - 13.7	_	_	19
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Suito	- 12.0 ~ - 12.3	- 12.4 ~ - 12.7	- 13.3 ~ - 13.4	_	18
BaO-MgO-SiO ₂	Martinez	_	_	_	- 13.3 ~ - 12.6	5 17
BaO-B ₂ O ₃	D. J. Min	_	_	_	- 13.1 ~ - 12.0) 19
CaO-B ₂ O ₃	D. J. Min	_	- 12.8	_	- 13.1	18
CaO-B ₂ O ₃	Wakasugi		- 13.7 ~ - 10.4			20
SiO ₂ -B ₂ O ₃	Wakasugi		- 12.0 ~ - 9.8		_	20
Na ₂ O-SiO ₂	Tsukihashi	_	- 14.1 ~ - 13.4	_	_	21
BaO-TiO _x	Suito	- 11.2 ~ - 10.5	- 11.9 ~ - 11.0	_	_	22
CaO-TiO _x	Suito	- 10.6 ~ - 10.2	- 10.8 ~ - 10.6	_	_	23

______ Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选── 钢铁冶金卷 (A)

2.3 氮在渣中的溶解反应

对于图 1 所示的研究结果,主要有两类不同的解释. 一类以 H. Suito 为代表,他认为 CaO-Al₂O₃^[12]、CaO-SiO₂^[7]渣系的 C_{N⁺} 值随氮化物形成组 元Al₂O₃、SiO₂ 的增大而增大,是由于方程(2)中,f_{N⁺} 随碱性组元的增加 而上升的速度比 $\alpha_{o^+}^{3/2}$ 的增加速度快. 图 2 是 Suito 等根据相图算出的氮化 物的活度系数,分别取CaO-Al₂O₃ 二元相图中液相线上 CaO 饱和、Al₂O₃ 饱和的两种熔渣组成. 可以看到,Suito 在计算 $\gamma_{nitride}$ 时是以全部生成 AIN 来考虑的. 事实上,在 CaO 饱和的熔渣中,可能会有 Ca-N-Al 键的生成, 而渣中 Ca-N-Al 键的增加和 Al-N-Al 键的减少将会导致氮化物的活度系 数下降. 所以渣中氮化物活度系数的变化趋势还是值得进一步研究的.

另一类解释以 Martinez 和 Sano^[16,17]以及 Freuhan^[15,16]等为代表. 他们 根据 Mulfinger^[3]通过光学显微镜发现氮可以取代硅酸盐结构中的氧这样 一个事实,假设了双重溶解机理(dual mechanism). 他们认为在熔渣中,氮 以两种形态存在:(1)自由氮化物(free nitride),即氮取代所谓"自由氧离 子"而生成的氮化物;(2)结合态氮化物(incorporated nitride),即氮取代聚 合离子中的氧而生成的氮化物. 方程(1)表示了自由氮化物的生成反应. 结合 态氮化物的生成也可用一系列方程表示,这主要取决于氮取代网格中氧的数目 以及取代的是桥氧(O_b)还是非桥氧(O_{nb}). Martinez 和 Sano^[15]摸索了一种选择 分析技术 将CaO-SiO₂熔体中不同形式的氮化物定量地分离出来,如图 3. 但 文献中并没有确证分离物为何种氮化物. 根据硅酸盐结构理论,我们认为, 他们的结果似乎是值得怀疑的. 因为在 CaO-SiO₂ 二元系的整个液相区内,

渣中几乎不存在所谓的"自由氧 离子",渣中自由氮化物即使在 CaO 饱和区域是否能够生成仍需 证明. 图 4 是 CaO-SiO₂二元系中 各种键的测定值^[24],其中 x_{11} , x_{14} , x_{44} 分别表示 Si—O—Si,Si— O—Ca,Ca—O—Ca 键.显然在整 个液相区内 x_{44} 几乎为零 x_{11} 随 N_{SiO_2} 增大而增大, x_{14} 随 N_{SiO_2} 增大 而减小,桥氧和非桥氧的总数呈



综

述





 1_{N} , $3_{(S)}$, $S_{(S)}$, $S_{(S)}$, $N_{(S)}$, $3_{(S)}$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}(Si - O - Si) = (Si - N - Si) + \frac{3}{4}O_2$$
(3)

$$\frac{1}{2}N_2 + (Ca - O - Si) + (Si - O - Si) = (Si - N - Si)$$

$$+\frac{1}{2}(Ca-O-Ca) + \frac{3}{4}O_2$$
 (4)

$$\frac{1}{2}N_2 + (Ca - O - Si) + \frac{1}{2}(Si - O - Si) = (Ca - N - Si) + \frac{3}{4}O_2 \quad (5)$$

$$\frac{1}{2}N_2 + 2(Ca - O - Si) = (Ca - N - Si) + \frac{1}{2}(Si - O - Si) + \frac{3}{4}O_2 \quad (6)$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}(Ca - O - Ca) = (Ca - N - Ca) + \frac{3}{4}O_2$$
(7)

以上反应涉及到四种(N)的键合 即

它们有不同的键能,因此它们有不同的活度系数,相应的每个反应也有各自的标准自由能.随着渣组成的变化,以上反应逐一发挥作用.因此,随着渣组成的变化,氮容量的定义也相应不同.而图1中各家报道的 C_N 值,都是基于方程(1)、(2)而得到的结果,即只以(%N)_{total}代入(2)式中的(%N),所以这些结果的相互对照应该是有条件的.

2.4 氮容量与温度的关系

不同作者测得的各种渣系的"氮容量"与温度的关系基本一致. 随着温度的升高,熔渣的氮容量越大,如图 5.

3 钢液熔剂脱氮技术前景

假设氮在渣-金之间的反应为

$$N + \frac{3}{2}(O^2) = (N^3) + \frac{3}{2}O$$
 (8)

其平衡常数为

$$K_{8} = \frac{f_{N^{3}} (\% N) \alpha_{0}^{3/2}}{f_{N} [\% N] \alpha_{0}^{3/2}}$$
(9)

_

综

述



图 5 熔渣氮容量与温度的关系

渣─金反应测得的氮容量值为

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

$$C_{N^{3.}} = \frac{(\% N)\alpha_{O}^{3/2}}{\alpha_{N}} = \frac{K_{8}\alpha_{O^{2.}}^{3/2}}{f_{N}^{3.}}$$
(10)

氮在渣-金间的分配比为

$$L_{N} = \frac{(\% N)}{[\% N]} = \frac{C_{N^{3}} f_{N}}{\alpha_{O}^{3/2}}$$
(11)

显然,为了获得理想的脱氮效果,即提高 L_{N} 值,必须满足以下必要条件: (1)高氮容量的渣;(2)金属中控制较低的氧势.

R. Inoue 和 Suito^[25](1988)使用LaCrO₃立式电阻炉在 Ar 气气氛下研究了 氮在各种熔渣和金属之间的分配比 如图 6. 结果表明 ,含 BaO 和 TiO₂ 的熔渣 将是理想的脱氮熔剂. 基于实验结果 ,他们对这些熔渣的工业脱氧能力作了估 计 假设 [% N]_{initial} = 40 ppm , W_{钢液} = 30 t 使用2 kg /t钢 BaO-SiO₂- Al₂O₃ 和 BaO-TiO₂-Al₂O₃熔剂可分别将氮含量降至20 ppm和16 ppm. Sagagawa^[26]等人 (1990)也发表了其熔渣脱氮试验研究报告. 他们在 75 kW 高频感应炉上进行 脱氮试验. 每炉使用10 kg钢液和300 g BaO-TiO₂ 基熔渣 并使用 Ar 气进行渣面 保护 获得了较高的渣-金分配比 L_N 值随钢液中 Al 含量的增加而增大. 对含 100 ppm 氮和 0.06 wt% Al 的电炉钢 处理 30 min L_N 可达 100 最终氮含量可降 至 50 ppm. 对含40 ppm氮的 BOF 钢 最终氮含量可降至 20 ppm 以 下. Sagagawa 等人的试验结果表 明 使用 BaO-TiO₂ 基熔渣可望去 除 Al 脱氧钢中 60% 的氮. 对含 4.5% 碳和 2.2% Si 的铸铁 脱氮 程度将更高. 这些结果给去除钢 中的氮提供了光明的前景.

就目前的研究现状来说,使 用熔剂进行钢液脱氮是可能的, 但现有的各种渣系的氮容量还 不高,还需开发氮容量更高的渣 系.另外,氮在渣-金之间的反应 动力学研究还不多,脱氮熔剂对 钢液成分的影响尚需研究.这些 都是该技术开发必须研究的课 题.



综

述

4 结论

(1)本文对文献报道的熔渣吸氮热力学的研究结果进行了评述,并以 CaO-SiO₂ 二元系为例 提出了不同熔渣组成下氮在气相吸氮的反应.

(2) 熔渣脱氮操作实践表明,钢液熔剂脱氮技术的研究是可行的.

参考文献

- [1] Sasabe, M. Proc. Int. Symp. Developments in Steelmaking. Hamilton. Ontario, August, 1990:122-136
- [2] Mulfinger , H. O. , Meyer , H. Glasstech. Ber. 36 , 1936 : 481
- [3] Mulfinger, H. O., Meyer, H. Glasstech. Ber. 41, 1968:230
- [4] Drew, R. A., et al. in Taylor, D. Popper. P. (eds) Special Ceramics. Inst. of Ceramics, Stoke-on-ternt, 1981:110
- [5] Ito, K., Freuhan. R. J. Thermodynamics of nitrogen in CaO-SiO₂-Al₂O₃ melts. *Metall*.

Trans. 19B, 1988:419

- [6] Martinez, E., Sano. Nitrogrn solubility in CaO-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂ and BaO-MgO-SiO₂ melts. *Metall. Trans.* 21B(1) 1990 :97–104
- [7] Tomioka, K., Suito, H. Nitride capacities in CaO-SiO₂ and CaO-SiO₂-Al₂O₃ melts. Steel Res. (1) 1992:1–6
- [8] Davis, M. W. The equilibrium of nitrogen in alumina-slicate melts, *Metall. Trans.*, 12, 1971:2729
- [9] Xu Kuangdi *et al.* The equilibrium of nitrogen between gas and slags or slag and metal.
 4th Intern, Conf on Molten Slags and Fluxes. ISIJ, 1992:221
- [10] Shimoo. T. Nippon Kinzoku Gakkaishi. 36(8) 1972 : 723-727
- [11] Ozturk, B., Freuhan, R. J. Reaction on nitrogen with CaO-Al₂O₃ slags. 1988 Philbrook Memorial Symp. Conf. Proc., 1988 :119
- [12] Inoue, R., Suito, H. Partitions of nitrogen and sulfur between CaO-Al₂O₃ melts and liquid iron. *ISIJ Int.* 31(12) 1991:1389
- [13] K Schwerdtfeger, K., H. G. Schubert, H. G. Solubility of nitrogen in CaO-Al₂O₃ melts in graphic crucible at 1 873 K. Arch. Einsenhuttenwes. 45(10) 1974 :649
- [14] Tomioka, K., Suito, K. Nitride capacities of CaO-Al₂O₃ melts. ISIJ Int 31(12) 1991: 1389
- [15] Morozov, A. N. 3rd Japan-USSR Joint Symp. on Physical Chemistry of Metallurgical Process. Tokyo, ISIJ, 1971:81
- [16] Martinez, E., Sano. Nitrogen solubilities in CaO-CaF₂ melts. *Steel Res.* 158(11) 1987 :
 485
- [17] Martinez, E., Sano. Nitrogen solubility in CaO-CaF₂-SiO₂ melts. *Metall. Trans.* 21B, 1990:105
- [18] Kozono, T., Suito, H. Thermodynamics of nitrogen in BaO-Al₂O₃ and BaO-SiO₂-Al₂O₃ melts. *Ironmaking Steelmaking*, 19(2) 1992 :145–152
- [19] Min , D. J. , Freuhan , R. J. Nitrogen solution in $BaO-B_2O_3$ and $CaO-B_2O_3$ slags. Metall. Trans. 21B(6) 1990 :1025
- [20] Wagasugi , T. , Sano , N. Solubility of nitrogen and carbon in CaO-Al₂O₃ melts. J. Am. Ceram. Soc. ,74(7) 1991 :1650
- [21] Tsukihashi. F. The nitrogen reaction between carbon saturated iron and Na₂O-SiO₂ slag : Part Ithermodynamics. *Metall. Trans.* 17B(3) 1986 :535
- [22] Tomioka, K., Suito, H. unpublished work, 1992
- [23] 田道润,水渡英昭. Solubility of TiN in CaO-TiO_x slags. CAMP-ISIJ, 5, 1992:11
- [24] Jiang Guochang , Xu Kuangdi. A discussion on basicity of CaO-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ binary systems based on bonding structure. Proc. 6th Int. Iron Steel Congr. Nagoya , ISIJ , 1990 : 240

- [25] Inoue, R., Suito, H. Thermodynamic studies on steel denitrization by flux. 3rd Int. Conf. on Molten Slags & Fluxes. Glasgow, 1988:27-29
- [26] Sagagawa, M., Ozturk, B., Freuhan, R. J. Removal of nitrogen by BaO-TiO₂ based slags. I & SM, (12) 1990:51–57

Steel Denitrization by Fluxes-a Review

Abstract Studies on steel denitrization by fluxes are reviewed. The thermodynamics of nitrogen absorption by fluxes from molten steel and gas is discussed. Some reaction formulae of the dissolution of nitrogen under different flux components are proposed and further studies of this technique forecasted.

现代电炉炼钢的发展趋势

摘要 叙述了近 30 年电炉炼钢在装备、工艺方面脱胎换骨式的彻底变 化 以及 K-ES、烟道竖炉式和康钢法等开发中的新型电炉炼钢技术. 认为以 高效节能为特征的现代电炉炼钢已成为世界两大主要炼钢法之一.

1 前言

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

20世纪后 50 年,钢铁生产工艺发生了极大的变革. 50 年代中崛起的氧 气转炉炼钢(BOF) 60 年代进入工业性应用的连续注锭(C.C.),70 年代出 现的超高功率电炉(UHP)和各种炉外精炼方法等,使炼钢过程的装置、工艺 乃至单元操作的理论及其过程控制都发生了革命性的变化.钢铁生产的传统 工艺、现行主要流程,以及未来的发展,可由图 1 及图 2 表示^[1,2].发展的主 要趋势,对于从初级原料(铁矿石)开始的长流程而言,是企图用熔融还原法 来取代业已存在 500 年以上的高炉,从而简化烧结、焦化等污染程度大、能耗 高的工序,并可不采用资源日减、价格较贵的焦煤.而对于以二次资源——废 钢为原料的短流程来说,则着力于使电炉变成一个高效、节能的熔炼设备,消 化废钢资源,取代有 100 年历史的平炉.截止 1991 年底,在世界粗钢产量中, 电炉钢已占到 28.4%,北美这个比例更高,达 38%.在西方工业国中,电炉 的发展与平炉的消亡几乎存在对应关系.一批投资少、效益高,生产组织灵活 的紧凑型小钢厂(mini-mill)在 80 年代应运而生.它的主要流程为:超高功率 电炉—炉外精炼—连铸—连轧.小钢厂以其低生产成本、高产品质量赢得了 条形产品的主要市场,见表 1.

^{*} 原发表于《上海金属》,16(3),1~8(1994)







119

一、综

述

产品类别	棒材	钢筋	焊 条	线材	型钢	管 材	中、厚 板	板 卷 (冷轧)	薄 冷 轧	板 热 轧
所占比例(%)	45	100	84	83	63	11	24	4	0	0

表1 紧凑型电炉钢厂在钢产品中的份额(1986)

电炉炼钢的发展 不仅有外部的需要,更有其内在的动因.30 年来,电炉 炼钢的装备、工艺都发生了脱胎换骨的彻底变化,预计到本世纪末,电炉钢产 量将进一步上升,在西方工业国所占份额逼近40%,而在世界总产量中的比 重,约占1/3.

2 现代电炉炼钢的主要特征——高效节能

匡 迪 **父**

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

传统的电炉炼钢速度慢、效率低、能耗高,因此,仅适用于高合金钢与特殊钢的生产.但是 20 世纪 60 年代以后,为了适应利用废钢生产碳钢棒材的 需要,先后扩大炉容,增加氧气吹入量和采用煤氧烧嘴,超高功率,水冷炉壁、 炉顶,以及炉外精炼等技术,使出钢至出钢的时间缩短 60%,电耗降低 30%, 电极消耗减少 60%,从而使生产成本降到"高炉-转炉"法之下.典型的变化 (1965—1985 年)可用图 3^[3]表示.进入 90 年代先进的电炉炼钢应符合以下 指标:



出钢至出钢时间 ≯ 70 min
 电耗 ≯ 400 kWh/t
 电极消耗 2 ~ 2.5 kg/t
 水冷炉壁寿命 ≮ 3 000 炉

偏心炉底出钢降低出钢 温度20~30

要达到上述指标,大型化是前提条件.以美国为例,150 t 以上的大电炉共有 42 座,从数量上看只占其电炉总量的16%,但是其产量都要占到电炉钢总产量 的52%.据美国钢铁协会的资料,美国电炉钢的78%,是用100 t 以上的大电炉 生产的,而25 t 以下的电弧炉,仅用于高温合金、精密合金和合金工具钢的生产.

大型化电炉的超高功率和水冷炉壁技术,已有许多专著,限于篇幅,在此 就不赘述了.值得我国电炉炼钢工作者重视的是,近年来,国外电炉已越来越 广泛地引入多种热源(氧气,氧油烧嘴,氧气煤气烧嘴),以解决高速熔化与 电弧加热不均匀性的矛盾.

如德国的 BSW 厂(Badische Stahl Werke)的烧嘴、氧枪最佳配合法就是一 个突出的例子.该厂拥有2台77 t 超高功率电炉,变压器容量为57/68 MW 采 用全水冷炉壁和水冷炉顶,偏心炉底出钢.为了提高冶炼速度,BSW 在电弧炉 的低温区加了三支功率各为2.25 MW的烧嘴,并在炉门口用机械手插入两支氧 枪(见图4).采用这个系统后的操作如图5 所示.冶炼时间及电耗的对比为:



图 4 EBT-UHP 电炉低温区及烧嘴、喷枪位置 (a) 渣线位置;(b) 水冷块烧嘴、喷枪位置

121

、 综 述 不用此系统时65 min /460 kWh ;只用氧枪时62 min /430 kWh ;采用此系统后 57 min /400 kWh^[4].

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)



烧嘴和喷枪的用氧周期 图 5 另一个强化冶炼,均匀熔池的主要趋势,是把转炉底吹搅拌技术引 入电炉 这一技术始于 80 年代末 90 年代初 首先是由美国碳化物联 合公司的林德分公司和德国的蒂森钢铁公司,在长寿命不堵塞底吹装 置的基础上发展起来的.蒂森吹气元件的布置,是在底部电极圆周上 安置 3 个,另有一个附加,见图 6^[5],而林德公司在 Armco 钢厂试验时 的 DPP 元件,是安置在电极圆周稍外的三个电极之间,见图 7^[6]. 透气 元件的示意见图 8. 在 Armco 钢厂冶炼不锈钢时,其寿命为 90 炉或约 280 接触钢液小时. 底吹搅拌的效果,主要表现在熔池温度均匀化,从 而可以在低碳钢冶炼时降低出钢温度7~8 ,经过底搅拌的钢液,出 钢前、后的温降减少20 ,这显然是由于熔池温度均匀后,出钢前所测 温度准确性提高所致. 根据 Armco 厂冶炼不锈钢时搅拌与不搅拌各 30 炉的对比,出钢温度可平均降低32 ,而钢包中温度可降低 28 .另 一方面,底吹也为大电炉冶炼超低碳钢开辟了一条简捷可行的路子, 由于钢渣间的搅混,使熔化最终碳含量为0.03%~0.04%,而不搅拌 的对比炉号,则为0.06%.与此同时,渣中含铁量减少5%~10%,能 耗降低 10~20 kWh /t, 冶炼时间平均缩短2.5 min(130 t UHP 电炉冶

122

炼时间原已很短,在70 min 左右).



在 20 世纪的最后 30 年中,出现过两次能源危机,其结果是迫使"能耗大户"的电炉炼钢业千方百计地降低能耗.在美国 1987 年前后,电炉炼钢吨钢

一、综

述

的总能耗有一个显著的变化,大约从650 kWh 降到475 kWh,而从能耗结构 上可以看出 这是氧和氧燃料烧嘴取代了电能的结果 从而使能耗在整个炼 钢成本中所占的份额,下降到12.9%(包括电、氧气、燃料等)^[7].

作为现代化电炉炼钢发展的各种新技术,都有其显著效果的一面,但同 时也会带来若干缺点和问题,可将它们归纳如表 2^[7].

E迪 送──钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

技术	带来好处	引起问题
水冷炉壁	 ・提高炉衬寿命(>3000次) ・允许超高功率输入 ・耐材费用大幅下降 	・ 较高的热损失 相当于10~ 12.5 kWh/t・h
水冷炉顶	 ・提高炉顶寿命 ・ 允许超高功率输入 ・ 耐材费用下降 	・10~12.5 kWh/t・h 的热 损失
喷水冷却炉壁及炉衬	• 同水冷炉壁	・ 5 ~ 7 kWh/t ・h 的热损失
电极喷水冷却套	 ・ 电极单耗降低 10% ~20% 	· 绝缘及隔水设计比较困难
氧气一燃料烧嘴	 ・降低电耗 70~100 kWh /t ・降低电极消耗 ・缩短冶炼时间 	 ・ 维修保养工作量增加 ・ 效果大小与能否优化控制 有关
高电压变压器使用	 ・ 降低电极消耗 ・ 缩短冶炼时间 	 通常要重新设计、更换二次 侧短网设施
数控电极调节器	 ・降低电耗 ・减少电极消耗 ・减少电极折断 	无
偏心炉底出钢	 ・ 无渣出钢 ・ 较低的出钢温度 (出钢温降可减少 20~30) ・ 降低电耗与电极消耗 	· 维护工作量大且需专门技术
高速可控吹氧及喷 碳粉	 脱碳过程可控 缩短冶炼时间 泡沫渣可快速升温,降低电耗 缩短冶炼时间 	 经常需要重新设计、更换布 袋除尘器或整个系统

表 2 现代电炉炼钢技术评价

(续表)

一、综

述

技术	带来好处	引起问题		
废钢预热	・ 节电 50 kWh /t ・ 减少电极消耗	 ・ 需另加预热设备 ・ 车间设有足够场地、空间 		
电炉炉底吹气搅拌	・ 熔池反应平衡、温度均匀 ・ 节能 5 ~ 15 kWh /t	 专门设计的吹气元件 炉底在更换吹气元件时的维 修工作量大 		
直流电弧炉	・ 电极消耗减少至 1.05 kg/t 以下 ・ 节电 5 ~ 15 kWh /t	 ・大型炉熔池搅拌差 ・炉底保养工作量大 ・长电弧、要求大渣量 		

综上所述,这些新技术的应用及其效果的好坏,将在很大程度上取决于能否正确掌握其特点,扬长避短,因地制宜地开发,否则不一定能达到预期的效果.

3 几种开发中的新型电炉炼钢技术

3.1 **K-ES** 法——低电耗高生产率电炉炼钢工艺^[8]

这是德国 Keockner 公司将转炉上的 OBM, K-OBM 或 KMS 等技术嫁接于 电炉炼钢的产物. 该技术先后在东京钢厂 27 t 电炉、意大利菲拉里钢厂 80 t 电炉和阿赛列钢厂 72 t 电炉上获得成功,其工艺要素如图 9 所示. 在菲拉里 厂的试验炉参数见表 3. 其试验结果,由表 4 给出. 除表列之数据外,还要消 耗 15 Nm³/t 天然气,但相应可节省 65 kWh /t 电. 电极消耗仍保持2.7 kg/t 不 变.

表 3 K-ES 法在菲拉里厂的试验条件

炉売直径 (mm)	出钢量 (t)	变压器 (MVA)	最高二次 电压(V)	电极直径 (mm)	炉壁	炉顶	氧 枪
5 300	80	40	533	600	水冷	水冷	水冷、超音速喷口

注:试验无废钢预热,无炉底出钢,无钢包精炼炉

	用 K-ES 前	用 K-ES 后				
出钢→出钢(min)	63	53				
电耗(kWh/t)	390	325				
 天然气消耗(Nm ³ /t)	6	6				
碳粉消耗(kg/t)	8	14 ~ 23 *				
氧气消耗(Nm ³ /t)	35	50				
出钢温度()	1 685	1 685				

表 4 K-ES 法在菲拉里厂的试验结果

* 波动取决于配料中生铁的比例

⊑ 辿 选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)



3.2 烟道竖炉式电炉法

此法是英国 Co-Steel 谢纳斯厂开发的^[9],第一座带有烟道竖炉的电 炉已于1992 年4 月投入生产,该炉炉壳直径 6.1 m,出钢量 110 t,变压器 80 MVA,全水冷炉衬.烟道竖炉电弧炉的示意图如图 10 所示.竖炉部分 有可容纳 55 m³/h,即 40%的入炉废钢.向熔池喷吹氧气和碳粉,形成泡 沫渣,再由烧嘴吹入超声速氧流(流量为 4 000 m³/h,压力 1.2 MPa)促使 完全的二次燃烧,提高废气温度,预热入炉之废钢.在传统的电弧炉中, 废气出口温度为1 200~1 500 .由于废气热损失减少,节电70 kWh/t,治 炼时间也缩短了 7 min,这是因为废气中 60%的热量被炉料预热吸收之 故.



图 10 Co-Steel 谢纳斯厂安装的竖炉

图 11 双竖炉工艺布置图

对烟道竖炉式电炉法的进一步发展 ,是采用双炉法(见图 11)^[9] ,它可节 电 90 kWh /t.

3.3 康钢法(Consteel Process)

康钢法是 1989 年底在佛罗里达钢铁公司的厦洛特厂(Charlotte)投入 运行的^[10]. 它是在一座42 t 电炉(变压器功率 22 MW;炉壳直径 5.03 m) 上,连接一每分钟输送 1.5 t 废钢,可将废钢预热到 500°F(260)的预热 送料器(其长度为 38.4 m).

而在这之前是和一个 40.23 m的装料输送器相接, 设备布置如图 12 所示.该系统的设计生产速率为 54 t/h,但实际达到61 t/h, 最低电耗降到 340 kWh /t, 月平均电耗为 362 kWh /t. 整个设备运转正常,如 1992 年 10 月通过康钢系统连续 装废钢的百分比达到



综

述

97.4%.在该年的前9个月中,此比例波动在95%~100%之间.投产以来,此系统共输送预热后的废钢80万吨,取得令人瞩目的效果.

当前电炉炼钢的另一热点 ,是直流电弧炉及其应用. 因限于篇幅,在此不再详细分析.

4 结论

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

在 20 世纪后半叶,电炉炼钢已从负担 10% 左右特殊钢、高合金钢的领 域走出来,开始扮演两大主要炼钢法之一的角色. 随之而来的是容量扩大,输 入能量密度提高,炉衬长寿化,以及将转炉、平炉上行之有效的若干手段(如 烧嘴、搅拌、炉料预热、大量吹氧等)移植于电炉,使电耗降至 60 年代初期的 60%,熔炼速度也达到 100 t 以下氧气转炉的水平. 从原料平衡和生产的优 化出发进行分析,预计到 20 世纪末,电炉炼钢的比重 将占到 40% 左右.

参考文献

- [1] Tanka K. Future Trends in the Technological Evoluthion of the Japanese Steel Industry. Iron & Steelmaker, 1988, 15(12):11
- [2] Fruehan R J. Challenges and Opportunities in the Steel Industry. Iron & Steelmaker, 1993, 20(3):59
- [3] Kreutzer K W, Solomon P J. Second European Electric Steel Congress. Florence, Italy, 1986
- [4] Aeoph H, et al. A New Concept for Using Oxy-Fuel Burgers and Oxygen Lances to Optimize Electric Arc Furnace Operation, Iron & Steelmaker, 1989, 16(2):29
- [5] Bachmayer J, *et al.* Bottom Stirring with the Thyssen Long-Time Stirrer at the Oberhausen EAF Shop of Thyssen Stahl AG. *Iron & Steelmaker*, 1991, 18(2):22
- [6] Cipolla J, et al. Experience of Inert Gas Stirring in the EAF at Armco Butler. Iron & Steelmaker, 1991, 18(2):27
- [7] Schroeder D L. Use of Energies in Electric Furrace Steelmaking Shops. 1990 Electric Furnace Conference Proceedings, 417
- [8] Hauck F, Schlebusch W. The K-ES Process—High Productivity EAF Steelmaking with Reduced Electrical Energy Consumption. *Iron & Steelmaker*, 1991, 18(5):65
- [9] Fuchs Systemtechnik. The Fuchs Shaft Furnace at Co-Steel Sheerness, Iron & Steelmaker, 1993, 20(2):21
- [10] Hooper J W. Results Obtained with the Consteel Process after Three Years of Operation. Iron & Steelmaker, 1993, 20(2):25

The Development Tendency of Electric Furnace Steelmaking

Abstract The thorough changes in EF steelmaking equipment and processes in the recent 30 years were described in this paper. The new EF steelmaking processes which are still in the course of development, such as K-ES, chimney shaft furnace and Consteel Process were also presented. The modern EF steelmaking with high efficiency and energy-saving is thought to be one of the two major steelmaking processes in the world.
熔融还原技术的发展^{*1}

1 前言

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

熔融还原(SR)指的是用碳或以碳为主的还原剂还原金属氧化物熔体的 反应.由于钢铁工业迫切希望改变能源,降低投资,减少污染,提高市场适应 能力,近年来已促使熔融还原成为国际冶金界注目的一项新技术.瑞典、日 本、联邦德国等国家目前站在这一领域的最前列,虽然迄今熔融还原技术还 只处于实验研究或半工业性试验的阶段,但其前景预计是光明的,就熔炼生 铁而言,估计90年代中就将具有生产规模,21世纪很可能成为高炉的竞争 对手,除了生铁和铁合金的生产之外,将熔融还原技术直接用于钢的合金化 更易取得明显的经济效益和社会效益.

本文旨在讨论熔融还原技术的优点和发展,并在此基础上找出适应于我国国情的技术路线.

- 2 熔融还原法的优点(和高炉、直接还原、埋弧电弧炉的 比较)
- 2.1 能源

高炉(BF)的高效率主要取决于料柱的良好透气性,为此,BF法生产必须要有焦炭(和团矿)的供应,面对着焦煤资源日益枯竭的危机,冶金学家不

^{*} 本文合作者:蒋国昌.原发表于《上海金属》,10(2),3~12(1988)

得不寻找新的出路.

直接还原(DR)法就是非 BF 法中的一个选择,它的开发较 SR(熔融还原)法早,而且在 60 年代后已登上工业生产舞台,但这一方法的主流是气体还原,在石油危机的冲击下,它的设备能力迄今只利用了一半,预计其发展将受到很大的束缚.

作为目前铁合金生产主体设备的埋弧电弧炉(SAF)是以巨额电能消耗 闻名的,对我国这样一个电能甚缺、电费昂贵的国家,探索一条非电热还原的 技术方法,至少在某些品种(如 MnFe 以及 CrFe)的生产中是有重大意义的, 另外, SAF 的稳定运行也有赖于料柱的良好透气性,它和 BF 同样不能摆脱对 焦炭的需要.

SR 法的优越性之一就在于它改变或扩大了冶金生产可资利用的能源,可以完全不用焦炭或少用焦炭.其燃料还原剂的来源丰富,且单价低廉,符合我国的能源结构.

2.2 生产率

表 1 表明 SR 的生产率比 BF 和 SAF 高得多 其原因是 SR 法的能量密度 要高数倍. 加之宏观及微观动力学条件优越 ,所以反应速度很快.

士注	生产፯	簳 t / m ³ · d	能量密度[4]	生产成本[6]	能耗(一次	
万広	生铁	高碳铬铁	MW/m^3	US \$ /t	能源) ^[9] GJ	
BF	$1.5 \sim 2.5^{[1]}$		0.4(用空气)		19.63	
SAF		2 ~ 2. 5 ^[2] (7 000 kVA)	0.5~1(UHP-EAB)		41.11~43.03 (炼铁)	
LD			1~2(用O ₂)			
SR	2 ~ 10 ^[1]	约 10 ^[3] (40 t 转炉)	3(高压用 O ₂ 、N ₂ 仅) 作搅动 送粉用)	120 ~ 133	17.2 ~26.36	
DR				131 ~ 138		

表1 SR 法与 BF、SAF、DR 法的生产率、成本和能量密度能耗的比较

2.3 生产规模和生产成本

一般来说,每种设备都有一个临界规模(相应于某一给定的生产条件), 超过这个规模时其生产成本才具有竞争力,例如高炉只有在其生产规模大于 综

述

1.5~0.5 Mt /a^[5],才可能经济地生产. 而 SR 法的临界规模甚小,仅0.1~



图 1 生产规模对铁水成本的影响 (电价 US \$0.021 8/kWh ;短焰煤价格 US \$58/t ;焦 煤价格 US \$82/t)

0.5 Mt/a ,所以可适应于中小型工 厂 ,BF 和 SR 临界规模的比较见 图 1^[6].

DR 法和 SR 法生产成本的比 较见表 1 .这里要说明的是 DR 法 的产品只是海绵铁 若把炼钢的成 本估计进去 ,SR 法的优越性就明 显了.

关于 SR 和 SAF 在冶炼铁合 金成本方面的比较目前尚缺乏公 开发布的数据,然而从能耗(见下 述)和电价完全可以估计到 SR 是 更经济的冶炼方法.

2.4 粉矿的直接利用

开采出来的金属矿中,粉矿往往占相当大的比重,BF 法和 SAF 法都必须 通过烧结或造球之后才能利用这些粉矿.SR 法在其开发之初,曾期望能完全 排除烧结或造球.尽管经过长期的努力还没有实现这一愿望,但在目前得到 较多支持的二步 SR 法(见后述)中有的也可以直接利用粉矿.这主要是取决 于所用的预还原方法,例如用流化床者即可.

2.5 能耗

匡迪

Ŷ

选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

虽然已有若干文献讨论了 BF 和 SR 的能耗比较 认为 SR 的能耗可望优于 BF (见表1)但这一论断看来还须探讨.

对高炉来说,在整个炼铁过程所需的 能量中,用于烧结和炼焦的占1/3,见图 2,这两项总计约4.18~5.02 GJ/t^[8],虽 然 BF 废气的温度较低,但废气量甚大. 并且其中只有一部分通过热风炉回收能 量,从这意义上说 BF 是一个开放系统.

二步 SR 法由预还原和终还原组成,



图 2 钢铁冶金过程的能耗比例

和 BF 比较,虽然两个反应器的热损失总量要大一些,另外,煤气的输送和处理以及氧气的制造等都需消耗能量.但是 SR 法大体上是按"封闭系统"设计的,使用了多种方式实现能量的反馈利用,从能耗的角度来看,能量的反馈利用正是 SR 法的生命线.

和 SAF 比较 *S*R 的能耗是优越的 ,目前 ,SAF 用预还原矿生产高碳铬铁时的电耗高达 2 300 kWh /t^[1],采用 SR 法可望减少 50% ,此外 ,还应考虑到由一次能耗转化到电能时的能量收得率一般仅 35% ^[4]. 所以 SR 法冶炼铁合金其能耗指标远优于 SAF ,见表 1.

2.6 设备投资和污染

炼焦和烧结这两个工序在 BF 法(或 SAF 法)的总投资中占相当大的比 重 并且它们也是最严重的污染源,而现有的各种 SR 工艺方法至少可以排除 炼焦和烧结两者之一,再加上 SR 法可以较小的工业规模实现经济生产,所以 其投资比 BF 的低(见表2) 污染公害也较弱.

	BF	SR
生产能力(Mt/a)	3.65	0.45 ~ 1.30
总投资(×10 ⁶ US \$)	1 500	130.5 ~ 396.5
	411	205 ~ 305

表 2 BF 和 SR 的投资比较^[10]

2.7 市场适应能力和过程的可控性

在这两方面 *S*R 法显著优越. 因为它的规模可以较小 .整个系统不复杂, 所以改变产品结构较 BF 容易,例如,用 *S*R 法设备既可冶炼生铁又可冶炼 Fe-Cr 等铁合金. BF 和 SAF 就没那么容易. BF 过程的可控性差与 BF 中存在 软熔带有密切关系,*S*AF 中除了类似的软熔带之外,还有"亚还原产物"和 "过还原产物"等反应的相互干扰^[11]. 而 *S*R 法则排除了这些问题,工艺操作 的自由度较大.

3 早期 SR 法的主要问题

表 3 列举了几种早期发展的 SR 工艺方法,后来都因为一些共性的难题

无法解决而最终被放弃了.

<u>匡迪</u>没 <u>betrann</u> 选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

名 称	开发者	特征
Basset	丹麦 F. L. Smith & Co	低速回转窑
StÜzelberg	德 Demeg 公司	水平低速回转炉,由预热及还原两部分组成
Dored	瑞典 Domnavert 厂	Kaldo 型反应器 30 r/min
CIP	英 BISRA(BSC)公司	高速回转炉(水平倾角3°)130~170 r/min
Rotored	意大利 CSM	高速回转炉(垂直)105 r/min
U. S. Steel	美 U.S. Steel 公司	还原剂直接喷入氧化铁熔体
马野		还原剂直接喷入氧化铁熔体、CaO过剩
Jet Smelting	加拿大 Ontario Reseerch	铁矿粉和石灰喷入火焰中
Flame Smelting	英 BISRA(BSC)	预还原铁矿粉煤粉和氧一起由烧嘴喷出
Eketorp-Vallak	瑞典	铁矿粉沿炉壁落入火焰中 燃料喷入熔池

表 3 早期发展的 SR 法^[9,12]

除 Flame Smelting 法之外,这些方法均是一步法,即在一个反应器中将铁矿石直接熔炼成铁水,它们的主要困难有以下两点.

(1) 渣中(FeO)太高,因此对炉衬的侵蚀极为严重,只有高速回转炉用铁水隔绝了渣和衬的直接接触,但同时却又导致设备振动等问题,还 是无法立足.

(2) 如在一个反应器中完成全部还原反应,需要输入巨大的热量,但依 靠燃料燃烧 要将气相的热焓有效地传递给熔池而又不影响还原过程却远非 易事,近代熔融还原的主要倡导者 S. Eketorp 在总结 SR 技术的发展经验时 已指出传热问题是当时没有能解决的最主要的难题^[13],Jet Smelting 和 Eketorp-Vallak 法虽使矿粉直接通过火焰,但没能解决问题.

Flame Smelting 虽是二步还原法,但技术尚不成熟,能耗颇高,仍难以与 BF 竞争.

4 近代的 SR 技术

表4 列举了近代的 SR 法 这些方法都是二步法 在这些方法中预还原所 起的作用可概括如下.

(1) 大大减轻了终还原过程的负荷 减轻了炉衬被侵蚀的程度 减少了

134

表 4 近代的 SR 技术^[1,5,16,20]

一、综 述

(续表)	生产成本 (US \$ /t 铁水)	133	$105 \sim 116$	
	操作费用 (US\$/t铁水)		25	
	能耗 (GJ)	18.8	$15.5 \sim$ 15.7	
	投 资 (US\$/4铁水)	$205 \sim 225$	$120 \sim 150$	
	发展规模	商业性	200 t /d 3×10 ⁴ t 级 工业规模	试验规模 6 t /d
	过程基本特征	$\vec{W} \rightarrow \begin{bmatrix} \hat{R} \in \# \\ \vec{W} \rightarrow \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{BRI}} \begin{bmatrix} SAF \\ OI \oplus \widehat{W} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{CFB}} \begin{bmatrix} CFB \\ \vec{H} & \\ OI \oplus \widehat{W} & \\ H & $	<u> </u>	<u>除</u> 一 酸 (一 (一 (一) ()) () ()) () ())) ())) () ())) ())) ())) ()))) ())))) ()))))))))))))
	方法	Combismelt (Lwrgi / Demag 两公 司)	KR (Krupp/ VOEST- ALPINE 两 公司)	用崎 (川崎制铁公 司)

_______ Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选——钢铁冶金卷(<)

投 资 能耗 操作费用 生产成本 (US\$/t铁水) (GJ) (US\$/t铁水) (US\$/t铁水)		$\begin{array}{c} 10.7 \\ 14.3 \end{array}$	
发展规模	试验规模 8 t /d	试验装置 3 t / 炉	试验装置 6 t / 芍
过程基本特征	確実 確実 市 日 市 日	雅气 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	路矿————————————————————————————————————
方法	住友(住友金 属工业公司)	COIN (Krupp 公司)	CIG (日本铁钢联 盟 /瑞典 STU)

(续表)

一、综 述

(续表)	生产成本 (US\$/4铁水)		
	操作费用 (US\$/t铁水)		
	能耗 (GJ)		
	投资(US\$/4铁水)		
	发展规模	中 试 規 模	中试规模
	过程基本特征	 葉信 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	探索 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 「 」 」 」 「 」 … 」 …
	方法	CGS (住友金属工 业公司)	MIP (KHD/住友 金属)

______ Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选── 钢铁冶金卷(A) 必需的能量输入(图3)而且还减少了终还原反应器中气体的释放量.

以转炉型终还原反应器为 例. 其生产率显然和矿粉供应 速度有关. 而后者又受限于此 反应器中的能量输入和其中的 气体释放量. 就氧化铁的还原 而言,其气体释放量大概是 LD 炼钢时的 6 倍. 所以,若 SR 转 炉炉膛里的空气流动条件与 LD 的相似,则供矿速率不得不 限于 0. 67 t /m³ · h^[14].



对于铁合金的熔融还原 ,预 还原的作用更大. 因为在预还原

过程中利用添加剂的催化作用看来是提高整个还原速度的重要途径[15].

(2)有了预还原就可把终还原的废气用作预还原过程中的燃料和部分 预还原剂.并且可将预热了的矿块或球团加入终还原反应器.这是实现封闭 系统的最理想的途径,从而使 SR 法在能耗上优于 BF 法.

由表4可见,近代 SR 技术中所用的预还原反应器实际上也就是 DR 法 所用的设备,包括移动床竖炉、流化床(闪烁炉)和回转窑,只是,对还原率的 要求在 SR 系统中可以较低一些.目前,这几种方法谁优谁劣尚难定论.如果 能够充分利用终还原器的废气处理含碳球团,看来移动床竖炉有其优点.因 为它的能量利用率高,设备的利用系数比回转窑大得多.而过程可控性比流 化床好.最近日本又在开发高压竖炉^[8],KR 法已在使用高压竖炉,可能会使 这一方法具有更大的吸引力.

近代 SR 技术中的终还原反应器可分为三类:焦炭充填床竖炉型、电加 热型和铁浴型(转炉型).

金属矿的熔融还原是个大量吸热的反应过程,单从供热来说,采用电加 热很是优越,而 Elred Inred 和 Combismelt 法的特点在于它们都是将电作为一 种中间的能量传递形式,也即是将废气的物理热与化学热转化成电能,再用 电加热熔池,虽然能量转化时不可避免有损耗,但整个系统的能量平衡表明 尚有富余,或许铁合金厂将较乐意接受这些方法.

和电弧加热比较 Plasmasmelt 系统中使金属氧化物直接通过等离子体得到加热和还原是最诱人的技术 ,但在我国这样一个缺电的国家里 ,作为生铁

一、综 述

的熔融还原方法其竞争力不强.

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

比较起来,可能铁浴式的 SR 反应器无论是冶炼生铁还是生产铁合金都 最有吸引力.因为这一类 SR 技术以非焦煤为惟一的能源,能耗低,在进行熔 融还原的同时还可产出质量稳定的煤气作为副产品.另外,熔池活跃有利于 熔融还原反应的发展,所以生产率很高.

在铁浴型反应器中怎样解决供热问题?现在依靠的是预还原、热装和二次燃烧三者的配合.按作者的观点,过高的二次燃烧率是不利的.因为这必然导致炉气温度激增而烧坏炉衬,看来为了使气相的高热焓能够通过厚渣层(这是铁浴反应器中 SR 过程的一个特点,即渣层厚度和铁水深度几乎相等)有效地传给铁水而又不严重影响还原进程,必须造成渣金两相间的充分混合.这样,处于"卷入-分离"循环状态中的渣滴可有效地传递热能^[17,18].

总之 纵观 SR 技术的发展 ,可发现有一条清晰的线索——追求更合理的供热和利用废气能量的方法.

最近铁浴型反应器的另一个新发展就是趋向于高压运行(0.2~0.3 MPa). 这样做可以提高能量密度,促进二次燃烧,增加供氧强度,减少反应放气量,抑制喷溅.可以认为这是一个有极重要意义的动向.

5 利用 SR 技术进行钢的直接合金化

利用 SR 技术直接进行钢的合金化是国际上的一个新动向.目前虽 然还缺乏全面的经济效益评价报告,但是作一个粗略的能耗估计已属可 能.根据 80 吨电弧炉用 Cr 矿(含31% Cr 和 21% Fe) 熔炼不锈钢母液的 试验^[19],假设 Cr 矿预还原率为 50%,按还原出1 t 纯 Cr 折算的电耗是 约 2 700 kWh. 而按 SAF 用预还原矿熔炼高碳碳铬铁时的数据折算出的 相应电耗是约 3 290 kWh^[1].可见,用 SR 技术直接进行钢的合金化在经 济上颇具竞争力,技术上又比冶炼铁合金容易,所以这一领域里的研究 报告日益增多.

在我国,电弧炉冶炼低合金钢(如滚珠钢)时用 SR 技术直接进行合金化 的试验也已开展,初步的成果是鼓舞人心的. 电弧炉熔炼高 Mn 钢和不锈钢 母液的试验以及转炉冶炼低合金钢的试验也正在筹备. 作者以为试验成败的 关键可能和预还原矿成分及结构的优化密切有关,即供钢的直接合金化用的 预还原矿和供 SAF 冶炼铁合金用的应有不同的特点.

6 结束语

(1) 从 SR 技术优点的分析中可以看到这是一项大有发展前途的新 技术.

(2)从 SR 技术的发展历史可以看到改善供热和充分利用废气能量的重要性.

(3) 铁浴反应器最有吸引力.

(4)用 SR 技术直接进行钢的合金化 对我国可能是最现实的课题.

参考文献

- [1] 浜田尚夫. 溶融还原技术开发の现状と将来. 铁と钢, 1986, 72(15), 1991-2000
- [2] G. Volkert. 铁合金冶金学. 上海科技出版社 ,1978
- [3] 日本专利 特许公开昭 58-100656,100657,157923
- [4] S. Eketorp. Process Metallurgy. 1983 年在北京钢铁学院讲学时的讲义
- [5] S. Jana. The application of directly melting processes in South-East of Asia. SEAISI Q. 1985(4) 23-28
- [6] J. O. Edström. Smelting reduction : economic viability. Steel Times International , 1983 , Sept , 48-57
- [7] 槌谷畅男.新制铁法の开发と展望.铁钢界,1984(6),46-53
- [8] 林洋一. 溶融还原制铁法开发の现状と今后的课题. 铁钢界 ,1985(6),72-77
- [9] 日本工业技术院. 金属の新还原プロセスに关するテクノロジーァセスメント(铁及 びフェロァロイ溶融还原法). 日本产业技术振兴协会,1983
- [10] J. J. Moore. An examination of the new direct smelting processes for iron and steelmaking. J. of Metals , 1982(6) , 39-48
- [11] Jiang Guo Chang. A new concept of manu-facturing Si or FeSi using plasma. Internal Report of SINTEF, Norway, 1986
- [12] 中村正和.溶融还原に关する技术开发の现状.铁と钢,1981,67(3),480-489
- [13] S. Eketorp. Smelting reduction principles and possibilities. Proceedings of SISSR 1986. 9
- [14] R. Thielmann. Herstellung von Roheisen und Stahlvorschmalzen aus Feinerzen durch Schmelzreduktion. Stahl u Eisen, 1981, 101(13/14), 71
- [15] Jiang Guo Chang. A literature review on smelting reduction of Fe-Cr-C. Internal Report of KTH, Proc. Met. Dept. R12/86, 1986

一、综
 述

- [16] 铁钢技术の进步 2.5 高炉にょらざゐ制铁法. 铁と钢, 1985, 71(3), 361-367
- [17] Jiang Guo Chang. Slag-metal mixing in a converter with combined blowing, as applied to SR of Mn. Scand. J. Metall, 1987, 16, 42–47
- [18] Jiang Guo Chang. A suggestion to the further studies on SR of ferroalloy. Internal Report of KTH. Sweden, R13/86, 1986
- [19] 池田敞世. 电气炉におけるCr 矿石使用技术の开发. 铁と钢 86-S216
- [20] 西田礼次郎. 溶融还原フロセスを中心とす为各种制铁法の比较. 铁と钢 85-S920-S921
- [21] K. Upadhya. Innovative iron and steelmaking. J of Met. 1986, (3) 46-51

不锈钢精炼技术的最新进展及 其理论基础^{*1}

摘要 本文回顾了不锈钢精炼技术在最近二十年的发展,指出通过炉 外精炼,已使总铬回收率达到99%,而成品碳可低于300 ppm,钢中氧、氢、 氮及各种有害元素的含量均可降到极低水平.在各种炉外精炼方法中,以转 炉型的稀释气体精炼法(AOD)最有前途,生产着目前世界上75%以上的不 锈钢.而这种方法最近的进展,是采用顶底复吹及铁水直接吹炼,并用空气 取代85%的氩气.

文章还就不锈钢精炼过程,渣中铬还原的热力学和动力学,以及它们在 实际工艺过程中的应用进行了讨论和分析.

1 前言

1910~1914 年,作为现代不锈钢基础钢种的 1Cr13~4Cr13, Cr17~ Cr28,1Cr18Ni9 等马氏体、铁素体和奥氏体不锈钢,先后在英国、德国和法 国问世.但一直到 30 年代,这些钢种都是在坩埚中进行小规模熔炼,不能 广泛应用.40 年代不锈钢的需求量激增,于是在美国建立起了一批以电弧 炉为主要生产手段的不锈钢专业小厂.以后,由于电弧炉返回吹氧法的采 用,使不锈钢生产成本大幅度降低,生产率显著提高,不锈钢逐渐成为特 殊钢生产中的一个重要组成部分.到不锈钢诞生半个世纪后的 1965 年, 在主要产钢国家中,不锈钢产量已超过总钢产量的1%,约占特殊钢产量 的 10%,而其产值则占到钢铁工业总产值的 8%~10%^[1].70 年代中 期以来,石油危机引起西方世界经济萧条和钢铁工业减产,从而使世界

[、]综述

^{*} 原发表于《上海金属》 9(5) 1~9(1987)

钢铁生产的年均增长率,由 60 年代的 5% 左右,下降为 70 年代的 1.5%,然而不锈钢却因为精炼技术的进步,仍保持着 5% 以上的高增长 率^[2].1965~1985 年期间,世界主要产钢国家,以及中国的不锈钢生产 量见表1^[3].我国从 50 年代中期开始冶炼不锈钢,相当长的时间里都是 采用返回吹氧法,产量的增长一直不很快.到 80 年代后,由于炉外精炼 法的采用,增长速度明显提高,目前产量水平大抵与英国相近.

年 份	美国	日本	联邦德国	法国	瑞典	英国	合计*	中国
1965	1 352	660	285	246	275	239	3 184	49.4
1966	1 493	755	308	287	290	218	3 533	
1967	1 371	1 081	354	328	304	216	3 801	
1968	1 299	1 198	416	367	350	226	4 082	
1969	1 418	1 238	488	422	367	233	4 379	
1970	1 163	1 640	504	467	394	290	4 762	60.8
1971	1 143	1 404	401	407	340	191	4 152	
1972	1 413	1 421	518	480	382	196	4 700	
1973	1 716	2 128	620	521	467	240	6 050	
1974	1 955	2 037	688	570	519	226	6 542	
1975	1 013	1 646	437	419	419	148	4 559	73
1976	1 528	2 203	673	497	418	224	6 196	56
1977	1 696	2 168	636	572	325	194	6 566	60.9
1978	1 763	2 074	761	538	360	238	6 810	88.8
1979	1 913	2 270	821	613	418	266	7 500	100
1980	1 537	2 292	816	594	379	144	6 960	86.3
1981	1 582	1 923	754	509	330	243	6 434	97
1982	1 1 1 9	2 193	680	529	329	219	6 220	140
1983	1 591	2 296	747	544	372	229	7 031	218.5
1984	1 608	2 678	878	646	441	256	8 057	205.7
1985	1 527	2 716	807	560	435	283	7 948	272.5
	1	1	1		1		1	1

表1 1965~1985年期间主要产钢国家以及中国的不锈钢产量(千吨)

* 苏联、东欧国家及中国未计算在内.

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

值得指出的是,尽管用工业方法生产不锈钢只有六十年左右的历史,但 其精炼方法的变革,却远较有一个世纪以上历史的碳素钢近代精炼法为大. 一方面固然是不锈钢精炼过程要求高铬钢液降碳保铬,工艺上的矛盾比较突 出,从而迫使冶金工作者深入研究各种方法,提高其回收率;另一方面或许是 物理化学的基本原理在不锈钢精炼中成功地得到了应用.

最近 20 年来 不锈钢精炼法的进展如图 1 所示^[4].

	1965	1970 19	975 1980
电炉冶炼	高铬返吹 倒包法		
减压脱碳	Witten VOD 1965~67	Allengheng 大同 AVR L.F. 1972 1973 新日鉄 RII-OB 1971 1971	川崎制铁 SS-VOD 1976 TEW VODC
稀释脱碳	U.C.C. AOD 1968	Uddholm CLU 1973	

(a)



图 1 各种不锈钢精炼法的进展 (a)历史演变;(b)主要炉外精炼法示意图 一、综

述

2 不锈钢精炼技术的最新进展

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

目前,在日本、美国及西欧各主要不锈钢生产国家中,采用各种炉外 精炼法的生产比重,已超过91%,而其中主要是 AOD 法.从表2 可知, AOD 法在日本等国不锈钢生产中所占比重的提高,可十分清楚地看到这 种势头.

年份「	国别页目	日本	美国	联邦 德国	法国	瑞典*	英国	西欧 总计	西方国家 总计
1978 年	不锈钢产量 千吨 AOD ,%	2 074 43.0	1 763 91.8	761 63.4	538 34.5	360 55.1	238 66.4	56.5	6 810 63. 8
1981 年	不锈钢产量 ,千吨 AOD ,%	1 923 65.0	1 582 95.0	754 72.5	509 47.3	330 59.3	243 88.5	66.7	6 434 72.2

表 2 1978~1981 年 AOD 法的发展

* 瑞典另外 40% 的不锈钢是用与 AOD 原理相似的 CLU 法生产的.

以 AOD 法为代表的转炉型稀释气体脱碳法,之所以能击败以 VOD 法为 代表的真空减压脱碳法,是由于它的投资少(在西欧、北美大约是 VOD 的 1/ 3)、操作费用低(大约是 VOD 的 65% ~70%),而生产率高(同等容量下,可 高出 30% ~40%).因此,可以简略地认为,不锈钢精炼技术的最新进展,实 质上是 AOD 法的改进和完善化,现分述如下.

2.1 AOD 精炼工艺的改进——强化冶炼,以氮代氩

AOD 法最早在美国 Joslyn 厂是采用二段吹炼法的,而且第一段 O₂/Ar 比 控制得低(≤2)着眼于减少铬损.但这种吹炼法的冶炼周期长达110 min 不 但生产率低,而且炉衬寿命也只有40~60次.

70 年代,英国的 Spartan 厂、意大利的 Ipssaviola 厂以及美国的 Armco 厂都改用三段吹炼法,第一段 O₂ / Ar 比提高到 3 ,使钢液迅速升温至1 660 不 但没有增加铬的损失,且吹炼时间仅 90 min 左右.

最近的趋势,是把第一段的 O₂/Ar 比继续提高到 4 以上,强化冶炼过程, 并准确控制改变气体比例的转折点,使 AOD 的精炼时间不断缩短.例如日本 新日铁光制作所的一台 60 吨 AOD 炉,就是采用这种强化冶炼法,使精炼时 间缩短到 70 min 以内,最短的只有 55 分钟,因而提高了炉龄,最高曾达到 525 次^[5].

过去 在 AOD 操作成本中,昂贵的氩气(耗量达~18 Nm³/t)占了相当大的比重,也使无大型氩塔设备的钢厂无法采用 AOD 法. 众所周知,在冶炼不含钛的 Cr18Ni9 型钢时(AISI 304),氮含量即使高达 400 ~700 ppm 也是允许的,因为氮在此情况下作为奥氏体形成元素不但无害,还可以节约一部分镍,因此开发了以氮代氩的工艺. 图 2 表明日本太平洋金属 Hachinohe 厂以氮代氩率达到 85%时,成品钢含氮量也可控制在 580 ppm 左右. 图 3 是吹炼过程钢中氮的变化过程^[6].



图 3 EF-AOD 上艺中 AOD 吹炼过程氮的变化 (牌号:高氮含量的 AISI 304)

此外,美国 Alleghen Ludlum 钢铁公司的 Bradceridge 钢厂 100 t AOD 炉(最大出钢量为 120 t),从 1979 年中期改造供气系统,用干燥无油的 压缩空气及氮气来取代氩气及一部分氧气,1981 年 9 月投入使用,使该 厂生产成本锐减,仅一个月就节省 40 000 美元.以后发展到完全用压缩 空气来取代氮和氩,并取得了美国专利(US patent : 4260415),其供气系 统图见图 4^[7].

一、综 述



2.2 复合 AOD 法(AOD 法加氧枪)

匡迪

☆ 选──-钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

传统的 AOD 是底侧吹(或底吹)转炉 精炼过程的热量 ,全部来自 Cr、Mn、 Si、C、Fe 的氧化反应热. 表 3 所示为这几种元素的氧化反应热及其能量成本 的比较.

元素和电力	氧化产物	- ΔH ₂₉₈ (MJ/kg)	所需氧气(Nm ³ /kg)	相对的能量成本
С	CO CO ₂	9.20 32.8	0.93 1.87	0.5 ~1.6* 0.3 ~0.6*
Si	SiO ₂	32.4	0.80	2.2
Mn	MnO	7.0	0.20	6.0
Cr	Cr_2O_3	10.9	0.32	6.4
Al	Al_2O_3	31.0	0.62	3.7
Fe	FeO	4.73	0.20	1.8
电力	—	3.6 MJ/kWh	_	1.0

表3 AOD 中元素氧化热量及能量成本比较

*用烟煤作增碳剂时的相对成本。

由表 3 可见,最便宜的能源是碳,如果用烟煤做增碳剂,则只有在 CO 燃烧成 CO₂ 时,成本才会比电力低,因为碳燃烧成 CO 时仅释放出化学热 量的 1/3. 如在 AOD 上加一支顶吹氧枪,使氧气与熔池中生成的 CO 气呈 逆向吹入可促进其燃烧反应,这在日本星崎厂的 20 t AOD 炉上,被称为 AOD—逆向吹炼法(AOD-Counter Blow)^[8].采用这种方法后脱碳速度增 加 58%, CRE(Carbon Removal Efficiency)改善了 90%, 单位脱碳量的升 温速度 dT/dC%,从原工艺的 127 /% C,上升到 195 /% C. 炉子的 热效率由 64.1%提高到 72%.当然,采用 LD-AOD 时,还须注意废气显 热的回收.

由于 AOD 炉升温快,带来的两个直接好处是:初炼炉(电炉)的电耗可降低,以及由于 AOD 吹炼过程铬耗少,后期还原所用硅铁的单耗可减少.在 星崎厂 20 t AOD 上的实际结果是电炉电耗下降 78 kWh /t, Si 单耗减少 25%,缩短冶炼时间 11 min.炉龄达到 235次,耐材单耗为 6.7 kg/t.

2.3 LD-AOD 或 HM-AOD 法

日本太平洋金属公司和住友金属先后开发成功 LD-AOD 法. 铁水 先在 LD 转炉中脱 P、脱 C,添加铁合金等不同冷却剂,完成初步精炼, 然后再将半钢兑入 AOD 炉进行最后精炼. LD-AOD 双联与传统的电弧 炉-AOD 双联相比,由于采用高温液态原料,可节能14%. 同时,铁水 与废钢相比,Sn、Pb、Sb、As、Cu 等残余元素很少,有利于提高不锈钢 的质量.

在太平洋金属 Hachinohe 厂又开发了铁水不经过 LD 预精炼直接入 AOD 炉冶炼不锈钢的 HM-AOD 法(Hot Metal-AOD Process),又称为直接 AOD 法^[8]. 它是一种带氧枪的 AOD ,含 Cr、Ni 的铁水入炉温度为1 400 ,先采用 顶、底复吹氧气脱硅及初脱碳 ,使[Si] $\leq 0.50\%$, [C] $\cong 3.5\%$,温度达到 1 500 ,然后出渣,换新渣后进行正常的 AOD 吹炼. EF-AOD、LD-AOD和 HM-AOD 的工艺记录比较见表 4.

工艺	25 t EF-AOD	30 t LD-AOD	HM-AOD
	30 炉	30 炉	30 炉
初炼炉出钢时金属收得率	91.4%	94.7%	
AOD 出钢时金属收得率	97.6%	97.4%	94.1%
总金属收得率	90.1%	92.9%	94.1%
初炼炉 Cr 收得率	89.6%	95.2%	
AOD 炉 Cr 收得率	99.0%	99.0%	99.0%
总铬收得率	89.7%	95.2%	99.0%

表4 EF-AOD、LD-AOD 和 HM-AOD 的工艺记录比较

综

(续	表)

工艺		25 t EF-AOD	30 t LD-AOD	HM-AOD
操 作 时 间	EF 或 LD	2.5 小时	1 小时	
	AOD	2 小时	2 小时	3 小时
	总计	4.5 小时	3 小时	3 小时
氧气效率	[C]	30.5%	24.9%	29.3%
	[Si]	44.8%	58.2%	59.7%
	[Cr]	24.7%	16.9%	11.0%
总生产费用		100	96	92

住友金属也发展了 HM-AOD 法 不过它的特点是,铁水先经过高炉出铁 沟脱 Si 处理,然后在铁水包中喷吹石灰、铁鳞进行脱 P,经过脱 Si、脱 P 的铁 水直接装入 AOD 炉中精炼.

3 不锈钢精炼的热力学及动力学研究近况

不锈钢精炼过程可以概括为高铬钢液的"降碳保铬"和富铬渣中铬氧化物的还原这两个方面.前者已作了非常详尽的理论研究,并已知温度、压力、钢中元素等对碳、铬选择性氧化的基本关系式可表达如(1)式^[4].

0.46[% C] + 0.0237[% Ni] - 0.0476[% Cr]+ 2 lg[% C] - 1.5 lg[% C] - 1.5 lg P_{co} $= <math>\frac{24300}{T}$ - 16.07 (1)

对于不锈钢脱碳的动力学机构及数模,也有了许多理论和实用的结果. 当前,为了进一步改进 AOD 法中铬的回收率,研究的中心已转为渣中铬还原的热力学与动力学.

3.1 铬在渣-钢间的分配

⊑ 迪 爻

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

图 5 为综合大生产及实验室数据而得到的(% Cr)/[% Cr]随渣中氧化 铁增加而直线上升的关系^[9].同时,还发现渣的碱度越高,分配系数越小,见







Rankin 和 Biswas 测定了1600 时, Fe-Cr-Si 熔体与 CaO-Al₂O₃-SiO₂-CrO_x之间铬的分配系数^[11].设(2)式达到平衡:

$$(CrO_x) + XFe \Longrightarrow [Cr] + X(FeO)$$
 (2)

当碱度小于2时,估计X的值为1.07即

$$K_{2} = \frac{\left[\frac{\% \text{ Cr}}{\% \text{ Cr}}\right] \left[\frac{(\% \text{ FeO})}{\left[\frac{\% \text{ FeO}}{\% \text{ Fe}}\right]^{1.07}}$$
(3)

一、综 述



匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

从而得到如图 7 的结果. 显然,在 (% FeO)、% Fe 和温度都为定值时, 若要得到较低的铬分配系数 (% Cr)/[% Cr],就需要较高的 K₂ 值. 这种情况出现在 Al_2O_3 含量相 当高,即接近 Al_2O_3 饱和曲线附近. Sano 教授也曾指出^[12],当(CaO)/ (SiO₂)保持不变时 Al_2O_3 能使 Rcro 增大,它也许可以解释为什么在高 Al_2O_3 区域中,(% Cr)/[% Cr]比 较低.

3.2 渣中 CrO_x 的还原

在 AOD 法脱碳的终点时,例如当[C] $\leq 0.05\%$ 时,渣中 Cr_2O_3 高达 20% ~ 25%,而氧化铬在渣中的溶解度仅 5% ~ 8%,所以此时渣中氧化铬呈第 二相,弥散分布于渣中,使炉渣粘稠.当还原期加入硅铁来回收渣中的铬时,渣中形成二价的铬,使 CrO_x 在渣中的溶解度增加,并降低了炉渣粘度,引起 渣残部位炉衬的严重侵蚀.其还原反应可用(4)式描述

$$2(CrO_x) + XSi \Longrightarrow 2[Cr] + X(SiO_2)$$
(4)

$$K_{4} = \left[\frac{\left[\frac{9\% \text{ Cr}}{6\% \text{ Cr}}\right]}{\left(\frac{9\% \text{ Cr}}{6\% \text{ Cr}}\right]}^{2} \left[\frac{\left(\frac{9\% \text{ SiO}_{2}}{6\% \text{ Si}}\right]}{\left[\frac{9\% \text{ Si}}{6\% \text{ Si}}\right]}\right]^{1.07}$$
(5)



还原反应的平衡常量

152

Rankin 和 Biswas 对 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 渣系中上述还原反应的平衡进行了测定 結果见图 8^[11]. 同样是在 SiO₂ 低而 Al₂O₃ 浓度接近饱和的地方 ,K₄ 达到 最大值. 也就是说 ,高碱度和高的 Al₂O₃ 含量可使(% Cr)/[% Cr]最低 ,即 铬的回收率最高. 对于反应(4)来说 ,当温度为 1 600 ~ 1 690 时 ,如果炉渣 碱度小于 2 X 值接近于 1 时 ,分配比与硅含量均以对数来表征 ,可以得到很好的线性关系 ,见图 9.



图 9 1600~1690 时 格分配比与钢中硅含量的关系

前田和佐野计算过 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 渣系中在 1 580 下平衡试验中 CrO 的活度系数 γ_{cro} 的绝对值^[12],见图 10. 从图 10(a)可看出,当(N_{caO} + N_{Al₂O₃})/N_{SiO₂}的值从 1 增至 3.2 时, γ_{cro} 会增加一个数量级.或者说,如果其他条件不改变,当炉渣碱度从 1 增加到 3.2 时,渣中 CrO_x 下降到 1/10. 图10(b)表明,在恒定的(% Al₂O₃)条件下,可将 CrO_x 的活度系数表示为(% SiO₂)的函数.

一、综

述



当然 温度对渣中铬的还原也有很大影响 实际生产数据表明 随着温度的提高 ,用硅还原后铬在渣钢间的分配比将减小 ,见图 11^[13]. 各种精炼法冶 炼不锈钢时 ,最终还原渣内残留的氧化铬量可用图 12 表示^[14].



3.3 渣中氧化铬的还原速度

AOD 炉渣中(Cr_2O_3)的还原速度,可用(6)式表示

$$- d(Cr_2O_3)/dt = K_{Cr}[(Cr_2O_3) - (Cr_2O_3)_e]$$
(6)

当还原开始时 $t = t_0$, (Cr_2O_3) = (Cr_2O_3)₀. 故(6)式的积分形式为

$$\log\left[\frac{(Cr_{2}O_{3}) - (Cr_{2}O_{3})_{e}}{(Cr_{2}O_{3})_{0} - (Cr_{2}O_{3})_{e}}\right] = K_{Cr}(t - t_{0})$$
(7)

(6)式中的(Cr_2O_3)。是最终渣中残余的(Cr_2O_3)含量,即最低限度.(7)式的 解析结果,可如图 13 所示^[14].由图 13 可见,反应速度随碱度的提高而增加. 这显然是与碱度高时,反应速度系数增大及渣中Cr、Mn的扩散系数提高有 关,见图 14^[14].



4 结论

不锈钢精炼技术的最新进展,是在 AOD 法的基础上提高前期供氧强度; 加顶吹氧枪燃烧 CO 气以提高炉子的热效率;以及采用预处理(脱硅、脱磷) 后的铁水在复吹 AOD 中直接冶炼不锈钢.不锈钢精炼的理论研究,近年来集 中在渣中氧化铬的还原,正确控制炉渣成分及碱度,已可使铬的回收率(AOD 炉中)达到 99%.

一、综 述



参考文献

- [1] 肖纪美:不锈钢的金属学问题,1983
- [2] 徐匡迪:上海金属(钢铁分册),1981,No.4,p.24
- [3] "不锈钢", Vol. 29, No. 6, 1985
- [4] 徐匡迪:不锈钢精炼,上海科技出版社,1985.12 p.32
- [5] D. R. Shidemantle : Electric Furnace Proceedings, Vol. 41, 1983
- [6] K. Yamada et al. : Iron and Steelmaker ,1984, No. 10, pp. 35-40
- [7] D. R. Shidemantle : Iron and Steelmaker ,1984, No. 8, pp. 28-31
- [8] 牛山博美 ·: 电气制钢, 1981, Vol. 52, No. 1, pp. 20-27
- [9] E. T. Turkdogan : Physicochemical Properties of Molten Slag and Glasses. The Metal Society , London ,1983
- [10] E. T. Turkdogan : Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, 1980
- [11] W. J. Rakin and A. K. Biswas : Minerals Sci. Eng. No. 2 April ,1975 , pp. 89-98
- [12] 前田佐野 秩と钢, Vol. 68, 1982, pp. 759-766
- [13] S. Gustaqsson: Thermodynamics of Stainless Steelmaking with Special Regard to Chromium Recovery and Dephosphorization 1985, 3. Scandinavian Lancers Trainning Courses. Höganäs, Sweden
- [14] 池田ウ 学振第 19 委员会报告 19 委—10162 反应—465

西欧钢铁工业的现状 与发展趋势^{**}

1 前言

战后 30 年(1945~1975),西欧钢铁工业在恢复重建的基础上,有过一 个迅速发展的阶段.60 年代西欧的粗钢总产量,从不到1 亿吨增加到1.8 亿吨.在此期间,不但产量逐年增加,而且对钢铁生产工艺技术进行了深入 的研究.可以毫不夸张地说,从目前占钢生产比重最大的氧气顶吹转炉 (LD法),直到各种真空处理(RH、DH)和炉外精炼法(ASEA-SKF、VAD、 VOD),无不源自西欧.笔者在英国、联邦德国、比利时、瑞典等钢铁厂访问 时,那里的技术工作者几乎异口同声地说:"除了 AOD 法外,我们发明了所 有新的炼钢方法.日本人的贡献,只不过是将这些方法学去,做得更好而 已."最近五年,西欧钢铁工业面临减产、改组和调整的局面,新技术、新设 备的研究仍未停止.从钢铁冶炼工艺研究方面着手,寻求高效率、低能耗、 超纯净生产技术的势头并未减退.相反,许多钢铁集团正以此为应变手段, 力求摆脱目前的困境.

本文就笔者在瑞典工作期间,作为瑞典喷射冶金公司冶金技术经理访问 西欧七国四十余家钢厂的基本情况,以及几次欧洲煤铁联盟会议的决定,从 我们的角度加以综述.

-、综 述

^{*} 原发表于《上海金属》 8(1) 47~54(1986)

2 西欧钢铁工业的减产、改组及调整

2.1 减产的原因及实际减产情况

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选-----钢铁冶金卷(A)

1983 年 6 月 29 日欧洲共同体下属的欧洲煤铁联盟作出决定,要求欧洲 共同体国家把钢铁生产量限制在各国自身消费的水平上.其主要原因如下.

(1)钢铁工业能源消耗大 在西欧主要产钢国家(联邦德国、法国、英国、 比利时、卢森堡、意大利等)约占总能耗的7%~11%.1973年能源危机以 后,能源价格上涨,且供应不稳定,使大量进口石油和天然气的西欧钢铁工业 面临巨大的困难.

(2)钢铁工业的世界性生产结构发生了变化. 二次大战后的头十年 (1945~1955),世界钢铁产量大致成"三足鼎立"之势,即苏联东欧集团的钢 产量约占30%,西欧国家约占30%,美国、加拿大占30%,其他各国不足 10%.当时的市场情况是,大量美国、加拿大的钢材销往南美、日本;西欧的 钢产品则几乎垄断了非洲、阿拉伯和亚洲各国,乃至澳大利亚、新西兰;而苏 联、东欧国家除了自产自销以外,还从西欧进口部分钢材.

但是,从50年代后期开始,日本钢铁工业有了迅猛发展,25年间钢产量 提高了15倍,跃为世界第二钢铁大国.由于日本采用了最先进的技术与装备,使西欧钢铁厂无法与其竞争.与此同时,亚、非、拉广大发展中国家,在独 立以后也纷纷发展自己的钢铁工业,改变了过去单纯进口钢材的局面.从表 1可知这种变化之急剧.

年	份	总钢产量(Mt/a)	美国 + 苏联 + 欧洲共同体 + 日本所占的比率(%)
1950		190	>90
1980		790	<65

表1 世界钢铁生产结构的变化

上述情况表明,西欧、美国的钢铁工业在一个日益缩小的世界市场上,又 遇到了日本这样强劲的竞争对手,其困难的程度是可想而知的.

(3)由于严格的环保要求,使钢铁工业用于这方面的投资和费用不断增加.例如,瑞典的某些钢铁厂的环保方面的耗费,竟占生产成本的20%~30%.

另一方面,由于新的劳动力市场中,知识结构普遍提高,重体力劳动方面 又紧缺劳动力,迫使工资政策变为更多地取决于劳动强度而不是知识程度, 从而职工工资的增长较快.如在斯堪的那维亚国家中,一个熟练钢铁工人的 工资大约是计算机工厂工人工资的2~2.5 倍,几乎与一般大学教授的工资 相当.

环保费用和工人工资的提高 都造成生产成本增加 市场竞争力减小.

(4) 西欧的金融资本集团,力图将资本转移到利润率更高的行业中去. 目前西欧钢铁业的利润率仅为20%~30%,而信息技术产业则可高达 50%~150%.因此,目前资本转移的主要趋势是从传统的制造业(冶金、机械、建筑等等)转向信息技术产业.

在欧洲共同体作出减产决定一年半以后 实际进展情况见表 2.

国别	1980 年实际产量(Mt)	1983 年 6 月 29	1984年12月5日	
		(Mt)	(%)	实际减产(Mt)
联邦德国	53. 117	6. 010	11.3	4. 109
丹麦	0. 941	0. 066	7.0	0.066
比利时	16. 028	3. 105	19.4	1. 185
法国	26.869	5. 311	19.8	0. 841
英国	22. 840	4. 500	19.7	4. 290
意大利	36. 294	5. 834	16. 1	0. 780
卢森堡	5. 215	0. 960	18.4	0.010
荷兰	7. 297	0. 950	13.0	0.090
总计	168. 601	26. 736	15.9	11. 371

表 2 欧洲共同体国家钢铁减产情况

从表2可见,受这次减产影响最大的是英、法、比、卢等国,联邦德国虽然 钢产量高达5300万t,但由于主要用于本国的制造业,所以减产比例小,经过 一年多时间已基本完成.英国由于煤矿工人罢工,兼之有的钢厂设备陈旧,已 形成自然淘汰之势,所以钢铁减产也已完成.显然今后要完成减产的主要是 意大利、法国及比利时.

2.2 钢铁业改组及调整方式

西欧钢铁业的减产,主要通过改组、调整,即合并、关闭一部分设备旧、能 耗高、质量低的工厂来达到,而不是各钢厂平均减产.个别情况,有的钢厂虽 是 70 年代中、后期建造的,设备、技术都非常先进,但由于原设计的产品主要 是外销,现因市场受阻,也不得不关闭.如比利时钢铁公司的互尔菲尔线材厂 就是一例,还有一些在意大利、西班牙的电炉小钢厂,在 70 年代末为了降低 能耗,购置了新型连铸机和棒、线材轧机.由于 80 年代欧洲线材过剩,在世界 市场上缺乏竞争力,也只好关闭.

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选-----钢铁冶金卷(A)

对于决定关闭的钢厂,由欧洲煤铁联盟给定期限,必须在限期内将工厂 推平,并在政府方面取得补贴费,但条件是这些厂的设备不得再转移给任何 别的欧洲共同体国家.这样,在欧洲市场上就出现了大量钢铁设备"二手 货".由于卖主已从政府方面得到补贴,所以一般售价低廉.

这一改组之风,也波及到西欧的非共同体国家,如瑞典、西班牙、芬兰等.因为共同体各国钢铁工业转向国内市场后,本来它们从瑞典进口的不锈钢,从西班牙进口的冷拉碳钢及成卷线材,从芬兰进口的易切削钢、工具钢,都企图用国产钢材取代.这样,非共同体国家也得或者减产、或者降低成本以增加竞争能力.瑞典的普通不锈钢板材过去有三家钢厂 冶炼,它们分别是:

阿维斯塔厂(Arvesta)——50 t 电弧炉 × 2 + 55 t AOD 炉 × 1 + 奥钢联板 坯连铸机 × 1 年产量 200 kt;

法格斯塔厂(Fagersta)——65 t 电弧炉×1+65 t VOD×1+奥钢联板坯 连铸机×1 年产量110 kt;

乌德霍姆厂(Uddeholm)——70 t 电弧炉 ×1 + 70 t CLU ×1 + 奥钢联板 坯/2 流大方坯连铸机 ×1 年产量 210 kt.

但近年来瑞典不锈钢板材在国内外总的销售量约为 450 kt,因此在 1984 年6月由三家钢厂的总后台容生财团出面召集开会,决定关闭生产率 低、成本高的法格斯塔厂.同时,改进电弧炉及 AOD、CLU 的操作,使阿维 斯塔厂及乌德霍姆厂的生产率由 1983 年的 410 kt /a 提高到 480 kt /a. 从 而使不锈钢生产成本降低到能与日本竞争的水平,并避免了生产过剩.

普钢方面情况类似,1985 年4 月关闭了以生产碳钢小方坯为主的柯克 姆厂(Kockums). 它有一台 50 t 电弧炉,一套 SL 双枪、双罐喷粉系统,一台 4 流康卡斯特小方坯(100~200 mm²)连铸机. 年产量为 130 kt. 而类似的设备, 在汉姆斯达特厂(Halmstads)年产量可达 220 kt(采用超高功率加油、氧烧嘴 快速冶炼工艺),故而前者被淘汰.

综上所述,西欧钢铁工业的减产、改组和调整有其市场紧缩、产品竞争力 不强的一面,池存在着削弱存强、改善本身素质、确保节能和环境的积极的 一面.

3 西欧钢铁工业改组后的三类钢厂

传统概念认为拥有高炉——氧气转炉的大型联合企业是生产普碳钢的. 而以废钢为原料的电弧炉是生产优质钢、合金钢和特殊钢的 近年来 在欧 洲由于普通低合金钢、石油管、线用钢及海上采油平台所需的乙向钢比重 日益增加,许多工程结构用钢尽管是低合金甚至是微合金的低碳钢,但从 工艺性能(如焊接性、冷冲压成型性等)和使用条件(高压、低温、硫化氢或 海水腐蚀等)出发,对钢的内在质量提出了非常高的要求.而从这类材料的 需求量和钢材规格之大来看,电炉钢厂无论从产量还是加工能力都难于满 足. 惟一的对策是在大型钢铁联合企业的转炉炼钢车间,前后增加一些精 炼手段,来满足上述要求.另一方面,由于电弧炉技术的不断完善以及应用 连铸、连轧新工艺,使以废钢为原料的"电炉——连铸——连轧"小钢厂,无论在 劳动生产率、生产成本、单位能耗方面都远远优于"高炉一氧气转炉"的水 平 因此 以生产建筑钢材为主的一大批小钢厂应运而生 电弧炉成了生产 普钢的有力武器,并在大城市附近有效地就地"处理"城市废钢铁.此外,它 在环保方面也要比具有洗矿、烧结、炼焦和氧气转炉的大型企业优越得多. 当然,对于高合金钢和特殊钢来说,大多数还是采用电弧炉初炼,但绝大部 分精炼任务都已移到炉外精炼装置中去了,电弧炉只是一个高效的废钢熔 化炉而已.

因此,现在西欧的钢厂已明确地分为三大类,其产品结构、生产手段可简 述如下.

3.1 大型钢铁联合企业

年产量为2~4 Mt 其中40% ~ 50% 为优质钢、低合金钢. 产品结构为 高要求的中、厚板、冷轧卷板、轨梁钢及石油管线钢等. 主要生产手段为:

1 500~2 500 m³ 高炉→铁水预处理站→100~250 t 复吹转炉→多工位 炉外精炼装置(去渣—真空—加热—喷吹或喂线)→<u>板坯</u> 大方坯 热、冷连轧机或钢管轧机或钢带轧机(带 U/O 或螺旋焊管机)或轨梁轧机. 这类典型钢厂如表 3 所示.

综述

表 3 生产优质钢、低合金钢的典型大钢厂

国别	钢厂名称	炼铁	炼钢	连铸	轧 钢
奥地利	奥钢联林 茨钢厂 (Linz)	850~2 482 m ³ 高炉 5 座(3 Mt 铁水) TN 法铁水脱硫 喷吹站 1 座处理 25%~40% 铁水	50 t LD × 3 135 t LD × 2(3 Mt 钢水) 50 t DH 真空脱气 装置 × 1(处理 0.15 Mt/a) 150 t VAD 精 炼炉 (处理0.225 Mt/a)	奥钢联板坯/大 方坯连铸机1台 (1.2 Mt/a) 板坯连铸机2台 (1.60 Mt/a)	热轧板(5~ 250 mm× 3 800 mm) 0.47 Mt/a 热、冷连轧带 钢(0.2~3 mm ×1 575 mm) 2.09 Mt/a 镀复板 0.137 Mt/a
比 利 时	柯克列尔 公司(SA cock erill) 列日钢厂 (Liège)	400~1677m ³ 高炉7座4Mt/a TN铁水脱S装置1套,处理 40%左右铁水	200 t LD × 2 165 t 复吹转炉 × 3 总计 4.75 Mt / a 200 t RH 真空脱气 × 1 处理 0.5 ~ 0.6 Mt / a 吹 Ar 搅拌 , 合金化 及调温站 × 1 处理 3 Mt / a	Demag 2 流板坯 连 铸 机 × 2, 160 mm×700 mm 至 250 mm× 2 200 mm	1 220 mm 可逆 式板坯轧机 1 150 mm 方坯 开坯机 小方坯连轧机 88"热轧板卷 机.2.6 Mt/a
法国	尤斯依挪 尔公司 (Usinor) 顿克而克 钢厂 (Dunkirk)	1600~3850m ³ 高 炉4座7.7Mt/a 铁水预处理装置 2套	160 t LBE × 3 , 3. 4 Mt /a 220 t LBE × 3 , 4. 6 Mt /a 真空吹氩处理设备 (200 t) 吹氩、喷粉站	2 流板坯连铸机 × 5 ,6.5 Mt /a	4 机架 170"钢板 轧机;80"热连 轧板卷机
联邦德国	曼内斯曼 钢管公司 杜依 斯堡─胡金 根厂	664~2220 m ³ 高 炉4座	2 × 225 t LD 3 × 50 t LD 1 × 50 t 电炉 总计:4.3 Mt /a 2 × 225 t 钢包喷粉 脱硫站 3.6 Mt /a 50 t 真空精炼炉, 0.1 Mt /a	曼内斯曼-德马 克2流板坯连铸 机2台2Mt/a 4流板/方坯连铸 机2台↓.7Mt/a 6流圆坯连铸机1 台↓.2Mt/a	1 150 mm 板坯 或大方坯开坯 机 8.17 Mt/a 800 mm 管坯 轧机 1.2 Mt/a

______ Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选── 钢铁冶金卷 (<)

162

(续表)

一、综

述

国别	钢厂名称	炼 铁	炼钢	连铸	轧 钢
英国	英钢联公 司(BSC) 雷文斯奎 厂 (Ravens- craig)	1 325 ~ 1 340 m ³ 高炉 3 座, 2.85 Mt/a 铁水脱硫用 SL 喷吹设备 1 套 处理约 50% 铁 水	130 t LD × 33 吹 2 3.2 Mt /a 130 t DH 真空脱 气 p. 85 Mt /a 150 t SL 喷粉站	康卡斯特板坯 连铸机 1 流 152 mm × 762 mm 到 254 mm × 1075 mm 2 台 0.85 Mt /a 2 流 1 台 , 0.67 Mt /a	半连轧热卷 轧机,辊径 686 mm,宽 1 574 mm, 1.97 Mt/a 1 727 mm平 整轧机, 0.45 Mt/a
瑞	瑞典钢铁 公司(SSAB) 刘津欧厂 (Lulea)	952~1 235 m ³ 高炉2座, 1.5 Mt/a 铁水喷吹脱硫 设备1套,处理 75% 铁水	2×102 t LD , 1.6 Mt /a 2×102 t SL , 喷 粉 ,合金化装置 1×120 tRH , 0.5 Mt /a	康卡斯特4流 大方坯连铸机2 台 0.65 Mt/a 康卡斯特6流 小方坯铸机, 0.3 Mt/a 德马克板坯连铸 机 0.60 Mt/a	小方坯轧机, 0.1 Mt /a 大型材轧机, 0.13 Mt /a 小型材轧机, 0.11 Mt /a

3.2 年产量为 0.4~1 Mt 特殊钢的中型钢厂

其主要产品为不锈钢、合金结构钢、弹簧钢、工具钢等等.主要生产手段为:

100~200 t 超高功率电炉→钢包精炼炉(结构钢、工具钢)→小方坯连铸 机或 AOD/CLU(不锈钢)→板坯连铸机→各种轧机.

目前西欧比较著名的这类特殊钢厂,见表4.

国别	厂 名	主要产品	炼钢手段	连 铸 机	轧 机
联邦德国	蒂森特殊钢 厂(TEW)	航空用钢、不锈 钢、轴承钢、高 速钢、合工钢及 难熔金属、钛合 金等 年产:0.4 Mt	电炉 $\begin{cases} 2 \times 75 \text{ t} \\ 1 \times 30 \text{ t} \\ 1 \times 15 \text{ t} \end{cases}$ 4 t中频感应炉; 2 × 80 t AOD 3 × 真空电弧炉 1 × 电渣炉	2 流小板坯连铸 机一台 (^{150 × 800} 280 × 1 600) 结晶器也可换成 大方坯连铸机, 即 200 × 260 或 300 × 500	6.5~36 mm 棒线材轧机 3 台森基米 尔冷轧机: 1144,1444, 1650

表4 西欧著名的特殊炼钢厂概况

(续表)

国别	厂 名	主要产品	炼 钢 手 段	连 铸 机	轧 机
瑞	山特维克钢 厂 (Sandvik AB)	不 锈 钢、耐 热 钢、原 子 能 用 钢、高强度钢的 各种管材 年产:0.2 Mt	电炉 $\begin{cases} 1 \times 75 \text{ t} \\ 1 \times 50 \text{ t} \end{cases}$ 中频感应炉 $\begin{cases} 1 \times 10 \text{ t} \\ 1 \times 7 \text{ t} \end{cases}$ $1 \times 75 \text{ t} \text{ AOD}$ $1 \times 60 \text{ t} \text{ DH}$ $1 \times 75 \text{ t} \text{ SL 喷粉}$ 设备 $2 \times 真空电弧炉$	康卡斯特 3 流大 方坯连铸机. 265 × 265 方,265 × 365 年产 0. 14 Mt	大方坯开坯机 小方坯轧机 棒材轧机 热带钢 (400 mm)和 冷带钢轧机 轧管机 挤压机3台, 1250 t,1700 t 3000 t
英国	斯托克桥和 汀斯莱公园 钢厂 (Stoeksbridge and Tinsley Park Works)	不锈钢、结构 钢、工具钢、各 种特殊钢 年产:0.98 Mt	电炉 $\begin{cases} 2 \times 135 \text{ t} \\ 1 \times 120 \text{ t} \\ 2 \times 15 \text{ t} \end{cases}$ VAD $\begin{cases} 1 \times 135 \text{ t} \\ 1 \times 120 \text{ t} \\ 1 \times 120 \text{ t} \end{cases}$ AOD , 1 × 15 t 1 × 电渣炉 15 t	康卡斯特小方坯 连铸机 100 ~ 180 方 或 110 ~ 200 圆管坯	42"及40"小 方坯轧机各 1台 42"中间轧机 及4条精轧 线0.8Mt/a 棒材轧机 85kt/a

3.3 年产量为 0.15~0.5 Mt 的小钢厂

以生产建筑钢筋及普碳钢线材为主. 这类工厂为数甚多, 特别是 60 年代 后期及 70 年代初, 发展最快, 主要生产手段为:

50/120 t 超高功率电炉(带有油-氧烧嘴、水冷炉壁)→钢包喷粉或吹 Ar 站→小方坯连铸机(100~140 方)→高速棒、线材轧机.

其中比较典型和突出的,是瑞典的汉姆斯塔特厂(Halmstads järnverks AB). 它用一台 50 t 超高功率电炉,加上油氧烧嘴,同时采用快速精炼技术, 使冶炼时间压缩到 56 min,年产粗钢达 0.22~0.24 Mt. 出钢后的钢液在钢包 内合金化,并到 SL 喷粉站脱氧、脱硫及成分微调,然后吊到 3 流连铸机铸成 140 方坯(共两台连铸机,一台生产,一台备用),年产小方坯 0.22 Mt. 铸坯送 到一台中型棒材轧机上,轧成 12~32 mm 棒材,或送到小型棒/线材轧机上, 轧成 5.5~12 mm 的线材或盘条. 轧材年产量为 0.21 Mt. 由于采用各种新技 术,使这家厂的劳动生产率高达 760 t/年·人,生产成本低于 40 美元/t. 因 此,它能在竞争激烈、完全是买方市场的欧洲钢铁业中站住了脚. 这类小钢厂

匡迪

在西班牙、意大利很多,分别占该国总钢产量的40%~60%.

通过对上述三类欧洲钢铁企业的调查,或许对我国大型钢铁联合企业、 重点特殊钢厂和地方中、小钢厂今后的发展有所借鉴和启迪.

4 在生产上广泛应用的冶金新技术

4.1 复合吹炼法的普遍应用

二次大战后,炼钢技术的最大突破就是氧气转炉炼钢的发展与应用. 1960年时,氧气转炉钢仅占5%,到1970年已占到40%,而1980年则突破 50%,成为主要炼钢方法.

在西欧,氧气顶吹转炉(LD)广泛用于中、低碳钢的生产,可加入20%~25%的废钢.

LD 法特别适用于低磷铁水,如遇到高磷铁水则有一定困难. 1968 年联 邦德国用 30 t 的底吹氧气转炉(OBM)来冶炼中、高磷和极低碳(0.01%~ 0.02% C)钢,但废钢加入量比同样铁水条件下的 LD 法要少 4% 左右.

顶吹及底吹两种冶炼方法分别存在一些缺点:

LD——钢中氧高、喷溅、(T·Fe)高,锰的收得率低,熔池中存在温度及成分的不均匀现象(特别是150t以上的炉子);

OBM——成渣慢、[H]高、高碳钢脱磷不充分、加入废钢少、炉底寿命低.

为此,1970~1976年日本和西欧国家(主要是法国及卢森堡)分别进行 了复合吹炼的研究.1980年以LBE为代表的西欧顶、底复合吹炼法得到应 用.它的主要特征是,顶吹氧、底吹 N_2 (前期)及Ar(后期).底吹气量为顶吹 气量的2%~10%,可以改变底吹气量来调节优先脱碳还是优先脱磷.当底 吹气达到10%时,渣中(T·Fe)可降至OBM法的水平.由于渣中(T·Fe)要 比LD法低8%~10%(如当[P] \leq 0.02%时,LD法的(T·Fe)为20%, LBE则只有12%),吹炼终点时钢水中的残存锰与OBM大致相同.

西欧钢厂最近五年在生产上采用复合吹炼后,已得到以下三方面的经济 效益:

(1)由于搅拌可缩短吹炼时间 20% ~ 30%,在大多数情况下,它意味着生产率提高 10% ~ 15%;

(2) 碳及温度的同时命中率可达到 90% 以上,使生产过程稳定,并彻底 改善了喷溅现象; 、综述
(3) 铁和锰的收得率高,可节省锰铁,降低铁耗.

由于上述明显的技术经济效益,西欧多数大型转炉都已改成复合吹炼.

4.2 冶炼过程的最佳化操作

<u>匡迪</u> <u>Serana</u>.

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

1973 年石油危机以后, 西欧的钢铁工业已失去了再投资的可能性, 而用 户对钢材质量的要求却越来越高.为此,发展出一些有效的精炼手段,但更多 的是在现有设备条件下,寻求最佳化操作,这一工作已进行了近十年,对于以 "高炉—转炉"为主要生产手段的大型钢铁联合企业,其主要成果可归纳如 表5.

工 序	措施	目标	效 果
铁 水 预	・ 喷吹 CaC_2 1 ~ 1.5 kg/t $(CaC_2 60\% + CaO15\% + CaCO_3 25\%)$ 3 ~ 5 kg/t	[S]≤ 0.020% [S]≤ 0.010% (原始铁水[S]≈ 0.06%)	 ・降低高炉焦比 20 ~ 40 kg/t ・减少转炉渣量 40 kg/t ・降低铁耗
处理 ♀ 复合吹は	 根据静态模型,从铁水成 分、装入量求得吹氧量、渣 量及包中合金加入量 用测温、定碳付枪进行过 程校核 挡渣出钢 	[P]≤0.015% [C]=0.05% ~0.08% 或0.10% ~0.12% T=1650~1680	 . [C].[P] 温度同时命 中率达到 90% 以上 . 吹炼终点(T・Fe) ≤ 20% . 废锅加入量 20% 左右
炼 ↓ 炉外精炼	 包中加合金、合成渣, φ Ar 搅拌 测温、定氧、取样分析 喂铝线调整 α_[0] 喷吹脱氧、脱硫 成分微调(包括增碳) 加热或真空脱气(如果必要的话) 	[C]±0.01% [Mn]进入小规格±0.02% [Si]±0.02% α _[0] ≤5 ppm [S]≤0.010% 或0.003% 温度均匀,达到开浇温 度的+3~5	 · 严格控制钢材化学成分 · 减少连铸坯的表面及中心缺陷 · 焊接性,机械性能和热处理规范可得到100%的保证

表 5 西欧大型钢铁企业最佳化操作简况

这种最佳化操作 除了明显改善技术经济指标外 ,还适应了用户对钢质 量的严格要求,可炼出硫、磷含量更低而化学成分控制得非常精确的钢.

4.3 超高功率电炉成套技术 导致了极低的生产成本

西欧在引进美国超高功率电炉的基础上 发展与高速熔化相适应的高效 炼钢工艺 其概况如下.

(1)废钢处理:现在欧洲电炉的原料已由厚重型废钢转为轻薄料.原因 是连铸比已达 70%,同时钢材中板材、钢卷的比例超过 60%,因而钢厂返回 钢主要是板材的边、角料.为此,废钢必须打包、剪切、压块.此外油氧烧嘴的 应用,要求炉料有一定的火焰透过度,超高功率电炉也希望电极"穿井"时间 越长越好.这样就改变了传统的、希望炉料密实、一次装料的概念.而是将废 钢处理成堆比重为 3.0~3.5 的压块 装料以 2~3 次为最佳.

(2)废钢预热:利用电炉废气预热废钢至 300 左右,可节电 20~40 kWh/t钢,还可确保装料时的安全.

(3) 留钢、渣出钢法:由于电炉只进行熔化及氧化,氧化结束即出钢,但 出钢后,保留全部氧化渣和10%的钢水.这样可提高炉底寿命2~3倍,对于 全水冷炉壁、炉顶的超高功率电炉,炉底寿命即炉子寿命.留钢、渣操作还可 使熔化期电弧稳定,总输入功率提高15%~20%,且熔清时的磷可小于 0.010%.

(4)高功率因数运行法:美国 U.C.C. 公司提出超高功率理论之初,为 了确保耐材侵蚀指数小于350或400,创造了低功率因数运行法,即大电流、 低电压的短弧操作法.在西欧实践中发展了上述理论,他们发现当轻废钢料 以2~3次进料时,"穿井"时间大于60%.这样高电压显然有利得多.同时水 冷炉壁的出现,已部分解决了耐材侵蚀指数的问题.在熔化后期炉料熔坍、弧 光暴露时,他们向炉渣中喷吹 C 粉,保持全程泡沫渣,完全屏蔽电弧,在这种 高电压、大电流、埋弧加热的条件下,升温速度高达30 /min.所以从熔清的 1540 到出钢的1680 ,只需5 min 左右.

(5)油、氧烧嘴助熔:目前欧洲有 50% 左右的炉子采用了油氧烧嘴,其 中联邦德国达到 100%.这主要取决于所在国家电费与油费的比价,以及熔 化期在冶炼时间中的比例、冶炼的钢种等.采用此项技术后,生产率可提高 15%,电耗降低 20%,电极消耗降低 10%.

(6)偏心炉底出钢:最早当德国德克公司与丹麦钢厂(Danish Steel Works)联合试验将100t电弧炉改成炉底出钢时,是为了实现电炉无渣出钢, 以满足炉外精炼的要求.扩大水冷炉壁应用面积,由于炉子不倾动出钢,可使 出钢口两侧及炉后全部用水冷块,因而炉壁水冷面积可由50%提高到90%. 生产应用后,发现了一些附带好处,诸如:短网长度可减少1/3~1/2,使电损 大大减小;出钢速度快、距离近,使温降、吸气减少;可用钢包车出钢,便于炉 前工人操作及控制;可实现烘烤后钢包带盖出钢(因钢流直线而下),减少热 损失.在以后的旧炉子改造中,德马克公司进一步发展成偏心炉底出钢,其目

、 综 述 的是,可不改变炉子基础;防止钢水漩涡卷渣,可将残钢量减少(尤其在冶炼 合金钢时)还可便于维修、更换.

采用上述超高功率成套技术后,西欧先进的电炉炼钢厂(50~150 t 电 炉)可达到以下主要技术指标.进料-出钢时间:55~63 min;电能消耗430~480 kWh/t 钢;电极消耗:约4.5 kg/t 钢;氧气消耗:20 Nm³/t 钢;油耗:5~7 L/t 钢 耐材消耗:约2 kg/t 钢.

1984 年底,欧洲市场上普碳钢线材的当地价大约是 240~280 美元/t,而 废钢要卖到 130~150 美元/t,两者差价为 90~130 美元/t.采用老的电炉生 产工艺,每吨钢材的生产成本要 80~100 美元,几乎无利可图.由于采用上述 成套技术生产率提高 100%,消耗降低 30%~50%,故成本降为 40~60 美 元/t,每吨钢材还可获利 50~70 美元.这样,即使新建一座年产 25 万吨的小 钢厂(超高功率电炉 50/75 t,喷吹设备,连铸机,棒线材轧机),主要设备的投 资也可在三年左右时间收回.

5 结束语

匡迪

文

选——钢铁冶金卷(A

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

从西欧钢铁工业的发展趋势不难看出:

(1)传统的大型钢铁联合企业生产普碳钢,电炉炼钢厂生产特殊钢的概 念已经变化.钢铁工业将朝着大型钢铁联合企业生产优质钢、低合金钢,中型 电炉钢厂生产特殊钢和小型电炉钢厂生产普碳钢的方向发展;

(2)钢铁生产工艺的最佳化,对转炉炼钢而言是铁水预处理—顶、底复 合吹—炉外精炼,电炉炼钢则是采用从废钢处理,预热,到留钢、渣出钢,高功 率因数运行,油氧烧嘴和偏心炉底出钢等一系列的超高功率成套技术.

目前,西欧钢铁工业正是依靠减产、改组和生产技术最佳化来摆脱其困境的.

168

油、气管线用钢的性能要求与 工艺技术进展^{*1}

1 前言

近年来,由于能源技术的迅速发展,对于深海,高压,低温,腐蚀性油、气管线用钢的需求量日益增加.例如,北美的阿拉斯加天然气输送系统,其总长度超过4000英里,管线直径为42~56英寸,要求使用×70级的钢^[1].建议修建的加拿大输送系统,称之为普拉煤气和阿迭克岛系统,其规模与前者大致相同.在欧洲修建中的天然气管线是从苏联北部的雅玛·宾苏拉油气田一直通往联邦德国和奥地利,全长达3100英里,直径为56英寸^[2].大洋洲正计划把天然气从澳大利亚的西北部输送到其西南部的工矿区,将采用26~32英寸的管线^[3].

目前已在研制用于比以往更高的压力、更大的尺寸和更低工作温度或深 海中的工作管线. 譬如 阿拉斯加管线的工作压力将达到1450磅/英寸². 因此要 求管线钢同时具备高强度、高韧性、易焊接、Z 向性能、抗断裂性和抗氢诱导裂 纹等综合性能 :要求炼钢工艺能生产出化学成分精确 /含氧、碳、硫低 夹杂物形 态可控制的微合金高强度钢 此外 对轧制及冷却过程也必须严格控制.

管线钢材料和生产工艺上的最大进展,首先是发展了一系列抗断裂、易 焊接和抗硫化氢及其他腐蚀性气体的新钢种.其次是对成百万吨生产的钢制 定了极其严格的质量检验标准.由于管线钢生产的这种严格要求,已把炼钢 生产工艺推到一个崭新的高度.

综

述

* 原发表于《上海金属》 8(4),1~11 8(5),13~15(1986)

本文总结了近十年来世界上主要管线钢生产厂家经验 结合作者在英国 雷文斯奎钢厂(BSC Ravenscrig Works)的试验研究工作进行评述,以期对我 国行将进行的大规模管线钢生产提供参考.

管线钢的主要质量问题-----氢诱导裂纹 2

<u>匡迪</u> <u>Setano</u> 选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

管线钢中的氢诱导裂纹(HIC — hydrogen induced cracking)一般认为是 钢中氢脆裂纹的一种形式.其产生的条件是,当潮湿的、腐蚀性气体中的氢原 子渗入钢中,并在钢的基体与夹杂物的界面上析出时,微区内极大的压力致 使钢开裂 硫化锰系的夹杂物 由于在轧制过程中会延伸 加之其线膨胀系数 与钢的差别较大,冷却后的硫化锰夹杂物和钢之间具有间隙,所以氢原子最 容易在这类夹杂物的周围析出. 特别是当低温组织转变后, 最初的裂纹就立 即沿



着硫的偏析带形成.无论在钢锭或连铸板坯中,氢诱导裂纹都强烈地倾向于 在偏析区出现.

综合现有 HIC 形成机理,可归纳如下.

首先在钢与腐蚀性气体的接触面上,通过电化学腐蚀反应,氢离子在阳 极获得电子而变成氢原子.然后,原子状的氢渗入腐蚀层,并扩散进入钢中. 这种钢中的原子态氢处于不稳定状态,最终都将在钢的基体与非金属夹杂物 的间隙界面析出分子状的氢气.当夹杂物与钢的间隙中析出氢分子的压力, 超过某一临界值时——超过钢的强度极限时,就会产生 HIC.上述 HIC 形成 机理,可以用图1 来表示.一般 HIC 常出现在某些氢脆敏感的部位,如钢中第 二相粒子及偏析带附近,并沿着相界面扩展.可见,为提高钢的抗 HIC 能力, 应从以下三方面着手:尽可能防止氢渗入钢中,减少钢中 HIC 的形成源、"初 生地",提高钢基体抵抗 HIC 裂纹扩展的能力.

为了生产管线材料,生产中应控制的关键因素,如图2所示^[4].



图 2 腐蚀性气体输送管线用钢的炼钢控制因素

1 2. 添加 Ni、Cr、Cu、W 防止氢渗入并稳定腐蚀产物; 3. 比较纯的钢和硫化物形态控制; S ≤ 10 ~ 30 ppm, O ≤ 30 ~ 40 ppm, Ca 处理(Ca 15 ~ 35 ppm); 4. 防止偏析: 较低的 C, P 连铸中电磁搅拌 防止连铸鼓肚; 5. 夹杂物上浮和夹杂物控制:钢包吹 Ar,大中间包,氩气气幕保护,直结晶器; 6. 低的焊缝热影响区硬度: H V_{max} 260 ~ 240, 校低的 C 和较低的 C_{eq}(平衡 C); 7. 低 C_{eq}高抗拉钢:低C -高 Mn 贝氏体钢, 双相轧制 轧后控冷.

图 2 中腐蚀速度控制一项,系指尽可能防止氢渗入钢基体,当腐蚀介质 中的 pH≥5 时,钢中添加合金元素 Ni、Cr、Cu、W 等,可在钢的表面产生一层 保护膜,它能有效地防止氢渗入钢中,以防止 HIC 或 SSCC(硫化物应力腐蚀 裂纹)发生. 如果 pH <5,则这类添加合金元素的钢仍不能生成稳定的防护 膜. 因此,当腐蚀环境为低 pH 介质时,往往是诱发 HIC 或 SSCC 的前提条件.

在大多数情况下, HIC 都起源于夹杂物,因此 HIC 的出现率与夹杂物的 分布有很大关系^[5,6]. 由 HIC 断口的扫描电镜分析可知,在断口的表面上有 延伸的 MnS 夹杂和串链状的 Al₂O₃ 夹杂. 显然,这些大颗粒夹杂是导致 HIC 的重要因素,有必要设法消除这类夹杂.采用稀土或钙处理以控制硫化物形 态,对降低 HIC 的出现率有明显作用. 两者相比,钙在减少大颗粒氧化物夹 杂,特别是钢锭底部和连铸板坯中的大颗粒、集聚型氧化物夹杂方面,要比稀 土更为有效. 但过量钙在钢锭中将生成聚集状的硫化物夹杂,仍将导致氢诱 导裂纹,说明采用钙处理法存在着一个最佳的加钙量. 其范围应能使钢中 MnS 夹杂全部转变成 CaS 夹杂,而又不至于生成聚集状的 CaS.



对 HIC 敏感性的影响

而这一最佳加钙量完全取决于钢中的硫含量^[6,7]. 图 3 所示为钙处理钢在低 pH 环境中形成 HIC 的敏感性与钢中钙、硫含量之间的关系. 由图 3 可见 Ca/ S 之值有一个恰当的范围,在此范围内可防止 HIC,而且它随着硫含量的降 低而扩大^[8].



图 4 是在连铸板坯中心部位 ,大于2.5 μm的硫化锰夹杂的数目 ,和钢中 总钙量与硫含量之比(T · [Ca]/[S])的相互关系. 当 T · [Ca]/[S]≥2.0 时,连铸坯中的硫化锰夹杂几乎全被消除. 其实 ,钢中所含的能与硫结合的有 效钙 ,应以式(1)表示:

$$[Ca]_{eff} = T \cdot [Ca] - [Ca]_{oxide}$$
(1)

一、综

述

式中[Ca]_{oxide}是钢中以氧化物形式存在的钙,而[Ca]_{eff}是钢中的有效钙,

它和硫之比值[Ca]_{eff}/[S]被称为 ECSR (effective calcium sulfur ratio—有 效钙硫比),可用来衡量硫化锰出现的数量. 如果当 ECSR 大于 1.25,或 者有效钙的量大于和硫结合所需的最低含量时,则即使在板坯中心部 位,凝固时也不会有硫化锰夹杂析出,见图 5.目前世界上主要的管线钢 生产者,当生产X-60级的钢时,几乎均遵循上述原则. 此外对这类钢尚需 检查其抗氢诱导裂纹性,其方法是将试样浸入 NACE 试液中(0.5% CH₃COOH + 5% NaCl + H₂S)96 个小时,然后测量其平均裂纹长度. 此项检 验以及超声波探伤的结果,均示于图 6 中. 很显然,超低硫的钙处理钢具有很 强的抗 HIC 特性.

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)



图 6 氢诱导裂纹敏感性改进程度

另一种测试钢 HIC 敏感性的常用方法是英国石油公司提出的 BP 浸入 试验法,它是将已焊好的管线材料切取一块试料,浸入含 H₂S 的人造海水中 96 个小时,然后检查试样上的裂纹.但实验室的试验条件并不完全与真实的 管线工作条件相符,有时管线供应者还进行工业规模的试验,模拟管线的不 同部位包括焊接连接部位,在潮湿和腐蚀性环境中工作,考察其 HIC 及 SSCC 出现的情况,以取得用户的信任,确保重要工程的质量.

3 管线用钢的发展趋势及对钢的要求

3.1 管线用钢的最新发展趋势

为了提高输送效率,对大型油、气田的输送管线设计而言,倾向于提高工 作压力和尺寸大型化.与此相适应,美国石油学会(API)的规范已提高到在 大型化管线材系统上采用更高级别的钢种.如 1948 年制定的最初标准 (5LX),仅包括 X42 级的钢,其尺寸小于 30 英寸.而最新标准钢的级别提高 到 X70,尺寸增大至 64 英寸.此外,还在 1972 年颁布了经过热处理的超高性 能管线钢的标准(5LS),其钢种级别为 U80 和 U100.最近报道的螺旋焊接的 管线规格,最大尺寸已提高到 80 英寸.

关于管线的操作压力,为提高油井采油收得率,需注入超高压的水或 气,因而对钢的强度和钢管的壁厚提出了新的要求.一个高压注水工程 的典型项目是阿拉伯联合酋长国的油田.该项目采用了壁厚为1.125~ 1.25 英寸,直径为24 英寸;以及壁厚为0.875~1.000 英寸,直径为18 英寸的X70 钢管.在北极圈附近包括阿拉斯加、北海和苏联的某些地区 新建设的油、气田,需要比一般地区更高的强度和韧性的钢种.如北极地 区使用的钢,要求低温冲击性能良好,特别是对天然气管线,这一点更为 突出.为适应此种要求,这类管线用钢应有高的夏贝冲击功,以及尽可能 低的转折温度.为了防止装设在深海下管线连接处断裂,需采用高强度 的厚壁管.北海油田有好几处深海工程海水深达150 米,采用壁厚0.750 英寸、直径为32 英寸的X65 钢管.横跨西西里海峡的地中海管线系统, 在水下约500 米的深处,采用X65 钢,壁厚0.750~0.812 英寸,直径为 20 英寸.

管线用钢的另一个重要发展倾向,是扩大应用到强烈腐蚀性的石油和天然气环境中. 陆续发现的一些高硫化氢(H₂S)含量的油、气田,促进了 HIC 与 SSCC 管线钢的研究与开发. 此外,在含潮湿 H₂S 的煤气供应系统和高硫石油炼成的汽油输送系统中,其管线材料也必须具有极高的抗HIC 和 SSCC 性能. 对含潮湿 CO₂ 腐蚀性气体的管线,由于 CO₂ 具有强烈侵蚀作用,对管线钢提出了更严格的要求. 日益增长的泥浆管道和液化天然气管道,同样具有上述要求,即要求抗腐蚀性和超低温冲击韧性.

不同时期英钢联(BSC)所提供的管线钢的钢种、管壁厚度、强度变化见 图 7、8. 可以看出 进入 80 年代初期 ,95% 以上的产品已是 X65 和 X60 ,而壁 厚则超过 25 毫米. 图 9 及图 10 列举了基于对管线钢的要求不断提高的主要 发展趋向. 、综述



图 9 输油、气、管线的发展倾向及对钢的要求



3.2.1 冲击韧性

脆性断裂是低温下使用管线的突出质量问题.为了衡量钢的脆性断



裂特性,广泛应用 V 型缺口的 夏贝冲击试验和落重破损试验 (DWTT — drop weight tear tests),后者是由伯特利·米姆 列学院发明的,它是一种有效的 工业测试法 能真实地反映管线 钢脆性断裂扩展特性.根据日本 研究结果 图 11 可用来估算由 箍紧应力条件下的抑制脆性断 裂温度,其值大致为85%的脆 性转变温度(FATT),此结果与 DWTT 吻合. 亦即在 85% FATT 的温度下工作时,可完全防止脆 性断裂的扩展 即使当箍紧应力 与管材的屈服极限相当时,也是 如此[10].

在1979年前后,对改进管子韧性的强烈要求已反映到要修改的标准上,有些规程中还特别规定了对焊缝热影响区的(HAZ—heat affected zone)冲击韧性要求.为达到高韧性水平,必须采用碳和硫极低的钢,见图12及13.这种不断降低碳和硫的趋势,示于图14^[11].在焊缝上的韧性可用裂纹开始迁移试验(COD—crack opening displacement)来估算,根据工业试验实物数据分析表明,在工作温度条件下,临界 COD 值为0.1 mm时,可足以防止X65 钢中脆性断裂的发生^[12]. COD 试验不像 HAZ 区的夏贝试验那么容易,因而这两种方法是同时并存的.表1列出了近年来对管线用钢韧性要求的若干实例.



(a)管线钢碳含量的变化趋势

(b)管线钢(X60)中的典型含硫量

图 14 管线钢中碳、硫含量的变化趋势

年份	管线的应用条件	钢管种类	基体钢的吸收能 (英尺・磅)	▲钢的吸收能 测定夏贝冲击 英尺・磅) 值部位	
1967	伊朗油	X60	≥20 (- 10)	焊 接	_
1970	阿拉斯加油	X65	≥34,(-10)	热影响区、焊接	_
1972	北海油	X65	≥ 61 (- 10)	热影响区、焊接	_

表1 断裂韧性要求的若干例子

(续表)

年份	管线的应用条件	钢管种类	基体钢的吸收能 (英尺・磅)	测定夏贝冲击 值部位	DWTT 剪断 面积(%)
1973	北海油	X65	≥61 (- 10)	热影响区、焊接	≥75 (0)
1973	澳大利亚气	X65	≥61 (0)	热影响区、焊接	≥50 (0)
1975	阿拉斯加气	X65	≥68 (- 24)	热影响区、焊接	≥75 (- 24)
1977	苏联气	X70	≥63 (- 20)	焊 接	≥85 ,(- 20)
1978	加拿大气	X70	≥68 ,(CV ₁₀₀)	热影响区、焊接	≥60 (- 20)
1980	北海气	X65	≥ 109, (- 10)	热影响区、焊接	≥65 ,(- 10)

剪切断裂的传播是天然气管线的另一个问题.由于气体的可压缩 性,在裂纹端部的压力并非一下子就消失,因而裂纹可能扩展到相当 远的距离处,尽管其速度很慢.这种剪切断裂的扩展是一个非常复杂 的问题,受许多因素影响,诸如管子尺寸、操作压力和温度、材料的韧 性等等^[13~15].实物爆破试验曾在日本等地区进行过,其目的在检查明 防止剪切断裂扩展的标准^[16].在使用温度下夏贝试验所吸收的能量, 与抑制剪切断裂的能力有相当紧密的联系,而 DWTT 试验中吸收的能 量,也同样可看作是一种衡量上述性能的尺度.尽管如此,但在这方面 尚未达到公认的标准方法,有待进一步工作.

3.2.2 抗腐蚀性

由于腐蚀性油、气田的开发,对管线钢进一步的重要质量要求是抗潮湿 H₂S环境中的腐蚀问题.在管线钢中出现的 HIC 系受 pH、温度、H₂S 浓度和 各种冶金因素影响,其中包括合金元素、偏析和非金属夹杂物等.

为了避免腐蚀性气体造成的裂纹,最重要的是尽量减少夹杂物的数 目,要求低硫、低氧和低外来杂质;并采用稀土或目前更广泛应用的钙处 理方法,来使硫化物和氧化物夹杂变性.同样,偏析也应尽可能避免.因 为在偏析区集聚的硫化物和其他夹杂物(诚然钢液中的硫和氧已相当 低,譬如分别为0.005%及25ppm,但在大板坯连铸时,其中心部分仍会 集聚硫化物及氧化物夹杂),正是 HIC 的发源地.为此,必须对大量生产 的钢进行精炼,使之达到超低硫和低碳,并在液态钢时要求氧20~ 30ppm,氢≤2ppm.还应在浇注、凝固时防止偏析,不仅对板坯的硫印有 严格的要求,且对锰和其他元素的偏析也需严加限制. 尽管在标准及规范中已足够详尽地阐明了钢的清洁水平和确保其质量的试验结果之间的关系. 但是,对于管线材料在实际工作中的确切可 靠性,则还未完全搞清楚. 此外,关于 CO₂ 环境中的抗腐蚀性问题,基本 上与上述要求类同,但应指出的是钢在潮湿 CO₂ 中的腐蚀速度是非常高 的^[17,18],一般认为低碳、高铬的钢,有助于防止 CO₂ 腐蚀.

3.2.3 可焊接性

匡迪

Ŷ

-----钢铁冶金卷(A

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

可焊性特别对高强度厚壁管是非常重要的.根据日本研究结果,当采用 垂直焊接试验时,其产生初始焊接裂纹的临界应力 σ_{Cr(imp)}可按下式估 算^[19,20]:

$$\sigma_{\rm Cr(imp)} = -24^2 P_{\rm cm} - 22.5 \log H + 50 \log t - 3$$
 (2)

这里 H 是扩散到焊缝金属中的氢含量(厘米³/100 克),t 是从焊接温度冷却 到 100 所需的时间(秒),而 P_{cm}则是钢板冷开裂的敏感性(%),可用下式 表示:

$$P_{cm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn + Cu + Cr}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{50} + \frac{V}{10} + 5B$$
(3)

提高抗焊接裂纹临界应力 $\sigma_{Cr(imp)}$ 的途径为:降低 P_{cm},这里最主要是 降低含碳量;降低钢中氢含量;降低焊接时的冷却速度.显著提高抗焊接 裂纹临界应力的另一工艺方法,是在焊接过程中加热焊缝区.目前流行 的炉管焊接法,在防止焊接裂纹方面是极为有效的.

尽管在大多数的情况下,为满足高强度、厚壁管的质量要求,必须提高 P_{cm}值.但在复杂形状的岔管管路或管状支架系统中,为提高焊接工作的效率 及工艺可行性,有时也要求低的P_{cm}值.

3.3 世界上高强度管线钢生产概貌

管线钢如同所有结构钢一样,是由其微观组织来控制的.而钢的微观 组织依次取决于下列因素:(1)钢中合金元素在相变动力学和形成金属 间化合物方面的作用,亦即合金元素对基体组织的影响;(2)对钢中第 二相的作用,诸如夹杂物、碳化物等,它们又分别取决于下面两点——炼 钢及浇注的工艺(指可能采用何种方法冶炼、浇注以及在浇注前如何处 理钢水);用户对材料提出的具体质量要求.由于管道的铺设条件(工作 温度、环境、埋入深度、工作压力、管道及壁厚等)以及输送油、气的种类, 而对材质提出不同的要求.

如果把上述实际需求和微观组织与金属性能之间理论关系结合起来,可 得到这一类钢发展的经纬图,如图15^[19].该图把工程要求、工艺发展、理论知 识及炼钢、轧钢工序的实用技术,用网络图的形式,作了定性描述.



图 15 低合金高强度管线用钢的发展经纬图

管线用钢的钢种和其组织可归纳于图 16,该图说明了最常用钢种在 成分性能方面的考虑.正火钢包括完全正火钢,目前已逐渐被碳更低的、 焊接性更好的控轧钢所取代.

微合金化元素 Ti、Al、Nb、V 和 Mo 在管线钢的组织和性能方面起重要作 用,它们的作用往往是通过轧制工艺而表现出来. 图 17 归纳了管线钢中合金 元素的各种作用,包括对微观组织及其对钢性能的影响.而每个合金元素所 起的作用,则用图 18~22 表示.最高强度的管线用钢,为使组织能达到满足 其性能的要求,均通过某种形式的控轧或者热加工处理.





图 16 欧洲、北美和日本高强度管线用钢生产的总结



根据研究结果,轧制加热温度每降低 100 ,可使 FATT 降低大约 40 ^[20].近年来,日本住友金属开发的"住友高韧性钢"轧制工艺(SHT — sumitomo high toughness)的轧制加热温度低到 850 ~ 950 . 它可保证管线钢 具有优异的低温韧性,这种工艺已在日本投入工业性应用.采用 SHT 工艺轧制的钢板其微观组织变化情况,可由图 23^[21]作定性描述.



图 21 V 对相变组织和特性的影响

_

综

述



图 22 Mo 对相变组织及特性的影响





图 23 钢板轧制过程中微观组织变化的示意图

 高温加热时的粗大奥氏体晶粒 2. 热轧 3. 延伸形奥氏体晶粒 4. 一般控制轧制 5. SHT 工艺 5. Ar₁ 温度 7. 再结晶粗大奥氏体晶粒 8. 热轧 9. 粗大铁素体晶粒 10. ≥AC₃ 温度加热所得细小奥氏体晶粒 ;
 11. 延伸形奥氏体晶粒 ,并含有许多铁素体晶粒 12. 热轧后的最细小的奥氏体晶粒 13. 热轧 14. 一般控制轧制 15. 正火工艺 16. SHT 工艺

4 管线钢的生产工艺

高质量管线钢目前的基本生产模式是氧气转炉—喷吹处理—连续注锭. 英钢联(BSC)所采取的流程^[22]其要点为:向氧气转炉加入低硫铁水 ([S]=0.002% ~0.01%)及低硫废钢([S]≤0.015%),可炼出低硫,低 残余元素和化学成分稳定的钢水.出钢时必须将转炉下渣量限制到最小程 度,通常是用半浮式挡渣球或出钢口挡渣棒.下一步保证钢质量的有力措施 是采用各种形式的二次精炼,在 BSC 它包括真空脱气和深部喷吹钙的化合 物.实践表明,采用此种精炼技术可准确地控制化学成分,达到超低硫 (≤0.001%)并保证钢的清洁度.当然,最后的关键是在连铸时防止二次氧 化和吸收气体.所有用来制造管线的 BSC 钢板,均用板坯连铸法浇注,板坯 厚200~305 毫米,而宽度可达1830 毫米.注完的板坯须经缓冷,以利于氢的 去除,并经检验及修磨精整.

日本钢管所建立的抗 HIC 钢的生产工艺程序:包括生铁脱硫 250 吨 LD 炉精炼,无渣出钢 RH 脱气或者 LF 炉精炼顶渣吹氩脱硫和 CaSi 喷吹处理,板坯连铸.这一工艺已成功地在福山钢厂投入工业性应用^[23 24].在此工艺流程图中,铁水脱硫后,可使[S]=0.003%~0.004%,然后兑入 LD 转炉.转

、综述

炉吹炼后,挡渣出钢,并在出钢的同时加入 2~5 kg/t 石灰,由于挡渣不可能 完全,总有一些转炉渣进入钢包,所以还得对炉渣脱氧并调整碱度,此时,直 接向钢包加铝以使炉渣脱氧.这样可使渣中(FeO)及(MnO)的浓度降低到满 意的水平. 然后将钢包吊到 RH 装置,进行钢的脱氧、除氢和微合金化. 将 RH 处理后的钢包转移到脱硫站在那里先扣上包盖,并用透气砖吹氩,以降低钢 包熔池面上的氧分压,然后才可进行喷吹. 第一阶段的喷吹是氩气搅拌下的顶 渣脱硫,通过浸入式耐材喷枪的吹氩强度为 $1.5 - 2.2 \text{ Nm}^3$ /min. 第二阶段是喷 吹脱硫粉剂以期进一步脱硫,所用脱硫剂的组成为 65% CaO、15% CaF₂ 和 20% Al₂O₃. 在喷吹粉剂后,由于顶渣渣量增大及粉剂直接脱硫的双重作用,可 将硫脱到[S] < 0.001% 极低的水平. 图 24 和 25 表明在脱硫喷吹时,脱硫率取 决于炉渣的碱度和氧位,必须使炉渣碱度(CaO/SiO₂)调整为 4~6,渣中 (FeO) + (MnO)低于 0.5% 时,脱硫率方可达到60%~80%.

匡迪

议选

-钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

澳大利亚钢铁公司生产的电阻焊管线钢 采用如下的工艺:铁水预处理脱 硫—270 t 氧气转炉精炼—钢包喷吹—连续注锭.铁水脱硫在鱼雷车中进行 喷 吹镁石灰 使硫含量小于 0.009% ,在铁水兑入转炉前要除去铁水面上的炉渣. 在转炉炉料中,铁水比例应为 74% ~ 78% ,而且只有低硫的废钢才允许使用.



为了使出钢时的下渣量减至最小程度,炉子过装5~10t,以在出钢后 期见渣时立即停止摇炉,实行留钢、渣操作.氧气转炉配备有LBE系统,即 采取氧气顶吹和惰性气体底吹搅拌的方法来精炼,并备有付枪静态模型控制.采用这样的复合吹炼及终点控制,可以生产出低氧化性的钢水供钢包

喷吹. 出钢时向钢包加入由 石灰、萤石组成的高碱度合 成渣. 开始喷吹时先用纯氩喷 吹搅拌钢液 2 min,以达到均 匀化的目的. CaSi喷吹量及钢 液铝含量的控制,以喷吹后钢 中 Ca/Al 值达0. 2为目标,一 般在钢包喷吹后取样加以校 核. 对电阻焊管线钢来说,平 均加钙量为0.5 kg/t,而所达 到的脱硫程度(Δ S%)示于 图 26. 最终含硫量在 0.002% 至 0.01%, 平均为 0.003 6%.



综

述

新日铁公司炼钢工艺技术的最新进展,对高强度管线用钢的发展起很大 作用.它在炼钢过程中,采用顶底复合吹炼技术,可降低钢水的氧含量、生产 清洁钢,特别对微碳钢的吹炼时,它与普通顶吹转炉法相比,氧含量要低得 多.在二次精炼方面,采用真空脱气和碱性合成渣下的钢包喷粉,可准确地控 制钢的温度及化学成分,并降低钢中氢含量及非金属夹杂物的数量.先进的 连铸技术,诸如防止二次氧化、电磁搅拌、二冷控制、矫直、防止"鼓肚"以及 板坯的表面检测技术等,均被应用于管线钢生产.

所有上述关于高强度管线用钢冶炼技术的进展,主要可归结为铁水与钢水的脱硫及硫化物形态控制.在这个领域中,无论是钢包精炼,还是铁水预处理喷射冶金技术都扮演着必不可少的角色,如果没有冶金技术新近十年来的进步,管线钢材料能达到今天的水平是难以想象的.

参考文献

- [1] D. Hale : Pipeline Gas J. Sept. 1980
- [2] F. H. Maier : Pipeline Ind., Jan. 1981
- [3] W.A. Scholes : Pipeline Gas J., Jan. 1981

- 些違い Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)
 选一 钢铁冶金卷 (<)</p>
- [4] HIC Phenomena
- [5] F. Terasaki et al. : Sumitomo Met. , 1978 30(1) 40
- [6] O. Haida et al. : Tetsu-to-Hagané ,1978 ,64(9) ,48
- [7] T. Taira et al. : Nippon Kokan Technical Report Overseas, No. 31, 1981 p. 1
- [8] T. Kaeko et al. : Middle East NACE Corrosion Conf. Bahrain , April 1979
- [9] T. Usui et al. : (12) Scaninjet II, p. 12, 1981
- [10] S. Hasebe et al. : Sumitomo Search , 1973 , (10) 35
- [11] N. J. Cavaghan *et al.* : Proceeding of the Conference of Steel for Linepipe and Pipeline Fittings, Oct. 21–23 ,1981. pp. 192–200
- [12] E. Miyoshi et al. : [] W- [X-878-74, April 1974
- [13] H. Miura : 16th Japanese Congress on "Materials Research-Metallic Materials" March 1973
- [14] Int. Symp. on "Crack Propagation in Pipeline" at Newcastle Upon Tyne. March 1974
- [15] Committee of Large Diameter Line Pipe Producers of AISI, AISI Tech. Report, Sept. 1, 1974
- [16] High Strength Line Pipe Research Committee of ISIJ, API Standardization Conf., Houston, June 1980
- [17] A. Ikeda et al. : Corrosion 80, paper 8, Chicago, March 1980
- [18] H. Matsuda et al. : Middle East NACE Corrosion Conf. Bahrain , April 1979
- [19] A. M. Sage : Same as (11). pp. 39–50
- [20] T. Takeucni et al. : Int. Conf. on "Steel Rolling" Vol. 2 957 , Tokyo. 1980
- [21] T. Ikeshima : Desulfurization of Iron and Steel and Sulfide Shape Control, AIME ,1980. pp. 43-53
- [22] P. S. Mitchell & R. R. Barr : Iron & Steel International , Feb. 1984 , pp. 9-13
- [23] T. Usui et al. : Scaninject II. p. 12;1-24. 1981
- [24] K. Murakami *et al.* :" New Steelmaking and Casting Techniques for Sour Gas-Resisting Linepipes". NKK

不锈钢精炼技术的进步

摘要现代不锈钢精炼技术的特点是通过炉外精炼在高铬钢液中创造 优先脱碳的条件,同时通过强烈的搅拌和强制脱氧,加速渣中氧化铬的还 原. AOD 和 VOD 等精炼方法在不锈钢生产中普遍应用后,在提高生产率、降 低成本和提高质量等方面取得飞跃的进展.本文简要介绍高铬钢液中选择 性氧化理论、不锈钢脱碳的数学模型、富铬渣中铬还原动力学、高铬钢液中 的脱磷反应以及近期的研究动向.

1 现状及回顾

70 年代中期以来,由于石油危机引起的西方世界经济萧条,导致了钢铁 工业普遍开工不足.世界钢铁生产的年平均增长率,已由 60 年代的 5% 左 右,下降为1.5% 左右.但是,半个世纪以来一直被认为是昂贵金属材料的不 锈钢,却由于精炼技术的革命性变革,而保持了高速度发展.1975—1981 年 期间,年平均增长率保持在 5% 以上.此期间世界主要产钢国家不锈钢的年 产量(钢水量),见表 1^[1].

年 份 国 别	75	76	77	78	79	80	81
日本	1 646	2 203	2 168	2 074	2 270	2 292	1 923
美国	1 008	1 528	1 696	1 763	1 913	1 531	1 582
法 国	419	497	572	538	613	594	509

综

述

表1 1975—1981 年主要产钢国家不锈钢的生产量*,千吨

* 原发表于《上海金属》 5(4) 1~8 19(1983)

(续表)

年 份 国 别	75	76	77	78	79	80	81
联邦德国	437	673	636	761	821	816	754
意大利	267	366	418	440	502	493	393
西班牙	77	110	142	156	156	161	160
瑞 典	419	418	325	360	418	379	330
 英 国	148	222	194	238	266	144	243
其他	312	370	415	480	541	544	540
合计	4 733	6 387	6 566	6 810	7 500	6 960	6 434

*(1)东欧、苏联、中国的产品未计在内;

(2)包括耐热钢及铸钢件.

匡迪 えん──钢铁冶金巻(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

不锈钢精炼技术发展的特点,是通过炉外精炼法在高铬钢液中创 造碳优先氧化的条件,同时通过强烈的搅拌及强制脱氧,加速渣中氧 化铬的还原,而电炉则日益变成一个返回料及合金的熔化炉.目前在 欧美及日本,用电弧炉冶炼的不锈钢的比重,已降到10%以下.AOD 法则高达 65% 左右, VOD 法近 17%,其他炉外精炼法约 10%,详见 表 2^[2].

			生 产	工艺	
国别	总计	AOD	VOD	RH-OB ,CLU ASEA ,LD	EF
日本	1 800 000	836 400	618 000	120 000	225 600
(%)	(100%)	(46.5%)	(34. 3%)	(6.7%)	(12.5%)
美国	1 840 000 (100%)	1 610 000	80 000	56 000	94 000
(%)		(87.5%)	(4.4%)	(3.0%)	(5.1%)
联邦德国 (%)	761 000 (100%)	528 000 (69.4%)	188 000 (24.7%)		44 600 (5.9%)
法 国	544 000	200 000	60 000	268 000	16 000
(%)	(100%)	(36.8%)	(11%)	(49. 3%)	(3.4%)
意大利	440 000	378 000		20 000	42 000
(%)	(100%)	(85.9%)		(4. 6%)	(9.6%)

表2 不同工艺生产的不锈钢锭量(1978),吨

(续表)

综

述

			生产	I Ż	
国别	总计	AOD	VOD	RH-OB CLU ASEA LD	EF
瑞 典	360 000	200 000	80 000	65 000	15 000
(%)	(100%)	(55.6%)	(22.2%)	(18%)	(4. 2%)
欧洲总计	2 797 000	1 701 000	405 000	458 000	232 600
(%)	(100%)	(60.8%)	(14.5%)	(16.4%)	(8.3%)
世界总计 [*]	6 545 000	4 207 000	1 103 000	634 000	600 200
(%)	(100%)	(64.3%)	(16.8%)	(9.7%)	(9.2%)

*除表列国家外,还包括南美、澳大利亚和韩国.

不锈钢采用炉外精炼技术后 其显著的技术、经济效果表现为:

(1) 生产率大大提高. 由于采用风口吹稀释气体(AOD,CLU)或在真空下吹氧,强化炉外脱碳,使电炉从沉重的脱碳负担中解放出来. 同时,炉外精炼的还原动力学条件也远较电弧炉优越. 所以,在用电炉-AOD或电炉-VOD (EL-VAC)冶炼不锈钢时,电炉生产率提高 50% ~ 100%.

(2)降碳保铬过程的合理化.无论是真空或稀释气体下的脱碳,都因 p_{co} <1 atm ,而使碳得以优先氧化 ,与电炉返回吹氧法相比 ,它可以采用 更高的配铬量和较低的温度下来脱碳 ,使后期补加的昂贵的微碳铬铁数 量锐减 ,结果不但使不锈钢成本大大降低 ,而且使铁合金的产品结构发 生变革. 众所周知 ,现今世界上70% 以上的铬铁用于生产不锈钢 ,过去用 电炉冶炼不锈钢时 ,大约40% ~50% 的铬需要以微碳铬铁的形式 ,在还 原期加入. 而现在采用炉外精炼后 ,不锈钢中所需的全部铬 ,均以返回料 及高碳铬铁的形式在配料时一次进入 ,还原期可基本上不补加.这样一 来 ,就改变了对铬铁的需求. 以美国为例 ,1970年高碳铬铁在铬铁中所占 比重仅35% ,而到 1978 年时就上升到85%.日本1972至1978年高碳铬铁所 占比重的提高见表 3^[3].

表 3 日本高碳铬铁所占比重的提高

年份	1972	1974	1976	1978
高碳 Fe-Cr 比重 %	74. 7	83. 5	82	85. 5

(3) 使不锈钢的质量显著提高. 炉外精炼法生产超低碳 ([C] ≤ 0.

191

03%)及极低碳([C]≤0.015%)不锈钢无任何困难.还可冶炼传统的电炉 法无法生产的极低碳、氮([C]+[N]≤150 ppm)的超纯不锈钢.同时,钢的 纯洁度也有明显的改善.

不锈钢精炼技术的发展过程,大致如图1所示.

E油 えん──钢铁冶金巻(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

电炉法、真空减压脱碳法和稀释气体脱碳法三者的技术经济指标对比, 见表4[4].

年份	1965	1970	1975	198	30
电炉冶炼	高铬返吹倒包法				
减压脱碳	Witeen VOD 1965~1967	Alleghen AVR 1972 新日铁 RH—OB 1971	y 大同 【F 1973	川崎制铁 SSVOD 1976 TEW VODC 1976	-
稀释脱碳	UCC AOD 1968		idhoLm CLU 1973		

图 1 不锈钢精炼技术的发展过程

エ艺项目	电炉单炼*	电炉 + VOD	电炉 + AOD		
主原料费指数 副原料费指数	100 100	95 100	~ 90 ~ 70		
电炉指标: 配碳量(最大%) 电极消耗(kg/t) 电耗(kWh/t) 炉衬材料(kg/t) 补炉材料(kg/t) 炉顶寿命(次) 送电→出钢时间(分)	~ 1.3 $6 \sim 6.5$ $600 \sim 650$ $20 \sim 35$ $10 \sim 25$ $60 \sim 150$ ~ 240	~ 1.8 $5 \sim 6$ $500 \sim 550$ $20 \sim 30$ $10 \sim 20$ $200 \sim 250$ $150 \sim 240$	$ \begin{array}{r} \sim 2.5 \\ 3 \sim 5 \\ 450 \sim 500 \\ 5 \sim 10 \\ 2 \sim 5 \\ 400 \sim 500 \\ 130 \sim 150 \end{array} $		

表4 各种工艺冶炼不锈钢的技术经济指标 (钢种 SUSm 60T 电炉 25 000 KVA)

(续	表)

エ 艺 项 目	电炉单炼*	电炉 + VOD	电炉 + AOD
炉外精炼 起始含碳(%) 平均脱碳速度(%/分) 耐火材料单耗(kg/t) 还原用 Fe-Si(kg/t) 接受钢液→出钢时间(分)	(炉内精炼) 0.3~0.4 ~0.03 (同上) ~12 (还原时间)92	$0.3 \sim 1.0 \\ 0.01 \sim 0.02 \\ 10 \sim 20 \\ 2 \sim 5 \\ 60 \sim 120$	~ 2. 5 0. 02 ~ 0. 04 8 ~ 15 ~ 12 70 ~ 100
总铬回收率 %	87 ~ 92	90 ~ 95	95 ~ 98

* 高铬返吹 配 Cr17.5%

2 高铬钢液中碳的选择性氧化理论

在高铬钢液中吹入氧气时 碳与铬的氧化反应可分别表示为

$$\frac{3}{2} [Cr] + O_{2(g)} = \frac{1}{2} (Cr_{3}O_{4})_{(s)}$$
(1)

$$\Delta F_1^0 = -178\ 400\ +53.\ 42\ T \tag{2}$$

及

$$2[C] + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$$
(3)

$$\Delta F_2^0 = -66\,700 - 20.34\,\mathrm{T} \tag{4}$$

故而可将熔池中[C],[Cr]的竞争氧化反应写成

$$\frac{3}{2} [Cr] + 2CO_{(g)} = 2 [C] + \frac{1}{2} (Cr_3 O_4)_{(s)}$$
(5)

$$\Delta F_3^0 = -111\ 200\ +73.\ 54\ T \tag{6}$$

(5)式的平衡常数 K_{cr-co}可表达为

$$K_{Cr-CO} = \frac{\alpha_{[Cr_{3}O_{4}]}^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha_{[C]}^{2}}{\alpha_{[Cr_{3}]} \cdot p_{CO}}$$
(7)

一、综

述

由于高铬钢液吹氧时,渣中(Cr_3O_4)很快饱和,有固体 Cr_3O_4 析出,故可 视 $\alpha_{(Cr,0,1)} \simeq 1$ 这样(7)式可改写成

$$K_{Cr-CO} = \frac{\alpha_{(Cr,O_{4})}^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha_{[C]}^{2}}{\alpha_{[Cr]} \cdot p_{CO}^{2}}$$
$$= \frac{\alpha_{[Cr]}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{CO}^{2}}{\alpha_{[Cr]} \cdot p_{CO}^{2}}$$

根据化学反应的等温方程式,可知

$$\Delta F_{3}^{0} = -4.575 \operatorname{Tlogk}_{C-CO} = -4.575 \operatorname{T} \left(2 \log \alpha_{C} \right)$$
$$-\frac{3}{2} \log \alpha_{C} - 2 \log p_{CO} \right)$$

或

匡迪

议选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

- 111 200 + 73.54 T = - 4.575 T



图 2 不同工艺脱碳终点时之 T-p_{co}-[% Cr]-[% C]的关系 (AOD, VOD, RH-OB等)

1. 电炉矿石法 2. 返回吹氧法 3. 高铬返吹法;
 4. LD 预脱碳 5. 炉外精炼法

$$\left(2\log\alpha_{[C]} - \frac{3}{2}\log\alpha_{[Cr]} - 2\logp_{CO}\right)$$
(8)

整理(8)式,并将相互作用系数代入 即可得出温度、压力对碳铬选择氧化的 基本关系式(9).

{0.46[%C]-0.0476[%Cr]+0.0237[%Ni]

+ 2log [% C] - 1.5log [% Cr]

$$2\log_{CO} \} = \frac{24\,300}{T} - 16.07$$
 (9)

这样,就可根据相应的[%Cr], [%Ni]含量,求出在此条件下,不同终 点碳所要求对应的温度和压力值,如表5 及图2所示.

工艺类型		钢 水 成 分 %			n atm	т	夕 汁
		Cr	Ni	C	$P_{CO}a m$	I	留注
电炉法	常法	12 10	9 9	0.05 0.03	- 1	1 835 1 881	渣中氧化铬饱和
	电铬返吹	18 18	9 9	0.05 0.03		1 945 2 037	$a_{(Cr_3O_4)} \simeq 1$
AOD	O ₂ : Ar: CO 1: 2: 2 1: 8: 2	18 18	9 9	0.05 0.05	0.5 0.2	1 830 1 690	
VOD	76 Torr 38 Torr	18 18	9 9	0.05 0.02	0.1 0.05	1 600 1 630	未考虑钢液 静压力影响
BOF	高铬铁水 预脱碳	18	9	1	1	1 460	

表 5 不同精炼工艺时的温度与压力

当然 (9)式所示的温度、压力对碳、铬氧化选择性的规律,仅是热力学 分析,在实际过程中,往往受各种动力学条件的影响,而达不到热力学所揭示 的理想状态.为此,中西等人根据 Q-BOP 过程中,装置和参数特性对碳优先 氧化程度的影响,提出了一个"碳选择氧化指数"的新概念,即

ISCO(Index for Selective Carbon Oxidation)^[5].

ISCO =
$$[2Q_0 / (2Q_0 + Q_d)](Q_0 / W / \tau)$$
 (10)

式中 Q_0 — 供氧速度 $NM^3 / 分$;

 Q_d —Ar 等稀释气体吹入速度 $NM^3 / 分$;

 τ — 熔池混合均匀时间 秒;

W---钢水量 t.

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

(10)式中的第一项 [2Q₀,/(2Q₀, +Q_d)]实际上就是 p_{co}. Q₀,/W 是单位钢液 的供氧速度 即供氧强度. 而混均时间 τ ,反映了熔池的动力学条件——搅拌 程度. 因此 ,可以说 ISCO 把热力学与动力学条件综合起来 ,判断碳选择氧化 的条件. 实践证明 ,它在判断 Q-BOP 中碳和磷的选择氧化方面十分有效. 考 虑到磷的氧化、还原性质与铬十分相似 ,所以有人把它用到不锈钢精炼过程 , 特别是 AOD 炉中 ,也取得了较好的结果. 至于 VOD 过程 ,由于熔池形状不 同 ,供氧方式不同 ,应另外探索其表达方式.

3 不锈钢脱碳的数学模型



在不锈钢脱碳模型方面,最有代表性的,是 Fruehan 模型^[6]. 它是以

图 3 90 t AOD 炉的 Fruehan 脱碳模型 任私

低碳领域:

90 t AOD 炉为对象进行解析,得到

的理论模型.该模型假设气体从风

口吹入后,首先是在风口附近生成

 Cr_2O_3 ,这层包裹在气泡外的 Cr_2O_3

固体膜,在气泡上浮时再不断与周

围钢液中碳作用,使碳氧化而铬还

原. 其示意图见图 3. 显然,脱碳反应 速度在此模型假设条件下,是取决

干碳从熔池向气泡表面的传质,故

在高碳和低碳领域内脱碳速度是不

$$d[\% C]/dt = -a([\% C] - [\% C]_{a})$$
(11)

高碳领域 :

$$d[\% C]/dt = -2M_e N_0^2 / 10^{-2} \cdot \overline{W}$$
 (12)

式中:[%C]—熔池中碳的浓度;

a—反应速度常数;

[% C]。一与气泡界面金属侧铬的浓度及气泡中 p_{m} 相平衡的 [% C].

$$\left[\% C\right]_{e} = \frac{\left[\alpha_{[Cr]}\right]^{\frac{1}{3}} \cdot 10^{2} \cdot M_{C}}{K^{\frac{1}{3}} \cdot M_{Fe} \cdot \gamma_{C} \cdot p_{CO}}$$
(13)

综

述

式中 M_c、M_{Fe}分别是碳及铁的原子量 ;K 是反应平衡常数 ;γ_c 是碳的活度 系数.

对于某一具体 AOD 炉而言 p_{co}可由(14)式求出.

$$p_{CO} = [N_{CO} / (N_{CO} + N_{Ar})] \cdot p$$
 (14)

式中:N_{co}是炉气中CO的发生量 沪是熔池中平均总压力 在90 t AOD 炉中 p = 1.6 atm.

而反应速度常数可由(15)式求出:

$$a = A \cdot K_{\rm C} \rho / W \tag{15}$$

式中:A—反应的表面积;

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

K_c—脱碳反应速度常数.

将实际脱碳数据代入(11)式,可求出 a = 0.09 min⁻¹. 而从 Q-BOP 中测 得 $K_c = 0.03$ cm/s. 再将它们代入(15)式可求出 90 tAOD 炉在气体发生量 为 $N_{Ar} + N_{co} = 0.54$ m³/s 时,反应界面积 A = 6 × 10⁵ cm². A 与气泡发生数 N_{Bx} 单个气泡表面积 N_A ,以及气泡在熔池内的滞留时间 θ 有关.

$$A = N_{B} \cdot N_{A} \cdot \theta \tag{16}$$

根据(16)式 如假定气泡直径平均为 $d_B = 3 \text{ cm}$ 那么在满足(16)式 及 A = 6 × 10⁵ cm² 的条件下 ,气泡滞留时间应该是 0.3 s.

反过来再看一下,前述模型的假设是否合理.即如果风口附近 Cr 的氧化 反应中以铬的传质是限制性环节,来进行计算,最大时间也只需要 0.024 s, 两者相差一个数量级.也就是说,风口附近铬的氧化是瞬间完成的,以后气泡 上浮过程钢液中碳向气泡表面的扩散和反应是限制性环节.因此,认为这个 模型是合理的.

4 富铬渣中铬还原的动力学

在脱碳过程中氧化的 Cr、Mn、Fe 是否能成功地加以还原,不但影响 到金属收得率,在不换渣的 AOD、VOD 过程中,还将显著影响钢液脱氧、 脱硫程度及清洁度.因此,必须像重视脱碳一样,重视富铬渣中铬的 还原.

50~60 年代的大量研究已表明,合理的还原剂是 Si 而不是 Al. 同时, Hilty 指出在 [Cr] > 10%,碱性渣条件下,存在下列反应平衡常数.

$$\mathbf{K} = \left[\% \, \mathrm{Cr} \, \right]^3 \cdot \alpha_{_{\mathrm{SiO}_3}} / \left[\% \, \mathrm{Si} \, \right]^{1.75} \cdot \alpha_{(\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3)}$$
(17)

式中

$$\alpha_{SiO_1} a (1/V)^2 = [(\% SiO_2)/(\% CaO)]$$

+ (% MgO)²



根据池田等人^[7]在 80 t 电弧 炉、2.5 t AOD 炉及 90 t AOD 炉的 实测数据,表明将 \overline{V} 由 1.0 提高到 2.0可迅速降低渣中的(Cr_2O_3),如 图 4 所示. 其中 AOD 炉在碱度 > 1.5时,渣中的铬明显要比电弧炉低 (EF 为6% ~8% ,AOD 为 1% ~4%), 这是与 AOD 炉中激烈的搅拌有关 系的.

铬的还原速度,显然是受渣中 (Cr₂O₃)的传质所控制的,其速度表 达式可写成

$$d(Cr_2O_3)/dt = K_{Cr}[(Cr_2O_3) - (Cr_2O_3)_e]$$
(19)

还原开始时 $t = t_0$,而(Cr_2O_3) = (Cr_2O_3)₀ 以此条件对(19)式积分 ,可 得速度表达式的积分形式.

$$\log\left[\frac{(Cr_{2}O_{3}) - (Cr_{2}O_{3})_{e}}{(Cr_{2}O_{3})_{0} - (Cr_{2}O_{3})_{e}}\right] = K'_{Cr}(t - t_{0})$$
(20)

用实测数据作图 如图 5. 表明上述速度表达式是完全正确的. 值得注意 的是 减度上升时 还原速度也明显增加. 这一点可以用渣中 Cr 及 Mn 的扩 散系数随碱度而增加来加以解释. 见图 6.

一、综

述





随着不锈钢精炼技术的革新,原料组成以返回料和高碳铬铁为主,配 料中磷含量有日益增高的趋势,但沿 用一般的氧化脱磷方法,无法使高铬 钢液脱磷.为了开拓新的脱磷渣系,近 年来很多人采用强碱土金属的氧化物 渣系(LiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 等),做了有益 的尝试.但是为了保证铬不氧化而脱 磷 则保持熔池低氧位是绝对必要的. 图 7 为含 Cr 钢液脱磷反应的原理 -150 图^[8].由图可知无论是单纯用氧化成 P₂O₅ 或加 CaO 来稳定 P₂O₅,反应的 ΔG 都比 Cr 生成 Cr₂O₃ 来得大,即总 是 Cr 的氧化而不是 P 氧化 ,但是加入 碱土金属氧化物,且温度大于550 以



后 脱磷反应的自由能变量的负值要比 Cr 氧化反应的自由能变量的负值 大,使脱磷成为可能,不过当温度大于1500 以后,碳将优先氧化.因 此,展示了一种高铬铁水预处理脱磷的前景,日本在这方面的研究很

200

活跃.

如日新制钢周南制铁所^[9] 采用 Li₂CO₃10% —CaO14% —CaF₂47% — FeO29% 的渣系,对含C2.5% ~6%,Cr11% ~25%,Ni8%的原料不锈钢水 脱磷,加入量为70 kg/T 原始含磷量为0.03% 时,温度1400 ~1530 时的 脱磷率最高,可 \geq 60%.

东大工学部的前田等人^[10],采用 K₂CO₃67%—KF 或 K₂CrO₄50%—KF 对高铬、高锰钢液脱磷,使[%P]从0.07% ~ 0.09% 降低到0.023% ~ 0.045% 脱磷率达到60% 以上.

住友金属的中央技术研究所^[11],开发了用 BaO 系熔剂使不锈钢脱磷的 技术. 先在实验室研究,取得效果后正式用于电炉-AOD 过程. 其工艺流程如 图 8 所示.


图 8 用 BaO 系脱磷的工艺流程

组分	作用	配 比 %	用量 kg/T
BaO	(P ₂ O ₅)的稳定化	40	50 70
BaCl ₂	降低熔点	60	50 ~ 70
Cr ₂ O ₃ (P)的氧化剂			1~6

表6 BaO 系脱磷剂

其他 如 CaO-CaCl₂ 系炉渣^[12,13]和 CaF₂-CaC₂ 系炉渣^[14]使含铬铁液脱磷的研究 ,早在 80 年前后已实现了工业应用 ,成为实用化技术了.

可以期望在含铬钢液同时脱磷、脱硫处理的基础上,再进行炉外精炼,那 就有可能用大生产的方式,制取过去采用精料在真空感应炉、电子轰击炉中 才能得到的超纯不锈钢,以满足各种工业部门对不锈钢质量愈来愈高的要 求. 当然,如果要把它用来解决原料中磷的问题,那就必须解决好碱土金属氧 化物从渣中回收、再利用的问题,否则在成本及资源方面,都还存在一些 问题.

6 近期的研究动向

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

(1)关于高铬钢液中碳选择性氧化的热力学研究已基本完成,为了把它与过程控制联系起来,近期正从ISCO等方面着手,设法把热力学和动力学条件结合起来,加以考虑,并反映设备的结构参数的影响.

(2) 不锈钢精炼过程的脱碳模型还不完善 特别是通过水冷喷枪真空吹

202

氧的 VOD 法,还没有比较成熟与完善的理论模型.这个问题的解决,有赖于 对过程反应机理的进一步认识.

(3)富铬渣还原热力学及动力学都表明碱度对铬的还原起很大的作用. 但搅拌能量密度、搅拌方式等的定量影响正引起普遍的重视.

(4)不锈钢中氮的行为,吸氮、脱氮的条件、氩气泡及真空脱氮能力,氮 化物形成元素、表面活性物质的影响等等,都是目前研究的重点课题,并陆续 有所报道.

(5) 不锈钢采用碱金属氧化物脱磷的研究十分活跃 近期要解决的是脱 磷后渣中碱金属氧化物的回收技术.

参考文献

- [1] 《ステンレス》V.26 p.5
- [2] Union Carbide Co提供的资料 Sep. 1980
- [3] A Review of Ferrochmium (Steel Times) 1981 ρ .2
- [4] 渡辺哲弥:ステンレス钢の炉外精炼法、《西山纪念讲座》第72、73回、p.124
- [5] 中西ら: 《铁と钢》 64(1978) S. 169
- [6] R. J. Fruehan; (Ironmaking and Steelmaking) 3(1976)p. 153
- [7] 池田ら:学报19委报告 19委—10162 反应—465
- [8] 山内ら: 《铁と钢》 66(1980) S. 893
- [9] 山内ら: 《铁と钢》 68(1982) S. 291
- [10] 前田ら: 《铁と钢》 68(1982) S. 290
- [11] 阪根ら: 《铁と钢》 68(1982) S. 292 S. 971
- [12] 池田ら: 《铁と钢》 65(1979) S. 739
- [13] :《铁と钢》68(1982)S.972
- [14] 梶岡ら: 《制铁研究》 (1977) 291 p.61

80 年代钢铁冶炼面临的技术问题**

摘要 本文根据近 20 年来钢铁冶炼技术的发展 ,分别从能源、炼铁、炼 钢及环保等几个方面预测 80 年代的发展方向及面临的问题.

1 绪言

80 年代已进入第三年,但要准确预测 80 年代钢铁技术的发展与变化,尚有相当大的困难.这里主要是指由于世界性的钢铁产品供过于求、 能源问题、环境控制严格化等等因素使钢铁工业面临严峻的局面.不妨 回顾二十年来钢铁冶炼技术发展所走过的道路,即可顺理成章地引出当 前面临的主要技术问题,而解决这些问题显然是本十年的主要目标.

60 年代是钢铁工业生产大增长的十年,可以概括为高生产率的时 代.在此期间主要技术课题是设备大型化和高效率化,出现了高压炉顶、 高热风温度 A 000 m³ 以上的高炉、350 t 纯氧顶吹转炉和 225 t 超高功率 电弧炉,建立了年产 1 000 万吨以上的大型钢铁厂. 粗钢生产中连铸的比 例大大增加,60 年代末期便出现了全连铸车间. 钢铁生产的速度、效率、 规模均达到了前所未见的高度. 70 年代由于世界范围内的能源危机与经 济衰退,钢铁生产的发展锐减,总钢产量的增长率从 60 年代的3% ~4% 下降到 平均 1.8%. 不少产钢 国家的实际生产能力仅为设备能力的 70% ~80% (美、日、英、法等). 因此 70 年代是追求低能耗和发展品种质量的 年代. 70 年代后半期,大型钢铁联合企业的发展几乎停滞了,而以废钢为原 料的电炉炼钢法的平均年增长率却达到 5.3%,并使其在总钢产量中的比例

^{*} 原发表于《上海金属》 A(2),1~9(1982)

由 13% 提高到 20% 以上. 出现了一批以"电炉-连铸-线材轧机"为生产模式 的小钢厂. 70 年代高炉炼铁技术的研究中心是降低焦比、少用优质焦煤. 转 炉炼钢则为高效、低耗而发展了复合吹炼技术,并显示了强大的生命力. 铁水 预处理和钢水炉外精炼,则已完成工业实用化,成为今后钢铁冶炼工艺发展 的必然途径. 故可以毫不夸张地说, 70 年代尽管在钢铁产量增长速度方面明 显降低,但在冶炼技术方面的进步却是卓有成效和十分令人瞩目的.

从 80 年代最初两年的统计表明,钢铁工业的生产能力仍将大于市场 需求,而能源、环境等问题将更趋紧迫,为此,钢铁冶炼技术面临的问题 将是:

(1)要解决供求不平衡的问题 必须降低成本,开拓新的钢铁产品市场, 即发展品种、提高质量 增强钢铁产品与有色金属、塑料的竞争能力;

(2)继续研究钢铁工业能源对策进一步发展低能耗的冶炼工艺;

(3) 注意环境保护及综合利用,使钢铁工业为社会所接受.

今后十年以内"焦炉─高炉─转炉"以及"废钢电炉─连铸"这样的钢铁生 产模式将发展得更加完善,而不可能被"直接还原—电炉炼钢"所取代.

2 钢铁冶金中的能耗问题

1976年世界总能耗为8.32亿 t 标准煤 ,或为6.772 × 10¹³ 度电 ,其中冶金 工业的能耗约占 9.86% ,用于冶金工业的各种能源情况见表 1.^[1]其中粗钢 生产所占比例最大 ,达到 7.7% ,但如以单耗相比较 ,则钢铁生产的能耗要低 得多 ,它仅为 7.7 × 10³ 度/t ,约为铝镁的1/10、铜的1/5、锌的1/2.

金属材料	年产量 10 ⁶ t	单位能耗 10 ³ ,度/t	总能耗 10 ¹² 度	在世界总能耗中所占%
粗钢	681	7.7	5. 24	7.7
铝	12. 3	78.6	0. 97	1.4
铜	8. 7	36. 1	0. 32	0. 47
石墨	1.2	51.7	0.062	0.09
锌	5. 14	17.3	0. 089	0.13
镁	0. 232	95.5	0. 022 2	0.03
铅	3. 35	8.7	0. 029	0.04

综

述

表1 世界冶金工业的一次能源消耗(1976)

当然 不同的钢铁生产工艺也有不同的能耗 国际钢铁学会在 1976 年召 开过一次"钢铁工业中能源的技术研究会",把目前工业规模的钢铁生产方 法归纳成三个模式^[2]:

(1) 模式 A 高炉-转炉法,以年产 800 万t 粗钢为典型(图1);

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选-----钢铁冶金卷(A)



图1 钢铁生产方法模式 A:高炉-转炉法(年产 800 万t 粗钢计)

(2) 模式 B 废钢电炉法,以 100% 冷装废钢为原料的电炉炼钢法,配 以连铸,以年产 100 万t 粗网为典型(图 2);

(3)模式 C 直接还原电炉炼钢法,以直接还原的金属球团为原料,加入1/4的废钢在电弧炉中熔炼后连铸成坯供轧成线材与型钢,以年产100万t粗钢为典型(图3).



图 2 钢铁生产方法模式 B:废钢电炉法(年产 100 万t 粗钢计)



图 3 钢铁生产方法模式 C:直接还原电炉炼钢法(年产 100 万t 粗钢计)

三种模式生产钢铁时的能耗,见表2及表3.

描十	焦碳		油或煤气		电 能		O ₂ 及其他		お江
假玐	百万卡/ t 钢	%	百万卡/ t 钢	%	百万卡/ t 钢	%	百万卡/ t 钢	%	ぷり
А	2 754	55.8	600	12. 1	911	10. 8	668	13.5	4 939
В	_		357	17.3	1 498	72.7	200	10. 0	2 061
С	_		3 079	56. 1	1 897	34. 6	511	9.3	5 487

表 2 不同钢铁生产模式的能源消耗

一、综

述

生 产 模 式	能耗	关键	能 	田家士向		
	工 序	比重	能你关剂	ᄢᆊᄮᄭᄢ		
高炉−转炉	高炉	61.4%	焦炭	喷煤粉、型焦、铁水处理		
废钢电炉	电炉	64.4%	电能	炉料预热、工艺改革		
直接还原电炉	直接还原		天然气	煤的气化与裂解		

表3 不同钢铁生产的能耗关键与对策

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

表 2、3 所列数据表明,对于"高炉-转炉"法来说,其主要能耗工序在炼 铁,一次能源消耗的形式主要是焦炭,因此主要节能研究方向是:喷煤粉、型 焦研究及铁水预处理的应用;而对于废钢电炉法而言,主要能耗工序是电炉 炼钢,一次能源形式主要是电能,其节能研究方向在于利用废热预热炉料及 改革冶炼工艺.至于直接还原加电炉的方法,主要能耗工序在直接还原,其中 一次能源的消耗以天然气或石油气为大宗.为此除了改进直接还原工艺外, 目前的注意力集中在煤的气化,以取代昂贵的天然气或石油气.

从表2数据可知,采用废钢电炉法生产钢的能耗最低,但由于受原料来 源的限制,世界各产钢国的主要粗钢生产还是依靠高炉-转炉法(见表4).从 供求平衡来看,主要产钢国的国内市场总共剩余2200万t,要向国外倾销.而 从废钢资源来看,处于基本平衡状态,而美、法两国过剩较多,达800余万t, 因此电炉炼钢可望获得进一步的发展,预计到1985年时,电炉钢可占总粗钢 产量的25%以上.

国别	粗钢产量 10 ⁶ t 10 ⁶ t	本国钢	(+) 出口或	生	产工艺,	废钢	废钢平衡, 过剩(+)		
		10 ⁶ t	进口 (-)	转炉	平 炉	电炉	半祀, kg/t	或短缺(-) 10 ³	
意さ	大利	23.3	24. 7	- 1.4	44.8	6.8	48.4	642	- 5812
英	E	20.5	19.5	1.0	53.1	16. 1	30.7*	550	+ 0. 837
美	E	113. 1	133. 9	- 20.8	62.1	16. 1	21.8	512	+ 5 033
日	本	102.4	58.2	44. 2	80.5	0.4	19. 1	277	- 1 229
法	王	22. 1	21.9	0.2	73. 5 * *	3.1	14. 5	334	+ 3 071
联邦	德国	39.0	40.4	- 1.4	74.4	12.6	13.0	397	+ 1 028
苏	联	144. 8	145. 1	0.3	26.0	63.4	9.9	555	+ 1 800

表4 主要产钢国家的生产工艺及废钢平衡(1977)

*包括10% 以粒铁为原料. **包括8.9% 底吹转炉.

3 炼铁技术面临的课题与对策

大型高炉炼铁技术在 70 年代的进展,可归结它为追求焦比降低的时代. 在此期间几乎国外主要炼铁厂都长期采用喷吹廉价重油的技术,使焦比大幅 度下降,出现了年平均焦比为382 kg/t的高炉,而热风的温度,已高达 1 250 .

进入80年代后的炼铁技术 面临以下的问题.

(1)喷煤粉取代喷重油 1973 年爆发能源危机,1979 年原油价格大幅 上涨.由于成本的原因,高炉喷重油已失去了吸引力.对策是发展喷煤粉技术 来取代价格日益昂贵的重油.同时,从节省能源出发,在80年代的高炉技术 中,将千方百计地提高高炉煤气的利用率,以及进一步降低热损失.

(2)高炉操作技术 80 年代的高炉操作技术将充分利用70 年代解剖高 炉的资料,使用各种传感器迅速反映炉内状况,并发展通过控制炉料分布来 控制煤气分布的技术.为此,在设备方面要采用可调炉喉护板和无料钟旋转 流槽技术.具体冶炼操作方面主要有^[3]:

1)控制炉温,减少铁水中硅的含量和硅的波动.高炉高温、高硅运行,意味着高的焦比.日本 60 年代高炉冶炼的炼钢铁水中含 [Si] = 0.70% 左右. 70 年代平均为 0.5% ,个别高炉已达到 0.3% .80 年代日本提出的目标是 [Si] = 0.30% ,而铁水中硅的波动——[σ_{si}] \leq 0.05% (目前最好的高炉 [σ_{si}] = 0.07% ~0.08%).

铁水中[Si]的下降,不但使焦比和炼铁成本下降,还对下一步炼钢工序中的氧气消耗、渣料量及炉衬寿命等有利,并可免除铁水预处理前的脱硅处理.

2) 控制高炉下部氧化铁的直接还原,使生铁中的碳控制在适当的范围 之内. 其目的和效果与硅降低相同.

3)努力提高高炉寿命:在60及70年代初,炼铁生产的目标是优先增加 出铁能力,强化冶炼,宁可在修炉费用方面多花钱.80年代因铁水过剩,为降 低成本要从提高高炉本身寿命入手.以日本为例,平均每立方米高炉的修炉 费约为200~300万日元,而每个炉役期中,单位炉容的出铁量却波动极大, 在日本为200~6000t/m³炉役.可见,如果延长高炉寿命,使炉役期内单位 炉容的出铁量提高,可显著降低成本.日本钢铁界提出的80年代奋斗目标是 8000t/m³炉役.

、综述

4 炼钢技术的发展与进步

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

70年代炼钢技术的发展是以高速、连续、大生产能力为目标,向大容量顶 吹氧气转炉及高效连铸机、超高功率电炉方面发展的.70年代后半期,出现了 节省能源、保护环境等压力,钢铁产品又必须优质廉价地与有色金属、塑料竞 争.因此,虽然以氧气转炉-连铸法为主这一点还不会改变,但80年代将不再是 重产量,而是重质量与消耗,向最佳化控制及操作技术成熟化方向发展.

(1)原料状况:尽管众所周知多用废钢可降低能耗,但由于连铸比增加,厂内循环的废钢减少,而民用轻废钢的比例增加.同时,由于电炉废钢法 冶炼能耗很低,还将进一步发展,所以转炉炼钢的原料90%将是高炉铁水. 在高铁水比的情况下,要保持转炉的热平衡,而又低消耗,那么理想的铁水成 分和温度(出铁沟中)应是^[3]:

[Si] = 0.20% ± 0.05 % . [C] = 4.5% , t = 1500

由于转炉渣烧结后,作为原料返回高炉,造成铁水中磷的循环上升(详见 后述).从世界范围看 将有可能达到0.16% 左右.硫的增加,可由加入高炉 渣料中的氧化镁提高到10% (C/S = 1.25)而抵消.

电炉炼钢法的原料,由于耐蚀钢、罐头铁皮、日用镀锌器皿等在废钢中的 比重增加,使原料中 Cu、Sn、Zn 等残余元素的沾污日趋严重.其他 Cr、Ni、 Mo、Co 等元素的增加,也将影响到材料热处理工艺的稳定性.因此,需要加 入5%~10%的还原铁来补充,生产高纯洁度要求的钢.当然这个比例的高、 低,最后要由废钢、还原铁间的价格比值而最后来决定.

(2)炼钢方法:由于炼钢能力已超过了需求量,这十年中将不会大量建
 厂,而是对旧厂进行技术改造和设备更新.在粗钢生产的比例中,转炉将达到
 65%左右, 电炉 25%左右, 而其他炼钢方法下降至5%~10%.

炼钢炉的容量将继续增大,以提高其效率.日本 70 年代末的炼钢炉容量,见表 5.

表り	日本炼钢炉谷重(19/9)	

炉 别	转炉				电 炉	
容量(T)	<100	100 ~ 199	≥200	< 30	30 ~ 49	≥50
数目	36	32	30	112*	40	54

* 包括铸钢电炉在内的总数.

占粗钢产量 65% 的转炉钢中,有大约 10% 将由底吹转炉生产,原因是用底 吹转炉法生产热、冷轧带钢用的低碳钢,成本要比顶吹转炉低得多,而这部分钢目 前约占总钢产量的 15% 左右.在日本的条件下,用 230 t LD 炉和 Q-BOP 炉,在 [Si] = 0.45%、[S] = 0.04%、t = 1365 的铁水,铁水比为 89.3%,生产 成品[S] $\leq 0.016\%$ 的低碳沸腾钢时,每吨Q-BOP钢要便宜 620 日元.而一座 270 t 的 LD 炉改造成 Q-BOP 所需费用不多,很容易回收(见表 6)^[3].

西日	心之	炉床	· 输气 喷粉 _{以主} 密封 _{甘州 小}	炉子 炉底 输气 喷粉 仪表 密封 其他 小计	小社	外围设	台	日十			
	表 装置			制 CaO 粉	制 Ar	志 丌					
投资(百 万日元)	855	109	196	1 148	245	108	328	2 989	900	584	4 473 *

表6 LD 改建成 Q-BOP 时的费用(270 t,日本)

* 约相当于人民币2600万元.





图 4 日本连铸比逐年增长预计

其余 50% 左右的 LD 转炉,也将采用复合吹炼的技术.连铸比将进一步增加 到 40% 左右,而在日本预计 1990 年的连铸比将达到 80% (见图 4),模铸只 限于极厚板及大型铸、锻件.

(3)炼钢工艺:总的来说,从节能出发将着眼于炼钢过程废热的回收. 例如转炉炉气和连铸坯显热的回收将大力进行.并对连铸坯直接轧制(或部 分加热后轧制)进行工业性试验,充分利用连铸坯的热能.而炼钢工艺的发展 中心 将是以无渣、少渣精炼和耐火材料的节省为目标.预计在 80 年代可能 成熟的炼钢工艺有:

1)铁水预处理与转炉少渣炼钢,其工艺流程示于图 5. 而核心是铁水预 处理同时脱硫、磷. 苏打加入量是 20~25 kg/t生铁. 脱硫、磷后将渣全部扒 除 经过处理有 80% 的苏打可回收使用. 这种新的炼钢工艺具有以下显著优 点:① 转炉渣量减少,使铁水中锰的损失很小,可节省大量锰铁;② 几乎不 发生喷溅 ③ 由于转炉中只需要脱碳,并趋向于定终点(0.08%~0.12% C) 吹炼,使终点成分、温度的命中率极高,操作成本低廉(不需采用昂贵的付枪 技术)④ 氧气、渣料、耐材单耗等明显下降.



作为一种成熟的炼钢工艺 还将克服苏打处理时对铁水包耐材侵蚀和温

图 5 铁水预处理——转炉少渣炼钢工艺流程示意图

降较大的问题.

2)转炉复合吹炼工艺: LD转炉在70年代经历了动态控制研究热潮的阶段,成 果是日本川崎制铁的水岛厂 正进行着全自动控制的试验.新日铁名古屋厂使用的 付枪程序控制吹炼已见成 功.但这种研究的势头在少渣、无渣炼钢法进入摇篮时期后,就开始迅速 衰退.各厂竞相转向复合吹炼的研究.

底吹转炉具有以下特点:① 从底部吹入气体的能量利用充分,熔池 搅拌强烈,使钢液温度和反应程度比较均匀,据测定 LD 炉中的混匀时间 需 60~120 s,而 Q-BOP 中只要 10 s 左右;② 底吹转炉中 P_{co}低,故[C] 处于优先氧化状态,铁损小;③ 通过底部风口吹入粉状造渣剂,使脱硫、 磷效果好,渣料消耗少.由于上述特点带来的好处是:钢水收得率比 LD 提高 0.72%,终点锰提高 0.13%,由于渣、钢中的氧位低而导致铝的收 得率提高 10%.即使采用 [P] = 0.30% 的铁水,CaO 用量亦不超过 45 kg/t.

现在令人感兴趣的是在两座转炉的工厂中,将一座 LD 炉改造成 Q-BOP,而把90%的 LD 渣回到高炉使用,炼出的铁水供 Q-BOP,渣量可减 半. 川崎千叶厂的工艺流程见图 6. 返回渣量与高炉铁水[P]的关系见 图 7^[4].



图 6 日本川崎千叶厂将 LD 渣返回高炉的工艺流程

除了底吹转炉发展以外,70年代后期进行工业试验的各种复合吹炼法展示

了十分诱人的前景 80 年代可形 成相当规模的生产能力.目前流 行的复合吹炼有三种型式^[5]:

匡迪

☆ 选──钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

 (1) LD-KG法 是在顶吹 氧气转炉炉底上安置透气砖,吹 入0.01~0.10 Nm³/t・min 的氩
 (1) 对熔池进行搅拌;

(2) LD-OB 法 是在顶吹 氧气转炉炉底上加一个有套管的



风口 /外部吹入冷却剂丙烷、重油、二氧化碳等 ,中心管吹入氧气(0.2~2.5 Nm³/t·min);

(3) K-BOP 法 是川崎制铁发展起来的顶吹氧,底吹丙烷、氧气、渣粉的办法,类似的方法在住友金属称为 STB 法^[6].

这三种方法的示意图如图 8 所示. 其工艺参数和冶金效果的对比见表 7[7].

表7 顶吹、底吹、复合吹的冶金特性对比

тл	B		方	法	
坝	Ħ	LD	LD-KG	K-BOP	Q-BOP
顶部吹入	气体流量, Nm ³ /t・min	氧气 2.5~3.5	氧气 2.5~3.5	氧气 1.0~3.0	—
底部吹入	气体流量, Nm ³ /t・min		Ar , N_2 0. 01 ~ 0. 10	氧气 1.0~1.5	氧气 2.5~4.0







图 8 目前流行的三种复合吹炼方法

混合均匀时间 &	60 ~ 120	30 ~ 100	10 ~ 30	~ 10
0.05% C时的 p _{co} , atm	1.0	0.95	0.75	0.60
0.05% C时的[O],%	0.06	0.05	0.04	0.03
				(续表)
		方	法	
——————————————————————————————————————	LD	LD-KG	K-BOP	Q-BOP
0.05% C时的[Mn],%	0. 14	0. 18	0. 22	0.30
0.05% C时的(T.Fe),%	20	18	13	10
	70	80	110	120
	5.6	5.8	7.6	7.8
	标准	+ 0. 3	+ 0. 5	+ 0. 7
废气热量回收 ,10 ³ kcal/t	标准	0	+ 33(ICR)	+ 73(OG)
 ISCO 指数* ()	225	130	64	58
渣、钢中氧位之比	~ 10	?	?	~ 1
CaO 系粉剂喷吹	无	无	有	有
	有	较少	几乎无	几乎无

* ISCO 是指熔池中碳的选择氧化指数(Index for the Selective of Carbon Oxidation).

由表 7 可见 采用复合吹炼可改进 LD 炉的冶金效果. 在此基础上,也有人 设想并进行了试验 将底吹转炉变成铁水预处理装置^[8],以便氧气顶吹转炉可 以无渣吹炼. 处理前铁水成分为:4.50% C、0.20% Si、0.40% Mn、0.140% P、 0.020% S 温度为 1 370 ,喷吹粉剂及渣料的总量为:石灰 20 kg /t,萤石 3 kg /t、矿石 28 kg /t 吹入氧气的量为 6 Nm³ /t ,处理后的铁水成分为:3.70% 一、综 述

C、0.30% Mn、0.010% P、0.010% S 和 1 370 . 生成渣的组成为:53% CaO、 16% SiO₂、4% T. Fe、7.5% P₂O₅ 和 0.3% S. 总渣量为 38 kg/t.

采用上述处理过的铁水进入 LD 炉脱碳渣量可减至 1.5% 以下. 关于电炉炼钢及炉外精炼的发展预测另有专文介绍 不一一赘述.

5 钢铁工业对环境污染的控制^[3]

匡迪

文

选——钢铁冶金卷(A

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

钢铁工业产生的烟尘和污水问题 在 60 至 70 年代都已有成熟的技术加以解决 80 年代的主要问题将是废气中 NO_x、SO_x 的控制 ,及炉渣的综合利用问题.

炼铁部门经除尘后排放的气体中 SO_x 及 NO_x 是两大有害气体. 其中 SO_x 所造成的环境污染问题在 70 年代后期已采到妥善的方法解决. 而对于 NO_x 各国的环境保护法控制越来越严,1980 年已定为 0.04 ~0.06 ppm 的限度. 要 解决 NO_x 问题的关键是要设法找到一种廉价的低温催化剂,这是 80 年代钢 铁工业环境保护的一个重大课题.

对于高炉、转炉、电炉除尘后烟尘的处理问题,70年代的成果是研制出还原球团法工艺,由造球、还原球团、脱锌等工序组成,并使之在高炉中返回使用.80年代将进一步研究脱锌工序中锌的回收问题,以改进经济效果,充分利用资源.

炉渣处理方面 高炉渣的利用已是成熟的工艺 但转炉渣显热回收和渣 的利用都极困难.80 年代可以预见的新的途径是:

(1)建立 LD—Q-BOP 并存的复式炼钢车间,将90%的 LD 渣破碎、磁选、烧结后,回入高炉使用,由此炼得的高磷铁水,由 Q-BOP 吹炼,因为底吹转炉脱磷能力强、渣量少,终渣的含磷量可高达7%~10%,经过改质处理,进一步富化后可作为含磷物质外销.

(2)在铁水用苏打同时脱硫、磷技术发展以后,就可在处理后的渣中,浸出 S、P、Fe,回收 80% 左右的 Na₂CO₃. 经处理过的铁水在转炉中吹炼时渣量 大大减少(无脱 S、P 任务),且因其中 S、P 含量很低,回入高炉使用也不影 响铁水中杂质的含量.

总之 80 年代对炉渣处理的趋势,是由改进工艺着手,把炉渣看作资源, 而消化于生产流程之中(循环使用)不使之成为废弃物而污染环境.

6 结束语

80 年代的钢铁工业面临需求不多、能源紧张、污染控制严格等挑战. 因此,钢铁工业将不以产量为目标,着重向品种质量和低消耗、高效率方 面发展.炼铁方面将努力降低焦比,采用喷煤粉、控制成品硅在 0.30% 以下等措施.炼钢方面底吹转炉将扩大其在粗钢生产中的比重,而复合 吹炼技术会更加趋于成熟,连铸比扩大到 40% 以上,炉渣的返回使用因 铁水预处理技术和底吹转炉的运用而成为工业可行.电炉炼钢与炉外精 炼都将继续发展.总之 80 年代是钢铁工业追求低消耗、高效率、多品种、 无公害的年代,尽管在产量方面不会有大的发展,可以预计在技术上会 有较大的突破.

参考文献

- [1] H. Graf et al : MPT, 1981, No. 1, 19-29
- [2] "A Technological Study on Energy in the Steel Industry", 1976
- [3] 《铁と钢》1980, No. 6, 737-747
- [4] 江见俊彦等:《铁と钢》, Vol. 66, 1980, 737
- [5] 江见俊彦等: Sino-Japanese Symposium on Iron and Steel I, Bejing, 1981, 249
- [6] 九川等: Sino-Japanese Symposium on Iron and Steel I. Bejing, 1981, 291
- [7] H. Ohmori, H. Yamada et al : The Japan Society for the Promotion of Science, 19th Committee of Steelmaking 19–10302 (Sept. 26, 1980)
- [8] 中村り: 《铁と钢》, Vol. 67, 1981, S. 265-S. 266

一、综
 述

喷吹冶金中的若干理论问题

1 喷吹装置中粉气流的状态

道

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

现有冶金工业中的喷吹装置,大多从化工等行业的气力输送设备演变而 来,其理论基础是控制气流速度以达到所需要的粉气流股的形态.不同气体 流速下,典型的流股形态有以下四种.

 受阻气体流动:当气体流速很低时,气体通过粉料间隙流动受到一定 阻力 粉料不动,压力损失呈直线,几乎和纯空气流动的压力损失曲线平行 (空载特性曲线).这种情况发生在喷吹装置开吹阶段喷粉罐的上部(见图1 及图 5 AL段).



图1 气体通过粉料的受阻流动

Fig. 1 The flow undergoing the effect of resistance given by the powder material when gas paa through it





Fig. 2 The loose two phase flow of gas and powder

* 本文原发表于《特殊钢》,1,38~48(1980)







图 4 悬浮流 Fig. 4 The characteristics of the lavitated flow

 2. 松散流:当气流速度达到松散速度 V_w时 出现紊流 粉料开始松散并 缓慢移动,这时随着气流速度提高,压力损失曲线呈降落的趋势(见图2及图 5 LB 段).

3. 柱塞流: 气流速度继续增大, 粉料内出现气泡区, 整个粉气流向柱塞



状流体过渡(如图3及图5的 CD段),其变化终点D落在空 载特性曲线上,速度达到悬浮 流流速的下限.松散流与柱塞 流出现在喷粉装置喷粉罐中、 下部,有时柱塞流也会在管道 中产生,并造成"脉动"现象.

4. 当有足够高的气流速 度($V_{\pi} > V_{a}$)时,粉料在气流 中呈悬浮流动,气流速度不断 提高,其流动状态接近空载特 性曲线(见图 4 及图 5 中 EF 段). 可是当速度突然降低,使 之近于或小于 E 点时,它就可 能产生柱塞流,出现脉动.

图 5 是粉气流股的动态特性曲线. 其中的推移输送 ,是一个物料颗粒粗 大、空隙度大时的特殊流动情况.

比较常见的喷粉装置是采用悬浮流或柱塞流.

悬浮流的优点是喷吹可以稳定进行,甚至可以按时间定量.缺点是要求 较高的气流速度,管道易磨损,能量消耗也高.

柱塞流的优点是可以达到最大的混合比 耗气量最小. 缺点是工作状态

、综述

不够稳定 而且尽管实践上已广泛应用 却无公认的计算设计法.

2 粉粒沉降速度与悬浮速度

在现有压气式喷粉罐中(不管涡流式还是沸腾床式),都要求粉气流股 呈悬浮流动,因此确定粉料的悬浮速度十分重要.

设有直径为 d_s 的球形粒子,从静止状态开始,在流体中自由下落时,粒 子由于受到重力的作用,速度逐渐增大,同时流体阻力也不断增大.最后,当 粒子自重 W_s和粒子在流体中的浮力 W_a,与流体阻力 f_s达到下述关系时,即 为平衡状态:

$$W_s - W_a = f_c \tag{1}$$

这时流体中的粒子将以等速度 V, 作自由沉降 ,V, 即为该粉粒的沉降速 度 ,它可以按下述推导求出:

因为

$$W_{s} - W_{a} = \frac{\pi d_{s}^{3}}{6} (\gamma_{s} - \gamma_{a}) \qquad (2)$$

及

匡 迪 文

选-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

$$f_{s} = C_{s} \cdot a_{s} \cdot \frac{\gamma_{a}}{2g} \cdot V_{t}^{2} = C_{s} \cdot \frac{\pi d_{s}^{2}}{4} \cdot \frac{\gamma_{a}}{2g} \cdot V_{t}^{2}$$
(3)

所以

$$V_{t} = \sqrt{\frac{4g \cdot d_{s}}{3C_{s}} \cdot \frac{\gamma_{s} \cdot \gamma_{a}}{\gamma_{a}}}$$
(4)

式中: γ_{λ} , γ_{λ} ——流体及粒子的重度;

g——重力加速度;

C。——粒子以 V. 在流体中运动时的阻力系数;

a.——迎风面积;

 $\pi d_{1}^{2}/4$ ——最大截面积.

其中只有 C_s 一项难以确定 ,它与流动状态有关 ,当流体是层流状时 ,主要是 摩擦阻力. 而紊流状态时 ,就必须考虑动压力阻力 ,所以 $C_s = f(Re_t)$,是雷诺 数的函数.

柯鲁斯坦用外近似法求得:

$$C_{s} = \frac{24}{Re_{t}} \left[1 + \frac{3}{16} Re_{t} + \left(- \frac{19}{1280} Re_{t}^{2} \right) + \frac{71}{20480} Re_{t}^{3} + \dots \right]$$
(5)

或简化为当粒子以沉降速度运动时:

$$C_{s} = \frac{K}{Re_{t}^{e}}$$
(6)

当 Re_{t} < 1 时 ,K = 24 , ε = 1 ;

当 $\text{Re}_{\text{t}} = 1 \sim 500$ 时 ,K = 10 , $\varepsilon = 1/2$;

当 $\operatorname{Re}_{t} = 500 \sim 2 \times 10^{5}$ 时 ,K = 0.44 , $\varepsilon = 0$.

如果将它们分别代入(4)式,即可得到不同流体状态时的粉粒沉降速度公式.

当 $Re_t < 1$ 时,适用于 Stocks 阻力定律范围(细微粒子),

$$V_{t} = \frac{1}{18} \cdot \frac{g}{\mu} \cdot \frac{\gamma_{s} - \gamma_{a}}{\gamma_{a}} \cdot d_{s}^{2} = \frac{\gamma_{s} - \gamma_{a}}{18\mu} \cdot d_{s}^{2}$$
(7)

当 Re_t = 1 ~ 500 时,适用于 Allen 阻力定律范围(中等大小粒子),

$$V_{t} = \sqrt[2/3]{\frac{2}{15} \cdot \frac{g}{v^{1/2}} \cdot \frac{\gamma_{s} - \gamma_{a}}{\gamma_{a}} \cdot d_{s}}$$
(8)

当 $Re_t = 500 \sim 2 \times 10^5$ 时,适用于 Newton 阻力定律范围(粗粒子),

$$V_{t} = \sqrt{\frac{g}{0.33} \cdot \frac{\gamma_{s} - \gamma_{a}}{\gamma_{a}}} \cdot d_{s}$$
(9)

当以气体为载流物时,因气体重度比粉粒小得多($\gamma_a < \gamma_s$),故又可以近 似为:

对细微粒子

$$V_{t} = \frac{\gamma_{s}}{18\mu} \cdot d_{s}^{2}$$
(10)

一、综

述

对中等粒子

$$\mathbf{V}_{t} = \sqrt[2/3]{\frac{2}{15}g\frac{\gamma_{s}}{\gamma_{a}} \cdot \mathbf{d}_{s}}$$
(11)

对粗粒子
$$V_t = \sqrt{\frac{g}{0.33} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_a} \cdot d_s}$$
 (12)

当气流以 $V_a = V_t$ 运动时,粒子的绝对速度 $V_s = V_a - V_t = 0$,因此, 把 V_a 称为气体的悬浮速度.当然,它是相对于某一特定的粉料而言的.

3 喷吹装置中的主要参数的工程计算

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

在喷吹装置中,最主要的参数是混合比(也称粉气比)、气流速度、耗气量及载气压力(工作压力).

1. 混合比:混合比是一定时间内流过粉料与气体重量之比值,它可以用 μ_s 表示.

$$\mu_{\rm s} = \frac{G_{\rm hy}}{G_{\rm s}} \tag{13}$$

混合比标志着喷吹装置的工作能力及耗气量,提高 μ_s 可缩短喷吹时间,降低气体消耗.低压压送中 $\mu_s = 5 ~ 15$ 高压压送装置内 $\mu_s = 20 ~ 200$. μ_s 的选择不仅与喷吹装置的结构设计有关,因为一定的 V_a下,过分增加 μ_s ,就有可能造成阻塞,而且它还和精炼目的有关,当用于脱氧、合金化及 夹杂控制时,要求较高的 μ_s ,一般达到 50 ~ 120.而在脱 P、脱 S 等要求粉 料能在一定热力学、动力学条件下进行反应时 μ_s 较低,只要求在 15 ~ 30 之间.

μ_s 过小不适于冶金过程的喷吹装置之用 ,它势必造成喷吹时间长、温降 大、耗气量多等等不利的因素.

 2. 气流速度:气体在喷吹装置中的流动速度必须大于悬浮速度,以 免粉料沉降、阻塞. 故

$$\mathbf{V}_{\mathbf{a}} = \mathbf{a} \times \mathbf{V}_{\mathbf{a}} = \mathbf{a} \times \mathbf{V}_{\mathbf{t}} \tag{14}$$

a 为混合比 是管道条件、喷粉罐结构等的函数 其值可见表 1.

装 置 及 粉 料 情 况	а	V_{a}
松散状物料在垂直管道中	1.3~1.7	$\geq (1.3 \sim 1.7) V_t$

表1 确定 V_a 时的经验系数

1.5~1.9	$\geq (1.5 \sim 1.9) V_t$
1.8~2.0	$\geq (1.8 \sim 2.0) V_t$
2.2	≥2.2V _t
	(续表)
а	V _a
2.4~4.0	$\geq (2.4 \sim 4.0) V_t$
2.6~5.0	$\geq (2.6 \sim 5.0) V_t$
5 ~ 10	$\geq (5 \sim 10) V_t$
50 ~ 100	$\geq (50 \sim 100) V_t$
	$1.5 \sim 1.9$ $1.8 \sim 2.0$ 2.2 a $2.4 \sim 4.0$ $2.6 \sim 5.0$ $5 \sim 10$ $50 \sim 100$

各种粉体的 V_t 及常用 V_a 见表 2.

表2 几种粉料的 V_t 及常用 V_a

粉料名称	$\gamma_{s}(T/M^{3})$	V _t (M/s)	V _a (M/s)
碳粉(C)	1.2~1.5	8.7	20 ~ 30
石英砂(SiO ₂)	2.3~2.8	6.8	25 ~ 35
铝钒土(Al ₂ O ₃)	3.2~4.09	0.268	20 ~ 40
铝粉(Al)	2.67~2.69	0.8	—
石灰粉(CaO)	2.0	_	26 ~ 30

由此可见,在压送式喷射装置的管道中,气体流速应在 30 M/s 以上,才能保证流畅的悬浮流.

3. 工作压力(载气压力):喷吹装置的工作压力应能克服整个系统的压力损失及熔池静压力 即

$$P > \sum \Delta P = \Delta P_{ai} + \Delta P_{ac} + \Delta P_{m} + \Delta P_{s}$$
(15)

一、综

述

其中:ΔP_{ai}——进入喷粉罐前气体的管路损失;

 ΔP_{ac} ——形成悬浮流的起动压力损失(加速损失);

ΔP_m——双相悬浮流在管道中的压力损失;

ΔP_s——熔池静压力.

而

$$\Delta P_{ai} = \lambda_{ai} \cdot \frac{L_{ai}}{D_{ai}} \cdot \frac{\gamma_{ai}}{2g} \cdot V_{ai}^2$$
(16)

式中的 λ_{ai} 是管道阻力系数 L_{ai} 及 D_{ai} 分别是管道长度与直径 γ_{ai} 是载流气体的重度 N_{ai} 是气体流速 g 是重力加速度.

$$\lambda_{ai} = K \left(0.0125 + \frac{0.0011}{D_{ai}} \right)$$
(17)

K 是输气管内壁粗糙程度系数 其波动范围为 $1.0 \sim 1.6$. 具体来说 对于内壁光 滑管 ,K = 1.0 ;新的焊接管 K = 1.3 ;旧的焊接管 K = 1.6. 在工程近似计算 中 ,可取 $\lambda_{ai} = 0.002 \sim 0.004$.

$$\Delta P_{ac} = (C + \mu_s) \frac{\gamma_a}{2g} \cdot V_{ai}^2$$
(18)

C是取决于供量方式的系数 当采用旋转给料器时 $C \approx 1$ 否则 $C = 1 \sim 10$ 之间. $\Delta P_m = a \cdot \Delta P_{ai}$ (19)

$$a = 1 + \mu_s^n \cdot K \tag{20}$$

即两相粉气流的管道压力损失与单纯气体在管路中流过的压力损失成正比, 并和粉气流混合比有关 混合比愈大 压力损失也愈大.在同一粉料和同一管 路中可以认为 a = µ_s,即

$$n = 1 \pi a = 1 + K \mu_s$$
 (21)

两相粉气流的阻力系数 K 取决于气流速度 V_{ai} 如图 6.

当形成悬浮流时 ,气流速度必定大于粉料的速度 ,所以实际管路中的混 合比要比重量混合比大一些 ,即

$$\mu_{\mathfrak{F}} = \mu_{s} \cdot \frac{V_{ai}}{V_{s}}$$
(22)

其中:V_s——粉料速度.

而

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

$$V_s = V_{ai} - V_{ai}$$

所以



实验表明 ,比例系数 f 与管道直径有直接关系:

$$f = 1.25D$$
 (26)

$$\Delta P_{\rm m} = \Delta P_{\rm ai} \left(1 + 1.25 \, \frac{a}{a-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\rm s} \right) \tag{27}$$

 ΔP_s 是钢液静压力,即在钢液面下吹入粉气流时应克服的钢液静压力. 所以

$$\Delta P_{s} = \gamma_{Fe} \times h_{Fe} = 7.0 \times h_{Fe}$$
(28)

故喷粉装置的工作压力应为:p>(0.002~0.004).

$$\left(\frac{\mathbf{L}_{ai}}{\mathbf{D}_{ai}} \cdot \frac{\gamma_{ai}}{2g} \cdot \mathbf{V}_{ai}^{2}\right) + (\mathbf{C} + \boldsymbol{\mu}_{s}) \cdot \left(\frac{\gamma_{ai}}{2g} \cdot \mathbf{V}_{ai}^{2}\right) + (0.002 \sim 0.004)$$

$$\left(\frac{\mathbf{L}_{ai}}{\mathbf{D}_{ai}} \cdot \frac{\gamma_{ai}}{2g} \cdot \mathbf{V}_{ai}^{2}\right) \left(1 + 1.25 \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{a} - 1} \cdot \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\mu}_{s}\right) + 7.0 \times \mathbf{h}_{Fe}$$
(29)

一、综

述

图 7 为喷吹系统静压力随长度变化的示意图. Oabcd 是吹入纯气体时的压力 变化 ,其中 Oa 为进入喷粉罐前的管道阻力损失 ;bc 为出了喷粉罐后的管道 阻力损失 ,假设管径相同 ,且无弯头及垂直管时 ,两者斜率相同 ;ab 段的升高 是由于喷粉罐局部阻力损失 ;cd 段的升高是由于钢液静压力.

对于双相流来说,其变化过程是Oabefg,其不同点在于气流进入有粉料的喷粉罐及使粉料起动,需要损失更多的压力,即整个 ae 段,而且 ef 的斜率也应大于 bc.

关于喷吹压力究竟应大于 ΣΔP 多少的问题,国外主张在保证过程稳 定、可靠及有足够出口速度时,尽量降低工作压力,一般不大于4 kg/cm²,因 为压力过高,系统阻力及管道磨损增加,耗气量大,还使喷吹过程钢液喷溅激 烈.但为保证过程稳定,压力也不应小于2.8 kg/cm².现有资料报道的多数是 在 3~5 kg/cm²之间.

4. 耗气量及管径:在确定了混合比及喷粉速度后,耗气量即可计算 出来.

因为

匡迪

Ŕ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

$$\mu_{\rm s} = \frac{{\rm W}_{\rm s}}{{\rm W}_{\rm a}}$$

所以



但是实际喷吹装置上,因为难免有漏气,故实际耗气量将比理论耗气量 大10%~20%,即

$$Q_{ax} = (1.1 \sim 1.2)Q_{a}$$

若已知 Q_{ast} 及 V_a —— 气体流速 则喷吹系统的管道内径为

$$D = \sqrt{\frac{4Q_{ax}}{60\pi V_a}} = \sqrt{\frac{4w_s}{60\pi \mu_s \gamma_a V_a}} cm$$

由此可见,当管道一定时,提高 μ_s 可增加喷吹速度 w_s ,但在同样 V_a 下, μ_s 过大易造成阻塞.

4 向钢液喷吹时粉气流的行为

喷吹入钢液的粉气流呈何种状态,对于喷吹冶金的效果具有十分重大的 意义,这也是喷吹装置与气力输送装置的主要区别.

 1. 钢液喷吹的模式:把向钢液喷吹粉剂,理想化为图8的模式.它表明 喷吹入钢液的含粉粒的气泡发生着两种不同的过程:一是粉粒能突破气钢 界面,进入钢液反应;二是粉粒无突破气泡的能力,被吸附在气泡壁上上浮至 钢液表面(或渣中)烧损.对于前者,则可分成三个阶段:

(1) 粉粒在气泡中因惯性力而运动至气液界面;

(2) 粉粒突破气液界面进入钢液;



Fig. 8 The mode of injection in steel bath

综

述

(3) 粉粒在钢液内熔化或进行精炼反应.

匡迪

——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

 2. 粉料突破气泡进入钢液的条件:从上述模式可知,喷吹时要达到使粉料在钢液深部进行精炼反应,关键在于粉粒必须突破气泡进入钢液,而不被 气泡携带上浮出熔池.在粉料突破气泡时的能量平衡为

| 突破前粉粒动能 - | 突破后粉粒的动能 = 气钢表面能障. 由此可以导出 能在一定出口速度下穿透气钢界面的粉粒的临界直径 d_{n.e}:

$$d_{p\cdot c} = \frac{86\cos\theta}{V_i^2 p}$$
(31)

式中:V,——气粉流的出口速度 cm/s;

d_{p.e}----粉粒的临界直径 ,cm;

θ——粉粒与钢液的浸润角;

6——气泡与钢液的表面张力 erg/cm^2 ;

p——粉粒的重度 g/cm³.

按(31)式的制约关系可知,当粒子直径越小时,所要求的粉气流出口速 度越高,否则这些小粒子就会被气泡吸附而上浮到表面而烧损.图9是向铝 液喷吹镁粒时,不同出口速度条件下的临界直径.

3. 粉粒在钢液中的穿透阻力和沉降速度:突破气钢界面以后 粉粒在钢液中熔化、扩散、反应(如铝粉、CaSi 粉、FeSi 粉等),或者在钢液中作惯性运动(如 CaO 粒、CaC₂ 粒等). 对于后者,突破气钢界面后粉粒的速度 V₂ 可表示



图 9 向铝液喷吹镁粒时 不同出口速度 条件下的临界直径

Fig. 9 The critical diameter of Mg particles injected with various valocity at outlet into liquid Al

为

$$V_{2} = \left(V_{i}^{2} - \frac{8\delta\cos\theta}{d_{p\cdot c}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(32)

当粉粒直径 $d_p = d_{p.e}$ (临 界直径)时, $V_2 = 0$.也就是说 粉粒刚能克服界面进入钢液, 然后就停滞下来,按 Stocks 公 式浮升.只有 $d_p > d_{p.e}$ 时,才 使 $V_2 > 0$,粉粒将在钢液中继 续向前运动.但这种运动是短 暂的,因为粉粒将受到钢液阻力,而且其受到的最大阻力,是在粉粒刚进入钢液速度最大时.突破气钢界面及粉粒停止运动以前,它所受到的最大阻力,可用下式表示:

$$Z_{\max} = \frac{d_{p}^{2}p}{18\mu} (V_{2} - V_{t})$$
 (33)

这里 µ——钢液粘度;

V₁→→粒子在钢液中的自由沉 降速度.

V, 取决于粒子的直径和流体运动状态,如图10.

显然,为了保证喷吹冶金的效 果,应该使粉粒在钢液内运动的时间,加上自由沉降的时间大于精炼 反应所需的时间.简言之,是要求粉 粒在钢中逗留时间应能保证充分的 反应与作用.



5 精炼用粉剂的选择——钙合金的应用

目前精炼粉剂多选用含钙的合金,因为钙既有很强的脱氧、脱硫能力,又能使钢中夹杂物变性,消除铸态钢中的II类硫化物及 Al₂O₃ 簇群.

钙是 1808 年分离成功的,但作为钢铁精炼添加剂却是在 20 世纪以后. 1906 年 Watts 指出,Ca-Si 可用作钢的净化剂,并和 Geilen Kinrche 分别认为 CaSi 以及 Ca 和 Al 的等量混合物作为钢的脱氧剂是十分有效的. 但是由于 Ca 在铁液中溶解度很小,沸点很低,1 600 时的 P_{Ca} = 1.98 atm,即使在 1 600 *A* atm 下其饱和溶解度也只有 0.032%,难以直接应用. 故半个世纪 以来对钙的精炼效果,一直有肯定和否定两种论点. 60 年代前后,由于先后 研究出各种加钙方法,才使它成为实用的精炼剂.

1. 钙的某些热力学性质. 钙的蒸发热与沸点,见表 3.

表 3 钙的蒸发热与沸点

研究者	年 代	ΔH_{298} (kJ/mol)	ΔH_{BP} (kJ/mol)	$T_{B}(K)$
-----	-----	---------------------------	--------------------------	------------

、综述

H. Hartmann. R. Schneider	1929	_	168.6	1 712
K. K. Kelley	1935	_	—	1 760
J. F. Elliott M. Gleiser	1960	176.6	149.95	1 765
R. Hultgren	1963	176.82	152.26	1 756
O. Kubasehewski E. L. L. Erans	1967	176. 1	150.6	1 756
E. SchÜmann et al.	1974	171.5	144.64	1 784

在 Ar 气氛中 使 $P_{Ar} > P_{Ca}$ 的条件下,可得[Ca]₁₀ = 0.032%,则换算到 1 600 1 大气压下的[Ca]₁₀ = $\frac{0.032\%}{1.98}$ = 0.016%,这与1 600 下,加钙保 持 2 ~15 分钟后,钢中[Ca] = 0.015% ~ 0.016% 非常接近.

关于第三元素,每增加1%钙溶解度提高为:C90%;Si25%;Al20%; Ni10%.因而,采用CaSi合金或Al-Ca合金加入时,可使Ca的蒸发损失减少溶解度增加.

2. 钙的脱氧能力. 关于钙的脱氧能力已有测定值为小林等人测定.

 $K'_{Ca} = [\% Ca][\% O] = 2.5 \times 10^{-5}$

而在 CaO 坩埚中

$$K_{C_a} = [\% Ca][\% O] = 2.16 \times 10^{-6}$$

另外有报道

$$K_{Ca} = [\% Ca][\% O] = (1.2 \sim 1.6) \times 10^{-6}$$

为此,可将钙与硅、铝脱氧作一比较,如果脱氧前[O]=400 ppm,要使脱 氧后[O]≤40 ppm,则三者的耗量各为:

钙:
$$\sum Ca = \Delta[O] \times \frac{40}{16} + \frac{K_{Ca}}{[O]f} = 0.36 \times \frac{40}{16} + \frac{2.16 \times 10^{-6}}{40 \times 10^{-4}}$$

=0.09 + 0.0005 = 0.9 kg/t

種: ∑ Si = Δ[O] ×
$$\frac{28}{32}$$
 + $\frac{K_{Si}}{[O]f^2}$ = 0.36 × $\frac{28}{32}$ + $\frac{2.2 \times 10^{-5}}{40 \times 10^{-4}}$
= 13.75 + 0.032 = 14.07 kg/t

铝: $\sum Al = \Delta[O] \times \frac{54}{48} + (K_{Al} \cdot [O] f^{-3})^2$

=0.0405 + 0.0008 = 0.42 kg/t

尽管平衡的脱氧剂含量钙是最低的(0.0005%),说明钙的脱氧能力最强。但由于分子量的关系,消耗量要多一些.

 钙的脱硫能力.将钙或钙合金加入钢液时,钙将蒸发,其蒸汽通过熔 池时,同溶解在其中的硫和氧反应:

> $Ca_{\equiv} + [S] = CaS_{\boxtimes} \quad \Delta F^{\circ} = -136\ 380\ +40.\ 94T$ $Ca_{\equiv} + [O] = CaO_{\boxtimes} \quad \Delta F^{\circ} = -159\ 900\ +46.\ 39T$

由此,可建立起不同 $\alpha_{[5]}$ 及 $\alpha_{[0]}$ 时 RTInP_C与温度的关系图, 如图 11. 在这个图上可看出用钙 脱氧及脱硫的直线是交叉的,即 在给定温度下,硫和氧活度之间 是如何保持平衡的.或者说,用此 图线可查得,应该把氧降低到什 么程度,才能使钙起脱硫剂的作 用.

例如,在1600 时,要使钢 中的硫降到0.005% 以下,就必 须使钢中的氧降到0.0005%.

4. Al、Ca 复合脱氧与脱硫. 同时使用 Al 和 Ca 复合脱氧脱





硫 使钢中氧迅速降低 从而可确保 Ca 脱硫作用的发挥.

在碱性电弧炉钢包喷吹 4.5 kg/t CaSi(相当于 3 kg/t Si ,1.5 kg/t Ca)和 0.7~0.8 kg/t Al ,使钢中的氧降到 40 ppm 以下 [S] ≤ 0.005% ,成品钢板的 清洁度大为改善. 其原因在于加入钙后 ,抑制了 Al₂O₃ 形成"簇群",还可以提 高夹杂物的分离速度 d[log(% O_t - % O_f)]/dt. (O_t:经过 t 时后的含氧量; O_f:最终含氧量.)

加铝脱氧后再喷吹钙合金对脱氧的影响,如图 12 所示.加铝后 4 分钟, 氧降到 0.007 4%,此时加入钙,使钙含量迅速到达 0.015%,而氧的浓度马 、 综 述



Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

上降到0.0037%,以后再逐步下 降,至6分钟后达到0.0006%这 样极低的值,且不再变化.加钙 前观察到钢中有 Al₂O₃ 链状串 群体,加钙后链状夹杂消失,代 之以 Al₂O₃-CaO 系的小球状夹 杂,呈弥散分布.

二、研究论文

微滴凝固的若干科学问题*'

摘要 将金属液弥散为极小尺寸的微滴,金属微滴的尺寸效应将对金 属凝固过程和组织产生重要影响.本文提出利用微滴尺寸效应实现大过冷 下的快速凝固,从而获得超细结晶组织的新构想.本文简要回顾了与微滴凝 固相关的研究工作,分析了微滴凝固过程中的传热、传质、形核、长大和界面 稳定性等现象,提出了微滴凝固中值得深入研究的科学问题.

1 引言

金属在制备过程中都要经历凝固过程,包括连铸坯和铸件,以及制粉和 喷涂等.金属的凝固过程对其组织和性能有十分重要的影响,特别是在这一 过程中形成的宏观偏析、裂纹等缺陷往往难以在后续加工中彻底消除.

对于合金而言,由于选分结晶,凝固组织中必然会存在微观成分偏析.对 于厚大断面的铸件或铸锭,选分结晶会伴随未凝固金属液的流动和已析出晶 体的移动形成宏观偏析.当外部冷却较强时,常常会形成全柱状晶铸坯,此时 在铸坯芯部产生严重的宏观偏析和轴线疏松.这是冶金生产中经常遇到而又 十分棘手的问题.这些情况的存在,限制了连铸技术在高碳钢及一些高合金 钢上的应用.

金属凝固过程中经常遇到的另一个问题是热裂. 研究表明,热裂是由金 属凝固后期晶粒间液膜被拉断形成的. 裂纹(特别是内部裂纹)的存在不仅 给金属制备过程带来许多麻烦,而且给金属制品的使用留下难以估量的 隐患.

^{*} 本文合作者:翟启杰. 原发表于《凝固科学技术与材料发展》,北京:国防工业出版 社 2003

金属凝固过程中由于收缩还会出现体积亏损缺陷——缩孔和缩松. 在铸造生产中 /缩孔通常用设置冒口来解决. 但是 ,对于枝晶间出现的缩松 ,目前还没有十分有效的解决方法.

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A

气孔也是金属凝固过程中经常出现的缺陷. 一般认为析出性气孔是金属 中气体含量高于其凝固温度时的溶解度所致. 值得注意的是,当金属凝固过 程中枝晶发达时,由于气体元素在固液界面前沿偏聚,以及发达枝晶间隙内 压力较小,为气体的析出和气泡的形成提供了很好的热力学条件.

研究和生产实践表明,上述凝固缺陷都与凝固组织有直接关系,细化凝固组织是解决上述缺陷的有效手段.材料工作者在这方面已经取得共识,从添加生核剂、微合金化,到电磁搅拌、电流及磁场处理、超声处理,各种凝固细晶技术争芳斗艳,为材料科学和材料工业的发展做出了重要贡献.

值得注意的是 在传统生产条件下,金属液体积大,散热慢,凝固组织粗 大是一个很难避免的问题,细晶技术很难达到理想的效果. 美国 INLAND 钢 研究开发实验室在研究钢的半固态加工中获得了晶粒尺寸 80 μm 的凝固组 织^[1],北京科技大学邢书明和胡汉起等人也得到了晶粒尺寸 70 μm 的高锰 钢坯^[2]. 这些工作告诉我们,在大体积凝固的条件下,可以得到的最小晶粒尺 寸可能就是在几十个 μm 这样的水平上.

我们同时注意到,当金属液凝固速度很快时,不但可以得到十分细小的 结晶组织(微晶)、无限固溶的连续固溶体组织,甚至可以得到非晶组织^[3]. 这给材料工作者提出一个课题:是否可以将大体积金属熔体分散为微细颗 粒,从而改变其散热条件,获得超细凝固组织.

微滴凝固技术就是将金属液弥散为极小尺寸的液滴 利用金属微滴的尺 寸效应,实现大过冷下的快速凝固,从而获得超细结晶组织.然后采用热等静 压等方法将金属细粉制备成金属制品.

微滴凝固技术既不同于粉末冶金技术,也不同于喷射沉积技术.微滴凝固技术对液滴尺寸有很高的要求,旨在利用液滴的尺寸效应获得大过冷,从 而实现快速凝固,得到极细凝固组织.从材料工程学的角度看,微滴凝固技术 是一种形成"微细组织"的材料制备技术.

微滴凝固技术可望具有以下优点:

- (1) 高冷却速度——10⁶ K/s 以上;
- (2) 高过冷度——0.2 T_m 以上;
- (3) 超细结晶组织——晶粒尺寸≤1 µm;

(4) 高固溶度——可获得过饱和组织 提高材料固溶强化效果;

(5) 少无铸造缺陷——完全消除宏观偏析 基本消除缩松和热裂;

(6)短流程——介于铸造和粉末冶金的一种短流程金属成形技术,与计算机仿真与控制系统配合,还可用于新产品快速制造;

(7) 应用范围广——既可生产铸件,也可生产铸坯,还可用于生产复合 材料.

2 相关技术基础及其研究概况

2.1 金属液雾化工艺技术

将金属分散为小液滴然后凝固的工艺技术可以追溯到粉末冶金.表 1^[4] 给出了现有金属液雾化后凝固的主要工艺.

工艺方法	液滴形状	液滴尺寸 µm	冷却速度 K/s	备注
高压水雾化	不规则	75 ~ 200	$10^2 \sim 10^4$	价廉
高压气体雾化	球形	50 ~ 100	$10^2 \sim 10^3$	
超声气体雾化	光滑圆球形	10 ~ 50	$10^3 \sim 10^6$	粒度均匀
快速旋转杯法	类球形 + 不规则	< 50	10 ⁶	
旋转电极雾化	光滑球形	50 ~ 400	10 ³	
旋转盘雾化	光滑球形	25 ~ 80	10 ⁵	
旋转带孔杯法	针状	1 000 ~ 5 000	10	经济
等离子雾化	球形 + 不规则形	10 ~ 70	$10^3 \sim 10^6$	
电流体动力雾化	片状颗粒或球形	0.01 ~100	107	精确控制粒度 純净

表1 金属雾化凝固的主要工艺

以高压水雾化和高压汽雾化为代表的传统金属雾化技术虽然成本低廉, 使用方便,但是雾化质量较差.这主要表现在两个方面:一是雾化液滴较大, 最好的情况也仅能达到 50 μm,而且粒度分布不均匀;二是纯度低.以水雾化 为例,氧含量高达 100~400 ppm.因此传统的金属雾化工艺不能满足金属微 滴凝固技术的要求.

近代物理手段的应用极大地提高了金属雾化技术水平. 在超声雾化技术 中,气流以80~100 kHz的频率和2~2.5 马赫的速度冲击金属液流,不仅可 以大幅度减小液滴尺寸,而且液滴尺寸分布集中,能量消耗也仅为普通气体 雾化的四分之一.而等离子雾化技术可使气流速度达到3马赫,液滴尺寸小 到10μm.电流体动力雾化技术甚至可获得0.01μm 微细液滴,几乎达到纳 米水平^[4].可以预计,随着近代物理手段在金属雾化中应用研究的深入,人类 将完全可能经济方便地获得均匀洁净的微细金属液滴.

2.2 金属液滴雾化成形技术

1968 年英国 Swansea 大学的 A. R. E. Singer 教授将金属液雾化技术与铸件及铸锭生产联系起来,提出将金属液雾化后直接沉积冷凝生产金属制品的 技术思想. Singer 教授应用雾化气体得到了 100~150 μm 的铝液滴,并将这 些液滴沉积冷凝后得到了喷射沉积坯料^[5].



1974 年 R. Brooks 等人成功地 将这一技术应用于锻造坯料的生 产,开发了著名的 Osprey 工艺(见 图1),并用这一技术生产了普通方 法难以生产的高合金及超合金管、 环、棒和坯材^[6].

20 世纪 70 年代末,麻省理工 学院的 N. J. Grant 等人提出以超声 气体雾化为特征的液体动压成形工 艺(LDC),液滴的凝固速率达到 10³~10⁴ K/s,形成了典型的快速 凝固工艺^[7].

到80年代不少国家建设了工

业或半工业生产装置 制造了一批大规格产品. 瑞典的 Sandvik 工厂在世界上 首先应用金属喷射成形技术生产不锈钢管和复合钢管 其生产的不锈钢管尺 寸达 ϕ 400 × 8 000(mm) 重量达 1 t. 美国海军在俄亥俄州的 Barberton 已经 安装了 4.5 t 的钢管生产设备 ,金属喷射沉积速度可达 200 kg/min. 日本住友 重工轻金属公司已经生产出 ϕ 250 × 14 000(mm)过共晶铝硅合金坯 ,用于制 造汽车零件. 英国与丹麦合作应用水平金属喷射沉积设备试制出直径 ϕ 200 ~ 325 mm、长 1 300 mm 的圆钢坯^[6].

围绕喷射成形这一新技术,世界各国的材料工作者开展了大量基础研究 工作.其中不仅包括工艺装备的不断完善、工艺参数的优化,也包括液滴的形 成和沉积凝固等过程的基础研究.比较有代表性的工作有:美国 University of

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)
Illinois 的 C. G. Levi 等人及中国台湾成功大学 Keh-Chin Chang 等人关于液滴 热量传递方面的研究^[8,9],德国 Bremen University 的 Dirk Bergmann 等人、中 国台湾成功大学 Y. H. Su 等人关于液滴凝固过程的研究^[10,11],美国 Carnegie Mellon University 的 C. H. Amon 等人、美国 University of Illinois at Chicago 的 D. Poulikakos 等人、美国 MIT 的 G. Trapaga 等人关于液滴与基底相互作用及 热量传递和凝固方面的研究^[13~17] 美国 Iowa State University 的 R. Trivedi 等 人关于液滴凝固组织的研究^[18]. 受液滴尺寸的限制,这方面实验难度很大, 其中相当一部分工作是采用数值模拟方法完成的,对于单个液滴行为的实验 研究很少,而研究液滴的尺度范围也在 15 μ m 以上,基本上没有考虑液滴尺 寸效应的作用.

2.3 微铸造(microcasting)技术

微铸造技术是值得一提的液滴成形技术.这个技术不仅具有金属雾化成 形的许多优点,而且可以方便地实现复杂零件的快速制造.如图2所示^[12], 该工艺分别用两只焊枪提供消失材料和铸造金属.两只焊枪在计算机控制下 在底板上分别逐层滴下消失材料和铸造金属液滴.使用消失材料的目的是便 于铸造金属液滴成形.为保证金属制品的致密性,使用 CNC(computernumerically-controlled)设备夯实金属.该设备能实现三维运动,在工作时铸造 一层压实一层,并可以通过气压装置提升其高度,从而实现自动生产.当所需 要的金属制品完全成形后,采用特定的溶剂将消失材料溶蚀掉.图3为应用 该技术生产的金属部件^[19].



二、研究论文

图 2 Microcasting 工艺示意图 239



图 3 应用 Microcasting 技术生产的零部件

该技术与喷射沉积技术相比,其特点是可以生产具有复杂内腔的铸件, 其不足是液滴尺寸较大,冷却速度低,组织也不及喷射沉积细.此外由于是单 个液滴沉积,沉积速率较低.

3 微滴凝固技术引发的科学问题及研究现状

3.1 微滴凝固中的几个科学问题

匡迪

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

金属液被雾化为极小液滴后 将会出现以下现象:

(1) 液滴的曲率趋于无穷大;

(2) 表面原子比率大幅度提高;

(3) 金属液内原子的有序度提高;

(4) 冷却速率极大提高,热冲击效应对凝固过程的影响更为显著,其导致的极端非平衡效应将更加明显.

我们把这种由尺寸极大减小而产生的现象称为尺寸效应. 尺寸效应引发 了以下科学问题:

(1)微小液滴冷却凝固时其内部是否存在传热过程.如果有,显然不能 用传统的傅立叶导热方程描述.

(2) 微小液滴冷却凝固时其内部是否存在传质过程,它是否仍可以用传统的菲克扩散定律描述.

(3) 根据热力学理论,曲率增大会降低结晶温度.如何利用微小液滴的 曲率效应实现大过冷下的凝固,从而得到超细结晶组织.

(4) 已有的研究结果表明 表面张力会影响凝固组织. 在小尺寸范围内, 表面张力对凝固的影响是否会有质的变化. (5)金属液凝固过程中形核的主要障碍来源于晶核的表面能 表面原子 比率的大幅度提高对于形核有无影响.

(6) 微小液滴的凝固过程是否还遵循传统的结晶原理,在研究微小液滴 快速凝固时如何考虑其曲率效应.

(7)如果液滴尺寸小于金属液内原子团簇尺寸(熔点附近Fe-C合金为1nm左右),液滴内原子是否处于完全有序状态,此时我们该称其为"液滴"还是"粉末",是否还有传统意义上的"结晶"过程.

3.2 相关科学问题的研究现状

目前关于液滴凝固的系统研究多集中在 10~100 µm 尺寸范围的快速凝固,以及 100 µm 以上的常规与快速凝固研究.研究表明,液滴的尺寸效应在 30~40 µm 区间已经体现出来了^[18].

3.2.1 传热现象

1. 换热边界问题

根据液滴接触的对象 边界可概括为两类 : 急冷边界和环境冷却边界.

过热的液滴快速与导热良好的模或衬板接触,急速冷却凝固成低维材料. 在急冷边界条件作用下,液滴的冷却速度很快,一般在10⁶~10⁹ K/s 之间. 这类问题的传输特点是,熔体的热量和熔化潜热只能通过固相向环境释放,热流方向与固液界面移动方向相反. 这类快速凝固过程都是受系统向环境的传热速度以及熔体体积等因素控制.

环境冷却边界的显著特点是凝固过程中释放的熔化潜热只能传给熔体 并引起熔体温度升高(再辉)这时热流方向与固液界面移动方向相同.这类 快速凝固过程及其凝固速度主要由熔体的过冷控制.在环境冷却边界条件 下,液滴处在高速气流或液体流中,与环境的热交换主要以对流和辐射为主, 液滴的冷却速率一般为10⁵~10⁶ K/s.

在环境冷却条件下,存在两种热流:一是熔体本身吸收潜热的热流,另 一是系统向环境传热的热流.由于熔化潜热产生的速率与凝固速率成正比, 所以这两种热流的共同作用决定了雾化液滴凝固速度的大小.

2. 液滴传热模型

引入无量纲比奥数

$$Bi = hr/k$$

ź

研究

论 文

(1)

作为判定传热的方式.

式中 h-----界面传热系数;

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

r——液滴的半径;

k—— 金属液滴的导热系数.

当 Bi < 0.015 时,液滴满足牛顿冷却(液滴内的温度梯度很小,可以 忽略),此时凝固前和凝固时的传热主要由界面热传输控制. Bi > 30 为 理想冷却,此时液滴内沿热流方向的温度梯度较大,凝固前和凝固时的 传热主要受熔体内部的传热控制. 0.015 < Bi < 30 的范围属中间冷却 情形.

1982 年 C. G. Levi 首次对过冷金属液滴快速凝固条件下的传热过程进 行了研究^[8] 指出液滴表面的放射状均匀热释放主要由表面的辐射和对流换 热决定. 基于牛顿模型 Levi 给出了基本参数的相互关系及其随工艺参数(液 滴尺寸、换热系数)变化的趋势 同时也讨论了不同形核过程对微观晶体结构 的影响. 在修正的焓模型基础上 ,建立了非牛顿模型 ,并进行了数值计算.

Wang 和 Prasad 等人认为 应该采用双曲线 Stefan 所解决的非傅立叶热 导问题,来处理具有热冲击性质(如界面温度或者瞬时阶段的温度突变)的 快速凝固问题^[20]. Dirk Bergmann 和 Udo Fritsching 等人将低碳钢液滴冷却和 凝固过程作为牛顿模型进行处理 在傅立叶导热方程基础上将传热方程分阶 段进行处理^[10]. 具体如下:

(1) 液态冷却阶段的传热方程为

$$C_{d_{J}}\frac{dT_{d}}{dt} = -\frac{6h}{\rho_{d}d_{d}}(T_{d} - T_{g}) - \frac{6\varepsilon\sigma}{\rho_{d}d_{d}}(T_{d}^{4} - T_{w}^{4})$$
(2)

式中,T_a、T_a、T_w分别为液滴、气体和器壁的温度;

ε── 辐射系数;

 σ —— Stefan-Boltzamann 常数;

- ρ_{d} ——液滴密度;
- d_d-----液滴直径.

(2) 再辉阶段的导热方程为

$$C_{d} \frac{dT_{d}}{dt} = \Delta h_{f} \frac{df_{s}}{dt} - \frac{6h}{\rho_{d}d_{d}} (T_{d} - T_{g}) - \frac{6\varepsilon \sigma}{\rho_{d}d_{d}} (T_{d}^{4} - T_{w}^{4})$$
(3)

式中,f_。为固相分数 C₄为平均比热.

(3) 形核后晶体生长初期的传热方程为

$$\frac{\mathrm{d}\mathrm{T}_{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}\mathrm{t}}\left(\mathrm{C}_{\mathrm{d}}+\Delta\mathrm{h}_{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{d}\mathrm{f}_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}\mathrm{T}_{\mathrm{d}}}\right)=-\frac{6\mathrm{h}}{\rho_{\mathrm{d}}\mathrm{d}_{\mathrm{d}}}(\mathrm{T}_{\mathrm{d}}-\mathrm{T}_{\mathrm{g}})-\frac{6\varepsilon\sigma}{\rho_{\mathrm{d}}\mathrm{d}_{\mathrm{d}}}(\mathrm{T}_{\mathrm{d}}^{4}-\mathrm{T}_{\mathrm{w}}^{4})$$
(4)

(4) 胞晶转变过程中的传热情况:

$$\Delta h_{f} \frac{df_{s}}{dt} = -\frac{6h}{\rho_{d}d_{d}} (T_{d} - T_{g}) - \frac{6\varepsilon\sigma}{\rho_{d}d_{d}} (T_{d}^{4} - T_{w}^{4})$$
(5)

(5) 凝固末期的导热方程与(3)同.

(6) 固相冷却阶段的传热方程为

$$C_{ds} \frac{dT_{d}}{dt} = -\frac{6h}{\rho_{d}d_{d}} (T_{d} - T_{g}) - \frac{6\varepsilon\sigma}{\rho_{d}d_{d}} (T_{d}^{4} - T_{w}^{4})$$
(6)

Bergmann 等还对各阶段凝固情况的表征参数,尤其是 f_s 等进行了具体 分析 给出了相应的表达式或具体数值. 对 Bi 值很小的液滴而言,上述传热 模型简单适用.

针对 Bi 相对较大的非牛顿模型,一般直接从能量守恒出发建立导热方程,并进行数值计算.

目前关于液滴的传热分析基本上建立在连续体这一基本假设基础上 ,导

热方程的适用范围为大于 0.1 μm的尺寸范围. 当液 滴更小时,还是不是连续 体,如何考虑液滴的尺寸 效应,目前还没有这方面 的研究报道. Bergmann, Fritsching等人讨论了 C30 液滴在雾化、凝固过程中 温度与放系曲线,结果见 图4.显然,液滴越小,冷却 越大. 10 μm的液滴的形核



温度在1600 K 左右,而85μm的液滴其形核温度在1785 K 左右,液滴尺寸 对形核温度的影响是显而易见的. 3.2.2 传质现象

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷 (A

1. 液滴凝固过程中的溶质传输

一般把多组元液滴凝固过程的溶质传输问题作为瞬态扩散传质问题进行处理 热力学上通常采用修正的 Fick 第一定律来说明此类现象. 对于液滴的快速凝固 Sobolev 引入局部非平衡模型进行处理 将通用的 Fick 第一定律修正为^[21]

$$\mathbf{J} + \tau \,\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} = - \mathbf{D} \,\nabla \mathbf{C} \tag{7}$$

其中 J—— 溶质流量;

 $\tau = D/V_{D}^{2}$ ——溶质扩散流的松弛时间.

由上式推导出溶质溶度和溶质流量的双曲线方程

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} + \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{V}_{\mathrm{D}}^{2}} \frac{\partial^{2} \mathbf{C}}{\partial t^{2}} = \mathbf{D} \, \nabla^{2} \mathbf{C}$$
(8)

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{V}_{\mathrm{D}}^{2}} \frac{\partial^{2} \mathbf{J}}{\partial t^{2}} = \mathbf{D} \,\nabla (\nabla \cdot \mathbf{J})$$
(9)

在液相和固相界面无限小的情况下

$$V(C - C_s) = J - J_s$$
 (10)

其中 C_s、J_s 分别为固相界面上的溶质浓度和溶质流. 如果忽略固相扩散 则界面条件可重新表示如下:

$$(V + \tau V)(C - C_s) + \tau V \left(\frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\partial C_s}{\partial t}\right) = -D\nabla V$$
 (11)

Sobolev 使用以上方程解决了稳态、平直界面凝固问题. 对于液滴而言, 其凝固过程有两个十分重要的特征:一是固液界面具有很大的曲率;二是结 晶潜热在瞬态释放,并对溶质传输及分配有较大的影响. 上述方程没有考虑 这两个特性 因此其应用还有很大的局限性.

2. 溶质分布

液滴凝固时固液界面移动速率很高,当其达到溶质波动速率时,界面平 衡条件不再成立,会出现完全"溶质捕获"现象.

Sobolev 引入有效扩散系数 D*代替原始扩散系数

$$D^{*} = \begin{cases} D(1 - V^{2}/V_{D}^{2}), & V < V_{D} \\ 0, & V > V_{D} \end{cases}$$
(12)

式中,V为固液界面移动速度, V_{D} 为溶质扩散速度.如果 V \ll V_D,有效扩散系数 D^{*}减小到局部平衡时的传统扩散系数.

利用有效扩散系数 Sobolev 建立了新的局部非平衡溶质分配系数模型:

$$k^{*} = \begin{cases} \frac{k_{e}(1 - V^{2}/V_{D}^{2}) + V/V_{D}}{(1 - V^{2}/V_{D}^{2}) + V/V_{D}}, & V < V_{D}\\ 1, & V > V_{D} \end{cases}$$
(13)

Wang 和 Prasad 考虑了非平衡 界面动力学条件,求解了深过 冷 Al—4.5% wt% Cu 合金快 速凝固的传热传质问题,并重 点研究了溶质元素富集现象 (见图 5)^[22].该图表明,在熔 体过冷度为 200 K 的情况下, 中心壳处的溶质浓度达到 4.3 wt% Cu 非常接近合金的原始 浓度 4.5 wt% Cu.证实考虑非 平衡动力学参数对界面影响 后的计算模型能较准确地预 报快速凝固过程中固相中的 溶质分布情况.

3.2.3 液滴凝固热力学



在液滴凝固过程中,由于凝固速度及过冷度很大,可能出现以下两种新的热力学模式.

(1)液固界面的亚稳局部平衡.某一亚稳固相比平衡固相具有更高的形核及生长速率,液相与亚稳固相在界面上的平衡可由亚稳平衡相图给出.此时,合金中出现亚稳相与稳定相或几种亚稳相之间的竞争,相选择成为十分重要的问题.当固液界面的推进速率远小于界面上的扩散速率时,界面仍处于局部的平衡或亚平衡状态.起始的形核过冷及生长时的界面温度常使多个固相(稳定相与亚稳相)同时处于有可能析出的热力学状态.这时凝固组织中究竟出现哪一种固相就取决于形核与生长动力学的竞争.

(2)液固界面处于非平衡状态. 平衡或亚稳平衡相图均不能表述界面上 固液两相的状态,组元的化学势在液固界面两侧不相等,固相中某一组元的 化学势可能会高于液相中某一组元的化学势. 在这种情况下,除相选择继续 成为一种活跃的凝固现象外,会出现各种非平衡凝固效应,如界面上溶质分 配系数偏离平衡、溶质截留与有序相中的长程无序,甚至形成结晶过程被完 全遏制的非晶结构. 随着液滴尺寸的减小,这种现象愈加突出. 二元固溶体合 金平衡相图给出了热力学平衡条件下成分与温度的关系. 对于一定成分的合 金 在给定的温度下只能得到一定成分的固相. 但是,液滴凝固可实现深度过 冷,这时对于给定液相,热力学上可能析出的固相成分可扩展至一定的范围, 且相应的溶质分配系数明显偏离平衡值,溶质组元在界面两侧的化学势不再 满足界面平衡热力学条件,界面处于不平衡或极端不平衡状态.

Wang 和 Prasad 对 Al-Cu 和纯 Al 快速凝固研究结果表明^[20],界面的生 长速率可高达 10~100 ms⁻¹,而熔体中溶质的扩散速率为 1~10 ms⁻¹的数量 级. 由此可见,液滴液相中的溶质扩散场远非局部平衡,溶质浓度和溶质扩散 流量明显不同于基于传统局部平衡的预测结果.

3.2.4 液滴凝固动力学

1. 形核

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

由于曲率效应和较大的冷却速率 液滴开始凝固温度远远低于液相线温度. 冷却速率、洁净度和液滴尺寸直接影响晶核出现的温度 T_a.

连续冷却时,体积为 V_a 的液滴的形核温度、冷却速度和形核率满足以下 关系^[23 24]:

$$N_{n} = V_{d} \int_{T_{i}}^{T_{n}} \frac{J(T)}{\dot{T}} dT = 1$$
 (14)

式中,J(T)为形核率,T为冷却速率.

Hirth^[23]将上式简化为

$$\frac{0.01J(T_n)V_d\Delta T_{hom}}{\dot{T}} \approx 1$$
(15)

式中,ΔT,___为不同于均质形核的过冷度.

形核率为[25 26]

$$J(T_n) = \operatorname{Kexp}\left(-\frac{16\pi\sigma_{sl}^2 V_m^2 T_l^2}{3kT_n \Delta h_{fm}^2 \Delta T_{hom}^2}\right)$$
(16)

式中, $\sigma_{\rm s}$ 为固液界面能 $\Delta h_{\rm m}$ 为摩尔熔化潜热.

当液滴很小时,均质形核在凝固中起重要作用.在对不同合金实验的基础上,Mathur等人^[27]推导出均质形核的过冷度表达式:

$$\Delta T = \Delta T_{hom} \exp(-2.2 \times 10^{12} V_d)$$
 (17)

这样 液滴的实际形核温度为

$$T_{n} = T_{l} - \Delta T \tag{18}$$

利用上式计算表明,铁合金最大形核过冷度可达295 K.

2. 枝晶快速生长

过冷熔体中枝晶的快速生长模型仍由晶端过冷方程及晶端半径选择来 描述 ,其表达形式与常规凝固相似 ,不同之处在于溶质过冷部分中应考虑到 非平衡凝固的条件 ,另外在 ΔT 中计入界面动力学过冷^[28]:

$$\Delta T = \left(\frac{\Delta H_{f}}{C'_{L}}\right) I_{v}(P_{t}) + \left(\frac{k_{v}\Delta T_{0}^{v}(I_{v}(P))}{1 - (1 - k_{v})I_{v}(P)}\right) + (m - m_{v})C_{0} + \frac{2\Gamma}{r} + \frac{v}{\mu_{k}}$$
(19)

式中 ΔH, —— 单位体积合金的熔化潜热;

$$P_{+}$$
 — 热 Peclet 数 $P_{+} = v_{r}/(2\alpha_{r})$;

 $\alpha_{,}$ ——液相的热扩散系数;

P——溶质 Peclet 数 $P = v_r / (2D)$;

I_v(P₁)、I_v(P)分别为P_v和P的Ivantsov函数;

 ΔT_0^v — 非平衡的凝固温度范围 $\Delta T_0^v = m_v C_0 (k_v - 1)/k_v$. Trivedi 和 Kurz 指出^[28] 晶端半径选择准则如下:

$$\mathrm{vr}^{2}\left(\frac{\mathrm{k}_{v}\Delta\mathrm{T}_{0}^{v}}{\Gamma\mathrm{D}}\right)\left(\frac{1}{1-(1-\mathrm{k}_{v})\mathrm{I}_{v}(\mathrm{P})}\right)\xi_{\mathrm{C}}+\mathrm{vr}^{2}\left(\frac{\Delta\mathrm{H}/\mathrm{C}_{\mathrm{L}}}{2\Gamma\,\alpha_{\mathrm{L}}\beta}\right)=\frac{1}{\sigma^{*}}$$
(20)

式中 *ξ*_---- 溶质 Peclet 数 P 的函数,

$$\xi_{\rm C} = 1 - \frac{2k_{\rm e}}{\left[1 + (1/\sigma^{2}P^{2})\right]^{1/2} - 1 + 2k_{\rm v}}$$
(21)

二、研究

论 文 ξ_1 —— 液相线 Peclet 数 P_t 的函数,

$$\xi_{\rm L} = 1 - \left[\frac{1}{1 + (1/\sigma^{*}P_{\star}^{2})}\right]^{1/2}$$
(22)

σ^{*} —— 晶端选择参数(稳定常数)对于临界稳定性模型 其值为 0.025.
 实际研究发现 在高的生长速率下 枝晶状的界面形貌会变得不稳定而向胞晶转化.在更高的生长速率下 则出现平界面的绝对稳定.关于高生长速率下的"枝-胞"转变 ,Trivedi 和 Kurz 等人认为可基于分析低生长速率"胞-枝"转变的同样思路加以阐明.

在高生长速率下,毛细效应对枝晶间溶质梯度的影响十分重要.这时, 枝─胞转变可由溶质扩散与毛细效应的相对数值来决定:

$$l_{\rm p} = \alpha \, d_0 \tag{23}$$

式中 l_{D} 一 溶质的扩散长度 $l_{D} = D/v$;

 d_0 — 毛细长度 $d_0 = \Gamma / \Delta S_f$;

 ΔS_{f} — 单位体积合金的熔化熵;

α------常数.

道

选-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

在给定的合金及正的或不很大的温度梯度情况下,只要生长速率足够 高,平界面可以成为稳定的生长界面形貌.随着生长速率的提高,界面形状的 转变顺序为:平界面—胞状界面—树枝状界面—胞状界面—平界面.

不同尺寸 Al-Si 共晶合金液滴固液界面移动速率和界面过冷度见图 6^[18].可见液滴越小,固液界面移动速率越快,界面过冷度越大.从变化趋势 上看,在液滴直径小于 30 μm 时,界面过冷和界面移动速度随液滴直径的变 化急剧改变.当液滴直径大于 40 μm 时,界面过冷和界面速度随液滴直径的 变化改变很小.由此可以推论,对于 Al-Si 共晶合金,液滴尺寸效应在30 μm 开始表现出来.

3. 固液界面稳定性

Mullins 和 Sekerka 全面分析了凝固动力学过程中固液界面前沿的溶质 浓度场、温度场 特别是干扰因素对固液界面形貌的影响,建立了界面稳定性 理论^[29].该理论扩充和发展了成分过冷理论,在快速凝固研究中得到广泛应 用.但是在处理液滴快速凝固等问题时,该理论存在明显不足:

(1)该理论的基本方程与稳定性判据仍然建立在固液界面局部平衡的 假定基础上而液滴凝固时其固液界面是处于局部非平衡状态的。



图 6 与不同尺寸的 Al-Si 共晶合金液滴对应的界面速率和界面过冷度

(2)该理论假定凝固速度为常数,而液滴凝固过程中凝固速度会随时间 变化,固液界面上各点的局部凝固速度也各不相同.

(3)该理论所采用的熔体原子的扩散系数 D_L 一般取合金熔体在平衡熔 点时的测定值,并认为是常数.液滴快速凝固时,当局部凝固温度接近相图中 固相线温度时,过冷度可达 200~300 K,此时的扩散系数要比平衡熔点对应 的扩散系数小一个数量级.

界面稳定理论是预报液滴凝固形态的基础,如何更科学地建立基于液滴 凝固的界面稳定理论是十分重要的.对于液滴而言,在界面稳定性方面有两 个必须考虑的问题:一是非平衡条件下溶质的扩散及其与熔体温度的关系, 这是快速凝固的共性动力学问题;二是曲率效应对界面稳定性的影响,对于 微小液滴而言,由于固液界面曲率很大,这个问题将尤为突出,这是微小液滴 凝固的个性热力学问题.

4. 动力学参数方程

Dirk Bergmann 等人就 C30 钢液滴快速凝固过程各阶段的动力学参数作 了以下总结^[10].

假设液滴开始凝固时在表面上只有一个晶核出现。固液界面在再辉过程 中的曲率与液滴表面曲率相同,再辉过程中沿轴向的固相体积分数为

$$\frac{\mathrm{d}f_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}x} = \left[\frac{3}{2}\left(\frac{\mathrm{x}}{\mathrm{d}_{\mathrm{p}}}\right)^{2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{x}}{\mathrm{d}_{\mathrm{p}}}\right)^{3}\right] = \frac{1}{\mathrm{d}_{\mathrm{p}}}\left(3\left(\frac{\mathrm{x}}{\mathrm{d}_{\mathrm{p}}}\right) - \frac{3}{2}\left(\frac{\mathrm{x}}{\mathrm{d}_{\mathrm{p}}}\right)^{2}\right)$$
(24)

Dirk Bergmann 指出 固液界面移动速率与过冷度及晶体长大速率近似 呈线性关系: 二、研究论文

$$\frac{dx}{dt} = K_{sl}[T(f_s) - T_p] = K_{sl}\Delta T$$
(25)

1/(1 1)

式中,K,为固液界面移动参数.

匡 迪 文

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

凝固阶段的动力学参数方程为

$$f_{s} = 1 - (1 - f_{s,r}) \left(\frac{c_{1}}{c_{0}}\right)^{1/(k_{e}-1)}$$
$$= 1 - (1 - f_{s,r}) \left(\frac{T_{f_{e}} - T_{d}}{T_{f_{e}} - T_{1}}\right)^{1/(k_{e}-1)}$$
(26)

$$\frac{df_{s}}{dT_{d}} = \frac{1 - f_{s,r}}{(k_{e} - 1)(T_{f_{e}} - T_{d,r})} \left(\frac{T_{f_{e}} - T_{d}}{T_{f_{e}} - T_{d,r}}\right)^{(2+k_{e})/(k_{e}-1)}$$
(27)

式中, T_{f} 为纯铁的液相温度, $T_{d,r}$ 、 $f_{s,r}$ 分别为再辉后液滴的温度及固相分数.

5. 微观组织



魏炳波等人研究了落管中Cu-Sb合金液滴的凝固过程^[30],发现初生 Cu

相的晶粒尺寸随液滴直径的减小而 变小(见图7).

液滴在落管中下落时 其冷速和 过冷度与其尺寸大小密切相关.图8 是计算得到的冷却速率随液滴尺寸 的变化曲线. 该图表明 ,冷却速率随 着液滴尺寸的增大而迅速降低,在 100~1 300 µm 尺寸范围内 液滴冷 却速率在 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^1$ K/s之间. 显然 小液滴的冷却速率远远大于大 液滴的冷却速率.



液滴尺寸越小获得的过冷度就越大. 采用 Lee 和 Ahn^[31]建立的传热模型,对 Cu - 20% Sb 合金获得的过冷度进行计算,其结果如图 9 所示^[30].

Trivedi 等人研究了 Al-Si 合金液滴结晶组织及其与液滴尺寸的关系,如 图 10 所示^[18] 不同尺寸液滴中都出现了胞状--枝晶状及共晶结构. 但是值得 注意的是,当液滴尺寸小于 30 μm 时,液滴尺寸对组织形态影响十分显著,随 着液滴尺寸的减小,枝晶数量显著减少,而胞晶数量急速增加. 虽然图 10 中 没有给出尺寸小于 10 μm 时的实验结果,但是可以推测对于小于 1 μm 的液 滴,获得全胞晶组织是完全可能的.



图 10 液滴微观扫描照片及实测的各种直径液滴中不同形态晶体的含量

4 建议进一步研究的科学问题

<u>匡迪</u>没<u>verson---</u>钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

总结已有的研究工作结果,我们注意到两个现象:一是金属液滴尺寸小 于 30 μm 时才会表现出明显的尺寸效应,利用这种尺寸效应可以实现金属液 滴的大过冷凝固,并获得超细结晶组织;二是电、磁、超声等近代物理手段的 应用,已经可以成功地制取最小尺寸为 0.01 ~ 10 μm 的微小金属液滴,目前 存在的问题是液滴粒度分布可差到三个数量级.随着基础研究的深化和工艺 技术的突破,可望利用近代物理手段稳定地制备尺寸在 0.01 ~ 0.10 μm 的微 小金属液滴.由此可见,采用现代物理手段将金属熔体离散为微小液滴 利用 微小液滴的尺寸效应实现大过冷凝固,获得具有超细结晶组织的金属粉末, 最后通过热等静压等手段制取具有优异性能的金属零部件或型材是完全可 能的.

微滴凝固技术在工业上的应用有赖于微滴凝固中若干科学问题的突破. 建议着重研究以下问题:

(1)微细金属液滴形成的热力学与动力学条件,以及利用现代物理 手段制备微小及超微小液滴的可能性及条件.这里包括金属液流在物理 场作用下被破碎、雾化和成球的热力学与动力学条件,形态转变过程与 机制,以及影响尺寸及形状的因素.在定性研究的基础上,与实验结合建 立定量的数学模型.

(2) 微滴传热和传质的基础理论、机制和规律. 传统的傅立叶导热方 程和菲克扩散定律是建立在连续性假设的基础上的,其中温度梯度和浓 度梯度是传热和传质的驱动力(这里不考虑上坡扩散这一特例). 对于微 小液滴的传热和传质问题,需要着重研究:① 微滴内部是否存在温度梯 度和浓度梯度,它们是否在微滴内部传热和传质中起主导作用;② 微滴 表现出尺寸效应的临界尺寸;③ 当尺寸效应起作用时,微滴传热、传质的 驱动力、机制和规律.

(3) 微滴凝固过程中的尺寸效应对晶体生核、长大、界面稳定性热力学 及动力学过程的影响. 微滴凝固是一个特殊的快速凝固问题,其中不仅包含 一般快速凝固所涉及的非平衡热力学及界面稳定性问题,同时由于曲率效应 和表面原子效应,使其生核、长大、界面稳定性问题变得更加复杂. 这里要着 重研究曲率效应和表面原子效应对平衡及非平衡结晶温度、晶体生核、长大、 界面稳定性的影响,揭示其热力学条件和动力学过程. (4)微滴尺寸、冷却条件和洁净度与微滴凝固组织的关系.除尺寸效应 外,冷却条件和洁净度也对液滴的凝固过程及凝固组织产生重要影响.这里 着重研究上述因素对液滴凝固组织的影响,建立上述因素与晶粒度、枝晶长 度和间距的关系,同时研究微滴凝固过程中形成过饱和相和亚稳相的可能性 与条件.

(5) 微滴凝固组织与微滴物理性能和化学性能的关系.

(6) 在微滴成形中 ,微滴的表面能是否可以转变为微滴间的结合能 ,从 而加以利用 ,也是值得研究的课题.

资源、能源和环境是人类社会面临的三大难题. 金属材料是人类社会最 重要的材料之一,虽然人类使用金属材料已有数千年的历史,但是我们目前 仍然在较低的水平上开采和使用金属资源. 这种状况造成了金属资源的极大 浪费,大多数金属矿石储量濒临枯竭. 同时,金属的开采和制备又是能源消耗 "大户",仅钢铁工业的能源消耗就占我国能源总消耗的10% 左右. 金属冶炼 和制备过程对环境又造成巨大的污染. 最大限度地提高金属材料的性能,从 而减小其消耗无疑是解决上述三个问题的根本途径. 微滴凝固技术由于可获 得具有极细结晶组织和过饱和相的金属材料以及实现近终形加工,因此可望 实现金属材料性能的极大发挥和消耗的极大减少.

参考文献

- Blazek K. The development of a continuous rheocaster for ferrous and high melting point alloys. ISIJ International, 1995 35(6):813-818
- [2] Xing Shuming, Zhai Qijie, Hu Hanqi. Effect of process factors on microstructure of semisolid continuous casting billets. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2000 7(4):242-245
- [3] 胡汉起. 金属凝固原理. 北京: 机械工业出版社 2000 年 11 月: 254-300
- [4] 向青春. 平面流铸粉末制备过程的理论分析和工艺研究. 哈尔滨工业大学博士学位论 文 2002 年 9 月:2-6
- [5] Singer A R E. The principles of spray rolling of metals. Metal Materials, 1970 A(6): 246-250
- [6] Brooks R G, Moor C, and Leatham A G, et al. The osprey process. Powder Met, 1997, 20(2):100-102
- [7] Lavernia E J, Grant N J. Spray deposition of metals : a review, Mater Sci Eng, 1988, (98):381-394

二、研究论文

- [8] C. G. Levi, R. Mehrabian. Heat flow during rapid solidification of undercooled metal droplets. Metallurgical Trans. A, 1982 ,13A : 221-233
- [9] Keh-Chin Chang, Chih-Ming Chen. Revisiting heat transfer analysis for rapid solidification of metal droplets. Int. J. heat mass transfer, 2001 44:1573-1583
- [10] Dirk Bergmann, Udo Fritsching, Klaus Bauckhage. A mathematical model for cooling and rapid solidification of molten metal droplets. Int. J. Therm. Sci., 2000 39:53-62
- [11] Y. H. Su, C. Y. A. Tsao. Modeling of solidification of molten metal droplet during atomization. Metallurgical and Materials Trans. B, 1997 28:1249–1255
- [12] L. J. Zarzalejo, K. S. Schmaltz, C. H. Amon. Molten droplet solidification and substrate remelting in microcasting Part 1 : numerical modeling and experimental verification. Heat and mass transfer, 1999 34 477-485
- [13] C. H. Amon, K. S. Schmaltz, R. Merz, F. B. Prinz. Numerical and experimental investigation of interface bonding via substrate remelting of an impinging molten metal droplet. Trans. of the ASME, 1996, 118:164–171
- [14] R. K. Chin, J. L. Beuth, C. H. Amon. Thermomechanical modeling of molten metal droplet solidification applied to layered manufacturing. Mechanics of materials, 1996 24: 257–271
- [15] T. Bennett, D. Poulikakos. Heat transfer aspects of splat-quench solidification : modeling and experiment. J. of materials science 1994 29 2025–2039
- [16] Z. Zhao, D. Poulikakos. Heat transfer and fluid dynamics during the collision of liquid droplet on a substrate – 1. modeling. Int. J. heat mass transfer, 1996, 39 (13): 2771–2789
- [17] G. Trapaga, E. F. Matthys, J. J. Valencia, J. Szekely. Fluid flow, heat transfer and solidification of molten metal droplets impinging on substrates : comparison of numerical and experimental results. Metallurgical and Materials Trans. B, 1992 23 701-718
- [18] R. Trivedi, F. Jin, I. E. Anderson. Dynamical evolution of microstructure in finely atomized droplets of Al-Si alloys. Acta Materialia, 2003 51 289–300
- [19] A. G. Cooper *et al.*. Automated fabrication of complex molded parts using Mold Shape Deposition Manufacuring. Materials and Design , 1999 , 20 83–89
- [20] G. -X. Wang, V. Prasad. Microscale heat and mass transfer and no-equilibrium phase changes in rapid solidification. Materials Science and Engineering, 2000 A292 :142–148
- [21] S. L. Sobolev. Local-nonequilibrium model for rapid solidification of undercooled melts. Physics Letters A , 1995 ,199 383–386
- [22] G.-X. Wang, V. Prasad, E. F. Matthys. Solute distribution during rapid solidification into an undercooled melt. Journal of Crystal Growth, 1997, 174 35–40
- [23] Lavernia E. J., Wu Y... Spray Atomization and Deposition. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 1996

- [24] Pryds N. H., Hattel J. H.. Numerical modeling of rapid solidification, Modeling Simulation. Mater. Sci. Eng. 1997, 5 451–472
- [25] Hirth J. P., Nucleation. Undercooling and homogeneous structures in rapidly solidified powders. Metallurgical Transactions 1978 A3 401–404
- [26] Libera M., Olsen G. B., Van der Sande J. B.. Heterogeneous nucleation of solidification in atomized liquid metal droplets. Materials Science and Engineering, 1991, A132: 107-118
- [27] Mathur P., Apelian D., Lawley A.. Analysis of the spray deposition process. Acta Metall. 1989, (2) 429-443
- [28] Trivedi R, Kurz W. In: Stefanescu DM399, Abbaschian GJ, Bayuzik RJ, editors. Solidification Processing of Eutectic Alloys. Warrendale, PA: The Metallurgical Society; 1988 3
- [29] 胡汉起. 金属凝固原理. 北京: 机械工业出版社 2000 年 11 月: 120-128
- [30] 姚文静,韩秀君,魏炳波.落管中 Cu-Sb 合金的深过冷与快速枝晶生长.科学通报, 2000 47(11):824-828
- [31] Lee E. S., Ahn S.. Solidification progress and heat transfer analysis of gas-atomized alloy droplets during spray forming. Acta Metall. Mater. 1994 9:3231–3243
- [32] Jackson KA, Hunt JD. Tran Met Soc AIME 1966 236 :1129
- [33] Kurz W, Trivedi R. Metall Trans 1991 22A : 3051
- [34] Gilgien P, Kurz W. Private communication, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland, 1995
- [35] Davies V L ,Inst J. Metals. 1964-1965(93). 10

Science Issues on Solidification of Microdroplets

Abstract The size effect of microdroplets with infinitesimal size , which are dispersed from liquid metals , would greatly influence the solidification process and structure. This paper presents a new thought of obtaining the ultrafine grain structure in deeply undercooled melts by rapid solidification using the size effect of microdroplets. Research work related to the solidification of microdroplets has been briefly reviewed and heat transfer , mass transfer , nucleation and growth as well as the interface stability during solidification of microdroplets are also analyzed. Finally , the scientific issues required to be further investigated during solidification of microdroplets are presented.

金属凝固细晶技术研究^{**}

摘要 本文介绍了作者近年来在金属凝固细晶领域的研究进展.基于 热力学原理提出了温度扰动和成分扰动促进金属液生核的构想,采用碳钢 和轴承钢进行的实验证明,温度扰动、成分扰动和二者同时扰动均可细化铸 坯凝固组织,显著增加等轴晶数量.超声波可以显著细化金属凝固组织,有 效消除比重偏析.脉冲电流和脉冲磁场也对铝、铸铁和不锈钢凝固组织有显 著细化作用,其细化机制还需深入研究.

1 引言

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

金属凝固组织直接影响了金属的力学性能、化学性能和工艺性能,一直 受到冶金和材料工作者的高度重视,金属凝固细晶技术的开发也一直是冶金 和材料工作者重要的研究课题.传统的添加生核物质或微量合金化等凝固细 晶技术虽有显著效果,但是在生产过程中不同程度地造成环境污染,并影响 了金属的回用性.因此,开发对环境及金属均无污染的绿色凝固细晶技术成 为新世纪冶金与材料工作者的重要任务.

物质由一种状态转变为另一种状态需要经历一种或一系列过程.这 个过程中有三个重要的问题:方向、途径、结果.这三个问题遵循着三条 原理:① 沿着能量降低的方向发生;② 沿着阻力最小的途径进行;③ 过 程的结果是适者生存.即所谓能量降低、捷足先登、适者生存^[1].金属凝 固要经过形核和长大两个过程,而形核功远大于长大功.因此,按照热力 学原理,金属在理想平衡条件下凝固时,一定会得到单晶体.但是实际金

^{*} 本文合作者:翟启杰,赵沛,胡汉起.原发表于《凝固科学技术与材料发展》,北京:国防工业出版社 2003

属凝固组织往往是多晶体.这是由于环境(温度和振动等)和金属自身 (溶质偏聚和杂质的存在)的"扰动",使金属凝固过程偏离了平衡状态. 凝固细晶就是通过人为干预,使金属液的凝固过程最大限度地偏离平衡 条件.

本文着重介绍作者近年来关于温度扰动、成分扰动和能量扰动凝固细晶 的认识与实践.

2 温度扰动凝固细晶

图1为熔体内微区温度受到扰动时金属固液两相自由能曲线.图中 T_m为平衡结晶温度,该温度下液相和固相自由能曲线分别为L_m和S_m.

当熔体微区内出现扰动 时,如果扰动微区内的温度 高于平衡结晶温度 T_m,如 图 1 所示为 T₁,则液相自 由能曲线 L_{T1}上过液相成分 C_L所作的切线不能与固相 自在该扰动微区内固相自 由能高于液相,晶核不能形 成.如果扰动微区内的温度 低于平衡结晶温度 T_m,如



图 1 所示为 T_2 ,则液相自由能曲线 L_{T_2} 上过液相成分 C_L 所作的切线与固相自由能曲线相交,在两个交点之间固相自由能均低于液相,液相可以自发地转变为该成分区域内的固相. 但是,由于微区温度扰动是局部的和暂时的,因此由于扰动所形成的固相能否稳定存在还取决于它们是否能与整个体系平衡. 显然,在熔点附近只有成分为 C_s 的固相能与成分为 C_L 的液相平衡,因此只有成分为 C_s 的固相能够稳定存在,并成为晶体生长的核心.

温度扰动凝固细晶思想的最成功实践是上世纪 60 年代初前苏联学者提出的悬浮浇注技术(suspension casting process)^[2]. 他们在浇注过程中向金属液内加入与金属液成分相同的金属粉末或颗粒,从而改善金属凝固特性,细化金属的凝固组织.所不同的是,他们把加入的固相金属视

为微冷铁,没有依据热力学原理从微区温度扰动角度来认识这一实践 活动.

图 5(a)、(b)和图 6(a)、(b)分别反映了悬浮浇注技术对 Q235 钢和轴 承钢凝固组织的影响.可以看出 ,悬浮浇注可以细化铸锭凝固组织 ,显著拟制 柱状晶组织 ,增加等轴晶组织.

悬浮浇注技术在前苏联获得很大的成功,他们将这一技术应用于冶金铸 锭、连铸坯和厚大铸件的生产.我国在上世纪80年代对这一技术进行了研 究.北京科技大学的陈希杰教授在首钢成功地用这一技术生产了优质高锰钢 衬板.哈尔滨工业大学、沈阳工业大学、沈阳铸造研究所和沈阳重型机器厂合 作,成功地用这一技术生产了十几吨重的厚大铸钢件^[3].

3 成分扰动凝固细晶

匡迪

义

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)



图 2 为熔体内微区成分受到扰动时金属液形核驱动力示意图. 对于 AB

图 2 温度扰动对形核驱动力的影响

二元合金,当液相中存在着成 分为 C_L的成分扰动时,可以认 为该起伏微区暂时地、局部地 偏离了平衡,此时其自由能可 由相应于 C_L成分的液相自由 能曲线求得.过该点作切线,与 固相自由能曲线相交于两点, 由热力学原理可知,成分位于 此两点之间的固相皆可在该成 分微区内形成.这些不同成分

的固相能否稳定存在,取决于它们是否能与整个金属的稳定体系相平衡. 与成分为 C_L 液相平衡的成分为 C_s ,因此微区内只有 C_s 成分的固相可以在宏观平衡体系中稳定存在,并成为晶胚. 在该微区内,形核驱动力为图 2 中的 ΔG .

成分扰动要有一定的方向性. 如图 2 所示,当液相中出现成分为 C_L的成分扰动时,则液相自由能曲线过该点所作的切线不能与固相自由能曲线相切或相交,此时在该扰动微区内固相自由能高于液相,晶核不能形成.

同样可以证明 ,成分扰动要有一定的程度. 成分扰动过大或过小都不会 促进形核^[4]. 作者对上述理论分析结果进行 了实验验证. 实验材料采用含碳 0.17%的Q235钢.根据计算得到的 Q235钢液固两相自由能曲线,确定 起成分扰动作用的微量金属液成分 (如图3所示),微量金属液流的加 入量为1%.为了保证钢液成分、充 型温度和冷却条件完全一致,保证 实验的可比性,采用"同时浇注,分 流充型"的实验方法(见图4),金属 液经浇口杯分成三个液流注入三个 铸坯型腔,实测充型温度1520.三 个铸坯分别为普通铸坯、加选定成





分微量液态金属生核铸坯(成分扰动)、加非选定成分钢丝铸坯(温度扰动).用



图 4 实验示意图 1-微量流浇口 2-微量流坯型腔 3-普通坯型腔; 4-钢丝坯型腔 5-测温热电偶 6-数据采集系统; 7-砂箱 8-钢液浇口 干型粘土砂、真空感应电炉熔 炼、热电偶和计算机组成的数据 采集系统测温.铸坯尺寸为 ϕ 50×150(mm).

图 5 为 Q235 钢铸坯宏观 组织. 实验结果表明 ,无论温度 扰动还是成分扰动都使铸锭中 柱状晶组织明显减少 ,等轴晶 数量明显增加. 对比温度扰动



图 5 Q235 钢铸坯宏观组织 (a) 普通 (b) 温度扰动 (c) 成分扰动 二、研究论文

和成分扰动的作用效果 发现成分扰动效果略好于温度扰动.

4 温度与成分双扰动凝固细晶

匡迪

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选

-钢铁冶金卷 (A

图6 为采用温度和成分双扰动对 GCr15 轴承钢凝固组织影响的实验结果. 为保证实验的可比性 实验中同样采用了图4 所示的"同时浇注,分流充型"的 实验方法.图6(a)为普通浇注铸锭,图6(b)为浇注过程中加入与轴承钢含碳 量相近的钢丝(仅起温度扰动作用)的铸锭,图6(c)为浇注过程中加入选定的 可起成分扰动作用的钢丝(温度和成分双扰动)的铸锭.对铸锭所做的定量分 析表明 在本实验条件下 普通浇注轴承钢凝固组织为全柱状晶组织.温度扰动 浇注铸锭等轴晶为 32.9%,温度与成分双扰动铸锭等轴晶达到 69.1%.由此 可见,温度和成分双扰动具有很强的促进钢液生核、细化凝固组织的作用.



图 6 轴承钢铸坯宏观组织 (a)普通浇注;(b)温度扰动;(c)温度与成分双扰动

5 超声凝固细晶

在金属凝固过程中引入超声振动,凝固组织从粗大的柱状晶变为均匀细 等轴晶,金属的宏观及微观偏析均得到改善.国外关于超声波对金属凝固组 织影响的研究已有应用于生产的报道^[5],但是国内这一领域的研究很少.

高能超声处理合金熔体时,起主要作用的是声空化作用和声流作用.当合金熔体导入超声波以后,将产生声空化现象.在声空化泡形成长大过程中,其尺

寸迅速增大 导致其内部的液体蒸发. 空化泡的增大和内部液体的蒸发会从周 围吸收热量 这将导致空化泡表面的金属液温度降低 造成局部过冷 因此在空 化泡的附近形成晶核 使晶核的形核率增加. 在空化泡崩溃过程中产生的强烈 冲击波又会击碎正在长大的晶体 ,使之成为新的晶体质点. 在声流的搅拌作用 下 ,又使其弥散地分布于熔池熔体中. 因此超声处理可显著细化金属凝固组织.

可用 Noltingk-Neppiras 方程来研究合金液中声空化的作用^[6]:

$$R\frac{d^{2}R}{dt^{2}} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^{2} + \frac{1}{\rho_{L}}\left[P_{0} - P_{v} - P_{A}\sin\omega t + \frac{2\sigma_{L}}{R} - \left(P_{0} + \frac{2\sigma_{L}}{R_{0}}\right)\left(\frac{R_{0}}{R}\right)^{3\gamma}\right] = 0$$
(1)

式中 ρ_{L} 为液体的密度 σ_{L} 为熔液的表面张力 P_{v} 为声空化泡内的蒸汽压 P_{0} 为静压力 γ 为比热比 R_{0} 为声空化泡的初始半径 P_{A} 为熔体中的声压幅值.

利用上式的计算结果表明,在用超声频率为20 kHz、输出功率为1 kW的高能超声处理合金液时,声空化泡崩溃时产生的空化作用足以在局部熔液中瞬时产生10⁵ 个大气压和10⁴ K 左右的高压、高温.

在超声作用下,金属熔体中离变幅杆端面不同距离处由有限振幅声流引 起的等效力可由下式计算^[6]:

$$F = \frac{2\pi^2 B \omega V_0^3}{3(1+D)^3 C^2}$$
(2)

其中 D = BMkx B 为介质非线性系数 M 为马赫数 k 为波数 N_0 是声源振动 幅 C 为熔体中超声波的传播速度 x 为到声源的距离.

计算表明,在功率为1 kW的超声作用下,锌铝合金液中距离声源10 cm 的地方,产生声流的等效力仍有重力的4倍多^[7]. 这表明,在一定范围内超声 的作用仍是相当显著的.

当声空化泡崩溃时 在气泡的附近会产生微射流. 微射流的速度与声空化 泡泡壁的运动速度成正比 并与声空化泡的半径成反比. 由于声空化泡崩溃时的 泡壁运动速度非常高 而声空化泡半径又很小 因此这一微射流的速度就比较大, 这种瞬时高速声流具有搅拌作用 对合金组织细化和均匀化具有很大的意义.

图 7 至图 9 为作者近期的研究结果.图 7 表明,超声波可显著细化 Sn-Sb 合金凝固组织,并使具有立方体结构的小平面相β相(白色组织)呈球化趋势, 彻底消除比重偏析. 图 8 表明,超声波可显著细化镁合金凝固组织. 图 9 表明, 超声波可使铸铁石墨组织变为粒状,这无疑将极大提高铸铁的力学性能.



图 7 超声波对 Sn-Sb 合金凝固组织的影响 (a)普通铸锭;(b)超声处理下凝固铸锭



图 8 超声波对镁合金凝固组织的影响 (a)普通铸锭;(b)超声处理下凝固铸锭



图 9 超声波对铸铁石墨组织的影响(a)普通铸锭;(b)超声处理下凝固铸锭

匡 迪

Ì

6 脉冲电流凝固细晶

电流对液态金属主要有以下作用:电传输效应、Jouler 效应、Peltier 效 应、起伏效应、趋肤效应、电磁力效应、磁致收缩效应等.这些效应可以改变液 体金属凝固时的传热、传质和动量传输过程,进而影响金属的凝固组织及其 形态和成分分布等.采用脉冲电流处理液态金属,一方面可以减小电流细晶 技术应用中电路负荷过大的问题,另一方面可减小电流在液态金属中产生的 焦耳热,并有效地利用脉冲电流对金属液的扰动作用.

脉冲电流可有效地促进金属液生核.脉冲电流作用下的形核率可由下 式^[8]给出:

$$u_{e} = u_{0} \exp \left\{ - \frac{\Delta G - \eta \xi \pi r^{2} J_{0}^{2} \Delta V}{K[T + J^{2} \tau (\sigma_{2} \rho c)^{-1}]} \right\}$$
(3)

式中 η 为与球坐标有关的定值 , $\xi = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}$,其中 σ_1 、 σ_2 分别为晶核和母相的电导率 r 为球形晶核的半径 J₀ 为形核前电流密度 ΔV 为晶核的体积 , ρ 为密度 ρ 是质量热容 π 是通电时间.

式(3)表明 脉冲电流可以减少形核势垒而增大形核率,从而细化凝固组织.

脉冲电流的充放电过程还可以在金属液中造成收缩力. 在金属液内不同 的位置这种收缩力大小不同,从而使得熔体不同位置的流动速度存在差异. 根据牛顿粘性定理,速度梯度的形成会导致剪切应力. 当剪切力足够大,会撕 裂凝固过程中出现的柱状树枝晶,使其成为等轴晶的核心,起到细化凝固组 织的作用^[9].

作者分别采用电压为1~10 kV 的高压脉冲电源和频率为1~10 kHz 的 高频脉冲电源研究了脉冲电流对铝、灰铸铁和不锈钢凝固组织的影响,结果 见图 10 至图 13. 图 10 表明,高压脉冲电流可以显著细化铝的凝固组织,使铝 锭铸态组织由粗大的柱状晶变为100% 细等轴晶. 图 11 表明,高压脉冲电流 可以明显减少不锈钢柱状晶组织,增加等轴晶数量. 图 12 表明,高频脉冲电 流能够使石墨细化,片状石墨变得卷曲. 图 13 表明,高频脉冲电流能够显著 细化灰铸铁共晶团组织.实验表明,脉冲电流的频率和电压对其凝固细晶效 果均有影响,何者起主导作用视合金材料及频率和电压范围不同而异.



匡 迪 **父**

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)





图 13 脉冲电流对 HT150 灰铸铁共晶团组织的影响(a)未经脉冲电流处理;(b)脉冲电流处理

7 脉冲磁场凝固细晶

将金属熔体置于强磁场下 将改变体系的能量状态 ,从而改变其溶质传输 和结晶过程. 如果磁场是脉冲形式的 则会对熔体造成强烈的能量扰动 ,一方面 金属熔体固液两相平衡温度会在熔点附近波动 ,另一方面脉冲磁场使熔体内产 生脉冲涡流. 涡流和磁场之间相互作用即产生洛仑兹力和磁压强 ,使金属熔体 产生强烈振动. 此外 ,脉冲磁场在熔体内造成了强迫对流. 这些效应一方面增加 了金属液凝固过程中的晶核 ,另一方面使凝固过程中树枝晶或难以长大 ,或被 折断、击碎 ,成为新的晶核. 脉冲磁场强度愈大 ,细化效果愈显著.



图 14 为作者关于脉冲磁场对铝凝固组织影响的研究结果,可见脉冲磁

图 14 脉冲强磁场对铝凝固组织的影响 (a)未加磁场;(b)脉冲强磁场下凝固组织 二、研究论文

场使铝的凝固组织由柱状晶变为 100% 细等轴晶.图 15 为脉冲磁场对灰铸铁石墨组织的影响,可见脉冲磁场可以显著细化灰铸铁石墨组织.图 16 为脉 冲磁场对不锈钢凝固组织的影响,该图表明脉冲磁场使不锈钢一次枝晶 变短.



图 16 脉冲强磁场对不锈钢凝固组织的影响 (a)未加磁场;(b)脉冲强磁场下凝固组织

8 结束语

匡迪

议选

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

如何有效地利用资源,减少污染,提高金属材料加工的技术水平是材料 行业21世纪所面临的重要课题.通过温度扰动、成分扰动和能量扰动,使金 属熔体微区或整体在偏离平衡状态下形核乃至完成凝固过程,是细化金属凝 固组织的有效途径.与传统添加剂细晶技术相比,这一技术路线可以避免对 环境和金属材料本身的污染. 与电磁搅拌细晶技术相比,这一技术路线可以 避免带状偏析的出现. 随着人们对金属凝固过程认识的深化和对环保及材料 品质要求的提高,这一技术路线将会受到更广泛的关注并最终应用于冶金、 机械等行业中.

但是必须注意到,目前人们对温度扰动、成分扰动,特别是脉冲电流、脉 冲磁场和超声波等能量扰动凝固细晶的机理及规律还缺乏系统深入的认识, 基础研究的不足制约了该技术的应用.这一技术的最终应用首先需要材料、 物理等专业跨学科人员在物理本质和基本规律研究上的突破,同时需要冶 金、铸造和机械等行业工程技术人员协同解决该技术应用中的工程问题.

参考文献

- [1] 肖纪美. 合金能量学. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 1-5
- [2] V. A. Efimov. Suspension Casting Technological Foundaments. 48th. International Foundry Congress, 1981
- [3] 杜怀生,濯启杰,线国高. 悬浮铸造对铸钢件缩孔及缩松的影响. 特种铸造及有色合金,1988 (5):14-17
- [4] Zhai Qijie, Xing Changhu, Zhao Pei. Fundamental Research on Trace Stream Promoting Nucleation. Proceedings of the 65th World Foundry Congress, Oct. 20 – 24, 2002, Gyeongju, Korea. 1139–1146
- [5] Abramov O V. Ultrasound in Liquid and Solid Metals. CRC Press, 1994
- [6] 钱祖文. 非线性声学. 北京:科学出版社 1992
- [7] 王俊. 用高能超声法制备的 MMCp 及其细观力学行为(博士学位论文). 南京:东南 大学,1997
- [8] 赵志龙,刘兵,张蓉,刘林. 电场作用下金属凝固行为研究. 材料导报 2001,15(9): 23-25
- [9] Nakada M, Flemings M C. Modification of Solidification Structures by Pulse Electric Discharging[J]. ISIJ International, 1990 30(1):27-33

Techniques of Solidification Structure Refining of Metals

Abstract The progresses in the research of solidification structure

refining of metals done by authors are briefly introduced in the paper. Based on thermodynamics, new concepts of temperature fluctuations, constituent fluctuations, and double fluctuations of temperature and constituent are brought forward. Experiments with carbon steel and bearing steel indicate that all kinds of fluctuations such as temperature fluctuations, constituent fluctuations and double fluctuations of temperature and constituent can refine solidification structure of metals and greatly increase equiaxed grains. Ultrasonic can greatly refine solidification structure of metals and eliminate gravity segregation. Pulse electrical current and strong magnetic field have also benefits effects on refining solidification structure, but their acting mechanisms need to be studied deeply.

带电粒子流控制技术在冶金 过程中的应用及前景^{**}

摘要 介绍了利用固体电解质进行金属熔体无污染脱氧的技术.分析表 明 其实质是氧离子在异相间的可控流动.根据炉渣的电化学特性,探讨了渣-金属间外加电场脱氧的可行性及特点.此外 提出了用固体氧离子膜技术从氧 化物、熔渣中回收有价金属的可能性,并讨论了在 MgCl₂ - NdCl₃ - MgO 熔盐 电解过程中 以 MgO 作为主要原料用固体氧离子渗透膜生产金属镁的环保新 技术.确认冶金过程的带电粒子控制将是十分有前途的研究领域.

目前,全世界每年的钢铁、铝、铜、锌、铅、镍、镁及金属钛的总产量接近 10亿t,而且预计在未来的几十年里,金属材料仍然是主要的基础材料^[1~3]. 金属制备技术主要有电解法、火法及湿法冶金等.在这些传统的制备过程中, 物质的反应都是无序运动的离子或原子相互碰撞的结果.若能利用有效的电 化学方法,使参与反应的某些离子作定向迁移,或阻碍另一些离子沿某一方 向的流动,则显然有利于排除金属中杂质和避免产生有害气体,并使一些在 传统制备过程中不可能进行的反应得以发生.无疑,此理念将成为21世纪中 金属制备技术的重大发展方向之一.

1 氧化锆固体电解质用于金属液无污染脱氧

在钢铁冶炼过程中,各种冶炼方法都要向熔池供入大量的氧,以氧化金属中的杂质元素.这样,在氧化精炼末期,金属液中就存留了很高的氧量,所

二、研究论文

 ^{*} 本文合作者:鲁雄刚,周国治,丁伟中,蒋国昌.原发表于《钢铁研究学报》,15(5),69
 ~73(2003)

以炼钢后期必须脱氧. 传统的脱氧方法有脱氧剂的沉淀脱氧及真空脱氧. 由 于真空脱氧设备复杂、一次性投入大、运行费用高等 因此一般只在生产高质 量钢时才采用.大部分钢都依赖于加入脱氧剂来控制钢的氧位,脱氧反应的 产物自然都在钢中生成 即使经过二次精炼也无法彻底消除夹杂物的污染. 若要彻底解决这一问题 就必须将钢中的氧有方向地引出熔体.正是在此意 念下产生了许多新的脱氧思路.利用氧化锆固体电解质功能材料来控制熔体 中氧流的传递方向就是其中的一种.利用此技术进行冶炼过程脱氧的方法, 主要包括电解法^[4~7]、原电池法^[8~14]及脱氧体法^[15~18].

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

1.1 电解法

通过固体电解质进行电解脱氧 实际上是一个高温电解过程,其原理 见图 1(a).此方法在实际生产中能否 得以利用 固体电解质的电流效率至 关重要.若炼钢温度下钢水氧含量小 于 0.03% 则因固体电解质中电子 导电能力的降低,电流效率仅为 30%^[8],而难以实用.另外,当施加 的外电势较大时,电解质还会发生 解离.自然,这种脱氧方法还必须有 外加电源及特制的电极等配件.

1.2 原电池法

用固体电解质进行原电池法脱 氧的原理是,在化学位的驱动下,氧 由金属熔体(高氧位端)传递到固体



图 1 不同方法脱氧原理示意图 (a)电解法;(b)原电池法;(c)脱氧体法

电解质内部的还原气体(低氧位端)中[见图1(b)].因此,没有电流效率的问题.但由于该脱氧体系是通过电子的反向传递来获得整个体系的电中性,因而 当电子的传递速度较慢时,则整个系统的脱氧速率就会降低.因电解质中的电 子电导是温度的指数函数,所以这一技术无法用于低温下的铜液脱氧.

1.3 脱氧体法

针对以上利用固体电解质脱氧方法的不足之处,一种全新的脱氧方 法——无污染脱氧体法应运而生^[15-18]. 该方法操作简便易行 提高了利用固体 电解质功能材料进行脱氧的效率. 在实验室条件下,用于铜液及钢液的脱氧都 取得了良好的效果. 图1(c)示出了此脱氧方法的原理. 当脱氧体浸入金属液 后 在氧位差的推动下,金属液中的氧会以离子形态穿过固体电解质半透膜,并 与后者内含的脱氧剂结合,从而达到脱氧的目的. 由于反应产物不在钢液内生 成,解决了以前脱氧剂所带来的污染问题. 不过,在此脱氧过程中,固体电解质 的外表面(与金属液接触的界面)会积累正电荷,而内表面(与脱氧剂接触的界 面)则积累负电荷,它们将形成一个电场并阻碍氧离子的继续迁移. 如果不能 及时消除这种电荷的积累并破坏形成的电场 脱氧过程就无法继续进行. 高温 电子导电材料的存在解决了这一问题. 高温电子导电材料不但有封堵脱氧体填 料口的功能 同时也把固体电解质-脱氧剂界面所积累的自由电子传递到钢液-固体电解质界面 使两个界面所积累的电荷中和 ,从而保证了脱氧过程继续进 行 ,直至脱氧反应达到平衡. 脱氧体可做得很小 ,具有很大的比表面积 ,使脱氧 速度更快 效率更高. 与其他脱氧方法相比 ,这种无夹杂物的脱氧方法具有许多 优点:不产生任何气体及氧化物夹杂 ,并且使用简单、方便. 随着固体电解质技 术的发展和再生技术的运用 ,此方法的成本将不断降低. 目前脱氧体脱氧法的 研究重点放在新型固体电解质功能材料的开发、脱氧体加入方式的改进 ,以及 脱氧体内采用新脱氧剂等方面^[19].

2 渣-金属间外加电场脱氧的机理

匡迪

Ŷ

选-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

炉渣的离子理论表明,炉渣也是一种电解质,它含有氧离子、各类金属阳 离子,以及不同的复杂离子团等物质.在渣-金属间施加一定方向的直流电 场,控制离子在体系中的迁移方向及速度,就可以达到控制渣-金属反应的方 向和速度的目的.一些研究者曾探讨了利用外加电场对高硫铸铁进行电化学 脱硫的可行性^[20],并已在电渣熔炼过程和直流电弧炉运行过程中得到证实.

如果能够以炉渣作为金属熔解氧向外传输的通道,在金属熔体与覆盖其 上的熔渣之间施加直流电场(见图2),控制氧离子在熔渣体系中的传导方向 并加快其传导速度,就可以实现金属熔体的无污染脱氧.研究结果表明,此脱 氧过程是通过以下步骤完成的.

(1) 金属熔体内的氧向渣-金属界面传递:



图2 渣-金属间外加电场脱氧

(2) 在渣-金属界面发生阴极反应:

$$[O] + 2e \rightarrow (O^{2^{-}})$$
(2)

(3) 在电场的作用下、氧离子在炉渣体系中进行迁移:

$$(O^{2^{-}})_{\mathfrak{H}-\underline{\check{a}}\mathfrak{P}\underline{m}} \rightarrow (O^{2^{-}})_{\underline{\check{a}}-\underline{\check{q}}\mathfrak{P}\underline{m}}$$
(3)

(4) 在炉渣-气相界面发生阳极反应:

$$(O^{2^{-}}) \rightarrow 1/2O_2 + 2e$$
 (4)

渣-金属间外加电场脱氧实质上是用炉渣代替固体电解质,再利用外加 电场调节氧分压,从而实现金属熔体的脱氧.不难看出,用液态炉渣代替昂贵 的固体电解质,克服了采用氧化锆类固体电解质或相关功能陶瓷造成的成本 过高的问题.液态炉渣是金属熔体最好的保护层,它既可以防止金属的二次 氧化,又可以起到保温作用.金属熔体内的氧位、脱氧速度及强度可通过调节 外加电势来控制.从以上分析可以看出 渣-金属间外加电场脱氧技术具有工 业化应用的前景.目前,已在实验室成功地进行了相关研究,取得了一定的结 果,并已申请专利^[21].

3 固体氧离子膜电解法的应用

3.1 从氧化物中提取金属

与金属熔体脱氧的原理一样,氧离子固体电解质也可用于固态金属氧化物的还原过程.某些研究者^[22~24]曾经尝试采用固体电解质对 $Cu_2O_x In_2O_3_x$ NiO 和 MoO₃ 粉末进行还原,并测定了体系的电化学特征参数. X 射线衍射分析表明,产物为 $Cu_x Ni_x MoO_2 + MoO_3$ 或 Mo + MoO_2 混合物,而且 In_2O_3 的还原产物中还有液相铟生成.实验发现,各种粉末的电流(脱氧速率)随时间的变化是不同的.氧从粉末中逸出所产生的离子电流与理论值相符合.

粉末冶金是极有前景的技术,水喷法制粉很经济,但其氧含量太高,会影响后续制品的性能.将水喷法制备的细粉在烧结过程中利用固体电解质脱氧可解决这一问题.这对粉末冶金技术的应用将是一个大的突破,也给金属氧化物粉末的还原或制取纯净金属提供了一种新方法.

同理,某些金属氧化物熔渣具有一定的氧势,也可通过固体氧离子渗透 膜来还原.另外,还有望创建全新的提取冶金技术:选择性地从熔渣中回收 有价金属,甚至可从矿石中直接获得纯度很高的金属.

3.2 氧流控制在金属镁制备中的应用

 運 進 造

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

通常采用两种方法来生产镁,即电解法和金属热还原法.电解法的原理 如图 3(a)所示.电解过程中,在阴极上生成镁金属,在阳极上生成氯气.因为 液态镁的密度低于熔盐,生成的镁将浮在熔池表面,此时必须用陶瓷隔离器 阻止液态金属镁与阳极生成的气体接触,并且应定期从电解槽中排走生成的 镁金属.电解法的缺点是 MgCl₂ 料必须彻底脱水,这很不经济.如果 MgCl₂ 料 含有残余的水,水中释放出的氧会使石墨电极烧损,不利于环保,生成的 MgO 也会干扰反应的顺利进行.



图3 金属镁的电解原理图

金属热还原法是在钢制反应罐内,1200 下用硅还原氧化镁.这是一种间歇操作法,难以扩大生产且生产成本很高.

对 SOM 技术的研究 现阶段主要集中在开发具有更好热稳定性和化学

⁽a) 传统电解法;(b) 固体氧离子膜电解法
稳定性的透氧功能材料方面,以适应提炼不同金属的要求.例如,开发全新的 提炼金属钛的技术.这一研究无论是在理论上,还是生产应用上都具有深远 的意义.

4 结语

利用氧离子传导的电解质材料进行脱氧,反应过程中可将还原剂(或阳极物质)与被脱氧(还原)的物质隔离开,避免了被脱氧物质的污染,因而这 是生产纯净金属(无碳金属)或调整金属氧含量的好方法.目前,该方法已可 用于对含氧气体、金属熔体、氧化物粉末的脱氧(还原)以及从各类冶金渣中 回收有价金属,甚至可直接从矿石等原料中提取金属.

种种迹象表明,国际上已开始重视用电化学方法控制离子、电子流动这 一研究的新颖性和实用性.在金属铜液短路脱氧方面的研究工作^[26]已获得 美国 TMS 的 2000 年提取冶金大奖.但目前国际上该领域的研究大多是一些 零散的工作,在理论和实践上尚未构成一个完整的体系.迄今为止,人们对湿 法冶金过程中所涉及的低温电化学问题已有清楚的认识,但对高温渣-金属 反应过程中带电粒子的电化学行为缺乏系统、深入的研究.因此,以相应微结 构的研究作为基础,深入了解带电粒子在各种传导介质中的电化学特性及其 它们在相界上的交换规律,是一个很有前途的研究领域.

参考文献

- [1] Ian Christmas. 2001年中国钢铁年会论文集.北京:冶金工业出版社 2001:4-8
- [2] 殷瑞钰. 2001年中国钢铁年会论文集. 北京:冶金工业出版社 2001:53-57
- [3] Pal U B. JOM , 2001 , 10 : 25
- [4] Korousic B, Marincek B. Chim Acta, 1968, 51:907-911
- [5] Fischer W A, Janke D. Scr Metall, 1972, 6:923-930
- [6] Oberg K E, Friedman L M, Rapp R A. Metall Trans, 1973, 4B:75-80
- [7] 王龙妹 念振坚 高峰等. 中国稀土学报 ,1998 ,16:441-444
- [8] Iwase M, Tanida M, Mori T. Metall Trans, 1981, 12B:517-522
- [9] Yuan S, Pal U B, Chou K C. J Electrochem Soc, 1994, 141(2):467-476
- [10] Hasham Z, Pal U B, Chou K C, et al. J Electrochem Soc, 1995, 142(2):469-478

二、研

究

论

文

[11] Yuan S, Pal U B, Chou K C. J of Am Ceram Soc, 1996, 79(3):641-650

- ______ Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选——钢铁冶金卷 (A)
- [12] Pal U B , Chou K C. United States Patent , 1994 , 312525
 [13] Pal U B , Chou K C , Yuan S , et al. United States Patent , 1995 , 443699
 [14] Pal U B , Chou K C , Yuan S , et al. United States Patent , 1996 , 567286
 [15] 周国治 李福燊. 中国专利. 1997 97116954. 3
 [16] 胡晓军 ,肖莉 ,李福燊等. 金属学报 , 1999 , 35(3):316-319
 [17] Chou Kou-chih , Li Fu-shen , Lu Xiong-gang , et al. China-Korea Joint Symposium on Advanced Steel Technology for Future Industry. Beijing , 1999:30-33
 [18] Li Fu-shen , Lu Xiong-gang , Hu Xiao-jun , et al. Proceedings of 7th Asian Conference on Solid State Ionics. Fuzhou , 2000:675-679
 [19] Chou Kou-chih. Workshop on New Generation Steel. Beijing , 2001:249-253
 [20] Sen N , Ghosh M , Banerjee U. Scandinavian Journal of Metallurgy , 1999 , 28:249-253
 [21] 周国治 , 鲁雄刚 , 丁伟中. 中国专利 2002 , 02 1 11477.3
 [22] Yao S , Kozuka Z. J Jpn Soc Powder Metal , 1988 , 35(4):252-256
 [23] Britten S C , Pal U B. Metall & Mat Trans , 2000 , 31B:733-753
- [24] Victorovich G S, Diaz C, Vallbacka D K. Metallurgical Soc of AIME, 1984:907-924
- [25] Pal U B , Woolley D , Kenney G. JOM , 2001 , (10) : 32-35
- [26] Soral P , Pal U B , Larson H R , et al. Metall & Mat Trans , 1999 , 30B(4) : 307–321

Application and Prospect of Control Technologies for Electrified Particles in Metallurgical Process

Abstract The studies on unpolluted deoxidization using solid electrolyte in melt were introduced. It is shown that these studies are control technologies for oxygen ion in different phases. Based on electrochemical characteristics of slag, the feasibility and feature of deoxidization by applying voltage between melt and slag, and the recovery of valuable metal from oxide and slag using SOM (solid oxygen membrane) technique were discussed. In the electrowinning process of MgCl₂ –NdCl₃–MgO melt, a new technique of producing magnesium metal by SOM was also put forward, in which the MgO is used as the main raw material. It can be shown that the prospects of control technologies for electrified particles in metallurgical process are very bright.

铬铁矿在熔融滴下过程中的还原机理**

摘要为了探讨铬铁矿的熔融还原机理,利用光学显微镜、电子扫描显 微镜和能谱分析技术,观察分析熔融滴下实验中不锈钢母液炉料滴下物的 结构形态变化.结果表明,还原过程可分为两个阶段:首先是铬铁矿通过 CO 气体的间接还原,其还原机理可用未反应核模型解释;其后是铬铁矿逐步在 渣相中溶解,被固体碳直接熔融还原.

由于铬铁矿还原的复杂性,即使是同一类型的铬铁矿,在不同还原条件 下的还原机理也有很大差别.模拟竖炉条件下铬铁矿还原过程对开发和应用 不锈钢母液新生产工艺具有重大意义.搞清铬铁矿的还原机理可为优化工艺 操作参数、提高技术经济指标提供理论依据.笔者对澳大利亚铬铁矿在熔融 滴下过程中的碳热还原机理进行了研究.对模拟竖炉生产条件所作的铬铁矿 熔融滴下实验中得到的滴下物及未滴下物进行解剖、分类、固化、研磨及抛 光 然后制成试样,用光学显微镜观察和拍照.再选取部分试样经表面喷涂导 电介质后,进行电子扫描显微镜(SEM)观察和 X 射线能谱分析.根据实验结 果探讨了铬铁矿在近似竖炉生产条件下的熔融还原过程.

1 实验方法

实验所用原料的化学成分(质量分数,下同)见表1.将粉碎至6.3~ 10 mm的原料按比例称取200g,按次序装入内径为48 mm的石墨坩埚中.试 样上下方分别装入高度为20 mm和25 mm的焦炭.焦炭的工业分析成分为:

二、研究论文

^{*} 本文合作者:李一为,丁伟中,游锦洲,郑少波,鲁雄刚,徐建伦. 原发表于《钢铁研究 学报》,15(6) 5~11(2003)

灰分 13.08%,挥发分 1.28%,硫 0.52%,其余为固体碳.试样上加载 1 kg/cm^2 荷重.坩埚底部开有五个 $\phi 8 \text{ mm}$ 的孔,以便熔融的炉料滴下.图 1 为 实验装置示意图.

原	料	Cr_2O_3	TFe	FeO	SiO ₂	Al_2O_3	CaO	MgO	Р	S	Cr/Fe
澳大利	亚铬矿	37.36	13.52		13.36	10.21		14.06	0.006	0.011	1.89
海南银	失矿		56.25	1.25	16.25	0.80	0.50	0.28	0.02	0.25	
石灰	石						≥98				$H_2O = 1.2$

表1 原料化学成分

%



匡迪

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

1-荷重块 2-热电偶 3-氧化铝管 #-石墨 棒;5-石墨盘;6-石墨坩埚(φ48 mm); 7-石墨架;8-试样盒;9-孔(φ8 mm×5); 10-塔曼炉;11-焦炭;12-原料 实验时,将记录按规定的升温速 度及保温时间处理的试样收缩率达到 10%和50%时的温度,并分别作为软 化开始温度和软化终了温度,软化区 间即两者的差值.滴下温度是指原料 熔化后开始下落的温度.通入炉内的 还原性气体的成分为 CO/N₂ = 30/70, 流量为9 L/min.

设计了两个熔融滴下实验,其矿 石配比分别是:海南铁矿: 澳大利亚 铬矿:石灰石=60:30:10及54.5: 36.4:9.1,分别相当于冶炼铬含量为 16.2%和19.8%的不锈钢母液炉料. 其滴下温度分别为1488和1523.

实验滴下物及未滴下物保存了铬 铁矿熔融滴下时的软熔、成渣及还原 反应等重要信息,对这些试样进行解 剖分析有助于了解铬铁矿的还原反应 机理.肉眼可以看到1号熔融滴下物

周边及底层有大量金属,中间及表面有金属块和许多粒状金属珠,最上层还带有金属光泽.滴下物中有大量黑渣,渣中没有块状焦炭,但夹杂有粒状金属珠(直径不到1mm).另外,石墨坩埚中尚有未落下的焦炭,荷重压块上有大量金属珠,焦炭表面也有富集的金属珠.由于实验2原料的熔点高,滴下物较

278

少 实验结束后坩埚内仍残留有大量未滴下物 其中包括成渣物. 焦炭表面及 石墨荷重压块上也有富集的金属珠.

将实验1的滴下物从上到下分为四层解剖,收集分离的金属和渣,并用 环氧树脂进行固化.经研磨、抛光后进行显微镜观察和拍照.部分试样经喷涂 导电层后进行 SEM和 EDAX 微区成分分析.对实验2未滴下物中的成渣物 也进行了同样的分析.

2 实验结果

2.1 光学显微分析

为了搞清铬铁矿颗粒熔融还原过程的变化,在光学显微镜下对试样进行 了观察 图2(a)~(d)为实验1滴下物渣样中未被完全还原的铬铁矿颗粒的 光学照片.这些照片分别是最先滴下到最后滴下的四层解剖物,它们反映了 铬铁矿在熔融还原过程中的变化.可见铬铁矿颗粒的周围或颗粒的边缘有金 属析出(图中白色部分),同时发现,先滴落下来的铬铁矿液滴被还原出的金 属较少,只有零星的金属珠[(a),(b)],后滴落下来的铬铁矿液滴的还原程 度高[(c),(d)].可以看到,铬铁矿颗粒形成了两层清晰的区域,内层是未还 原的中心区,外层则由无数被还原的金属液滴组成,几乎形成了一个致密的 金属环.在渣中还分布着许多不同尺寸的金属珠(c).图2(e)~(f)是实验2 未滴下物的光学照片.(e)取自紧贴石墨坩埚的未滴下物.从图2中可以看 到,铬铁矿边缘及周围被还原出了大量的金属颗粒或金属块,铬铁矿内部和 熔渣中也有金属珠存在,而且还发现熔渣边缘有大量聚集的金属块[见图2 (e)中左边白色弧状物及(f)中大块白色物].

2.2 电子扫描显微镜及能谱分析

为了进一步了解已被部分还原的铬铁矿的还原信息和表面结构的变化 情况 对部分滴下物试样喷金后拍摄电子扫描显微镜(SEM)照片.图3是对 应于图2(c)和(e)的 SEM 照片.同时利用 EDAXPHOENIX 能谱分析仪对铬 铁矿颗粒的不同部位、炉渣及金属珠进行了定点成分分析(测定位置即图3 中的数字)结果列于表2.从图3各点成分分析的结果来看 。图(a)中点2和 点7 图(b)中点3和点10是明显的熔融炉渣 ,其中的铁基本被还原 ,而铬在 渣中的溶解度不大 因此含量略高于铁 这说明铬在渣中比铁更难还原.金属



Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

图 2 被还原的铬铁矿的光学照片 (a)~(d)1 号熔融滴下实验;(e)~(f)2 号熔融滴下实验 C-铬铁矿 :M-金属 :S-熔渣 :R-环氧树脂



图 3 铬铁矿还原的电子扫描显微镜照片 (a)图2(c);(b)图2(e)

珠(点1)主要含铁,铬含量较低. 渣中铁、铬含量均较低(点2、点7),且 铁含量比铬含量更低. 而镁、铝、硅、钙含量与铬铁矿颗粒(点3~6)相比 有所提高. 钙含量高主要是添加石灰石所致,镁、铝、硅则应该是澳大利 亚铬矿和海南铁矿中的镁铝尖晶石及脉石等成分在熔融还原过程中熔 解进入渣相所致. 铬铁矿颗粒边缘铁含量的增加较明显,还原程度较高. 图(b)中金属块(点1、2)的铬含量较高,铁含量较低. 观察发现该部位 [弧状金属带,见图2(e)]贴近石墨坩埚壁,CO 气体可以沿坩埚壁面更 容易地到达反应界面,因此在熔渣与石墨坩埚壁面处形成了较强的还原 区域;同时,随着温度升高,溶入渣中的 Cr₂O₃ 将直接与石墨碳反应,还原 出金属铬,导致铬含量增加. 渣中铁、铬含量均较低,硅、钙含量则有较大 幅度增加,而镁、铝含量与铬铁矿颗粒相比变化不大. 铬铁矿颗粒边缘及 内部各元素含量没有显著变化.

图号	点分析位置	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Σ
	1	4.36	3.00	15.93	5.44	5.77	65.50	100
	2	8.92	7.02	44.59	22.03	12.72	4.72	100
	3	3.74	1.67	2.47	0.39	14.79	76.94	100
图 3(a)	4	8.18	5.42	3.29	0.63	48.82	33.66	100
	5	7.30	5.34	2.94	0.43	48.78	35.21	100
	6	9.28	7.39	4.37	1.54	51.24	26.18	100
	7	8.74	7.02	44.52	22.89	11.50	5.33	100
	1	0.65	0.73	1.33	0.64	76.70	19.95	100
	2	0.58	0.52	1.11	0.62	69.10	28.07	100
图 3(b)	3	8.57	11.11	41.57	32.96	3.60	2.19	100
	4	10.38	9.38	2.10	0.43	57.84	19.87	100
	5	7.96	9.58	1.97	0.35	55.30	24.84	100
	6	8.84	7.50	2.09	0.49	61.82	19.26	100
	7	8.10	8.18	1.53	0.68	54.72	26.79	100
	8	11.94	8.76	5.03	3.26	66.33	8.68	100
	9	11.62	9.09	2.02	0.83	55.11	21.33	100
	10	10.44	8.27	39.64	30.38	9.83	1.44	100

表 2 X 射线能谱分析结果

%

此外,还对实验2滴下物中解剖出来的金属块或金属珠(分为四层)进行了点分析,结果如表3所示.从铬、铁含量的变化来看,先滴下的金属中铁含量稍高,而铬含量较低,最后滴下的金属中铁、铬含量则恰好相反.

二、研究论文

试样号	位置	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Σ	
M1 - 1	第1层	0.64	063	0.71	0.17	2.77	95.08	100	
M1 - 2		0.51	0. 39	0.40	0.20	3.75	94.75	100	
M2 - 1	第2层	0.44	0.22	0.34	0.12	2.21	96.67	100	
M2 - 2		0.83	0.74	0.76	0.31	2.89	94.47	100	
MB - 1	第3层	0.32	0.40	0.36	0.03	4.06	94.83	100	
MB - 2		0.26	0.17	0.30	0.13	1.53	97.60	100	
M4	第4层	0.12	0.29	0.20	0.09	1.65	97.65	100	

表 3 实验 2 滴下物中金属的能谱分析结果

注:第1层为最后落下物,第4层为最先落下物,依次类推.

3 铬铁矿的还原机理

E 迪 义

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

固体碳直接还原铬铁矿有可能按照下面两个反应中的一个进行 即

$$2Cr_{2}O_{3} + 3C = 4Cr + 3CO_{2}$$
(1)

%

$$Cr_{2}O_{3} + 3C = 2Cr + 3CO$$
 (2)

M. Kekkonen^[1]认为 碳与铬铁矿之间的固一固反应主要是通过 CO 气体 进行的. 但是 ,由于充入了 CO 与 N_2 的混合气体 ,以及反应(2)会生成 CO 气 体 因此还将发生如下反应 即

$$Cr_{2}O_{3} + 3CO = 2Cr + 3CO_{2}$$
 (3)

生成的 CO, 气体与焦炭会发生 Boudouard 反应 即

$$CO_{2} + C = 2CO \tag{4}$$

H. G. Niayesh^[2]证实了铬铁矿的碳热固态还原本质上属于间接反应,即 主要靠 CO 气体还原.为了在还原过程所需的气相中维持较低的氧位,铬铁 矿颗粒周围必须有碳粒存在.但是,在解剖滴下物时发现,石墨坩埚壁、石墨 压块及焦炭表面均富集有金属珠,这说明铬铁矿的碳热固态还原不完全是间 接反应,不能排除碳对已存在的铬、铁氧化物直接还原.因此,认为铬铁矿在 熔滴炉中的还原过程可分为两个阶段:先是铬铁矿通过 CO 气体的间接还 原;其后是铬铁矿逐步向渣相中溶解,而被固体碳直接熔融还原.这两部分反 应均与温度有密切关系. 低温时(1000~1300)通过焦炭的孔洞及颗粒间的缝隙, 絡铁矿主要 是被 CO 气体间接还原,此过程可以用气一固未反应核模型进行解释.由于还 原反应是从铬铁矿的表面开始,逐渐向中心推进,因此可以看到反应物与产 物层之间有较明显的界限.反应在层间的相界面附近区域进行,形成的固相 产物——金属仍保留在原来铬铁矿颗粒的外层,而铬铁矿颗粒内部则是未参 与反应的部分(从光学照片和 SEM 照片均可以清晰地看到).根据未反应核 模型可以认为,CO 气体对铬铁矿的还原反应过程由下列环节组成:① CO 气体向铬铁矿颗粒表面输送 ② CO 气体通过多孔的产物层向铬铁矿颗粒内 部反应界面扩散 ③ 反应界面上 CO 的吸附以及与铬铁矿颗粒中铬、铁氧化 物发生化学反应所形成的产物气体 CO₂ 的解吸附;④ 产物气体 CO₂ 通过多 孔产物层向铬铁矿颗粒表面扩散以及铬铁矿晶格中的 Fe³⁺、Fe²⁺、Cr³⁺、Cr²⁺ 和 O²⁻等阴阳离子和还原出来的金属铁、铬的扩散,⑤ 产物气体 CO₂ 穿过铬 铁矿颗粒表面气膜或通过颗粒缝隙向颗粒外部扩散.

由上述串联式环节组成的多相反应过程的速率受以上五个环节总阻力 的联合控制.由于气体流速和颗粒直径对铬铁矿还原速率的影响很小^[3],因 此第②、③、④环节成为铬铁矿还原速率的限制环节.

随着温度的升高 液态渣相形成.两个实验滴下物的最后滴下温度分别 高达1488 和1523 ,完全具备成渣条件.光学和 SEM 照片以及能谱分析 的结果也证实了滴下物中有渣相形成. D. Neuschutz 等^[4]在研究添加剂对铬 铁矿还原的影响时发现,渣相的形成促进了铬铁矿在熔渣中的溶解. 超过 1200 时,铬铁矿被溶入渣中,然后被还原成金属. P. Weber 等^[5]在研究 1300~1500 氩气氛下 Bushveld 铬铁矿被石墨碳还原的机理时也发现,硅 石熔剂在1400~1500 成为渣相,从而改变了铬铁矿后阶段的还原机理. 因 此,可以认为 在熔融滴下实验条件下,随着温度的升高,部分铬铁矿颗粒会 逐步溶解进入渣相,可被还原的 Fe³⁺、Cr³⁺阳离子进入渣相并与固体碳还原 剂接触后,直接在渣相中被还原成金属.图3(b)中金属珠(点1、2)富铬贫铁 的事实说明,大部分铬的合金化可能是由铬通过渣相时被还原而形成金属珠 引起的.

通过以上分析可以对熔融滴下实验条件下铬铁矿原料的还原过程进行 推测:由于炉料中的铁矿石的还原温度低,它首先熔化并被还原,压力下,焦 炭与高 FeO 含量的熔渣接触,逐步将渣中的 FeO 还原成金属铁.高 FeO 含量 的熔渣又使熔剂和铬铁矿逐渐熔化,含 FeO和 Cr₂O₃ 的熔渣与焦炭反应生成 含铬的铁.由于铁中铬含量很低,使 Cr₂O₃ 具备了还原的条件.另一方面,高

283

FeO 含量的熔渣增加了熔体的流动性,使具有一定流动性的含 Cr₂O₃ 渣先行 滴下(可能来不及反应).因 Cr₂O₃ 在渣中的溶解度较小,故滴下的熔渣中尚 带有未溶解的铬铁矿(但这些铬铁矿颗粒都很细小),而尺寸大且未溶解的 铬铁矿颗粒则滞留在坩埚内.绝大多数反应属于熔融还原反应,即熔融的渣 与焦炭之间发生反应.

4 结论

匡迪

Ŷ

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

(1) 铬铁矿熔融滴下实验发现,后滴落的滴下物的还原程度比先滴落的高.

(2)含铬炉料在模拟竖炉中的还原过程可分为两个阶段:首先是铬铁 矿通过 CO 气体发生间接还原;其后是因温度较高及渣相的形成,使部分铬 铁矿溶入渣中,与固体碳接触后直接被还原.

(3) CO 气体对铬铁矿的还原符合未反应核模型,而含 Cr_2O_3 的熔渣与固体碳的反应则绝大多数属于熔融还原反应.

参考文献

- [1] Kekkonen M, Xiao Yan-ping, Holappa L. Kinetics Study on Solid State Reduction of Chromite Pellets [A]. Tuset J Kr, Tveit H, eds. INFACON 7 [C]. Norway: Norweigian Ferroalloy Research Organization (FFF) SINTEF Materials Technology, 1995:351-360
- [2] Niayesh M J. 铬铁矿固态还原[J]. 铁合金,1994,(3):49-55
- [3] Katayama H G, Tokuda M. Effect of Gases on the Reduction of Chromium Ore Pellet Containing Carbonaceous Material [J]. Tetsu to Hagane, 1985 71(14):1607-1614
- [4] Neuschutz D, Janben P, Friedrich G, et al. Effect of Flux Additions on the Kinetics of Chromite Ore Reduction with Carbon [A]. Tuset J Kr, Tveit H, eds. INFACON 7[C]. Norway: Norweigian Ferroalloy Research Organization (FFF) SINTEF Materials Technology, 1995: 371 – 381
- [5] Weber P, Eric R H. The Reduction Mechanism of Chromite in the Presence of a Silica Flux [J]. Metallurgical Transactions, 1993 24B(6):987-995

Reduction Mechanism of Chromite Ore during Smelting Dropping

Abstract The structure change of chromite during smelting dropping of crude stainless steel was studied by means of optical micrograph analysis, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDAX). The smelting reduction mechanism of chromite was primarily discussed. The results show that the process of reduction occurs in two stages. At the first stage, the chromite ore is reduced indirectly with CO, which can be described well by the unreacted core model. The second stage is involved in the dissolution of chromite ore into the slag, and the direct smelting reduction is initiated by solid carbon.

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Behavior of Particles in Front of Metallic Solid/Liquid Interface in Electromagnetic Field^{**}

Abstract The first part deals with the behavior of particles theoretically, and the critical electromagnetic force needed to alter the behavior of particles was deduced under different conditions. It was proposed that applying electromagnetic force would change the distribution coefficient of the particles. By using the data from literatures, the migrating rate of SiC particle by electromagnetic force was calculated , which is far more than the critical rate of solidifying interface which will result in the engulfment of the SiC particle in the Al-SiC matrix metal. Therefore the possibility of controlling the behavior of the particles in front of the solidifying interface by electromagnetic field was confirmed. In the second part, by using simulative experiments, the man-made alternation of the behavior of the particles in front of the solidifying interface under electromagnetic field was observed, and the idea of changing the distribution of the particles in solidified metal by electromagnetic force was verified experimentally. It is shown that , the particle , which would be engulfed by the solidifying interface, would escape from the interface under electromagnetic buoyant force (EMBF), and the particles adherent to the interface would migrate toward it and be engulfed finally under EMBF. Further more, the particles being pushed by the interface would stay at the interface, the repulsive force exerted on the particles would be counteracted by EMBF, and then the particle would turn to be engulfed. Adjusting the direction and

^{*} In collabration with ZHONG Yun-bo, REN Zhong-ming, SUN Qiu-xia, JIANG Zhi-wen, **DENG Kang** Reprinted from Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 13, No. 4, 755 ~763 (2003)

magnitude of EMBF could alter the distribution of the particles in the solidifying metal.

1 Introduction

The interaction between the particles and the solidifying interface is often involved in the processing of metallic materials. For example, during the solidification of the metal casting, the inclusion in the molten metal (including foreign inclusion and secondary inclusion) is possible to be engulfed by solidifying interface to stay in the casting, also it is possible to be pushed by the interface to retain in the molten metal. Another case is, the reinforcing particles will be engulfed to enter the solid and possibly pushed by the interface, which will result in uneven distribution of the reinforcing phase in solid during processing the metal-matrix composites (by the way of casting).

Such pushing /engulfment behavior of the particles determines their distribution in metal and influences the properties of metal material detrimentally, so the phenomenon was widely concerned by researchers^[1-3]. The former research showed that the behavior of the particles was affected significantly by the difference of the surface free energy of the system, size and rigidity of the particles, acceleration of gravity^[4-7], the ratio between the heat transmitting coefficient of the particles and that of the solidified metal^[8], shape of the interface, viscosity of the fluid (liquid metal) and the gradient of the temperature etc. However, Han and Hunt^[10,11] considered that the flow of the fluid in front of the solidifying interface due to the gradient of temperature and concentration led to the pushing of the particle. Consequently, the behavior of the particle could not be controlled artificially up to now^[12,13] since the parameters involved in the process are very complex, and the consistent standpoint on the decisive parameters that determine the behavior of the particle is not acquired.

The authors noticed that Uhlmann considered the particle in front of the solidifying interface was acted by two kinds of forces, one was pushing force, which would urge the particle to be pushed, another was drag force, which would urge the particle to be engulfed, and the behavior of particles would be

determined by the preponderant force. Considering the electromagnetic field has the advantage of exerting force on things without contact, if the electromagnetic force (EMF) was introduced to the solidifying molten metal, the particle would be acted by electromagnetic buoyant force, and then the force balance of the particle would be broken, which would result in changing the behavior of the particle. By adjusting the EMF and the solidifying process fitly, the behavior of the particle will be controlled, so does the distribution of the particle in solid. This paper dealt with the idea theoretically and experimentally.

2 Forces Exerted on Particle in Molten Metal

There are three main kinds of force exerted on a particle in front of the solidifying interface^[10,18], the first one is the virtual gravity due to the difference between the density of the particle and that of the fluid, the second one is the pushing force by the interface, and the last one is the viscous force. When there is flow in fluid, force is also exerted on a particle near a surface due to the fluid velocity gradient^[10], just as most of the researchers, we assume there is no flow in the fluid. Furthermore, the force exerted on a particle will be different in front of interface with different geometries, and in this paper, only smooth interface and spherical particle was concerned.

The three forces are as follows.

(1) virtual gravity

$$F_{g} = \frac{4}{3} \pi r_{p}^{3} \Delta \rho g \qquad (1)$$

where r_p is the radius of a particle , $\Delta \rho$ is the difference between the density of a particle and that of molten metal , and g is the gravity acceleration.

(2) pushing force by interface^[19]

$$F_{I} = 2\pi r_{p} \Delta \sigma_{0} \left(\frac{a_{0}}{a_{0} + h}\right)^{n}$$
(2)

where $\Delta \sigma_0$ is the difference among the surface free energy of a particle, solid and liquid phase a_0 is the distance between two closer atoms , h is the span between a particle and the interface ; the value of n is related to the shape of the interface , to smooth one , $n = 7 - 8^{[10]}$, here we assume n = 7.

(3) viscous force

$$F_{\rm D} = 6\pi\eta \, v_{\rm p} r_{\rm p} \xi \tag{3}$$

where η is the viscosity of the fluid, v_p is the velocity of the particle, ξ is the modified coefficient, when a particle suspends in fluid freely, $\xi = 1$; when the particle is near the solidifying interface (h \rightarrow 0) and migrate toward to it, $\xi = r_p/h$; when the particle moves along the interface, $\xi = \ln \frac{r_p}{h}$.

Compared to the direction of the gravity, there are two representative interfaces, that are horizontal interface and vertical interface, the forces exerted on a particle are shown in Fig. 1. This paper mainly deals with the former case to simplify the process.



Fig. 1 Sketch map of forces exerted on a particle in front of solidifying interface

When interacting with the interface, a particle must experience the following steps :

(a) Solidifying interface advances toward with a velocity of R;

(b) The interface approaches the particle;

(c) Pushing force is exerted on the particle , then the particle obtains a velocity v , and moves along the interface ;

(d) When $v \ge R$, the particle would either move along with the interface, or escape from it, and then the pushing force exerted on the particle would decrease until the three forces F_I , F_G , F_D reach a balance, at last the particle also moves along the interface with a velocity of R;

(e) When v < R, the particle would be engulfed by the advancing

interface.

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

The above three kinds of forces determine the behavior of the particle in usual circumstance. The parameters that the former researchers referred such as surface energy, gradient of temperature, diameter of the particle etc would all influence the force balance of the particle, and the behavior of the particle as well. So, if we introduce a foreign force (such as EMF) to the solidification process, the break down of the force balance of the particle is reasonable. Considering that the velocity of the particle would change also by applying foreign force, we can bring out the following criteria determining the behavior of the particle based on the above steps and the conclusions by Uhlmann,

(1) When the velocity of the particle under the above three kinds of forces and foreign force is larger than or equals that of the advancing interface, that is $v_p - R \ge 0$, the particle will be pushed by the interface;

(2) When $v_p - R < 0$, the particle will be engulfed by the interface. The following study will be based on the criteria.

3 Influence of EMF on Pushing/Engulfment Behavior of Particle in Front of Solidifying Interface

3.1 Force exerted on non-conductive particle in conductive fluid under electromagnetic field

As seen in Refs. [14, 15], if the conductive fluid was acted by EMF $(F_{EMF} = J \times B)$, the electromagnetic buoyant force (EMBF) F_{p} exerted on a sphere particle suspended in the fluid is ,

$$F_{p} = -\frac{\pi \varphi d_{p}^{3}}{4} F_{EMF} = -2\pi \varphi r_{p}^{3} F_{EMF}$$
(4)

where $\varphi = \frac{\sigma_{\rm f} - \sigma_{\rm p}}{2\sigma_{\rm f} + \sigma_{\rm p}}$, $\sigma_{\rm f}$ and $\sigma_{\rm p}$ are the conductivities of fluid and particle separately. When $\sigma_{\rm p} \ll \sigma_{\rm f}$ (that is , the particle is non-conductive), $\varphi = \frac{1}{2}$, so $F_{\rm p}$ is

$$F_{p} = -\pi r_{p}^{3} F_{EMF}$$
(5)

where the minus shows that the direction of F_{p} is opposite to that of F_{EMF} .

In most of the considerations involved in this paper , the particles (such as inclusions , reinforcing phase) are non-conductive ($\sigma_{\rm f} \ll \sigma_{\rm p}$). When applying EMF , the EMBF will exert on the particle , which will break its force balance , and the direction and the magnitude of the velocity of the particle will be changed too , so the pushing/engulfment behavior of the particle will be changed according to the above criteria.

3.2 Horizontal interface

The angle between the EMF and the interface can be controlled to be any value from 0° to 360° . In this paper, only two representative situations are considered, one is that the direction of the EMF is perpendicular to the interface; the other is that the EMF is parallel to the interface. The forces exerted on a particle in front of a horizontal solidifying interface under EMF are shown in Fig. 2.



Fig. 2 Forces balance of particle in front of horizontal solidifying interface under EMF

3.2.1 EMF perpendicular to interface

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Because all forces exerted on the particle keep on a beeline, the critical EMF needed to change the original behavior of the particle could be easily deduced according to on the above criteria, as shown in Table 1.

Original force relationship	Original behavior of particle		Critical EMF	Behavior of particle under EMF
$F_{I} \ge F_{D} + F_{G}$	Pushing F _p and F ₁ Pushing keep rever direction		$F_{EMF} > \frac{6\Delta\sigma_{0}h\left(\frac{a_{0}}{a_{0}+h}\right)' - 4r_{p}^{2}\Delta\rhogh - 18\etar_{p}R}{3hr_{p}^{2}}$ $(\xi = r_{p}/h)$	Engulfment
$F_{I} < F_{D} + F_{G}$	Engulfment	F _p and F ₁ keep same direction	$F_{EMF} > \frac{18\eta R + 4r_{p}^{2}\Delta\rho g - 6\Delta\sigma_{0} \left(\frac{a_{0}}{a_{0} + h}\right)^{7}}{3r_{p}^{2}}$ $(\xi = 1)$	Pushing

 Table 1
 Critical EMF needed to change original behavior of particle when EMBF points are perpendicular to interface

3.2.2 EMBF parallel to interface

If the particle is pushed by the interface originally , applying EMF will not change its behavior. However if the particle is engulfed by the interface originally , things will reverse. When the EMBF is large enough , the particle will roll on the interface , and it can not be engulfed^[10]. The forces exerted on the particle are shown in Fig. 2(b). Obviously , the forces in the horizontal and vertical directions should keep balance. So the following equations could be obtained from Fig. 2(b).

(1) In the horizontal direction,

$$F_{p} = F'_{D} + N\sin\theta + F_{f}\cos\theta$$
 (6)

(2) Since the particle rolls on the interface and could not be engulfed , then in the vertical direction , it would win a velocity R and advance along the interface , the following equations could be obtained ,

$$F_{I} + N\cos\theta = F_{D}'' + F_{G} + F_{f}\sin\theta$$
(7)

$$F'_{D} = 6\pi\eta \operatorname{v}_{p} \operatorname{r}_{p} \ln \frac{r}{h} (\xi = \ln \frac{r}{h})$$
(8)

$$N = \frac{F_{f}}{f}$$
(9)

$$F''_{D} = 6\pi\eta Rr_{p}^{2}/h$$
 ($\xi = r_{p}/h$) (10)

where N is the counterforce exerted on the particle by interface F_{f} is the frictional force, f is the roll or slip frictional coefficient, v_{p} is the roll velocity of the particle. v_{p} can be obtained by solving the equations from (6) to (10),

$$\mathbf{v}_{p} = \frac{1}{6\eta \ln(\mathbf{r}_{p}/\mathbf{h})} \left\{ 2\mathbf{F}_{EMF} \mathbf{r}_{p}^{2} - \frac{\mathbf{f} + \mathbf{tg}\,\theta}{1 - \mathbf{ftg}\,\theta} \\ \left[6\eta\,\mathbf{R}\,\frac{\mathbf{r}_{p}}{\mathbf{h}} + \frac{4}{3}\,\mathbf{r}_{p}^{2}\Delta\rho\,\mathbf{g} + 2\Delta\sigma_{0} \left(\frac{\mathbf{a}_{0}}{\mathbf{a}_{0} + \mathbf{h}}\right)^{7} \right] \right\}$$
(11)

In order to keep the particle rolling and not be engulfed, the roll velocity must be larger than zero and then the EMF should be

$$F_{EMF} > \frac{f + tg \theta l}{1 - ftg \theta 2r_p^2} \left[6\eta R \frac{r_p}{h} + \frac{4}{3}r_p^2 \Delta \rho g + 2\Delta \sigma_0 \left(\frac{a_0}{a_0 + h}\right)^7 \right]$$
(12)

3.3 Influence of EMF on distribution coefficient of particles

As shown in Refs. [2, 11], the behavior of the particles would influence the distribution coefficient between solid and liquid,

$$k_0 = P(R - v_p)/R$$
 (13)

where R is the velocity of the advancing interface , P is pushing /

engulfment function (for pushing , P = 0 for engulfment then P = 1), and v_p is the velocity of the particle perpendicular to the interface.

Adjusting the direction and magnitude of either magnetic field or electric current can change that of the EMF, and both the magnetic field and electric current can be the function of time t, then the EMF can be the function of time too, as shown in equation (14),

$$F_{EMF} = Af(t)$$
 (14)

where A is a constant, f(t) is the function of time. From the above discussion, it is known that the pushing/engulfment function P and v_p can be the function of F_{EME} , then P and v can be rewritten as

$$P = f'(F_{EMF}) = f'(Af(t))$$
 (15)

$$v_{p} = Mf''(F_{EMF}) = Mf''(Af(t))$$
 (16)

where M is a constant, both f'(x) and f''(x) are the functions of independent variable x. Substituting equations (15) and (16) into equation (13) yields

$$k_{n} = f' [Af(t)] \{R - Mf'' [Af(t)]\} / R$$
(17)

Equation (17) shows that, applying an EMF varying with time will influence the distribution coefficient of the particles between solid and liquid, that is, influence the distribution of the particle in solidifying metal.

3.4 Comparison between migrating velocity of particle by EMF and critical velocity of solidifying interface

It was reported in Ref. [19] that , the SiC particle with a diameter of 40 μ m was pushed by the solidifying interface and won a velocity of 100 μ m/s , and the critical velocity of the solidifying interface that would result in the engulfment of the SiC particles was 366 μ m/s. In this paper , assuming that the current density is 10⁵ A/m² , magnetic field intensity is 1 T , and the viscosity of the molten aluminum is 0.005 Pa \cdot s^[19] , then taking into account equation (4) , the migrating velocity of SiC particles by EMF can be calculated ,

$$v_{p} = \frac{d^{2}J \cdot B}{24\eta} = 1.333 \ \mu m/s \gg R_{critical}$$

The calculated velocity of the SiC particle under EMBF is much larger than that of the critical velocity of the solidifying interface that will result in the engulfment of the particles, so applying EMF to alter the pushing/engulfment behavior of the particle in front of the solidifying interface is very possible in theory.

4 Experimental

4.1 Simulative experiment of observing behavior of particles in front of solidifying interface under electromagnetic field

Based on the principle of comparability , we used copper sulfate solution to simulate conductive molten metal , and hollow alumina sphere to simulate non-conductive particles. The container consists of two parallel copper plates by which the current can flow through the electrolyte , cooling end , baffle and viewfinder. One NbFeB ($B_r = 1$ T) was attached on the bottom of the viewfinder to supply magnetic field. The cooling end was cooled by liquid nitrogen , and the cooling velocity (the velocity of the advancing interface) could be adjusted by controlling the flow rate of liquid nitrogen. A microscope and a video capture were used to observe and capture the pictures of the process of solidification. The density of the copper sulfate solution and the hollow alumina spheres is 1.2-1.6 g/cm³ and 1.0-2.0 g/cm³, and by floatation we can obtain the spheres whose density are near that of the solution. The velocity of the advancing interface is in the range of 50-80 µm/s , and the range of the diameter of the sphere is 450-550 µm. The sketch map of the experiment is shown in Fig. 3.



匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

4.2 Experiment of changing distribution of particles in solidifying metal by applying EMF

In this experiment, we use hypereutectic aluminum-silicon alloy, and the primary silicon-rich crystal is used to simulate the non-conductive particles^[20]. The molten alloy, whose temperature is 750° C, is poured into the container consisting of heat-resistant material, heating element, carbon electrode and cooling water pipe (the container is heated to 600° C). The current flows in the molten alloy through the two carbon electrodes, and the whole container is put in the magnetic field produced by an electromagnet. When the height of the molten alloy reaches the set value, the current is introduced to the molten alloy, and then the molten alloy is acted by EMF (B = 0.12 T, $J = 56250 \text{ A}/\text{m}^2$). At the same time, all sides and top of the container are covered by heat-resistant fibers, and the cooling water begins to flow through the pipe, then the molten alloy would solidify from bottom to top. Adjusting the direction and magnitude of the current could change that of the EMF, and adjusting the flowing rate of the cooling water could change that of the advancing interface. We begin to counter the time when the water flows, and end the timer when the molten alloy wholly solidifies. Take out the solidified alloy after cooling, and cut it in the middle section perpendicular to the direction of the current. Polish the section and observe the distribution of the silicon-rich particles under microscope. The experiments without EMF are carried out parallelly. The sketch map of the experiment is shown in Fig. 4.



Fig. 4 Sketch map of experiment to change distribution of particles in front of solidifying metal by EMF

4.3 Results and discussion

4.3.1 Behavior of particles in front of solidifying interface by applying electromagnetic field

(1) Particles adherent to solidifying interface

The adherent position here involved refers to the position that its distance to the solidifying interface is three to five times of the diameter of the particle , and the behavior of the particles is not known. At this time , we apply EMF in electrolyte with its direction pointing against the solidifying interface , and the particles migrate toward the interface and reach there , then are engulfed by it. The observed pictures are shown in Fig. 5.

(2) Behavior of being engulfed particle by mushy area

In Fig. 6, when the particle is being engulfed by solidifying interface (trapped by mushy area), we apply EMF to the electrolyte with the direction toward the interface, then the particle is exerted by a reversed force and tends to escape from the mushy area, which is different from that in Fig. 5.

(3) Behavior of being pushed particle

Fig. 7 shows the same thing that the particle is being engulfed by solidifying interface under EMF, however, what different is that the particles are pushed intensively by interface when without EMF. As shown in Fig. 7, the distance between the particles and the interface is elongated,



⊑ 迪 爻

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Fig. 5 Particle adherent to solidifying interface migrating to there and being engulfed under EMF



Fig. 6 Being engulfed particle in front of solidifying interface turning to be pushed under EMF

which shows that the particles are pushed away from the interface during 0 to 11th. In the period from 13th to 41st, the EMF is introduced, and the hollow alumina sphere migrates toward the interface, and then is engulfed by it subsequently. While since 41st, when the EMF is retrieved, the particles would be pushed away from the interface again. The process effectively proves that the pushing/engulfment behavior of the particles in front of the solidifying interface could be altered indeed by applying EMF.



Fig. 7 Being pushed particle turning to be engulfed under EMF

4.3.2 Redistribution of particles in metal under EMF

In order to make sure that the distribution of the particle in the metal could be altered by EMF, the experiment was carried out by using hypereutectic aluminumsilicon alloy (19% Si). The results are shown in Fig. 8. It is shown in Fig. 8 that ,

(1) When cooled by air and without EMF , the silicon-rich particles

二、研究论文



-----钢铁冶金卷(A)

Fig. 8 Distribution of silicon-rich particles in metal under different solidification conditions

would float up due to that its density is lower than that of the molten alloy, then the solidifying interface could not capture the particles, which results in that they distribute in upper area of the solidified metal (Fig. 8(a));

(2) When cooled by water and without EMF, the silicon-rich particles would be trapped immediately by interface due to higher velocity of the advancing interface, so they distribute in the lower area of the solidified metal (Fig. 8(b));

(3) When cooled by air and with EMF upward, the silicon-rich particles are acted by electromagnetic buoyant force, and they tend to migrate downward to be trapped by solidifying interface, then distribute in the lower area of the solidified metal(Fig. 8(c));

(4) When cooled by water and with EMF downward, one possible result is that the particles would be trapped due to higher cooling speed, another possible one is that the particles would escape from the interface due to EMBF and buoyant force. Fig. 8(d) shows that they distribute in the upper area, compared to Fig. 8(b), we could conclude that the particles escape from the interface due to applying EMF downward.

The relationship between the floating rate by gravity, migrating rate by EMF and advancing rate of interface is evaluated in Table 2. Based on Table 2, Table 3 is deduced to reveal the relationship between the migrating rate of the particles and the solidifying rate of metal. When EMF and the buoyant force keep the same direction, then the migrating rate of the particles equals the difference between the floating rate by gravity and migrating rate by EMF, but if their direction is reverse, then it equals the sum of the two rates.

Property	Value	Property	Value
Density of silicon-rich particle (750°C)/(g · cm ⁻³)	2. 31 ^[20]	Resistance of silicon/($\Omega \cdot m$)	2.3×10^{5}
Density of molten aluminum- silicon alloy (750°C)/($g \cdot cm^{-3}$)	2.53 ^[20]	Floating rate by gravity/ (mm \cdot s ⁻¹)	2.19
Gravity/($N \cdot m^{-3}$)	2. 19×10^{3}	Floating rate by EMF/ $(mm \cdot s^{-1})$	4.22
Electromagnetic buoyant force / $(N \cdot m^{-3})$	4.22×10^{3}	Advancing rate of interface by water cooling / $(mm \cdot s^{-1})$	2.67
Flux of cooling water/h ⁻¹	800	Advancing rate of interface by air cooling / (mm \cdot s ⁻¹)	0.44
Average diameter of silicon-rich particles/mm	0.3		

Table 2 Some parameters of solidification process of metal under electromagnetic field

 Table 3
 Relationship between migrating rate of particles and advancing rate of interface under different solidifying conditions and its influence on behavior of particles

Solidifying condition	Migrating rate of particle $v_p/(mm \cdot s^{-1})$	Advancing rate of interface $R/(mm \cdot s^{-1})$	Relationship between v_p and R	Behavior of particle
Air cooling and without EMF(Fig. 8(a))	2.19	0.44	$v_p > R$	Floating(pushing)
Water cooling and without EMF(Fig. 8(b))	2.19	2.67	$v_p < R$	Engulfment
Air cooling and with EMF(Fig. 8(c))	- 2.03	0.44	$v_p < R$	Sink(engulfment)
Water cooling and with EMF(Fig. 8(d))	6.88	2.67	$v_p > R$	Floating(pushing)

It is displayed in Table 2 that , to the horizontal solidifying interface , the pushing/engulfment behavior of the particles is determined by the relationship

between the migrating rate of the particles and the solidifying rate of metal under EMF. When the former is greater than the latter, the particles tend to escape from the interface, while when the relationship is reversed, they tend to be engulfed by the interface.

5 Conclusions

(1) The force balance exerted on the particle determines the pushing / engulfment behavior of the particles in front of the solidifying interface, and applying EMF would break the force balance of the particle, so its behavior would be altered too.

(2) There is a critical EMF, above which the original behavior of the particles could be changed, and the equilibrium distribution efficient of the particles between solid and liquid phase could be changed, too.

(3) It is shown in simulative experiments that , the particle adherent to the solidifying interface would migrate toward the interface and stay there under EMF , then be engulfed by interface. The particle being engulfed by the solidifying interface would escape from the interface under EMF , and then turn to be pushed. The particles being pushed by the solidifying interface could stay at the interface under EMF , and the pushing force could be counteracted by EMBF , then the particles turn to be engulfed.

(4) Applying EMF could change the distribution of the particle in solidified metal. The relationship between the migrating rate of the particles and the solidifying rate of metal under EMF dominats the behavior of the particles.

References

- Uhlmann D R, Chalmers D R. Interaction between particles and a solid-liquid interface
 Journal of Applied Physics, 1964, 35(10): 2986–2993
- [2] HAN Qing-you, Hunt J D. Behaviour of particles near a freezing front [J]. Journal of Materiel, 1996 (Supplement): 101-105
- [3] XIE Guo-hong, LI Song-chun. On the pushing behavior of particulates reinforced Al-4% Mg composites during solidification [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(6): B275-

B279

- [4] CISSE J, Bolling G F. The steady-state rejection of insoluble particles by salol grown from the melt[J]. Journal of Crystal Growth, 1971, 11:25-28
- [5] Bolling G F, CISSE J. A theory for the interaction of particles with a solidifying front
 [J]. Journal of Crystal Growth, 1971, 10:56–66
- [6] CISSE J, Bolling G F. A study of the trapping and rejection of insoluble particles during the freezing of water[J]. Journal of Crystal Growth, 1971, 10:67-76
- [7] Korber Ch, Rau G. Interaction of particles and a moving ice-liquid interface [J]. Journal of Crystal Growth, 1985, 172:649-662
- [8] WANG Zi-dong, Li Chun-yu. Microstructure and properties of in-situ TiC particulate reinforced Al-Si alloy composite[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1994, 30(1):B39-B44
- [9] Yasuda H, Ohnaka I, Yano T, et al. Engulfment and pushing of inclusions in solidifying front of organic materials[J]. ISIJ International, 1996, 36(Supplement): S167-S170
- [10] Han Q, Hunt J D. Redistribution of particles during solidification[J]. ISIJ International, 1995, 35(6):693-699
- [11] HAN Qing-you, Hunt J D. On the particle pushing during solidification [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(4):365-367
- [12] WU Shu-sen, Nakae H. Interaction of ceramic particles with solidifying metal front[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1998, 34(3):34-36
- [13] WU shu-sen, Nakae H. Unidirectional solidification of particles-reinforced matrix material by region-melted way[J]. Foundry Engineering. 1997(1):3-8
- [14] Kolin. An electromagnetokinetic phenomenon involving migration of neutral particles[J]. Science, 1953, 117, February: 134–137
- [15] ZHONG Yun-bo, REN Zhong-ming, XU Kuang-di, et al. Theoretical analysis to the inclusion-removal efficiency of purifying liquid metal contained in a triangle/rectangular pipe by traveling magnetic field[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(5):503-508
- [16] Sassa K, Asai S. Removing non-metallic inclusion from liquid metal by electromagnetic force[J]. CAMP—ISIJ, 1992, 5:990
- [17] Taniguchi S, Brimacombe J J. Theoretical analysis on removal of inclusions from molten steel contained in circular pipe by pinch force[J]. Iron and Steel, 1994, 80(1):24-28
- [18] Stefanescu D M, Moitra A, Kacar A S, et al. The influence of buoyant forces and volume fraction of particles on the particle pushing /entrapment transition during directional solidification of Al /SiC and Al /Graphite composites [J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21A(1):231-239
- [19] Shangguan D, Ahuja S, Stefanescu D M. An analytical model for the interaction between an insoluble particle and an advancing solid/liquid interface [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23A:669-680





Temperature-Dependent Raman Spectra and Microstructure of Barium Metaborate Crystals and Its Melts^{*1}

Abstract We have measured the Raman spectra of β - and α -barium metaborate in crystal and liquid states from room temperature to 1 873 K, with a semiconductor laser as the laser source, coupled with a time-resolved detection system to eliminate the dense thermal emission background when temperature was considerably high. Temperature-dependent Raman spectra can clearly indicate that the phase transformation from β - to α -barium metaborate has been completed during 1 273-1 300 K. Variations of different kinds of microstructure units with temperature are identified and discussed.

Low-temperature phase barium metaborate , β -BaB₂O₄ (BBO) as a new nonlinear optical material was discovered in 1979 by Chen's group. ^[1-3] Its broad phase-matchability makes it an excellent candidate for general use with Nd : YAG and other *Q*-switched/mode-locked solid-state lasers. With a tunable Ti : sapphire , Alexandrite , or dye laser , BBO can be used to generate tunable radiation from the nearinfrared (IR) to ultraviolet (UV). High power and widely tunable radiation would be useful for many applications. Solid-state nonlinear systems based on BBO could compete dye lasers , and have the advantage over large frequency ranges of lower operation cost and more convenient tuning. ^[4-8] BaB₂O₄ can exist in two crystalline phases , which are

In collaboration with YOU Jing-Lin , JIANG Guo-Chang , HOU Huai-Yu , WU Yong-Quan and CHEN Hui. Reprinted from *Chin. Phys. Lett.*, Vol. 19, No. 2 ,pp. 205–207 (2002)

the high-temperature α -phase and the low-temperature β -phase. Hubner, Liebertz and other researchers^[9~11] determined the temperature of the phase transformation within the range from 1 125 to 1 200 K. To grow the β -phase crystal from the liquids, a solvent is usually required in order to lower the liquid temperature below the phase transformation temperature. ^[12] Also, several researchers studied on the microstructure of borate liquids and relevant crystals and glasses using high-temperature Raman spectroscopy which has previously been applied to the study of the structures of various materials^[13~19] at different temperatures. These are important for understanding of the crystallization and glass-forming processes of borates. In this letter, the β - to α -phase BaB₂O₄ transformation was observed independently through the temperature-dependence of their Raman spectra. Various microstructure units especially in BaB₂O₄ melts at different temperatures are identified.

Special experimental techniques are required to acquire a signal from the dense thermal blackbody radiation. A macro Raman apparatus consisting of a laser source , time-resolved detection system , high-temperature (≤ 2023 K) furnace and a monochromator (JY U1000) was constructed. ^[18,20] Excitation with pulsed 532 nm^[19] radiation from a pulsed semiconductor laser was employed. Only within the pulse duration is the scattered Raman signal recorded. This is the key step to eliminate the overwhelming background radiation at high temperatures. The resolution of the Raman shift was < 3 cm⁻¹ at room temperature and < 10 cm⁻¹ at high temperatures. Raman spectra can be measured at temperatures ≤ 2023 K. Accordingly , we used a resistance furnace with a Pt-10% Rh alloy crucible of 30 mm in diameter and 25 mm in height. The heating elements of the furnace are lanthanum chromate rods , which can raise the temperature from room temperature to 2 023 K within 2 h with a temperature precision of ± 3 K.

A fine and good quality β -barium metaborate (BBO) crystal was used as a sample. Measurements were made on its homogeneous powder. In order to obtain another crystal phase of barium metaborate , the α -phase BBO powder was fused in a Pt-10% Rh alloy crucible at 1 573 K for 2 h which was sufficient to obtain a transparent , colourless and a visibly homogeneous liquid. Then the temperature was rapidly decreased to 1 353 K which was below the melt point of 1 368 K. After remaining at this temperature for 1 h , the sample was taken out of the furnace and cooled in air. Thus the crystal of α -barium metaborate was

prepared and obtained by this adequate cooling process from the melt. For investigations of high-temperature equilibrium states we usually take the relaxation time of the sample microstructure into account. Therefore, after every temperature change it is desirable to keep the sample in the new state for an adequate period, about 30-45 min.

Here β -barium metaborate is noncentrosymmetric with space group

 $C_{3v} - R3c$, unit cell dimensions a = b = 12.519 A, c = 12.723 A, while the α -phase is centrosymmetric with space group $D_{3d} - R\overline{3}c$, a = b = 7.235 A, c = 39.192 A, and only the β -phase exhibits nonlinear optical properties. Fig. 1 shows the Raman spectra of α -and β -phase crystals at ambient temperature ; these are the same as those reported previously^[21] except for the existence of a small



Fig. 1 Raman spectra of α - and β -BaB₂O₄ crystals at room temperature

systematic Raman shift error between the two sets of data. The spectra of both phases seem similar since they were all thought to be constructed by $[B_3O_6]$ rings and all the borons are in trigonal coordinations. The frequencies and assignments of the spectral lines for the internal vibrations of [B₃O₆] ring anions in both α -and β -BaB₂O₄ have been presented^[21,22] by experiments and calculations. Although they have similar vibrational modes, there are characteristic differences in the detail of their Raman shifts. The β -phase has main Raman shifts , 1 599 , 1 547 , 1 526 , 790 , 639 , 247 , 124 and 58 cm⁻¹ , while the α -phase has bands of 1 534 , 1 521 , 1 496 , 1 386 , 752 , 625 , 402 , 204, 141 and 94 cm⁻¹ as its own characteristics. In the high-frequency range of $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$, which can be assigned to the stretch vibrations of boron and external non-bridging oxygen, wide (higher full width at half maximum (FWHM)) or overlapped peaks show isotopic splitting effect in both phases. ^[16] The peak at 1 386 cm⁻¹ in the α -phase may explained by the little defect of $[B_3O_6]$ rings and can be correlated with small $[BO_2]_n$ chain contaminants. The Raman bands in the range of $300-900 \text{ cm}^{-1}$ can show obvious and reliable differences between α - and β -BaB₂O₄. The positions and relative intensities of Raman bands in this range varies greatly although they cursorily seem similar. Especially corresponding to the intense peak at 625 cm⁻¹ in the spectrum of α -BaB₂O₄, there is a weak peak nearly at the same position in β -BaB₂O₄ with the intense peak appearing at 639 cm⁻¹ nearby. These two intense peaks can be attributed to the stretch vibrations between the boron and bridging oxygen , and the frequency difference may result from the different bridging oxygen bonding lengths ,^[23] that is , the average bond length of bridging oxygen of β -BaB₂O₄ is shorter than that of α -BaB₂O₄. The difference of the two Raman frequencies , 639 and 625 cm⁻¹ is about 2% in discrepancy , which is approximately the same as the difference of their average bond lengths but in the reverse order. There is also a great difference in the low-frequency range between the two phases ; these Raman bands can be assigned to the vibrations of Ba-O and structure order in a large distance scale.

Fig. 2 and 3 show , respectively , the high-temperature Raman spectra of β and α -phase BaB₂O₄ with the increasing temperature. As seen in Fig. 3 , all the bands broaden and shift to low wavenumber slightly with the increasing temperature. Some Raman bands , which are well resolved at room temperature , especially the low-frequency bands , decrease in amplitude with



Fig. 2 High-temperature Raman spectra of β -BaB₂O₄ crystal with the increasing temperature and its phase transformation



Fig. 3 High-temperature Raman spectra of α -BaB₂O₄ crystal with the increasing temperature

increasing temperature. The peaks at 1 386 and 674 cm⁻¹ at room temperature become faint and are not detected at 1 373 K. Those high-temperature Raman spectra of α -BaB₂O₄ are topologically similar. The temperature-dependent tendency shows that the bonding lengths, deviations of various bonding angles and their more extensive distributions with the increasing temperature become larger. The disappearance of the peak at 1 386 cm⁻¹ may be explained by the fact that the defect vanishes due to the thermal effect.

From Fig. 2 one can see the analogical temperature-dependent tendency of Raman spectra of β -BaB₂O₄ when the temperature is less than 1 173 K, except a blueshift of the 385 cm⁻¹ band. It clearly shows the characteristics of the β -phase BaB₂O₄ in the temperature range. There is at least one difference arising in the spectrum of 1 173 K, that is, the relative intensity of peak at 40 cm⁻¹ is greatly enhanced compared with other spectra at temperatures less than 1 173 K. The Raman band at 1 515 cm⁻¹ in the high-frequency range of the spectrum at 1 223 K a bruptly shifts to 1 502 cm⁻¹ at 1 273 K. Some important Raman bands shifts and differences occur at 1 273–1 323 K, especially peaks at 1 502 and 764 cm⁻¹ at 1 273 K greatly show the redshifts to 1 492 and 752 cm⁻¹ at 1 323 K, respectively , while 394 cm⁻¹ at 1 273 K shows a blueshift to 408 cm⁻¹ at higher temperature with its relative intensity having been abnormally enhanced. Furthermore , the peak at 40 cm⁻¹ at 1 273 K disappears at higher temperatures while another new peak at 67 cm⁻¹ appears at 1 323 K. The Raman spectrum at

医elected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选 例 钢铁冶金卷 (A) 1 323 K is completely attributed to the type of α -phase BaB₂O₄. All the changes occurring during the temperature range from 1 173 to 1 323 K obviously display the process of phase transformation from β - to α -phase BaB₂O₄. In fact, detailed experimental observations indicate that the phase transformation may begin at about 1 173 K and is completed within the temperature range of 1 273–1 300 K.

The melt point of BaB₂O₄ is about 1 368 K. Although the obtained Raman



Fig. 4 High-temperature Raman spectra of the BaB_2O_4 melts with the increasing temperature

spectrum at 1 373 K in Fig. 2 is not a type of liquid, as a conventional phenomenon, this may need a longer relaxation time in order to reach the thermal equilibrium. When the temperature is increased to 1423 K, a spectrum of BaB₂O₄ melt has been obtained, as in Fig. 4. All the Raman bands with wavenumber $< 500 \text{ cm}^{-1}$, which is related to the large distance

scale , disappear above the melt point. The peak in the high-frequency range shifts to about 1450 cm^{-1} , and two new peaks appear at about 1050 and 1150 cm^{-1} after BaB_2O_4 is melted. These two new peaks are assigned to the stretch vibrations of boron and non-bridging oxygen of $[B_2\text{O}_5]$ dimers and $[BO_2]_n$ chains $^{[21]}$ respectively. This shows that there are some $[B_2O_5]$ dimers and $[BO_2]_n$ chains exist in the melt near the melt point of BaB_2O_4 . When the temperature is heated above 1673 K, the whole spectrum drastically changes , and further retains its shape nearly unchanged until the temperature of 1873 K. The peak at 1450 cm^{-1} at 1473 K can be thought to be redshifted greatly at higher temperatures. The wide Raman band during the range of $1000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ should be attributed to the vibrations of various kinds of $[BO_2]_n$ chains with different values of n and spatial conformations $^{[17]}_n$ including the contributions of external dimer $[-BO_2]$ and irregular planar $[BO_3]$ networks.
The latter are insensible in the Raman effect which is similar to the $[SiO_4]$ networks of silicates. ^[18] Obviously, one can also see that there are many sharp peaks on the background of the continuous Raman band, especially when the temperature is higher than 1 673 K. The peak positions seems unchanged and independent of the temperature, while their peak intensities increase with the increasing temperature. It is interesting to find generally that where Raman bands exist, there were such sharp accompanying peaks. Thus it is thought that these sharp peaks may be explained by the vaporized gases from the superheated melt above the liquid sample. Further study will be made and this will be helpful to understand the process of vaporization.

High-temperature Raman spectroscopy is useful to identify different phases of barium metaborate and to study the temperature-induced structural diversifications and phase transition. It shows that the phase transformation from β - to α -BaB₂O₄ begin at about 1 173 K and are completed within the temperature range of 1 273–1 300 K. Structural conformations in the melt are also considerable with the increasing temperature. High-temperature Raman spectroscopy is also a unique probe to discover the different structure units existing in the high-temperature melt , to which few experimental methods have been applied.

References

[1] Chen C, Wu B, You G and Huang Y 1984 Dig. Tech. Papers Xiii IQEC paper MCC5

二、研

究

论

文

- [2] Chen C, Wu B, Jiang A and You G 1984 Sci. Sin. B 7 598
- [3] Chen C, Wu B, Jiang A and You G 1985 Sci. Sin. B 28 235
- [4] Edelstein D C, Wachman E S et al. 1988 Appl. Phys. Lett. 52 2211
- [5] Eimerl D, Davis L, Velsko S et al. 1987 J. Appl. Phys. 62 1968
- [6] Kato K 1986 IEEE J. Quant. Electron. 22 1013
- [7] Hudson B 1986 Spectroscopy 1 22
- [8] Imai S, Yamada T, Fujimori Y et al. 1989 Appl. Phys. Lett. 54 1206
- [9] Hubner K H 1969 Jahrb Neues Mineral Monalsh 335
- [10] Liebertz J and Stahr S 1983 Z. Kristallogr. 165 91
- [11] Huang Q Z and Liang J K 1981 Acta Phys. Sin. 30 559 (in Chinese)
- [12] Tang D Y 2000 Chin. J. Struct. Chem. 19 112

- 医学校 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选 一 钢铁冶金卷 (<)</p>
- [13] Kamitsos E I and Karakassides M A 1989 Phys. Chem. Glasses 30 19
- [14] Voron'ko Y K et al. 1988 Rost Krist. 16 Nauka (Moscow) pp. 178
- [15] Voron'ko Y K et al. 1992 Neorganicheskie Materialy 28 1699
- [16] Rulmont A and Almou M 1989 Spectrochim. Acta A 45 603
- [17] Wen Q, You JL, Huang S P et al. 2000 Spectrosc. Spectral Anal. 20 694 (in Chinese)
- [18] You J L , Jiang G C and Xu K D 2001 J. Non-Cryst. Solids 282 125
- [19] You J L , Jiang G C , Yang S H , Ma J C and Xu K D 2001 Chin. Phys. Lett. 18 991
- [20] Jiang G C , You J L , Huang S P et al. 2000 Spectrosc. Spectral Anal. 20 206 (in Chinese)
- [21] Voron'ko Y K, Gorbachev A V et al. 1993 J. Phys. Chem. Solids 54 1579
- [22] Wang Y F, Chen H Y and Lan G X 1998 J. Tianjin Normal Univ. 18 12 (in Chinese)
- [23] Mighell A D et al. 1996 Acta Cryst. 20 819

磁场中 Bi-Mn 合金中 MnBi 相定向排列 组织的形成规律和机制^{**}

摘要研究了 Bi-Mn 合金从固液两相区开始凝固,合金中 MnBi 相在磁场中形成定向排列组织的临界条件及其变化规律.实验研究表明,Bi-Mn 合金中 MnBi 相在磁场中的定向排列能够迅速形成;MnBi 相形成定向排列组织所需的临界温度随外磁场强度的增大而降低;恒温温度相同时,6% Mn 合金形成定向排列组织所需的临界磁场强度高于 3% Mn 合金.在临界值以上,定向排列因子 Г 随恒温温度的升高和磁场磁感应强度的增强而增大.理论分析结合实验研究表明,合金中 MnBi 晶体在磁场中取向的机制主要是旋转取向,晶体取向驱动力主要是晶体具有磁各向异性,在磁场及磁化过程中所受的磁力矩, 四力主要是晶体间碰撞阻碍.

控制材料的组织规则排列一直是材料制备的基本目标之一. 稳恒磁场是 一种无接触的、定向的物理场,强度足够大的磁场甚至能够使一些具有磁各 向异性的非铁磁性材料规则排列. 室温时高温超导陶瓷^[1]、石墨^[2]与有机物 混合后在强磁场中固化,发现晶体取向现象,铝合金^[3]、苯酮^[4]在强磁场中凝 固,也获得定向排列的凝固组织. 利用磁场的取向作用制备组织规则排列的 新材料已经成为一个新的研究热点.

磁各向异性材料在磁场中取向的机制主要是旋转取向.磁场中具有磁各 向异性的晶体以不同的晶体的平行磁场时所受的磁化能不同,晶体在磁场中 趋向于转动到磁化能最小的位置,形成有取向的组织^[5].这就是基于磁化能 最小的旋转取向机制.然而这个机制只能定性地说明晶体在磁场中取向的趋

^{*} 本文合作者:王晖,任忠鸣,李喜,高云,晋芳伟,邓康.原发表于《材料工程》,11,17~ 21(2002)

势不能定量地分析晶体在磁场中的受力情况和旋转取向的过程. 有关材料 在磁场中取向规律和机制的深入研究还很缺乏.

非铁磁性材料的磁化率很小,只有在较强的磁场(10 T 数量级)中才能 表现出明显的磁现象,磁场作用的规律性在常规磁场中不易观察.铁磁性 MnBi化合物具有显著的磁各向异性(晶体磁各向异性系数 K_i达到1 × 10⁶ J/m³)是一种重要的永磁和磁光材料^[6].含有 MnBi 相的 Bi-Mn 合金的 凝固组织和性能随工艺条件变化明显,是研究外界条件对凝固组织作用规律 的理想体系^[7].

0.9%~20.8% Mn(质量分数,下同)的 Bi-Mn 合金在 2.5~5.0 T磁场中凝固,观察到铁磁性 MnBi 相沿外磁场方向排列和优先生长,以及材料的磁性能各向异性增强等现象^[8~10].本研究将 Bi-3% Mn,Bi-6% Mn 合金在 0.1~1.0 T磁场中从低于 355 的固液两相区开始凝固,观察到类似的现象,初步探索了 MnBi 相在磁场中定向排列和长大的规律,并且从铁磁性 MnBi 晶体的磁各向异性出发提出了一个磁化取向、聚合长大的理论模型^[11,12].本工作着重研究了 Bi-Mn 合金在磁场中形成定向排列组织的临界条件及其变化规律,进一步从理论上分析了铁磁性 MnBi 相在磁场中磁化和旋转取向的过程以及影响因素.

1 实验方法

匡迪

文

选——钢铁冶金卷(A

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

采用纯度为 99.0% 的金属 Bi 和 99.5% 的金属 Mn 在真空感应加热炉 中熔炼出 Mn 含量分别为 3% 和 6% 的 Bi-Mn 合金,并在氩气保护下浇铸到 孔径约为 10 mm 的石墨铸模中 经快速冷却后获得成分均匀的合金棒,采用 化学分析的方法检验所得合金棒的成分和均匀性.将合金棒分割成约 25 mm 长的小段,封入约 40 mm 长的石墨管中,制成实验用试样.实验所用静磁场由 直流电磁铁产生,实验装置的细节可参见文献[12].

由 Bi-Mn 合金相图^[13]可知,Bi-Mn 合金在 0.72% Mn 处有一个共晶 点,共晶温度为 262 ;3% Mn 和 6% Mn 合金的液相线温度约为 365 和 448 . 铁磁性 MnBi 相在 355 发生铁磁-顺磁转变,形成 Mn 1.08 Bi 高温相(high temperature phase, HTP):

$$MnBi \rightarrow Mn_{1.08}Bi + Bi \tag{1}$$

Mn_{1.08}Bi 相缓慢冷却到 340 时发生顺磁-铁磁转变:

如果 Mn_{1.08}Bi 相淬火 则不形成铁磁性 MnBi 相 而是形成一种亚稳态的 淬火相 称为高温淬火相(quenched high temperature phase, QHTP). 这个相在 室温时为顺磁性^[6].

Bi-Mn 合金以 5 /min 的速度加热至 262 ~ 355 之间的固液两相区 恒温 30 min ,然后以 8 /min 降温至完全凝固 ,在恒温和降温阶段施加 0 ~ 1.0 T磁场 ,考察磁场对 MnBi 相凝固组织的影响. 另外将 3% Mn 试 样加热至 300 恒温 30 min ,短时间加1.0 T磁场后淬火 ,考察 MnBi 相在 磁场中定向排列的形成过程. 所得试样分别沿平行和垂直磁场的方向剖 开 ,镶嵌在环氧树脂中 ,经预磨、抛光后制成金相试样 ,观察和分析 MnBi 相的组织特征.

2 实验结果

Bi-3% Mn 合金的铸态组织如图 1(a)所示. 由图可见,合金中 MnBi 相较 细小, MnBi晶体(灰黑色)呈小枝晶状、小块状,随机地分散在 Bi 基体(浅白 色)中. 3% Mn 合金在 300 恒温 30 min 后淬火所得试样中 MnBi 晶体长大, 数量减少,呈棒状、等轴块状,分布较均匀,如图 1(b)所示. 另外,3% Mn 合 金铸态试样的剩磁为0.023 T,在 300 恒温 30 min 后以8 /min 降温凝固所 得试样的剩磁提高到0.065 T. 这可能是由于 Bi-Mn 合金浇铸过程中冷却速度 较大 形成部分高温淬火相(QHTP) 加热至低于 355 的固液两相区恒温过程 中 亚稳态的高温淬火相转变为稳定的 MnBi 相,合金的磁性能提高.



图 1 Br-3% Mn 合金微观组织 (a) 铸态; (b) 300 恒温 30 min 后淬火

Fig.1 Morphologies of Bi-3% Mn alloy (a) as-cast; (b) hold at 300 for 30 min and quenched 3% Mn 合金在 300 恒温 30 min ,短时间加 1.0 T 磁场并淬火,在所得试 样垂直磁场的截面上[图 2(a)],MnBi 相为细小的等轴晶状;在平行磁场的截面上[图 2(b)],MnBi 相为小棒状,以棒的轴向平行磁场方向排列.这表明磁场中 MnBi 相定向排列组织能够迅速形成.X 衍射分析表明,合金中 MnBi 相晶体在磁场中以 c 轴平行磁场方向取向,详细情况将 另文讨论.



图 2 Bi-3% Mn 合金在 300 恒温 30 min 后 短时间(约 30 s)加 1.0 T 磁场并淬火所得试样 (a) 垂直和 (b) 平行磁场方向截面的微观组织

Fig. 2 Morphologies of Bi-3% Mn alloy quenched with 1.0 T magnetic field applied about 30 second after holding at 300 for 30 min (a) perpendicular and (b) parallel to the field

设定棒状 MnBi 晶体的长度方向与磁场方向的夹角在以内时为平行磁 场定向排列,定义定向排列因子为合金中定向排列的 MnBi 相体积与 MnBi 相总体积的比值. Bi-Mn 合金中 MnBi 相定向排列因子与恒温温度的关系如 图 3 所示,与磁场磁感应强度的关系如图 4 所示.



图 3 Bi-6% Mn 合金在磁场中恒温凝固 MnBi 相定向排列因子 Γ 与恒温温度的关系





- 图 4 MnBi相定向排列因子与磁场磁感应 强度的关系
 - Fig. 4 Dependence of MnBi alignment degree on magnetic flux density of Bi-Mn alloy

由图 3 可见 施加 0.1 T 磁场时,在低于 290 的半固态温度恒温凝固, 6% Mn合金中MnBi相定向排列因子约为 0.1,在 290 时突然增大到 0.7 左 右,然后随恒温温度的升高而逐渐增大到 0.8 左右,施加 1.0 T 磁场时,合金 中 MnBi 相定向排列因子在低于 275 的半固态温度恒温凝固时约为0.1 在 275 迅速增大至 0.85 左右,然后随恒温温度的升高而逐渐增大到 0.95 左 右.由图 4 可见,6% Mn 合金在 275 恒温凝固,形成定向排列组织所需的临 界磁感应强度约为 0.4 T,而 3% Mn 合金在 275 恒温凝固,在 0.01 T 磁场 中 MnBi 相就可以形成定向排列组织;在临界磁感应强度以上,定向排列因 子随磁感应强度的增大而提高,接近 0.9.

3 理论分析

MnBi 晶体在磁场中磁化取向的一个可能存在的机制如图 5 所示. MnBi 六方晶体的自发磁化方向平行易磁化轴^[14],并且大小相等,方向相反,所以 宏观上没有磁性. 当 MnBi 晶体的 c 轴与外磁场 H_{α} 的夹角为 θ (0° $\leq \theta <$ 90°)时,晶体在磁场中首先通过畴壁位移方式沿易磁化轴 c 磁化,即晶体中 与外磁场方向夹角小的磁畴稳定,体积扩大,而反方向的磁畴不稳定,体积缩 小. 磁化的 MnBi 晶体在磁场中受到力矩 L 的作用,其表达式为^[15]:

$$L = m H_{ex} \sin \theta$$
 (3)

$$m = VM_{c} \tag{4}$$

式中,为晶体沿 c 轴长度 ,m 为 MnBi 晶体的磁极强度 ,V 为 MnBi 晶体体积 , M。为晶体的 c 轴平行磁场方向时的单位体积磁矩. 考虑退磁场的影响 ,并且 假设晶体磁化是均匀的 ,则退磁场 $H_{d,c} = N_c M_c$,其中 N_c为晶体沿 c 轴的退磁 因子. M. 由下式计算:

匡 迪 选

——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

$$M_{c} = X_{c} (H_{ex} \cos \theta - H_{d,c})$$

$$M_{c} = \frac{X_{c}}{1 + X} H_{ex} \cos \theta$$
(5)

其中 X_c 为 MnBi 晶体在 c 轴上的体积磁化率. 将式(4)和(5)带入式(3)并 整理得到

$$L = -\frac{VIX_{c}}{1 + X_{c}N_{c}}H_{ex}^{2}\sin\theta\cos\theta$$
(6)

由式(6)可见, $\theta = 0^{\circ}$ 时,磁力矩L = 0,即晶体轴平行磁场方向时最稳定; 0° < θ < 90°时,MnBi 晶体倾向于在力矩L作用下旋转到 c 轴平行磁场方向 的稳态位置,形成取向. θ = 90°时,MnBi 在磁场中沿垂直 c 轴方向(难磁化 方向)磁化,晶体在磁场中所受磁各向异性能最大,不能稳定存在,可见,Mn-Bi 晶体由于具有磁各向异性,在磁化过程中受到磁力矩L的作用,倾向于发 生旋转取向,以 c 轴平行磁场方向排列.当合金中 MnBi 晶体旋转取向的驱动 力大于阻力时,晶体在液态基中旋转到稳态位置,形成取向.

MnBi 晶体在磁场中旋转取向的驱动力主要是磁力矩 L 由式(6)可知 L



图 5 铁磁性 MnBi 晶体在磁场中磁化取向示意图 Fig. 5 Schematic diagram of a MnBi crystal magnetized and aligned along the direction of the magnetic field

与三方面的因素有关,一是 MnBi 晶体的磁性能,即晶体沿 c 轴磁化率,二是 合金中 MnBi 相的状态,包括晶体的体积、长度、形态以及晶体 c 轴与外磁场 方向的夹角 θ ,三是外界条件,即外磁场磁感应强度. MnBi 相晶体体积增大, 沿 c 轴的长度 1 和磁化率 X。增大,磁力矩 L 增大;外磁场强度 H。增大,磁力 矩 L 显著增大. 另外,磁力矩 L 的绝对值随 θ 的减小先增大,在 $\theta = 45^\circ$ 处达 到极大值,然后逐渐减小到零.

Bi-Mn 合金中 MnBi 相晶体在液态的 Bi 基体中旋转取向的阻力有可 能来自液态基体 Bi 的热扰动、粘滞阻力,晶体与晶体之间、晶体与封试样 材料的内壁之间的碰撞阻力等.由于磁场对导电熔体的热运动有显著的 抑止作用,所以热扰动的影响较小.Bi-3% Mn 合金在0.01 T的磁场中就 可以形成定向排列组织,表明合金中 MnBi 相旋转取向过程中液态基体 Bi 的粘滞阻力也比较小.恒温温度为 275 时,6% Mn 合金中MnBi相的 固相体积分数约为 20.59%,明显多于 3% Mn 合金的 9.18%,相应地 6% Mn 合金形成定向排列组织的临界磁感应强度比 3% Mn 合金大 40 倍(0.4 T/0.01 T),与之相平衡的旋转取向阻力大约增大了1 600倍.可 见,晶体间以及晶体与器壁间碰撞阻力是旋转取向的主要阻力.半固态 恒温温度提高,合金中 MnBi 相固相分数减小,液相基体 Bi 的粘滞阻力降 低,都有利于晶体旋转取向,所以 MnBi 相定向排列因子 Γ 随恒温温度的 升高而增大.

综上所述,Bi-Mn 合金在 262~355 之间的固液两相区恒温,通过调节 合金的成分,恒温温度和磁场磁感应强度,可以有效地控制合金中磁各向异 性 MnBi 相定向排列组织形成的条件和程度.根据磁各向异性材料在磁场中 旋转取向的机理,有可能利用磁场制备出组织规则排列,具有独特、优异性能 的材料,形成多种材料制备新理论和新技术,例如在材料半固态中加磁场制 备组织定向排列的自生复合材料.当磁场强度足够大时,这项技术也有可能 用于在某些非铁磁性材料中形成规则排列的组织.考虑到磁各向异性在材 料,尤其有机物^[16]中普遍存在,而且磁各向异性还可以通过多种方式感生获 得,例如形状磁各向异性,由磁场、光、应力和相变、生长感生出的磁各向异性 等^[17]利用磁场在材料中获得规则排列组织的技术具有十分广阔的应用 前景.

4 结论

(1) 磁场中 Bi-Mn 合金中 MnBi 相由于具有磁各向异性,在磁场及磁化

过程中受到磁力矩的作用,倾向于发生旋转取向,以 c 轴平行磁场方向排列. MnBi 晶体取向的驱动力主要是晶体在磁场中所受磁力矩,阻力主要是晶体 间碰撞阻力. 当合金中 MnBi 相旋转取向的驱动力明显大于阻力时,MnBi 相 定向排列组织能够迅速形成.

(2) Bi-Mn 合金中 MnBi 相形成定向排列组织的临界恒温温度随外磁场 强度的增大而降低 在 275 恒温时,6% Mn 合金形成定向排列组织的临界 磁感应强度是3% Mn 合金的40 倍.在临界条件以上,合金中 MnBi 相定向排 列因子随恒温温度的升高和磁场磁感应强度的增强而增大.



- [1] D E Farrel, B S Chandrasekhar, M R DeGuire *et al.* Physical Review B, 1987, 36(7): 4025
- [2] 佐佐健介,川森拓,浅井滋生.日本金属学会志,1997 61(12):1283
- [3] A E Mikelson, Y K Karklin. J Crystal Growth, 1981, 52:524

匡迪

Ŷ

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

- [4] A Katsuki , R Tokunaga , S I Watanabe. Chem Lett , 1996:607
- [5] A Holloway, R W McCallum, S R Arrasm-ith. J Mater Res, 1993, 8(4):727
- [6] X Guo, Z Altounian, J O S Olsen. J Appl Phys, 1991, 69(8):6067
- [7] M N Shetty, D K Rawat, K N Rai. J Mater Sci, 1987, 22:1908
- [8] E M Savitsky, R S Torchinova, S A Turanov. J Cryst Growth, 1981, 52:519
- [9] H Yasuda, I Ohnaka, K Shimamura et al. The 3rd Int Symp on EPM. Asai S, Nagoya. Japan: ISIJ, 2000, 647
- [10] H Morikawa, K Sassa, S Asai. Mater Trans JIM, 1998, 39(8):814
- [11] 王晖 任忠鸣 邓康 徐匡迪. 中国有色金属学报 2002 ,12(3):556
- [12] 王晖 任忠鸣 邓康 徐匡迪. 金属学报 2002 38(1):41
- [13] W G Moffatt. The Handbook of Binary Phase Diagrams. USA : Genium , 1984
- [14] B W Roberts. Phyaical Review , 1956 , 104(3):607
- [15] 宛德福,罗世华.磁性物理.北京:电子工业出版社,1987:8
- [16] F Herlach. Strong and ultrastrong magnetic fields and their applications. Berlin : Spring-Verlag, 1985
- [17] 宛德福.磁性理论及其应用.武汉:华中理工大学出版社,1996

The Behavior of the MnBi Phase in Bi-Mn Alloy Aligned Along a Magnetic Field

The critical conditions needed to form MnBi regular structure Abstract have been studied experimentally during the solidification started from mushy zone of Bi-Mn alloys with a magnetic field. It is found that the formation of MnBi regular structure in Bi-Mn alloy could be achieved rapidly in a magnetic field. The critical holding temperature in 6% Mn alloy is increased with the decrease of the applied magnetic field. The critical magnetic intensity need to form MnBi alignment structure in 6% Mn alloy was higher than that in 3% Mn alloy at the same holding temperature. And beyond the critical conditions the alignment degree Γ of MnBi phase was increased with the increase of the holding temperature and the magnetic flux densty. The theoretic analyses combined with the experimental results show that the MnBi crystals in Bi-Mn alloy rotate to align along the magnetic field. The orientation of the crystal is promoted mainly by the magnetic moment due to the magnetic anisotropic crystal magnetizes in the field and impedes mainly by the impact between the crystals during their rotation.

Theoretical Investigation on By-onlycurrent Electromagnetic Separation of Inclusion from Molten Metals^{*1}

Abstract The electromagnetic field under applied AC and DC current in round and rectangular pipe was systematically investigated , then a concept of "equivalent current density" was proposed for evaluating the inhomogeneous electromagnetic pinch force , and the mono-component removal efficiency and the overall removal efficiency of inclusion were formulated. It is founded that flat pipe is superior to round pipe for the electromagnetic removal of inclusion , and DC current can get a higher removal efficiency than AC current due to absence of skin phenomenon. Under usual condition , a removal efficiency of 52% for 10 μ m inclusion or more than 92% for 20 μ m inclusion can be achieved by imposing a current density of 3×10^6 A/m² in a flat pipe.

1 Introduction

The removal of inclusion from molten metals is technically key to produce high-performance metal materials. So far there have developed a number of methods to reduce inclusion levels in molten metal prior to casting in industry, for instance, gravity sedimentation/floatation, absorption by gas bubbles, and filtration. Due to kinetics as well as operational limitations^[1], these methods can hardly meet the increasing demands for clearer metals, thus, more efficient

^{*} In collaboration with B. W. Zhang , Z. M. Ren , Y. B. Zhong and K. Deng. Reprinted from Acta Metallurgica Sinica (English Letters), Vol. 15 No. 5 pp. 416–424 (October 2002)

methods for removal for inclusion are needed.

In last decade, electromagnetic separating nonmetallic inclusion from molten metal has been a subject of much concern. Extensive studies has been devoted to achieve a steady and intensive electromagnetic field necessary for removal of inclusions by following methods : (a) simultaneous imposition of DC current and DC magnetic field^[2], (b) independent imposition of AC^[3](or DC), (c) simultaneous imposition of AC current and AC magnetic field^[4] and (d) imposition of travelling magnetic field^[5]. Among these schemes, only type (b) takes use of induced magnetic field by current instead of extra magnetic field, so it might be as well referred to "by-only-current" electromagnetic separation scheme, which seems one of best promising candidates due to its less cost and convenience for operation. As for by-only-current scheme, Taniguchi et al. [3] reported their work using applied AC, but up to date there are no reports on electromagnetic separation using DC method, and none of study using flat pipe is available. In present study, the electromagnetic field under applied AC and DC current were investigated theoretically in round and rectangular pipe respectively, a concept of "equivalent current density" was proposed for evaluating the inhomogeneous electromagnetic pinch force, and a set of formulas for removal efficiency of inclusion were derived. Then various factors related with the removal efficiency were discussed and compared.

2 Magnetic Field and Force Field

2.1 Direct current (DC)

2.1.1 Round pipe

For a cylindrical conduct with an axial uniform current density J as shown in Fig. 1(a), the induced tangential magnetic flux density B_{θ} can be derived by Ampere's circuit law, namely:

$$\mathbf{B}_{\boldsymbol{\mu}} = - \ \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{e}} \mathbf{J} \mathbf{r} / 2 \tag{1}$$

二、研究

论 文

Where μ_e is the magnetic permeability of the metal , *r* is an arbitrary radius less than *R*, the radius of round pipe. Then , Lorentz force *F* is :



round pipe (a) and rectangular pipe (b)

$$\mathbf{F} = -\mathbf{J}\mathbf{B}_{\mu} = -\mu_{\rm e}\mathbf{J}^2\mathbf{r}/2 \tag{2}$$

2.1.2 Flat pipe

匡 迪 文

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

In the section of rectangular pipe shown in Fig. 1(b), the magnetic flux density \vec{B} and its *x*- and *y*-component at arbitrary point (*x*, *y*) are given by Biot-Savart law as :

$$\vec{B} = \frac{\mu_{e}}{2\pi} \int_{-a}^{a} \int_{-b}^{b} \frac{\vec{J} \times \vec{r}}{r^{2}} dx' dy'$$

$$= \frac{\mu_{e}J}{2\pi} \int_{-a}^{a} \int_{-b}^{b} \frac{\vec{i}_{z} \times [(x - x')\vec{i}_{x} + (y - y')\vec{i}_{y}]}{(x - x')^{2} + (y - y')^{2}} dx' dy' \quad (3)$$

$$B_{x} = \frac{\mu_{e}J}{2\pi} [(y - b)(\alpha_{2} - \alpha_{1}) - (y + b)(\alpha_{3} - \alpha_{4}) + (x + a)\ln\frac{r_{2}}{r_{3}} - (x - a)\ln\frac{r_{1}}{r_{4}}] \quad (4)$$

$$B_{y} = \frac{\mu_{e}J}{2\pi} [(x + a)(\theta_{3} - \theta_{2}) - (x - a)(\theta_{4} - \theta_{1}) + (y + b)\ln\frac{r_{3}}{r_{4}} - (y - b)\ln\frac{r_{2}}{r_{1}}] \quad (5)$$

Where \vec{i}_x , \vec{i}_y and \vec{i}_z are the unit vector of X, Y and Z axis in Cartesian coordinates respectively, a and b are half-width and half-height of the cross-section of pipe, the items related with r and θ are listed in the Appendix. For comparison with round pipe and convenience of mathematical treatment necessary for extracting the essence of problem, we take the one-dimension solution of the magnetic flux density. Now, supposing $b \gg a$, in other words, rectangular pipe is compressed to flat pipe, and neglecting the change of \vec{B} in x direction, from Eq. (4) we have :

$$B \rightarrow B_x \approx - \mu_e Jy$$
, $F = JB_x = - \mu_e J^2 y$ (6)

2.2 Alternative current (AC)

2.2.1 Round pipe

For a time harmonic field , the magnetic flux density and current density are of forms as follow^[6]:

$$\dot{B}_{\theta} = \frac{\mu_{e} I_{m}}{2\pi R} \cdot \frac{I_{1}(\alpha r)}{I_{1}(\alpha R)} , J = \frac{\alpha I_{m}}{2\pi R} \cdot \frac{I_{0}(\alpha r)}{I_{1}(\alpha R)}$$
(7)

Where I_m is the amplitude of complex current, $\alpha = \sqrt{j\omega \sigma \mu_e}$, σ is the electrical conductivity. Then the time-averaged electromagnetic force can be given by :

$$F = \frac{1}{2} Re(j \dot{B}_{\theta}^{*}) = \frac{\mu_{e} I^{2}}{4\pi^{2} R^{2} \Delta} f_{1}(r)$$
(8)

$$f_{1}(r) = \frac{Ber_{0}(kr)[Ber_{1}(kr) - Bei_{1}(kr)] + Bei_{0}(kr)[Ber_{1}(kr) + Bei_{1}(kr)]}{Ber_{1}^{2}(kR) + Bei_{1}^{2}(kR)}$$
(9)

Where *I* is the rms value of AC, $k = \sqrt{2}/\Delta$, skin depth $\Delta = [2/(\omega \sigma \mu_e)]^{1/2}$, ω is the angular frequency of AC, $Ber_0()$ and $Ber_1()$ is 0-order and 1-order Kelvin functions, respectively. Particularly, when $R \leq \Delta$, a simplification of Eq. (8) yields :

$$F \approx -\frac{\mu_{e}I^{2}}{2\pi^{2}R^{4}}r = -\frac{\mu_{e}J^{2}}{2}r$$
 (10)

二、研究论文

2.2.2 Flat pipe

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

As the boundary conditions can not be determined naturally, it is mathematically hard to solve magnetic field in rectangular conduct induced by AC. Provided that a magnetic line pass through the edge of conduct (obviously, this hypothesis holds strictly only if $a \gg b$ or $a \ll b$), Lammeraner^[6] obtained an analytical solution of this problem as follows:

$$\vec{B} = \frac{\mu_{e} I_{m}}{4(a+b)} \left(-\frac{\sin h(\alpha y)}{\sin h(\alpha b)} \vec{i}_{x} + \frac{\sin h(\alpha x)}{\sin h(\alpha a)} \vec{i}_{y} \right)$$

$$\vec{J} = \frac{\alpha I_{m}}{4(a+b)} \left(\frac{\cos h(\alpha y)}{\sin h(\alpha b)} + \frac{\cos h(\alpha x)}{\sin h(\alpha a)} \right)$$
(11)

Since we are interested in the case of one dimension , when $a \gg b$, we will have :

$$B_{x} = -\frac{\mu_{e} I_{m}}{4a} \cdot \frac{\sin h(\alpha y)}{\sin h(\alpha b)}, J = \frac{\alpha I_{m}}{4a} \cdot \frac{\cos h(\alpha y)}{\sin h(\alpha b)}$$
(12)

$$F = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(J \dot{B}_{x}^{*}) = - \frac{\mu_{e} I^{2}}{16a^{2} \Delta} f_{2}(y)$$
(13)

$$f_2(y) = \frac{e^{py} - e^{-py} + 2\sin(py)}{e^{pb} + e^{-pb} - 2\cos(pb)}$$
(14)

Where $p = 2/\Delta$, if $b < \Delta$, a simplified solution of Eq. (13) is

$$F \approx - \frac{\mu_e I^2 y}{16a^2 b^2} = - \mu_e J^2 y$$
 (15)

It is identified from above formulas that the magnetic field *B* and Lorentz force *F* is proportional to current density and its square respectively, and vary linearly under DC and nonlinearly under AC along radial direction for round pipe ("R-pipe" for short) or y-direction for flat pipe ("F-pipe"). When the characteristic dimension *R* (or *b*) is less than skin depth Δ , the properties of electromagnetic field of AC are similar with those of DC that *B* and *F* have same expressions. Besides, the electromagnetic force induced in flat pipe is more than that in round pipe under same imposed current density, see Eqs. (2) and (6), which mean that F-pipe may be more efficient for the removal of inclusion than R-pipe. Fig. 2 displays the axial distribution of electromagnetic pinch force F_p known as -3F/4, in which that $R/\Delta = 1$ presents the case of lower-frequency AC or DC, while that $R/\Delta = 5$ can be seen as an example of higher-frequency AC. It can be seen when skin phenomenon gets serious, the magnetic field only exists in a quite thin layer near the wall that the removal efficiency of inclusion will be much discounted. To avoid this, it is better to apply DC or lower-frequency AC instead of with high-frequency AC.

3 Equivalent Current Density

Note the inhomogeneity in distribution of electromagnetic force shown as Fig. 2 , so it is necessary to take knowledge of the average effect of the force and

how much current required to produce this effect , which is helpful for the design for this technique as well for clarifying the physical significance. In view of the comparability of the electromagnetic pinch force with net gravity acting upon inclusion , both of which are body force and contribute to the removal of inclusion , a relative electromagnetic pinch force can be defined by Eq. (16):



Fig. 2 Effect of "skin phenomenon" on electromagnetic pinch force in R-pipe

$$\mathbf{M} = \frac{\overline{\mathbf{F}}_{p}}{|\rho - \rho_{p}| \mathbf{g}} = \frac{\int_{0}^{X} \mathbf{F}_{p}(\mathbf{J}_{eq}, \mathbf{x}) d\mathbf{x}}{|\rho - \rho_{p}| \mathbf{gX}}$$
(16)

Where *M* characters the ratio of mean electromagnetic pinch force F_p to the net gravity $|\rho - \rho_p|$ g, J_{eq} is referred to as equivalent current density required to gain a electromagnetic pinch force *M* times the net gravity, ρ is metal density, ρ_p is inclusion density, *g* is the gravity acceleration. In Eq. (16), x = r and X = R for round pipe, and x = y and X = b for flat pipe.

Substituting Eqs. (2),(6),(8) and (13) in Eq. (16) by virtue of F_p , let $G' = |\rho - \rho_p|$ g, we can express J_{eq} with M and the characteristic size R (or b)

as follows :

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

(1) Case of R-pipe

DC:
$$J_{eq} = k_{cd} (M/R)^{1/2}$$
, $k_{cd} = (16G'/3\mu_e)^{1/2}$ (17)

AC :
$$J_{eq} = k_{ca} (M/R)^{1/2} / (\int_{0}^{R} f_{1}(r) dr)^{1/2}$$
, $k_{ca} = (16G' \Delta/3\mu_{e})^{1/2}$ (18)

(2) Case of F-pipe

DC:
$$J_{eq} = k_{rd} (M/b)^{1/2} , k_{rd} = (8G'/3\mu_e)^{1/2}$$
 (19)

AC:
$$J_{eq} = k_{ra} (M/b)^{1/2}$$
, $k_{ra} = (8G'/3\mu_e)^{1/2}$ (20)

Once parameters M and R (or b) are given , J_{eq} is immediately within



density on M and Δ in R-pipe

reach from Eqs. $(17)^{-}(20)$. It is interesting that Eqs. (19) and (20) share the same expression , which indicates that "skin phenomenon" has not changed the mean electromagnetic pinch force in F-pipe. But the same case does not take place in Rpipe. Fig. 3 shows that J_{eq} increases with the rise of R/Δ when *M* is fixed , which in turn

implies a actual deficit of the electromagnetic force in R-pipe. Therefore, Fpipe is expected to superior to R-pipe for the separation of inclusion even under higher-frequency AC. As an example, Fig. 3 also reveals the dependence of J_{eq} on M.

4 Removal Efficiency of Inclusion

Inclusion particle will experience a varying accelerated motion under the action of nonuniform electromagnetic force. According to Newton's 2nd law, the motion equation in R-pipe can be described as Eqs. (21) and (22)

Radial direction :
$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\frac{18\mu}{\rho_p d^2} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{F_p}{\rho_p}$$
(21)

Axial direction :
$$\frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{18\mu}{\rho_p d^2} \left(v_p - \frac{dz}{dt} \right)$$
(22)

$$v_p = V(1 - (r/R)^2) + v_{st}$$
 (23)

Where μ is dynamic viscosity of molten metal , *d* is the diameter of inclusion , *V* is the max velocity of Poiseullian flow , see Fig. 1 , $v_{st} = (\rho - \rho_p)d^2/(18\mu)$, known as Stokes velocity. Note the fact that $18\mu/(\rho_p d^2) > 2000$ when d < 100 μ m , therefore , Eqs. (21) and (22) are so insensitive to 2-order derivative r " and z" that they can be neglected in fact , we have from Eqs. (17) and (18).

$$\frac{dz}{dr} = \frac{18\mu}{F_{p}d^{2}} [V(1 - (r/R)^{2}) + v_{st}]$$
(24)

Incorporating Eqs. (2) and (8) in Eq. (24), integrating z from 0 to L and r from r_0 to R, where r_0 represents the initial radial displace of inclusion in inlet of the pipe, we obtain :

DC:
$$x^{2} - 2\left(1 + \frac{v_{st}}{V}\right)\ln x - \left(1 + \frac{\mu_{e}T(Jd)^{2}}{24\mu}\right) = 0$$
 (25)

AC:
$$\int_{-\infty}^{1} \frac{96\mu\Delta(1 + v_{st}/V - t^{2})}{\mu_{e}(Jd)^{2}Rf_{1}(Rt)} dt = -T_{r}$$
(26)

Where $x = r_0/R$, $T_r = L/V$ which indicates the min residence time of liquid steel in the pipe. The same method applying to flat pipe yields :

DC:
$$x^{2} - 2\left(1 + \frac{v_{st}}{V}\right)\ln x - \left(1 + \frac{\mu_{e}T_{r}(Jd)^{2}}{12\mu}\right) = 0$$
 (27)

AC:
$$\int_{-\pi}^{1} \frac{24\mu\Delta(1 + v_{st}/V - t^{2})}{\mu_{e}(Jd)^{2}bf_{2}(bt)} dt = T_{r}$$
(28)

If C(r) stands for the radial concentration distribution of inclusions at inlet in R-pipe, and k_{η} for the moderation coefficient for some unideal factors such as non-entire absorption of inclusion to the wall, a mono-component removal efficiency for inclusion of diameter *d* in the pipe can be defined as : 二、研究论文

$$\eta(d) = k_{\eta} \frac{\int_{r_0}^{R} C(r) v_p 2\pi r dr}{\int_{0}^{R} C(r) v_p 2\pi r dr}$$
(29)

It is customary that C(r) is considered as a constant distribution, and $k_{\eta} = 1$ in the ideal condition, then Eq. (29) can be changed into by use of Eq. (23).

$$\eta(d) = 1 - \frac{2V + 2v_{st}}{V + 2v_{st}}x^2 + \frac{V}{V + 2v_{st}}x^4$$
(30)

Sequentially, all-component or overall removal efficiency is easily given as :

$$\eta_{\Sigma} = \frac{\sum \eta(d) m_{i}}{\sum m_{i}} = \frac{\sum \eta(d) d^{3} n_{i}}{\sum d_{i}^{3} \Delta n_{i}}$$
(31)

Where m_i and n_i present the mass and concentration of inclusion of diameter *d* respectively, which is determined by the samples data from molten metal. It can be justified that Eqs. (30) and (31) are true for the case of F-pipe, too, in which x = y/b.

Figs. 4 and 5 display respectively the relations of removal efficiency with applied current density and the residence time of liquid melt in different pipes, from which several concepts can be achieved. Firstly, the removal efficiency depends on the imposed current density, diameter of inclusion and residence time of liquid metal in the pipe, among which current density plays a dominant role on the removal of inclusions. It is necessary to enhance current density, detain the residence time of liquid metal by reducing flow velocity or prolonging the pipe in order to get higher removal efficiency. Secondly, F-pipe is superior to R-pipe for the removal of inclusion, which ascribes to the higher electromagnetic force induced in F-pipe. Finally , a removal efficiency of 52% for 10 μ m inclusion or of 92% for 20 μ m inclusion can be achieved respectively by imposing a current density of 3×10^{6} A/m² in F-pipe when $T_{\rm r} = 30$ s in F-pipe. Figs. 6 and 7 compare the effects of the skin phenomenon on removal efficiency in F-pipe. It is clear that in the range of current density concerned, the removal efficiency take a highest value under DC current or lower-frequency AC ($b/\Delta = 1$) shown as a solid line , and decrease with the rise of b/Δ , which is , as pointed out above , resulted

from the weakness of magnetic field in the center of pipe. Fig. 8 supplies an example of mass distribution of inclusion over diameter , fitted according to a set of data from tundish^[7], which indicates that the inclusions distribute mainly in size between 25 and 35 μ m. Substitution of these data in Eq. (31) yields Fig. 9, it is seen that most of inclusion in the sample can be eliminated under an imposed current of 2.5 × 10⁶ A/m².

1.0



Fig. 4 Comparison of effects of R-pipe and F-pipe on $\eta(d)$ under different current density



Fig. 5 Comparison of effects of R-pipe and F-pipe on $\eta(d)$ under different residence time



Fig. 6 Comparison of effects of DC and AC on $\eta(d)$ under different current density in F-pipe



Fig. 7 Comparison of effects of DC and AC on $\eta(d)$ under different residence time in F-pipe



5 Conclusions

(1) Based on the theoretical investigation of magnetic field and force field, a parameter of "equivalent current density" is proposed for evaluating the inhomogeneous electromagnetic pinch force, and a set of formulas of electromagnetic removal efficiency of inclusion are derived.

(2) The removal efficiency depends on imposed current density, diameter of inclusion and residence time of steel liquid in pipe, it is necessary to enhance current density, detain the residence time of steel liquid by reducing flow velocity or prolonging the pipe in order to get a higher removal efficiency. Under usual condition, a removal efficiency of more than 50% for 10 μ m inclusion or more than 90% for 20 μ m inclusion can be achieved by imposing a 3 × 10⁶ A/m² current density in a flat pipe.

(3) Comparatively, flat pipe is superior to round pipe for the electromagnetic removal of inclusion, and DC current can produce a higher removal efficiency for inclusion than AC current.

References

[1] N. El-Kaddah, A. D. Patel and T. T. Natarajan, JOM 47(5) (1995) 46

- [2] J. P. Park, A. Morihira, K. Sassa and S. Asai, Tetsu-to-Hagane 80(5) (1994) 31
- [3] S. Taniguchi and J. K. Brimacombe, ISIJ International 34(9) (1994) 722
- [4] S. Taniguchi and A. Kikuchi, in Proceedings of Symposium on EPM, ed. S. Asai (ISIJ, Nagoga, Japan 2000) p. 449
- [5] Y. B. Zhong, Z. M. Ren, K. Deng, G. C. Jiang and K. D. Xu, Acta Metall. Sin. 35(5) (1999) 503 (in Chinese)
- [6] R. L. Stoll, The Analysis of Eddy Currents (Oxford University Press ,1974) p. 63
- [7] A. K. Sinha and Y. Sahai , ISIJ International 33(5) (1993) 556

Appendix

$$r_{1} = \sqrt{(x - a)^{2} + (y - b)^{2}}, r_{2} = \sqrt{(x + a)^{2} + (y - b)^{2}}$$

$$r_{3} = \sqrt{(x + a)^{2} + (y + b)^{2}}, r_{4} = \sqrt{(x - a)^{2} + (y + b)^{2}}$$

$$\alpha_{1} = \arctan\frac{(x - a)}{(y - b)}, \theta_{1} = \arctan\frac{(y - b)}{(x - a)}$$

$$\alpha_{2} = \arctan\frac{(x + a)}{(y - b)}, \theta_{2} = \arctan\frac{(y - b)}{(x + a)}$$

$$\alpha_{3} = \arctan\frac{(x + a)}{(y + b)}, \theta_{3} = \arctan\frac{(y + b)}{(x + a)}$$

$$\alpha_{4} = \arctan\frac{(x - a)}{(y + b)}, \theta_{4} = \arctan\frac{(y + b)}{(x - a)}$$

$xCaSiO_3 \cdot LiBO_2$ 固溶体中硅氧四面体 微结构形态的拉曼光谱研究^{**}

摘要 本文测定了 xCaSiO₃ · LiBO₂(重量比 x = 0 0.25 0.33 0.50)系列 的拉曼光谱 分析了硅氧四面体的微结构形态及其随 SiO₂浓度的变化. 结果 表明 在所研究的浓度范围内 其微结构单元 即 Q_i (i = 0 ~ 4)均以孤立的硅 氧四面体存在 且随 SiO₂ 浓度的增加 , Q₂、Q₄ 的丰度有明显增加 此外 硅氧 四面体的伸缩振动谱峰的积分强度总和与 SiO₂ 浓度呈线性相关 ,为采用拉曼 光谱直接分析矿物、炉渣、玻璃和土壤中的 SiO₂ 提供了可能.

引 言

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

炉渣、玻璃和土壤样品的化学成分分析因其通常二氧化硅含量较高,分解样品和操作手续繁琐,一直影响着分析速度和精度.湿法采用王水、HF、HClO₄和 H₃PO₄ 等消化 样品往往不易完全溶解,而采用 Na₂CO₃ 和 NaOH 等碱熔法消化,仍需稀盐酸等浸出熔块,且有时效果仍然不尽理想.特别是对于二氧化硅的测定,尚需采用重量法,耗时长,且钠元素不能自熔出的试样里获得检出.

偏硼酸锂作为一种重要的熔剂,已用于矿物等硅酸盐的熔融分解^[1],该 熔剂特别适宜于打开含 SiO₂ 和 Al₂O₃ 高的试样 稀盐酸或稀硝酸浸出的熔块 可用于其他化学和仪器法常规分析,包括钾和钠元素的测定.

常温偏硼酸锂晶体属于单斜系,空间群为 P2₁/C,是由三角形 BO₃ 结构 单元组成的无限长链^[2],熔点为 850 .文启^[3]等测定了偏硼酸锂晶体及其 熔体的高温拉曼光谱,分析和研究了其微观结构随温度的变化.而常温偏硼

 ^{*} 本文合作者:尤静林、蒋国昌、文启. 原发表于《光谱学与光谱分析》 22(5),787~789
 (2002)

酸锂晶体的拉曼光谱表明,在750~1300 cm⁻¹的光谱范围内,有较明显的光 谱空白,而这一光谱段恰是硅酸盐硅氧四面体的伸缩振动的敏感区,因而可 以据此了解硅酸盐经偏硼酸锂熔解后在熔块中的结构特征及其由含量变化 导致的相关光谱信息.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用分析纯试剂 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 Li_2CO_3 和 B_2O_3 按不同的化学计量配比,即 ,使CaSiO_3: LiBO_2 的重量比分别为 x = 0 0.25 0.33 0.50 ,置于玛瑙研钵 中磨匀 ,在放入铂金坩埚内并置于马弗炉中 ,升温至 1 000 ,用铂金棒搅拌 并保持 0.5 h ,可得到均匀透明的熔体.缓慢炉冷至 600 ,取出 ,冷至室温以 备光谱测量.

1.2 实验装置

拉曼光谱仪由脉冲激光光源、样品室、单色器和时间分辨探测系统四个 部分组成^[4],该系统是为进行高温拉曼测量而专门研制的,最高测量温度可 达1750 ^[5 6].光源采用半导体脉冲激光器(Coherent Compass 501 QM-VD), 替代了较早使用的脉冲铜蒸气激光器,其主要参数:激光波长 532 nm,脉冲 频率 10 kHz 脉冲持续时间 10 ns,脉冲功率约 2 kW,平均功率 0.25 W. 光路 采用背散射和共焦收集,并聚焦至 JYU1000 型单色仪的入射狭缝上,狭缝为 300 μm,出口狭缝的光谱信号则相应采用时间分辨探测方式.

2 结果与讨论

图 1 中的四条谱线分别为 CaSiO₃: LiBO₂ 重量比为 x = 0 0. 25 0.33 0.50 时的拉曼光谱.对 于纯偏硼酸锂晶体,其光谱分为 三个波数段,高频区1000~ 1 600 cm⁻¹主要是 B—O_{nb}(nb 表示 非桥氧)和 B—O_b(b 表示桥氧)的



伸缩振动,由于 B—O_{nb}键长比 B—O_b短,故1 465 cm⁻¹及其肩峰1 493 cm⁻¹属 B—O_{nb}的伸缩振动,而 1 061、1 033 cm⁻¹则属 B—O_b的伸缩振动,但后者强 度较小,谱峰不太显著;中频区 600 ~ 800 cm⁻¹中的 632、663 和709 cm⁻¹ 则属链的变形振动模式;此外,低于500 cm⁻¹的振动模则是由锂离子的点 阵振动 A58 cm⁻¹, B—O—B 的弯曲振动,402 cm⁻¹,以及其他大骨架晶 格振动模式等^[2],这些谱峰特征已证明其微结构为(BO₂)_n长链.

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

对于硅酸盐的拉曼光谱,其位移在 800 ~ 1 200 cm⁻¹段属硅氧四面体 (SiO₄)⁽⁴⁻ⁱ⁾的伸缩振动,对应于含不同桥氧数 i 的硅氧四面体 (Q_i)具有不同 的位移,即Q₄、Q₃、Q₂、Q₁和Q₀的振动模分别出现在 1 200、1 100、1 000、900 和 850 cm⁻¹附近^[7],阳离子类型、温度和压力的不同会造成波数的差异;波数 400 ~ 800 cm⁻¹段属 Si—O_b—Si 和 Si—O_{ab}—Si 的弯曲振动,它反映了桥氧和 非桥氧键长及键角的变化;而低于 400 cm⁻¹的振动则由阳离子参与及其固态 时长程有序的大骨架振动引起.

从图1中可以看出 在含有不同量 CaSiO₃ 的 LiBO₂ 固溶体中 在 800~1 200 cm^{-1} 段均出现了硅氧四面体(SiO₄)⁽⁴⁻ⁱ⁾的伸缩振动峰,但种类及相对量 不同. 除在 LiBO, 的中频段 632 cm⁻¹旁多了 606 cm⁻¹的肩峰,其余中频和低 频波数段与纯 LiBO2 晶体相比,并无明显的变化. 这说明 CaSiO3 的引入,使 得 Si—O_b—Si 键断裂 而代之以 Si—O_b—B 的形成 这也正符合此固溶体较 易溶于稀酸的原因,因为在水溶液中断开 Si—O_b—B 中的 B—O_b 键要比断开 Si—O_b—Si 中的 Si—O_b 键容易得多. 桥氧种类的这种变化,也是硅酸盐中频 段弯曲振动和低频段骨架振动消失的直接原因.606 cm⁻¹的肩峰的成因,则 是随 CaSiO₃ 引入量的加大 Si—O₄—B 的弯曲振动变得显著所致 当然 这与 Ca^{2+} 与 Li 的作用差异不无相关,而且,这些也是导致709 cm⁻¹ 谱峰半高宽逐 步增加的因素. 在 x = 0.25 时, 在 814、916 cm⁻¹ 处有两谱峰,即硅氧四面体 主要以 Q₁和 Q₁形式存在 表明硅氧四面体是以游离或通过单桥氧的连接方 式附着在 $(BO_2)_n$ 链上. 当 x 增至 0.33 时 除了 Q_0 和 Q_1 形式仍存在外, 可看 见 979、1 249 cm⁻¹处还有两谱峰 此时 出现了 Q_2 和 Q_4 的硅氧四面体 这说 明硅氧四面体已部分取代三配位的硼参与(BO,),链的构成,成为其组成部 分. 不仅如此 ,Q₄ 的出现还表明 部分链上的硅氧四面体还通过其他两个氧桥 连接着其他 $(BO_2)_n$ 长链或成为两条长链的结点,使微结构有网络化的趋势. 当 CaSiO₃的量继续增加 即 x = 0.50 时 高频段硅酸盐的拉曼光谱进一步变 化 主要表现在 Q₁ (916 cm⁻¹)消失 ,Q₀ (814 cm⁻¹)和 Q₂ (979 cm⁻¹) 的波数旁

有小峰和肩峰(793、844、1027 cm⁻¹)以及 Q₂和 Q₄ 的硅氧四面体丰度显著增加. 这些迹象表明,一方面, Ca^{2+} 的增加,使 Q₀和Q₂ 的谱峰宽化并有新峰产生,而 Q₄则因与阳离子无关不受影响;另一方面,Q₁的消失表明 Q₁ 实际上在此固熔体中是不稳定的微结构形态,它的存在是平衡长链空隙间的体积较大的二价阳离子 Ca²⁺的电荷 随着 CaSiO₃ 浓度的增加和结构网络化 结构空隙将愈来愈小,导致 Q₁的消失.可以预见,作为游离在空隙中的另一成分 Q₀ 也必将随着 CaSiO₃ 浓度的进一步增加而减小. 尽管 Q₃ 的峰位约1129 cm⁻¹与纯 LiBO₂ 晶体的 B—O₆ 伸缩振动约1033 cm⁻¹相互重叠,但可以看出,不同 CaSiO₃ 浓度的固熔体谱图中,没有明显的 Q₃ 硅氧四面体存在,这也同时说 明,Q₄ 的微结构形态以结点式同时连接两条交叉的长链为主,而不是由链外的两个氧桥分别连接另两个相互独立的长链,这表明后者并不稳定.

硅酸盐样品经偏硼酸锂熔融分解后,传统的 SiO₂ 分析通常是采用稀酸 浸出熔块并用重量分析法,手续

较为复杂.采用拉曼光谱分析时,则无须酸溶,而直接对熔块进行测定.图2所示为代表各个不同 硅氧四面体 Q_i 谱峰的积分强度 (或面积)总和,并以等量 LiBO₂ 约化校正,发现与 CaSiO₃和 LiBO₂的重量比 x 值(也对应于 SiO₂和 B_2O_3 的重量比)有简单的 线性关系,即存在着以下相关:



Fig. 2 Relationship between the sum of integrated all the Q_i peak area and x

$$\left(\sum_{i=0}^{4} A_{Q_{i}}\right) / A_{B \to O_{ab}} = kx$$
 (1)

$$\mathbf{x} = \mathbf{W}_{\text{CaSiO}_3} / \mathbf{W}_{\text{LiBO}_2}$$
(2)

其中 k 为常数 , $(\sum_{i=0}^{r} A_{Q_i})$ 是各个不同硅氧四面体 Q_i 谱峰的积分强度(或面积)总和 , $A_{B-O_{ab}}$ 是 B— O_{ab} 的伸缩振动峰 1 465 cm⁻¹和 1 493 cm⁻¹的总 积分强度 , W_{CaSiO_3} 和 W_{LiBO_2} 分别是 CaSiO₃ 和 LiBO₂ 的重量. 须注意 ,此相关 关系是在忽略不同硅氧四面体 Q_i 的散射截面的差异的近似条件下获得 的 ,在应用至矿物、炉渣、玻璃和土壤等的 SiO₂ 常规分析时 ,仍须注意实 际体系的标样校正. 采用此法分析 SiO₂ 时 ,可能的光谱干扰包括样品中

共存的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 ,这取决于酸性铝、铁和铬的含量,使用相对 多的偏硼酸锂熔剂将有利于降低干扰,但过低的溶质样品则有损分析的 准确度.考虑到此类样品 SiO_2 含量为 10% ~ 50%,因而合适的样品与 熔剂($LiBO_2$)重量比应选择 1: 1~3 为宜.

参考文献

- [1] R Bock. A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Textbook Company, Printed in Great Britain by T & A Constable Ltd., Edinburgh, 1979
- [2] A Rulmont, M Almou. Spectrochimica Acta ,1989 45A(5):603
- [3] WEN Qi, YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang(文启,尤静林,蒋国昌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析) 2000 20(5):694
- [4] YOU Jing-lin, HUANG Shi-ping, JIANG Guo-chang, and XU Kuang-di(尤静林,黄世 萍 蔣国昌 徐匡迪). J. the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报),1998,16:505
- [5] YOU Jing-lin , JIANG Guo-chang , XU Kuang-di. J. Non-Cryst. Solids 2001 282 :125
- [6] YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, YANG Song-hua, MA Jin-chang, and XU Kuang-di. Chin. Phys. Lett 2001 18(7):991
- [7] P McMillan. Am. Mineral ,1984a 69:622

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选-----钢铁冶金卷(A)

Raman Spectroscopic Study of Silicon-oxygen Tetrahedrons Microstructure in xCaSiO₃ · LiBO₂ Solid Solutions

Abstract Raman spectra of $xCaSiO_3 \cdot LiBO_2$ (by weight ratio , x = 0 , 0. 25 , 0. 33 , 0. 50) crystals were measured. The microstructure of different silicon-oxygen tetrahedrons and their abundant variations with silica contents were studied. It shows that all the silicon-oxygen tetrahedrons are isolated by Si— O_b —B bondings or free SiO₄⁴⁻. No evidence suggests that there exist considerable Si— O_b —Si bondings. The abundance of Q_2 , Q_4 species increases with the increasing silica content , there exists barely Q_3 species even at high silica content. And the sum of integrated Raman peaks for all Q_i species are linearly correlated with silica concentration in crystal , which offers the possibility to analysis silica in minerals , slags , glasses and soil samples directly.

高阶亚正规熔体模型^{**}

摘要 SELF-SReM 模型属于高阶亚正规熔体模型的范畴. 它着眼于多 元金属液和冶金熔渣中均相(单一液相或单一固相)区全域内组元活度的系 统化,为工程问题的热力学预测提供足够可靠的组元活度数据库. 系统地介 绍了此模型的特点、结构及简化形式,所含参数的拟合方法,不同层次参数 间的匹配关系和用于相图预报的可能性.

高阶亚正规熔体(Sub-regular Melt)模型是王之昌作为客座教授引入上 海市钢铁冶金重点实验室(Shanghai Enhanced Lab of Ferrometallurgy)的. Pelton 和王之昌都有关于高阶亚正规熔体模型的专门论述^[12]. 在保持王之 昌^[2]文中核心观点的基础上 经过多次修改而成目前的 SELF-SReM 模型. 此 模型描述体系中过剩自由能与组元浓度的关系.

1 模型

道

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

关于四元系的 SELF-SReM4 模型已在文献[3~6]中阐明 这里只从模型的递推关系给出用于五元系的 SELF-SReM5 模型.

SELF-SReM5 模型中不再用 y_1 、 z_1 、 t_1 等作为组元浓度坐标系,而改用 y_1 、 y_2 、 y_3 、 y_4 表示. 另外,改用 a、b、c、d 表示阶数.

它采用 y_1 、 y_2 、 y_3 、 y_4 为浓度坐标系 a、b、c、d 表示阶数.

$$y_1 = 1 - x_1$$
, $y_2 = 1 - \frac{x_2}{y_1}$, $y_3 = 1 - \frac{x_3}{y_1y_2}$, $y_4 = 1 - \frac{x_x}{y_1y_2y_3}$

* 本文合作者: 蒋国昌. 原发表于《中国有色金属学报》,12(5),1040~1049(2002)

其中 x_i——组元 i 的摩尔分数(i=1,2,3,4,5).

$$\overline{G}_{1}^{ex} = \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \sum_{c=0}^{c^{*}} \sum_{d=0}^{d^{*}} A_{abcd} y_{1}^{a} y_{2}^{b} y_{3}^{c} y_{4}^{d}$$
(1a)

$$\overline{G}_{2}^{ex} = \sum_{a=2}^{a^{*}} \frac{A_{a000}}{a-1} + \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \sum_{c=0}^{c^{*}} \sum_{d=0}^{d^{*}} A_{abcd} \Big[1 - \frac{a-b}{y_{1}(a-1)} \Big] y_{1}^{a} y_{2}^{b} y_{3}^{c} y_{4}^{d}$$
(1b)

$$\overline{G}_{3}^{ex} = \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \frac{A_{a\,b00}}{a-1} + \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \sum_{c=0}^{c^{*}} \sum_{d=0}^{d^{*}} A_{a\,bcd} y_{1}^{a} y_{2}^{b} y_{3}^{c} y_{4}^{d} \zeta_{3}$$
(1c)

$$\zeta_3 = \left[a - 1 - \frac{a - b}{y_1} - \frac{b - c}{y_1 y_2} \right] \frac{1}{a - 1}$$

$$\overline{G}_{4}^{ex} = \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \sum_{c=0}^{c^{*}} \frac{A_{a \, b c 0}}{a - 1} + \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \sum_{c=0}^{c^{*}} \sum_{d=0}^{d^{*}} A_{a \, b c d} y_{1}^{a} y_{2}^{b} y_{3}^{c} y_{4}^{d} \zeta_{4}$$
(1d)

$$\zeta_{4} = \left[a - 1 - \frac{a - b}{y_{1}} - \frac{b - c}{y_{1}y_{2}} - \frac{c - d}{y_{1}y_{2}y_{3}}\right] \cdot \frac{1}{a - 1}$$

$$\overline{G}_{5}^{ex} = \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \sum_{c=0}^{c^{*}} \sum_{d=0}^{d^{*}} \frac{A_{abcd}}{a - 1} + \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \sum_{c=0}^{c^{*}} \sum_{d=0}^{d^{*}} A_{abcd} y_{1}^{a} y_{2}^{b} y_{3}^{c} y_{4}^{d} \zeta_{5}$$
(1e)

$$\zeta_{5} = \left[a - 1 - \frac{a - b}{y_{1}} - \frac{b - c}{y_{1}y_{2}} - \frac{c - d}{y_{1}y_{2}y_{3}} - \frac{d}{y_{1}y_{2}y_{3}y_{4}}\right] \cdot \frac{1}{a - 1}$$

$$G^{ex} = \sum_{a=2}^{a^{*}} \frac{A_{a000}}{a - 1}y_{1} + \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=1}^{b^{*}} \frac{A_{ab00}}{a - 1}y_{1}y_{2} + \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=1}^{b^{*}} \sum_{c=1}^{c^{*}} \frac{A_{abc0}}{a - 1}y_{1}y_{2}y_{3}$$

$$+ \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=1}^{b^{*}} \sum_{c=1}^{c^{*}} \sum_{d=1}^{d^{*}} \frac{A_{abcd}}{a - 1}y_{1}y_{2}y_{3}y_{4}$$

$$- \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \sum_{c=0}^{c^{*}} \sum_{d=0}^{d^{*}} \frac{A_{abcd}}{a - 1}y_{1}^{a}y_{2}^{b}y_{3}^{c}y_{4}^{d}$$
(1f)

二、研究论文

SELF-SReM5 中必为零的参数可用递推方法给出: (1)当 $a \ge 2$, $c \ge 1$, $d \ge 1$ 时 $A_{a0cd} = 0$; (2)当 $a \ge 2$, $b \ge 0$, $d \ge 1$ 时 $A_{abod} = 0$. 用于 n 元系的 SELF-SReMn 模型,可按上述的方法递推而得.

2 多元系内各参数间的相互关系

2.1 四元系内各参数间的相互关系

因为有递推关系,所以四元系参数与二元子系参数间有确定的关系,见 表1和表2.表3所示是四个三元子系的参数和四元系参数的关系.由这些表 也可给出三元系参数和其二元子系参数的关系,见表4.

Binary	Composition	Model	Relationship
1-2	z = 0 ,	$(\overline{G}_{1}^{ex})_{12} = \sum_{j=2}^{j^{*}} A_{j00y^{j}} = \sum_{j=2}^{j^{*}} A_{j}^{(12)} y^{j}$	$A_{j}^{(12)} = A_{j00}$
1-3	z = 1 , t = 0	$(\overline{G}_{1}^{ex})_{13} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} A_{jk0} y^{j} = \sum_{j=2}^{j^{*}} A_{j}^{(13)} y^{j}$	$A_{j}^{(13)} = \sum_{k=0}^{k^{*}} A_{jk0}$
1-4	z = 1 , t = 1	$(\overline{G}_{1}^{ex})_{14} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} y^{j} = \sum_{j=2}^{j^{*}} A_{j}^{(14)} y^{j}$	$A_{j}^{(14)} = \sum_{k=0}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm}$
2-3	$y\ =\ 1$, $t\ =\ 0$	$(\overline{G}_{2}^{ex})_{23} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} A_{jk0} z^{k} \frac{k-1}{j-1} = \sum_{k=2}^{k^{*}} A_{k}^{(23)} z^{k}$	$A_{k}^{(23)} = \sum_{j=2}^{j^{*}} A_{jk0} \frac{k-1}{j-1}$
2-4	$y\ =\ 1$, $t\ =\ 1$	$(\overline{G}_{2}^{ex})_{24} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} z^{k} \frac{k-1}{j-1} = \sum_{k=2}^{k^{*}} A_{k}^{(24)} z^{k}$	$A_{k}^{(24)} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} \frac{k-1}{j-1}$
3-4	y = 1 , $z = 1$	$\left(\overline{G}_{3}^{ex}\right)_{34} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=1}^{k^{*}} \sum_{m=2}^{m^{*}} A_{jkm} t^{m} \frac{m-1}{j-1} = \sum_{m=2}^{m^{*}} A_{m}^{(34)} t^{m}$	$A_{m}^{(34)} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} A_{jkm} \frac{m-1}{j-1}$

表1 四元系参数与二元子系参数的关系(一) Table 1 Relationship (1) of quarternary parameters vs binary parameters

表 2 四元系参数与二元子系参数的关系(二) Table 2 Relationship (2) of quarternary parameters vs binary parameters

Binary	Composition	Model
1-2	z = 0 ,	$(\overline{G}_{2}^{ex})_{12} = \sum_{j=2}^{j^{*}} A_{j00} \left[y^{j} \left\{ 1 - \frac{j}{y(j-1)} \right\} + \frac{1}{j-1} \right] (G^{ex})_{12} = \sum_{j=2}^{j^{*}} A_{j00} y \frac{1 - y^{j-1}}{j-1}$
1-3	$\begin{array}{l} z = 1 \ \text{,} \\ t = 0 \end{array}$	$(\overline{G}_{3}^{ex})_{13} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{k^{*}} A_{jk0} \left[y^{j} \left\{ 1 - \frac{j}{y(j-1)} \right\} + \frac{1}{j-1} \right] (G^{ex})_{13} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{k^{*}} A_{jk0} y^{j\frac{1}{2} - y^{j-1}} \frac{1}{j-1}$

(续	表)

Binary	Composition	Model
1-4	z = 1 , t = 1	$(\overline{G}_{4}^{ex})_{14} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} \left[y^{j} \left\{ 1 - \frac{j}{y(j-1)} \right\} \frac{1}{j-1} \right]$ $(\overline{G}^{ex})_{14} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} y \frac{1 - y^{j-1}}{j-1}$
2-3	y = 1, t = 0	$(\overline{G}_{3}^{ex})_{23} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} A_{jk0} \frac{k \cdot 1}{j \cdot 1} \left[z^{k} \left\{ 1 - \frac{k}{z(k-1)} \right\} \frac{1}{k \cdot 1} \right]$ $(\overline{G}^{ex})_{23} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} A_{jk0} z \frac{1 \cdot z^{k-1}}{j \cdot 1}$
2-4	y = 1 , t = 1	$(\overline{G}_{4}^{ex})_{24} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} \frac{k \cdot 1}{j \cdot 1} \left[z^{k} \left\{ 1 - \frac{k}{z(k-1)} \right\}^{k} \frac{1}{k \cdot 1} \right]$ $(G^{ex})_{24} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} z \frac{1 \cdot z^{k-1}}{j \cdot 1}$
3-4	y = 1 , z = 1	$(\overline{G}_{4}^{ex})_{34} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=1}^{k^{*}} \sum_{m=2}^{m^{*}} A_{jkm} \frac{m-1}{j-1} \left[t^{m} \left\{ 1 - \frac{m}{t(m-1)} \right\}^{j} \frac{1}{m-1} \right]$ $(G^{ex})_{34} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=1}^{k^{*}} \sum_{m=2}^{m^{*}} A_{jkm} t \frac{1 - t^{m-1}}{j-1}$

表 3 三元系的参数和四元系参数的关系 Table 3 Relationship of quarternary parameters vs ternary parameters

Ternary	Composition	Model	Relationship
123	t = 0	$(\overline{G}_{1}^{ex})_{123} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{k^{*}} A_{jk0} y^{j} z^{k} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{k^{*}} A_{jk}^{(123)} y^{j} z^{k}$	$A_{jk}^{(123)} = A_{jk0}$
124	t = 1	$(\overline{G}_{1}^{ex})_{124} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} y^{j} z^{k} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{k^{*}} A_{jk}^{(124)} y^{j} z^{k}$	$A_{jk}^{(124)} = \sum_{m=0}^{m*} A_{jkm}$
134	z = 1	$(\overline{G}_{1}^{ex})_{134} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} y^{i} t^{m} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jm}^{(134)} y^{i} t^{m}$	$A_{jm}^{(134)} = \sum_{k=0}^{k^*} A_{jkm}$
234	y = 1	$(\overline{G}_{2}^{ex})_{234} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{jkm} z^{k} t^{m} \frac{k \cdot 1}{j \cdot 1}$ $= \sum_{k=2}^{k^{*}} \sum_{m=0}^{m^{*}} A_{km}^{(234)} z^{k} t^{m}$	$A_{km}^{(234)} = \sum_{j=0}^{j^*} A_{jkm} \frac{k-1}{j-1}$

二、研究论文

Table 4 Relationship of ternary parameters vs binary parameters			
Condition	Relationship		
$k^* \ge k \ge 2$	$A_{2k} = \frac{A_k^{(23)}}{k-1} + \sum_{j=3}^{j*} A_{jk} \frac{1}{j-1}$		
$j^* \ge j \ge 2$	$A_{jl} = A_j^{(13)} - A_j^{(12)} - \sum_{k=2}^{k^*} A_{jk}$		

表4 三元系参数和其二元子系参数的关系

2.2 五元系内各参数间的相互关系

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

各四元子系参数和五元系参数的关系见表 5.

	表 5 各四元子系参数和五元系参数的关系
Table 5	Relationship of quinary parameters vs quarternary parameters

Quarternary	Composition	Relationship
1234	$y_4 = 0$	$A_{a bc}^{(1234)} = A_{a bc0}$
1235	$y_4 = 1$	$A_{a bc}^{(1235)} = \sum_{d=0}^{d*} A_{a bcd}$
1245	y ₃ = 1	$A_{a b d}^{(1245)} = \sum_{c=0}^{c^*} A_{a b c d}$
1345	y ₂ = 1	$A_{a cd}^{(1345)} = \sum_{b=0}^{b^*} A_{a bcd}$
2345	$\mathbf{y}_1 = 1$	$A_{bcd}^{(2345)} = \sum_{a=2}^{a^*} A_{abcd} \frac{b-1}{a-1}$

SELF-SReM 模型中参数的拟合 3

模型推出后的下一步就是待定参数的拟合.本节以三元系模型为例介绍 参数的拟合方法.

3.1 参数拟合的思路

由上一节可见 SELF-SReM 模型中的待定参数是分层次的,如二元系参

数 A_k⁽²³⁾、三元系参数 A_{jn}⁽¹³⁴⁾等等.为了保证模型具有可靠的参数 ,它们的拟合 定值必须分层次进行.即,首先利用二元系的已知信息完成 A_j⁽¹³⁾ 等参数的拟 合.在一个三元系中,将三个二元系的参数分离出来之后,还会有一些未定值 的参数必须依赖该系的整体信息才能进行拟合.n 元系的问题依次类推.这 有两方面的原因.其一,众所周知,二元系的实验结果一般要比三元系的可 靠,而三元系的又比四元系的可靠,分层次进行拟合能保证信息愈可靠的愈 是优先地得到利用;其二,要依赖该多元系整体信息同时拟合的参数常常多 于子系的参数.一个多元系所含组元愈多,必须依赖该系整体信息同时拟合 的参数更是呈指数的增加.而需要同时拟合的参数愈少则其结果愈可靠.所 以必须尽量把各个子系的参数都先分离出来.

3.2 SELF-SReM3 模型中参数的拟合

这里用 SELF-SReM3 模型来说明参数拟合方法. 若 A⁽¹²⁾、A⁽¹³⁾、A⁽²³⁾ 已 知 .该模型可改写为

$$(\overline{G}_{1}^{ex}) - [(1 - z)\sum_{j=2}^{j^{*}} A_{j}^{(12)} y^{j} + z \sum_{j=2}^{j^{*}} A_{j}^{(13)} y^{j} + y^{2} \sum_{k=2}^{k^{*}} A_{k}^{(23)} \frac{z^{k} - z}{k - 1}]$$
$$= \sum_{j=3}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{k^{*}} A_{jk} [y^{j} - \frac{y^{2}}{j - 1}] (z^{k} - z)$$
(2)

此式中的 (\overline{G}_{1}^{ex}) 就是三组元的综合信息. 将各(y,z)坐标和该点上已知的(\overline{G}_{1}^{ex}) 数值代入式(1) 就得到一个可用以进行 j^{*} \ge j \ge 3, k^{*} \ge k \ge 2 条件下 $A_{jk}^{(123)}$ 拟合定值的方程组或矩阵.

$$\begin{vmatrix} \lambda_{32}A_{32} + \dots + \lambda_{j^*k^*}A_{j^*k^*} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \xi_{32}A_{32} + \dots + \xi_{j^*k^*}A_{j^*k^*} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_n \end{vmatrix}$$
 (3)

此矩阵中的 $\lambda \xi 和 \varphi$ 都是某一已算出的数值.

若 j^{*} = k^{*} = 4,由该三元系可得 15 个参数:三个 A₀(A₂₀,A₃₀,A₄₀),三 个 A_{2k}(A₂₂,A₂₃,A₂₄),三个 A₁(A₂₁,A₃₁,A₄₁)和六个 A_{1k}(A₃₂,A₄₂,A₃₃,A₄₃, A₅₄,A₄₄).若缺少 A_k⁽²³⁾的信息,则有九个 A_{1k}(A₅₂,A₄₂,A₅₃,A₄₃,A₅₄,A₄₄,A₂₂, A₂₃,A₂₄)要同时拟合出来.其余类推.若只有 A_i⁽¹²⁾, A_i⁽¹³⁾和 A_k⁽²³⁾的信息,而无

文

若干点上(\overline{G}_{1}^{ex})的数值,则需要同时拟合 12 个参数.此时,体系仍用亚正规溶液描述.若 j^{*} = k^{*} = 2 则完全退化为正规溶液模型;三元系可只靠三个二元系的信息描述.因此,只剩下三个参数(A_{20} , A_{30} , A_{40}).

若已知的不是若干(y,z)点上 \overline{G}_1^{ex} 的数值 ,而是 \overline{G}_2^{ex} 或 \overline{G}_3^{ex} 则应将 模型按它们展开 ,而不是按 \overline{G}_1^{ex} 展开 ,然后将它们分别代入相应的模型展开式 中 构成用以进行参数拟合的方程组.

3.3 组元排序问题

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选-----钢铁冶金卷(A)

式(2)表明,SELF-SReM 模型是从某一个组元着手的. 这就是说,在 SELF-SReM 模型中有一个组元排序的问题. 第一组元的选择尤其重要. 原则 是该组元的已知信息要多而可靠. 其次,以 abcd 四元系为例 若 ab、ac、ad 间 的相似性强于 ba、bc、bd 或 ca、cb、cd 或 da、db、dc 间的相似性,则 a 应为 第一组元.

所以在黑色金属中一般都选碳为第一组元.对 C-Si-Mn-Fe 四元系可有 两种排序方式: C-Fe-Mn-Si 或 C-Mn-Fe-Si. 前者着眼于 C-Fe 和 C-Fe-X 系的 信息,是多而可靠的.后者则可能对高[Mn]区的模拟更有利.在研究硅铁脱 Al, Ca 时,选择合金组元的排序为 Si-Al-Ca-Fe. 对四元锰渣,曾用的排序为 MnO-SiO₂-Al₂O₃-CaO.

3.4 多元系中各组元综合信息的分类

一个体系的整体信息是指该体系所有组元的共同作用. 以三元系为例, 可将它们分作如下几类.

(1)在给定的温度和压力下整个三元系是均相的则已知的某一组元在 全系内之过剩热力学性质就是一种整体信息.这种情况主要出现于有色金属 和熔盐中,例如:Cd-Bi-Sn熔盐等.

(2)在给定的温度和压力下整个三元系是均相的,已知的各组元过剩热 力学性质分别偏集于某一局部.借助表1~2可将它们以不同的形式组成另一 种整体信息,用于参数的拟合定值.

(3) 给定的温度和压力下 在三元系某均相区内或它的一局域内由实测 得到的等活度线、等活度比线或等活度积线都属第三类整体信息. 在熔渣体 系方面 ,文献上已积累了很多等活度线的资料. 另外 ,借助相互作用参数 (Wagner-Lupis 法)或经修正的相互作用参数(Pelton-Bale 法^[6])计算的等活
度线也属于这一类信息. 必须注意,有时实验测得的只是某些特征点上的离 散信息,它们也是有重要价值的.

(4)在给定的温度和压力下部分三元系是均相的.作为其边界之一的某 组元饱和析出线.例如 C-Fe-Mn 等三元系中的 C 饱和线.就是又一类整体信 息.在该线的任一点(y,z)上都有 a_c = 1.

(5) 在给定的温度和压力下三元系的某部分是一液相区. 其边界的一部 分和化学计量化合物平衡. C-Fe-Si 系就是典型例子. 其液相区边界的一部分和 SiC 平衡(见图1). 在这一段边界上. 作为整体信息用于参数拟合的就是在该线 上任一点(y,z)都有 $a_ca_{si} = (K_{sic})^{-1}$.



图 1 二元稳定化合物与液相区的平衡 Fig. 1 Equilibrium between liquid phase and stable binary compound



图 2 三元稳定化合物与液相区的平衡 Fig. 2 Equilibrium between liquid phase and stable ternary compound

这里的 K_{sic}是 SiC 的生成反应平衡常数. 这些体系中含有三元化学计量 化合物 .图 2 所示是它和液相区边界的示意. 此边界上作为整体信息可引入 周国治给出的如下关系^[7]:

$$\frac{dG_B}{d\overline{G}_A} = -\frac{(x_A)_{AB}}{(x_B)_{AB}}$$

$$\frac{d\overline{G}_C}{d\overline{G}_C} = -\frac{(x_A)_{AC}}{(x_B)_{AC}}$$
(4)

此式中的 $(x_A)_{AB}$ 表示 AB 二元系中 A 的 mole 分数.

(6) 液相与非化学计量化合物平衡的边界

以 C-Fe-Cr 三元系为例说明非化学计量化合物与液相间的平衡. 此系中可能出现三种非化学计量化合物: (Fe, Cr)₃C、(Fe, Cr)₂₃ C₆ 和

(Fe, Cr)₇C₃. 按 Gaskell 的研究^[8],可认为,(Fe, Cr)₃C 是 Cr₃C 溶于 Fe₃C 中 而形成的均匀固相;(Fe, Cr)₂₃C₆和(Fe, Cr)₇C₃则是 Fe₂₃C₆和 Fe₇C₃分别溶 于 Cr₂₃C₆和 Cr₇C₃中而形成的均匀固相. 它们都是固溶体.



匡迪

——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

图 3 中平行于 Fe-Cr 二元系的相线 $\alpha'\beta'$ 表示 1 873 K 下的(Fe, Cr)₇C₃. 以 x_{Fe}^* 等表示该线上的某一点 φ' 的组成. 该 线上每一点的 x_{Fe}^* 和 x_{Cr}^* 均不同,但(x_{Fe}^* + x_{Cr}^*): x_{C}^* 为一恒值,(0.7/0.3). α 点上 的金属液与 α' 点上的(Fe, Cr)₇C₃ 平 衡. 因此 若以 M表示 C, Fe, Cr 则有

$$\alpha_{[M],\alpha} = \alpha_{M,\alpha'} \qquad (5a)$$

$$\alpha_{[C],\alpha}^{3} \alpha_{[Cr],\alpha}^{7} = (K_{Cr_{7}C_{3}})^{-1}$$
 (5b)

图 3 非化学计量化合物与液相区的平衡^[9] Fig. 3 Equilibrium between liquid phase and non-stoichiometric compound

 $K_{cr,C_{1}}$ 是 $Cr_{7}C_{3}$ 的生成反应平衡常数.1 873 K下C-Fe-Cr 三元系中有一个三 相区,其中共存的三相除金属液与 中的 β 点和 β '点都是三相达成平衡的

(Fe, Cr)₇C₃ 之外还有 Cr₃C₂. 图 3 中的 β 点和 β ' 点都是三相达成平衡的 点. 在这两点上,

$$\alpha_{[M],\beta} = \alpha_{M,\beta'} \tag{5c}$$

$$\alpha_{[C]}^{2} \alpha_{[Cr]}^{3} = (K_{Cr_{3}C_{2}})^{-1}$$
 (5d)

K_{Cr,C}是 Cr₃C₂ 的生成反应平衡常数.

如上述 非化学计量化合物(Fe, Cr)₇C₃ 是一个固溶体相. 可用如下的 SELF-SReM3 模型来描述它. 该模型所含参数改用 B_{jk} 以便区分,并且 $y_1 = 1$ - $x_2 = 0.7$.

$$\overline{G}_{C}^{ex} = \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} B_{ab} y_{1}^{a} y_{2}^{b}$$
(6a)

$$\overline{G}_{Fe}^{ex} = \sum_{a=2}^{a^{*}} \frac{B_{a0}}{a-1} + \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} B_{ab} \Big[1 - \frac{a-b}{y_{1}(a-1)} \Big] y_{1}^{a} y_{2}^{b}$$
(6b)

$$\overline{G}_{Cr}^{ex} = \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} \frac{B_{ab}}{a-1} + \sum_{a=2}^{a^{*}} \sum_{b=0}^{b^{*}} B_{ab} y_{1}^{a} y_{2}^{b} \zeta$$
(6c)

式中

$$\zeta = 1 - \frac{a - b}{y_1(a - 1)} - \frac{b}{y_1y_2(a - 1)}$$

利用式(5)、(6)就能统一地描述 Cr_3C_2 、(Fe, Cr)₇C₃ 和合金液. 即,它们就是 该系的整体信息.

(7) 三元系中两互不溶的液相边界以及纯组元和液相平衡的两相区 边界.

三元系中也有互不溶的 α 相和 β 相平衡 ,但相应的结线往往不平行于三 元相图的 AB 边界. 图 4 以 e 和 s 两点表示两互不溶液相的组成 ,则



with liquid phase

当 e 或 s 点为浓度三角形的端点时(如图 5),用上式也可计算纯组元和 液相平衡时两相区边界上的热力学信息^[7].

(8)属于不同温度条件的信息,可用下式拟合:

$$A_{jkm}(T) = \eta_{jkm} - \sigma_{jkm}T$$
(8)

四元系的信息与上述三元系的相似 区别仅在于点上的信息变为线上的 信息 线上的信息变为面上的信息.

3.5 体系旋转——SELF-SReM5 模型中参数拟合的对策

匡迪

选——钢铁冶金卷(A

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

在 SELF-SReM5 模型中将有更多的参数需要根据该五元系的整体信息 拟合定值 必须设法减少这一类参数.

此法还得从三元系说起. 设三元系 abc ,其中 a 是第一组元. 当模型的 j^{*} = k^{*} = 4 且其三个二元子系的信息全都已知的条件下需依赖最后一步拟 合来定值的参数是: A_{52} 、 A_{53} 、 A_{54} 、 A_{42} 、 A_{43} 和 A_{44} . 令 $\mu = x_2/x_3$,将此三元系 的 G^{ex}按组元的摩尔分数 x_1 、 x_2 、 x_3 展开. 然后 将该三元系"旋转"一下 ,即令 c 为第一组元 ,或排序改成:<u>cab</u>. 为易于分辨起见 ,此时的模型参数改写为 C_{km} . 必须注意 ,此时模型中

$$y = 1 - x_{3} \neq 1 - x_{1}$$

$$z = \frac{x_{2}}{x_{1} + x_{2}} \neq \frac{x_{3}}{x_{2} + x_{3}}$$
(9)

同样,令: $j^* = k^* = 4$, $\lambda = x_1/x_2$, 将用 C_{ikm} 为参数的 G^x 表达式展开.

这两个展开式是从两个不同的角度描述同一体系的同一性质,因此由同 类项相等可得

-
$$(4A_{40} + 3A_{41} + 2A_{42} + A_{43})x_2x_3^3 = C_{41}x_2x_3^3$$
 (10a)

$$- (3A_{30} + 2A_{31} + A_{32})x_2x_3^3 = - (C_{31} + 2C_{41})x_2x_3^2$$
 (10b)

等转换关系.由于 C_{31} 、 C_{41} 是易于定值的参数,所以有了式(10)的辅助,若 j^{*} = k^{*} = 4, SELF-SReM3 模型要依赖该三元系本体的信息一次拟合出来的 参数可减至 $3 \sim 4$ 个.

此法在四元系以上的 SELF-SReMn 模型中的推广会更繁杂一些.

4 SELF-SReM 模型中拟出参数间的匹配关系

任何一个热力学模型,其拟出参数的可靠性对该模型的计算结果都有举 足轻重的作用.在 SELF-SReM 模型中这种可靠性首先在于不同层次的参数 间有确定的匹配关系.它们源于表 1~5.实际上,这也相应于要求所用已知 信息能相互匹配.这些匹配关系可在参数拟合过程中作为一类约束引入,也 可以在参数拟出后用于进行它们的校核. 自然,这是从理论上校核拟出参数的方法.

4.1 四元系中各三元参数间的匹配关系

按 SELF-SReM4 模型,当四个三元系组成一个四元系时,信息来源很不一致的各三元参数必须满足表6所示的关系.

表 6 四元系中各三元参数间的匹配关系 Table 6 Correspondency among ternary parameters in quarternary system

Condition	Correspondency	
$j^* \ge j \ge 2$	$A_{j_0}^{(134)} = \sum_{k=0}^{k^*} A_{j_k}^{(123)}$	
$j^* \ge j \ge 2$	$\sum_{m=1}^{m^*} A_{jm}^{(134)} = \sum_{k=1}^{k^*} [A_{jk}^{(124)} - A_{jk}^{(123)}]$	
$k^* \ge k \ge 2$	$\sum_{m=1}^{m^*} A_{km}^{(124)} = \sum_{j=2}^{j^*} \left[A_{jk}^{(124)} - A_{jk}^{(123)} \right] \cdot \frac{k-1}{j-1}$	
$k^* \ge k \ge 2$	$A_{k0}^{(234)} = \sum_{j=2}^{j^*} A_{jk}^{(123)} \frac{k-1}{j-1}$	

4.2 五元系中各四元参数间的匹配关系

SELF-SReM5 模型中 各四元参数间有必须遵守的匹配关系(见表7).

表7 五元系中各四元参数间的匹配关系

Table 7
 Correspondency among quarternary parameters in a quinary system

Condition	Correspondency
$2\leqslant a\leqslant a^{*}$, $d=0$	$A_{ab0}^{(1245)} = \sum_{c=0}^{c^*} A_{abc}^{(1234)}$
$2 \leqslant a \leqslant a^*$, $d = 0$	$A_{ac0}^{(1345)} = \sum_{b=0}^{b*} A_{abc}^{(1234)}$
$2 \leqslant a \leqslant a^*$, $d = 0$	$A_{bc0}^{(2345)} = \sum_{a=2}^{a^*} A_{abc}^{(1234)} \frac{b-1}{a-1}$

$2 \leq a \leq a^*$	$\sum_{c=0}^{c^*} A_{a bc}^{(1235)} = \sum_{d=0}^{d^*} A_{a bd}^{(1245)}$
$2 \leq a \leq a^*$	$\sum_{b=0}^{b^*} A_{abd}^{(1245)} = \sum_{c=0}^{c^*} A_{acd}^{(1345)}$
$2 \leq a \leq a^*$, $2 \leq b \leq b^*$	$\sum_{a=2}^{a^*} A_{abc}^{(1235)} \frac{b-1}{a-1} = \sum_{d=0}^{d^*} A_{bcd}^{(12345)}$

5 SELF-SReM 简化模型

道

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

若一个多元系只有一个浓组元,则应该用常规的活度相互作用参数法完成分析.本节所讨论的是一多元系至少含两个浓组元的情况,此时应该用 SELF-SReM简化模型.简化的原则就是降低该稀组元相应的阶数.以 SELF-SReMB 模型的简化为例,改用 SELF-SReMB⁻命名.若该三元系含有一个稀组 元 将其排为第三组元,则 SELF-SReMB⁻模型为

$$\overline{G}_{1}^{ex} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{1} A_{j} y^{j} z^{k}$$
(11a)

$$\overline{G}_{2}^{ex} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \frac{A_{j_{0}}}{j-1} + \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=2}^{l} A_{j} \Big[1 - \frac{j-k}{y(j-1)} \Big] y^{j} z^{k}$$
(11b)

$$\overline{G}_{3}^{ex} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{1} \frac{A_{jk}}{j-1} + \sum_{j=2}^{j} \sum_{k=2}^{1} A_{jk} \Big[1 - \frac{j-k}{y(j-1)} \frac{k}{yz(j-1)} \Big] y^{j} z^{k}$$
(11c)

$$\overline{G}^{ex} = \sum_{j=2}^{j^{*}} \frac{A_{j0}}{j-1} + \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=1}^{l} \frac{A_{jk}}{j-1} y z - \sum_{j=2}^{j^{*}} \sum_{k=0}^{l} \frac{A_{jk}}{j-1} y^{j} z^{k}$$
(11d)

可见,SELF-SReM3⁻模型的要点只是将相应于稀组元浓度坐标 z 的阶数 k^{*} 限于 1. 由于在给定的条件下 z 的量级至少要比 y 的低一个量级,所以它的次方限于 1 已足够. 这样简化后,SELF-SReM3⁻模型总共仅有六个参数要拟合定值. 它们是 A₂₀、A₃₀、A₄₀、A₂₁、A₃₁、A₄₁. 另一方面,SELF-SReM3⁻模型依然保持了对两个浓组元相互作用的描述精度.

当一个四元系中第三和第四两组元均为稀的时,在 SELF-SReM4⁻ 模型 中 k^{*} 和 m^{*} 同样减为 1,因而总共仅有九个参数要拟合定值. 它们是 A₂₀₀、 A₃₀₀、A₄₀₀、A₂₁₀、A₃₁₀、A₄₁₀、A₂₁₁、A₃₁₁、A₄₁₁. 若该四元系中仅第四组元为稀的 时,SELF-SReM4⁻ 模型总共仅有 27 个参数要拟合定值. 它们是 A_{200} 、 A_{300} 、 A_{400} 、 A_{210} 、 A_{310} 、 A_{410} 、 A_{220} 、 A_{320} 、 A_{420} 、 A_{230} 、 A_{330} 、 A_{430} 、 A_{240} 、 A_{340} 、 A_{340} 、 A_{440} 、 A_{211} 、 A_{311} 、 A_{411} 、 A_{221} 、 A_{321} 、 A_{421} 、 A_{231} 、 A_{431} 、 A_{241} 、 A_{341} 、 A_{441} .

在这些简化模型的参数拟合中,可充分利用许多学者推出的活度相互作用参数.例如在 Fe-S 系中用相互作用参数法计算 a_[s]作为参数拟合所需的已知信息.对铁基的 Fe-Cr-P 合金,若仅[P]是稀组元,也可用修正的相互作用参数法计算 a_[P],以便为参数拟合提供已知信息.

6 SELF-SReM 模型用于相图预报的潜力

SELF-SReM 模型的本意在组元活度的计算. 众所周知,组元活度和 相图总是紧密联系在一起的. 但当前用于相图预报的模型并非 SELF-SReM 模型,而是 Lukas 程序(TERGSS, TERFKT)和周国治创立的综合几 何模型^[10]等. 为了说明 SELF-SReM 模型也能用于相图预报,必须阐明 SELF-SReM 模型的 A_{jk} 参数能转换为 Lukas 程序的参数或综合几何模型 的参数.

6.1 A_{ik} 参数向 R-K 式参数和 Lukas 程序参数的转换

此项研究是由唐恺完成的,他将 A_k 参数转换成 R-K 式参数和 Lukas 程 序参数后用于 Si-Al-Ca-Fe 四元系的互不溶两液相区的预报^[11].

设 R-K 式中的参数为 B_i. 一个二元系的过剩摩尔自由能可用 SELF-SReM2 模型或 R-K 式描述如下:

$$\overline{\mathbf{G}}^{\text{ex}} = \sum_{2}^{j^{*}} \frac{\mathbf{A}_{j}}{\mathbf{j} - 1} \mathbf{y} + \sum_{2}^{j^{*}} \mathbf{A}_{j} \mathbf{y}^{j} = \mathbf{x}_{1} \mathbf{x}_{2} \sum_{0}^{j^{*}} \mathbf{B}_{i} (\mathbf{x}_{1} - \mathbf{x}_{2})^{i}$$
(12)

因此 得

$$B_{0} = A_{2} + \frac{3}{4}A_{3} + \frac{7}{12}A_{4} + \frac{15}{32}A_{5}$$

$$B_{1} = \frac{1}{4}A_{5} - \frac{1}{3}A_{4} - \frac{11}{32}A_{5}$$

$$B_{2} = \frac{1}{12}A_{4} + \frac{5}{32}A_{5}$$

$$B_{3} = \frac{1}{32}A_{5}$$
(13)

$$\mathbf{G}^{\text{ex}} = \sum_{i=1}^{j-1} \sum_{j=i+1}^{3} \mathbf{G}_{ij}^{\text{ex}} + \prod_{k=1}^{3} \mathbf{x}_{k} \mathbf{B}_{123}$$
(14a)

$$G^{ex} = (1 - z) \sum_{j=2}^{j^{*}} \frac{A_{j}^{(12)}}{j - 1} (y - y^{j}) + z \sum_{j=2}^{j^{*}} \frac{A_{j}^{(13)}}{j - 1} (y - y^{j}) + y^{2} \sum_{k=2}^{k^{*}} \frac{A_{k}^{(23)}}{k - 1} (z - z^{j})$$

- $\sum_{3}^{j^{*}} \sum_{2}^{k^{*}} \left[\frac{A_{jk}}{j - 1} (y^{j} - y^{2}) (z^{k} - z) \right]$ (14b)

式(14a)中第一项为三个二元子系的贡献. 式(14b)的前三项是三个二元子 系的贡献. 所以, $\prod_{k=1}^{3} x_k B_{123}$ 和 $\sum_{3}^{j^*} \sum_{2}^{k^*} \left[-\frac{A_{jk}}{j-1} (y^j - y^2)(z^k - z) \right]$ 必定是相对 应的. 设: j^{*} = k^{*} = 4 在 $\frac{x_2}{x_3} = \mu$ 的线上, 有

$$(B_{123})^{3} = \frac{1}{2} \Big[A_{52} + A_{53} \Big(\frac{2+\mu}{1+\mu} \Big) + A_{54} \Big(\frac{2+\mu}{1+\mu} \Big) \frac{3+3\mu+\mu^{2}}{(1+\mu)^{2}} \Big] \frac{1}{3} [x_{3}(1+\mu)+1] \\ \cdot \Big[A_{52} + A_{53} \Big(\frac{2+\mu}{1+\mu} \Big) + A_{54} \Big(\frac{2+\mu}{1+\mu} \Big) \frac{3+3\mu+\mu^{2}}{(1+\mu)^{2}} \Big]$$
(15)

即精确地说 Lukas 程序中的参数 B123之值应是组成的函数.

6.2 A_{ik} 参数向综合几何模型参数的转换

周国治创建的综合几何模型^[10]使几何模型进入理论模型的范畴. 但它仍然只依靠二元系信息进行预报,所以特别是在描述含多相的三元系时不可避免地引入误差. SELF-SReM 模型则能有效地处理三元系的单相区. 阐明两种参数的转换对两模型的互补是有益的.

这里,用 x_i表示三元系中的摩尔分数,用 x_i表示二元系中的摩尔分数. 按综合几何模型,二元系的过剩自由能为

$$\Delta \mathbf{G}_{ij}^{ex} = \underline{\mathbf{x}}_{i} \ \underline{\mathbf{x}}_{j} [\mathbf{B}_{0}^{(ij)} + \mathbf{B}_{1}^{(ij)} \ \underline{\mathbf{x}}_{j} + \mathbf{B}_{2}^{(ij)} \ \underline{\mathbf{x}}_{j}^{2}]$$

$$\underline{\mathbf{x}}_{i} = \mathbf{x}_{i} + \mathbf{x}_{k} \boldsymbol{\xi}_{ij}^{k}$$
(16)

展开综合几何模型的三元系过剩自由能表达式. 其中所含的参数是九个 B_n^(ij) 和三个 ξ_{ij} . 同时,设:j^{*} = k^{*} = 4及 μ = (x_2/x_3) + 1 按(x_1 , x_2 , x_3)展 开 SELF-SReM3 模型. 由两个展开式共得 14 个等式,但其中的两个是非独立 的,所以总共是如下的 12 个等式:

$$\mathbf{B}_{0}^{(12)} = \left[\mathbf{A}_{2}^{(12)} + \frac{1}{2}\mathbf{A}_{3}^{(12)} + \frac{1}{3}\mathbf{A}_{4}^{(12)}\right]$$
(17a)

$$[B_{1}^{(12)} - B_{0}^{(12)}] = - A_{2}^{(12)}$$
(17b)

$$B_{2}^{(12)} = \frac{1}{3} A_{4}^{(12)}$$
 (17c)

$$[B_{0}^{(31)} + 2B_{1}^{(31)} + 3B_{2}^{(31)}] = A_{2}^{(13)}$$
(17d)

$$[3B_{2}^{(31)} + B_{1}^{(31)}] = -\frac{1}{2}A_{3}^{(12)}$$
(17e)

$$B_{2}^{(31)} = \frac{1}{3} A_{4}^{(13)}$$
(17f)

$$B_{1}^{(12)} - B_{0}^{(12)} - B_{1}^{(12)}\xi_{12} - B_{2}^{(31)} - B_{1}^{(31)} - B_{0}^{(31)} - 2B_{2}^{(31)}\xi_{31} - B_{1}^{(31)}\xi_{31} + B_{0}^{(23)} + B_{1}^{(23)} + B_{2}^{(23)} - B_{1}^{(23)}\xi_{23} - 2B_{2}^{(23)}\xi_{23} + B_{2}^{(23)}(\xi_{23})^{2} = - 2A_{20} - A_{21} + \frac{A_{23}}{\mu} + 2\frac{A_{24}}{\mu} + (\mu - 1)\frac{A_{24}}{\mu^{2}}$$
(17g)
$$2B_{2}^{(12)} - 2B_{2}^{(12)} + B_{2}^{(12)}\xi_{23} - 2B_{2}^{(12)}\xi_{23} + B_{2}^{(31)}(\xi_{23})^{2} + B_{2}^{(31)}\xi_{23} - 2B_{2}^{(31)}\xi_{23} + B_{2}^{(31)}\xi_{23} - 2B_{2}^{(31)}\xi_{23} - 2B_{2}^{(31)}\xi_{23}$$

$$2B_{2}^{(12)} - 2B_{1}^{(12)} + B_{1}^{(12)}\xi_{12} - 2B_{2}^{(12)}\xi_{12} + B_{2}^{(31)}(\xi_{31})^{2} + B_{1}^{(31)}\xi_{31} + 2B_{2}^{(31)}\xi_{31} - B_{1}^{(23)} - 2B_{2}^{(23)} + B_{1}^{(23)}\xi_{23} + 4B_{2}^{(23)}\xi_{23} - 2B_{2}^{(23)}(\xi_{23})^{2} = -\frac{1}{2}(3A_{30} + A_{31})$$
(17h)

$$B_{2}^{(12)} - B_{1}^{(12)} + B_{1}^{(12)}\xi_{12} - 2B_{2}^{(12)}\xi_{12} + B_{2}^{(12)}(\xi_{12})^{2} + B_{1}^{(31)} + 2B_{2}^{(31)} + B_{1}^{(31)}\xi_{31} + 4B_{2}^{(31)}\xi_{31} + B_{1}^{(23)}\xi_{23} + 2B_{2}^{(23)}\xi_{23} - 2B_{2}^{(23)}(\xi_{23})^{2}$$

$$= -\frac{1}{2} \left(3A_{30} + 2A_{31} + A_{32} - \frac{A_{34}}{\mu} \right)$$
(17i)

 $4B_{2}^{(12)}\xi_{12} - B_{2}^{(12)}(\xi_{12})^{2} - 3B_{2}^{(12)} - 2B_{2}^{(31)}\xi_{31} - B_{2}^{(31)}(\xi_{31})^{2}$

$$+2B_{2}^{(23)}(\xi_{23})^{2} - 2B_{2}^{(23)}\xi_{23} = -2A_{40} - A_{41} - \frac{1}{3}A_{42}$$
(17j)

$$2B_{2}^{(12)}\xi_{12} - 3B_{2}^{(12)} - B_{2}^{(31)}(\xi_{31})^{2} + B_{2}^{(23)} - 2B_{2}^{(23)}\xi_{23} + B_{2}^{(23)}(\xi_{23})^{2}$$
$$= -\frac{4}{3}A_{40} - \frac{1}{3}A_{41}$$
(17k)

$$2B_{2}^{(12)}\xi_{12} - B_{2}^{(12)}(\xi_{12})^{2} - B_{2}^{(12)} - B_{2}^{(31)} - 2B_{2}^{(31)}\xi_{31} + B_{2}^{(23)}(\xi_{23})^{2}$$
$$= -\frac{4}{3}A_{40} - \frac{1}{3}A_{41} - \frac{2}{3}A_{42} - \frac{1}{3}A_{43}$$
(171)

应该注意,式(17)也是一种将三组元的综合贡献非线性地投影到二元 子系上去的方法.

7 SELF-SReM 模型的特点

匡 迪 父

选-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

SELF-SReM 模型属高阶亚正规熔体模型范畴 模型中只含一套 A_{abed}...参数. 它用截尾多项式来描述体系的过剩自由能. 在亚正规熔体模型的理论中,不仅考虑了邻近原子间的特征能量(内能与对外的相互作用能之和),还将次邻近原子构成的簇的特征能量纳入其考查的范围. 体系过剩自由能的亚正规熔体模型表达式为

$$\Delta G^{ex} = A_1 x_1 x_1 + A_2 x_1^2 x_1 + A_3 x_1 x_1^2 + A_4 x_1^2 x_1^2 + \dots$$
 (18)

唐恺已用统计热力学证明^[12]:该A₁、A₂、A₃、A₄等分别表示 i-j 原子对、 i-i-j 原子簇、i-j-j 原子簇和 i-i-j-j 原子簇特征能量的参数. 而 SELF-SReM3 模型中的 z 对应的不是一个组元而是由三个组元构成的原子簇. 因此 ,与 z 相应 的 A_{jk} 参数不仅反映与第三组元有关的特征能量,而且它含有三个组元的整 体信息. 正因为 A_{abed...}参数有明确的物理意义,因此 SELF-SReM 模型是一个 理论模型. 它为今后沟通宏观性质与微观结构的研究工作打下了重要的基 础.

和经验模型不同,在 SELF-SReM 模型中 A_{abed...}参数是分层次的. 即它们 由二元系参数、三元系参数、四元系参数......n 元系参数组成. 并且,子系的 参数都是通用性的. 例如在所有含 C 的 Fe 基合金中 C-Fe 二元系参数 A_c^{C-Fe} 是惟一的. 若以 $\xi^{(n)}$ 表示 n 阶 Wagner-Lupis 型活度相互作用系数 ,则 A_{jkm} 这一组参数就相当于 j^{*} + k^{*} + m^{*} = n 条件下的 $\xi^{(n)}$ /RT. 由此可见 ,SELF-SReM4 模型将稀溶液中的活度计算和浓溶液中的活度计算完全统一起来;它可以给出 Mn、Si、Cr 等其他元素为熔剂时的"活度相互作用系数".

SELF-SReM 模型是严格的. 模型所含 A_{abd...}参数的拟合是在各种已知信 息通过 Gibbs-Duhem 公式构成的共同制约下实施的. 这是有别于经验模型的 又一个特点. 在参数拟合时 SELF-SReM 模型强调全面利用可靠的各种信息, 包括由相图提取的信息. 它们可以是离散型的数据,通过 SELF-SReM 模型而 成为集合的知识. 在多元系本体内,最常用的已知信息是元素的饱和线及面, 或化合物的析出线及面. 这类实测难度较小,易于得到可靠结果. 这样即保持 了严格性和精确性,在缺少某些信息时又有灵活运用的可能. 在铁基合金的 中等浓度区域应用 Pelton-Bale 建议的修正相互作用参数法提供一些数据也 是有益的. SELF-SReM 模型中还引入了不同温度下的已知信息,定义

 $A_{abcd...} = \eta_{abcd...} + \sigma_{abcd...} T$

由此可见 A_{abed}...正是相应原子簇的过剩自由能.

SELF-SReM 模型的设计从两方面保证愈可靠的已知信息对模型起愈大的作用. 一方面,由于二元系的信息较多且准确度较高,所以拟合总是分层次地进行,即先拟合二元系参数,再三元系,再四元系等等. 另一方面,各二元子系信息的可靠性也不是同等的,因此又有一个组元分序的问题. 例如,C-Fe-Cr 三元系中 C-Fe 二元系的信息(a_c)最可靠,Fe-Cr 的次之,C-Cr 的又次之. 选择 C 为第一组元,则由 C-Fe 系信息拟合能得到可靠的 A₀₀,它们对模型计算结果的影响也最大.

SELF-SReM 模型在进行参数拟合时,体系是封闭的. 多项式截尾所引起的误差已计入最后拟合定值的参数中. 例如,C-Cr-Fe-Ni 和 C-Cr-Fe-P 两个四元均相区中,C-Cr-Fe子系的参数完全相同而且其误差也只限于该子系内.

SELF-SReM 模型还特别提出了各子系的参数在它们组成多元系时能否相互吻合的问题,并给出辨别的方法. 若通不过校验,说明用于参数拟合的某些已知信息其可靠性有问题.

SELF-SReM 模型中含有一个简化模型,用以分析含两个以上浓组元和若干个稀组元的多元系.

SELF-SReM 模型着眼于多元均相(单一液相或单一固相)区全域内组元 活度的系统化,为工程问题的热力学预测提供足够可靠的组元活度数据库,

目前还未全面介入相图预测领域.

References

- Pelton A D, Flengas S N. An analytical method of calculating thermodynamic data in ternary systems. Can J of Chemistry ,1969 47:2283-229
- [2] 王之昌. 三元系热力学性质的解析计算法. 中国科学(A),1986,16(8):862-873
 WANG Zhi-chang. An analytical method of calculating the modynamic properties in ternary systems. Science in China Serial A,1986,16(8):862-873
- [3] Zhang X B, Jiang G C, Tang K, et al. Asub-regular solution model used to predict the component activities of quarternary systems. CALPHAD ,1997 21(3):301-309
- [4] Jiang G C , Xu K D. A review on thermodynamic solution model. ISIJ The 8th Japan-China Symp. on Sci. & Technol. of Iron & Steel. Tokyo : The Iron and Steel Institute of Japan ,1998. 182–186
- [5] Zhang X B , Jiang G C , Xu K D. Evaluation of component activity in molten MnO-SiO₂-Al₂O₃-CaO system with model SELF-SReM4. J Iron & Steel Res Int. 2000 7(1):6-8
- [6] Pelton A D, Bale M R. A modified interaction parameter formalism for non-dilute solutions. Metall Trans ,1986 ,17A:1211-1215
- [7] 周国治. 三元系中两相区边界上的活度. 中国科学 ,1978 &(3):312-324
 Chou K C. The activity on the boundary of two-phase field in ternary systems. Science in China ,1978 &(3):312-324
- [8] Gaskell D R. The practical use of phase diagrams. J of Phase Equilibria ,1993 ,14(5): 543-556
- [9] Griffing A R, Torgeng W D, Healy G W. C-Cr-Fe liquidus surface. Transcations of the Metallurgical Society of AIME
- [10] Chou K C, Wei S K. A new generation solution model for predicting thermodynamic properties of a multicomponent system from binaries. Metall Trans ,1997 28B(6):439-445
- [11] 唐恺. 多元亚正规熔体模型 SELF-SReM4.1的研究及其在冶金过程分析中的应用
 [D]. 上海:上海大学,1997.83-87
 TANG Kai. Study on subregular solution model SEIF-SReM4.1 for multicomponent system and the application to analyzing metallurgical processes[D]. Shanghai: Shanghai U-niversity,1997.83-87
- [12] 唐恺. 冶金熔体热力学模型的研究[D]. 北京:北京科技大学 2000.9-12
 TANG Kai. Study on thermodynamic solution model for metallurgical melts[D]. Beijing: University of Sci. & Tech. Beijing: 2000.9-12

Model of High Order Sub-regular Melt

Abstract The SELF-SReM model belongs to the high order sub-regular melt model. It systemized the components activities for multi-component metal liquid and the whole homogeneous in metallurgical slag, and provides a reliable activity databank of components for thermodynamic prediction of engineering. The characteristic, structure, simple form, fitting method of parameters, matching relationship of parameters at different levels and probability to forecast phase diagram in this model are presented systematically.

不锈钢高铬铁液的脱磷**

摘要 讨论和分析了高铬铁液氧化脱磷和还原渣系脱磷的特点以及碳的影响 提出高铬铁母液用氧化法脱磷 废钢返回法冶炼不锈钢用还原法脱磷.

磷对不锈钢的局部腐蚀和加工性能有不利影响 冶金专家在上世纪就提出脱磷到 14×10^{-4} % 的要求^[1].

在现有的不锈钢冶炼工艺中,磷含量是通过严格控制原材料中的磷来控制.由于低磷原材料的缺乏和日益增长的价格因素,世界各国的冶金工作者都在致力于研究开发高铬铁液的脱磷技术.日本《特殊钢》杂志将不锈钢脱磷的研究列为21世纪特殊钢精炼的重大课题之一^[2].

研究开发中的不锈钢脱磷技术可分为氧化脱磷和还原脱磷.氧化脱磷过 程需要 BaO 基或碱金属氧化物基的碱性渣,钢中的磷是以磷酸盐的形式脱除.而还原脱磷需要 Ca 基熔剂,钢中的磷是以磷化物的形式脱除.本文从碳 含量在高铬铁液脱磷中的作用出发阐述两者之间的关系.

1 氧化脱磷的特点及碳的影响

1.1 最高氧位(弱氧化势脱磷)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

氧化脱磷的反应式可写为

$$[P] + 5/4O_2 = 1/2(P_2O_5)$$

$$\Delta G^0 = -666\ 210 + 271.7\ T$$
(1)

* 本文合作者:郭曙强、蒋国昌.原发表于《特殊钢》23(4),1~8(2002)

不锈钢在氧化脱磷的同时还存在如下反应:

$$[Cr] + 3/4O_2 = 1/2(Cr_2O_3)$$

$$\Delta G^0 = -553\ 700\ +170\ 34\ T$$
(2)

因此它不同于传统的碳钢与低合金钢氧化脱磷. 不锈钢的氧化脱磷关键 是解决脱磷保铬的矛盾. 从保铬的角度来说 ,氧位又不能过高. 假设所用渣系 为 Cr₂O₃ 饱和 则由式(2)得

19. 12 T · lg{
$$\alpha_{[Cr]}$$
 · $p_{O_2}^{3/4}$ } = - 553 700 + 170. 34 T (3)

根据上式可算得 Cr₂O₃ 的分解压力,由此计算得到在给定温度条件下脱 磷时的"最高氧位"p_o. 温度越低,"最高氧位"越小. 对于铬不锈钢,1 723 K时 的最高氧位约是 10⁻¹³. 当采用氧化法对高铬铁液进行脱磷时,若氧位大于 "最高氧位",钢中铬的氧化量将大大增加,导致回收率降低. 因而,高铬铁液 氧化脱磷应是弱氧化势脱磷.

1.2 碳的影响

研究表明当不锈钢液中碳含量低时脱磷率极低,许多渣系存在一个最佳 碳含量范围,在该范围内可获得较好的脱磷效果(图1^[3]).





[Cr], [P], [C]三元素之间的选择性氧化概念^[4]可用来阐述这种现 象.实际上 P₀并非只取决于[P]和[Cr], 钢中还有碳参与反应:

匡迪

Ŷ

选-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

$$[C] + 1/2O_2 = CO(g)$$

$$\Delta G^0 = -114\,400 - 85.77 \text{ T}$$
(4)

以 Cr18 钢为例 图 2 示出了1 773 K时用 BaO 基脱磷剂脱磷的情况,三个 主要合金成分的活度是用 SELF-SReM4^[5]模型计算的,可见,三条曲线有两个 相交点,代表了两个临界[C],第一个临界[C]_c_c是热力学上保铬必需的碳含 量,第二个临界[C]_c_p是平衡条件下脱磷的极限[C],显而易见,两个临界点定 义了高铬铁液氧化脱磷的最佳碳含量范围,在此范围内[Cr],[P],[C]三者 之间,与[Cr]平衡的氧位最高,与[C]平衡氧位次之,与[P]平衡的氧位最低, 磷优先氧化.此时,即使氧位较高,[Cr]仍不会过度烧损,因为该条件下热力学 上[C]有还原(Cr₂O₃)的能力.若[C] < [C]_{cc}, 锦将大量烧损,若[C] > [C]_{cp}, 优先氧化的是碳,脱磷效率降低.



Fig. 2 Selective oxidation among [Cr], [P] and [C], and critical [C] with different conditions [Cr] = 18%, [P] = 0.02%, (P₂O₅) = 0.05%

碳在不锈钢氧化脱磷中还起着另一个作用,即改变钢中碳和磷的活度, 董元篪等对高铬铁基熔体中磷和铬的活度进行了研究,得出了磷、碳与铬的 活度相互作用系数分别是^[6]: $\varepsilon_{\rm C}^{\rm C} = -6.55 \quad \varepsilon_{\rm p}^{\rm C} = 13.38 \quad ([{\rm Cr}] = 0\% \sim 20\%)$

可见碳可降低铬的活度,大幅度提高磷的活度,显然较高[C]有利于不锈钢的 氧化脱磷.

2 还原脱磷的特点及碳的影响

还原脱磷渣系多为 Ca 基渣系 反应式为

$$Ca_3P_2 + 4O_2 = Ca_3(PO_4)_2$$

 $\Delta G^0 = -3626436 + 793.32 T$ (5)

是氧化脱磷还是还原脱磷,由临界氧位决定. 佐野曾报道了两个渣系的临界氧位 图 3 是 1 823 K 下 CaO(41%)-Al₂O₃ 系的规律,其临界氧位是 10^{-18.7} MPa^[7]. 所以,还原脱磷只在非常低的氧位下才有可能.





当用 Ca 基渣系作为脱磷剂时,碳含量是影响不锈钢还原脱磷过程的一个重要因素.当加入含 Ca 脱磷剂,Ca 在脱磷的同时,也有可能和碳作用生成 CaC₂,即发生[P]和[C]竞争夺 Ca 的反应:

二、 研

究论文

$$CaC_2 + 2/3[P] = 1/3(Ca_3P_2) + 2[C]$$

$$\Delta G^0 = 590 837 - 107.82 T$$

$$K = \alpha_{(Ca,P_2)}^{1/3} \alpha_{[C]}^2 / (\alpha_{(CaC_2)} \alpha_{[P]}^{2/3})$$
 (6)

这表明在用 Ca、CaSi 和 CaC₂ 作为脱磷剂进行脱磷时,金属液的碳含量 不宜过高. 取 $\alpha_{(CaC)} = 1$ 时 $\alpha_{[C]} = \alpha_{[C]}^*$, $\alpha_{[C]}^*$ 称为临界活度,该值约为0.7 ~ 1.0. 当 $\alpha_{[C]} < \alpha_{[C]}^*$ 时,表明有较高的脱磷率. 当 $\alpha_{[C]} > \alpha_{[C]}^*$ 时,如用 Ca 作脱 磷剂还原脱磷, Ca 更易与[C]结合生成 CaC₂ 析出,如用 CaC₂ 作脱磷剂还原 脱磷时, CaC₂ 不易分解,起不到脱磷的作用,故而脱磷效率急剧下降 (图 4^[8]).





在开发一种不锈钢还原脱磷工 艺实验中^[9],碳含量在 0.32% ~ 0.76% 范围内时未发现脱磷率与碳 含量 有 明 显 的 关 系,却 发 现 Δ [C](=[C]_始 - [C]_終)与脱磷率 存在一定的关系(图 5).可见, Δ [C]小的炉次,脱磷率高, Δ [C]大 的炉次脱磷率低.这说明C与Ca反 应生成CaC₂,消耗了Ca,导致Ca利 用率下降,脱磷率下降.

匡 迪 选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)





Fig. 5 Effect of Δ [C] on dephosphorization rate of stainless steel

3 结论

氧化脱磷要求[C] = 2% ~ 6%;还原脱磷要求初始[C] < 1.0%.对 于采用熔融还原等工艺生产出的不锈钢母液而言,其碳含量正好在氧化脱磷 所需的最佳范围之内,建议采用氧化法脱磷.对于采用返回法冶炼不锈钢出 现的脱磷问题,因碳含量低,更适合采用还原法脱磷.

本课题为上海市科委自然科学基金资助项目(G01158).

参考文献

- [1] Koros P J. Ladle Metallurgy-The Next Decade. Iron & Steel Maker, 1986, 13(12):21
- [2] 高知尾清孝 向井孝 若桑英彦.21 世纪は特殊钢の时间だ.特殊钢[日],1986 36(3):
 51
- [3] Lee Y E. Dephosphorization of Chromium Containing Steel. Steel Research , 1993 , 64(4):41
- [4] Jiang Guochang, Guo Shuqiang, Zhang Xiaobing, et al. Journal of Iron and Steel Research, 2000, 7(2):50
- [6] 董元篪 ,郭上型. 高铬熔体中磷和铬的活度的研究. 中国-瑞典冶金科技合作第三阶段 共同研究论文集 ,1992 220
- [7] Tabuchi S. Sano N. Metall. Trans. , 1984 , 15B(2):351
- [8] Kitamura T, Funazaki M, Iwanami Y. Trans. ISIJ, 1984, 24(8):631
- [9] 郭曙强 壮云乾 蒋国昌 等. 不锈钢的还原脱磷试验研究. 包头钢铁学院学报,1999,18
 (增刊):322

Dephosphorization of High Chromium Molten Iron for Stainless Steel

Abstract The characteristics of high chromium molten iron oxidizing dephosphorization and reduction fluxes dephosphorization as well as the effect of carbon are discussed and analyzed. It is suggested that the high chromium master molten shall be dephosphorized by oxidizing melting and the smelting recycled stainless steel scrap shall be dephosphorized by reduction melting.

磁场对Bi-Mn合金两相区中 MnBi 相凝固组织的影响^{**}

摘要 将 Bi-3% Mn 和 Bi-6% Mn 合金加热至固液两相区内低于 MnBi 相 Curie 点的温度,保温 30 min 后在一定条件下降温凝固,施加0~1.0 T磁 场.结果表明,磁场对 MnBi 相凝固组织和材料磁性能有明显的影响. Bi-Mn 合金在固液两相区恒温时,MnBi 晶体在大于 0.1 T的磁场作用下沿磁场方 向定向排列和优先长大,定向排列因子 / 随外磁场强度的增大而提高.在磁 场作用下的降温凝固过程中,沿磁场方向 MnBi 晶体长度增加,其平均长度 随磁场的增大和合金在磁场中凝固时间的延长而增加.此外,磁取向试样具 有明显的磁各向异性,平行定向排列方向的剩磁显著增强,而垂直方向的磁 性很弱.从铁磁性 MnBi 晶体的磁各向异性和磁化晶体之间磁相互作用出 发,建立了 MnBi 晶体在磁场中取向和优先长大的理论模型,并利用该模型 对实验结果进行了讨论.

近年来,强磁场在材料科学中的应用研究(尤其是磁取向的研究)备 受关注^[1].20世纪80年代以来,多种非铁磁性材料在强磁场中凝固形成 取向性较强的组织结构,显示出类似铁磁材料的行为.1981年,Mikelson 和 Karklin^[2]将 Al-Cu 和 Cd-Zn 等合金置于0.5~1.5 T 磁场中缓慢凝固, 观察到有取向的凝固组织. Rango 等^[3]将部分熔化的顺磁性材料在5 T 磁场中凝固,得到大块织构化材料. Katsuki 等^[4]报道了溶液中抗磁性有 机高分子和无机盐在8 T 磁场中结晶取向的现象.这些结果预示,利用磁

^{*} 本文合作者:王晖、任忠鸣、邓康.原发表于《金属学报》38(1) 41~46(2002)

场有可能控制材料的结晶凝固过程,形成一种新的复合材料和性能各向 异性材料的制备技术,获得用其他方法难以得到的特种材料.因此,有必 要系统地研究磁场对材料结晶凝固组织的影响.

非铁磁性材料的磁化率很小,只有在较强的磁场(10 T 数量级)中才能 表现出明显的磁现象,磁场作用的规律性在常规磁场中不易观察.铁磁性 MnBi 化合物具有显著的磁各向异性,是一种重要的永磁和磁光材料^[5]. Bi-Mn 合金中 MnBi 相的凝固组织、性能随工艺条件变化明显^[6,7]. Bi-Mn 合金是 研究磁场对凝固组织作用规律的理想体系.文献[8~10]将含有 0.9% ~ 10% Mn (质量分数)的 Bi-Mn 合金在 2.5~5.0 T 磁场中凝固,观察到铁磁性 MnBi 相沿外磁场方向优先生长和排列,以及材料的磁性能具有显著的各向 异性等现象. Yasuda 等^[11]发现 Bi-20.8% Mn 合金在固液两相区加磁场取向 的效果比全熔化好. 已有的研究主要从 MnBi 晶体的磁各向异性出发,解释 其在磁场中取向的现象,尚缺乏对 MnBi 晶体在磁场中定向排列的形成规律 和机制的研究.

由 Bi-Mn 合金相图^[12]可知, Bi-Mn 合金在 Mn 含量(质量分数)为0.72% 处有一共晶点,其温度为262 ,MnBi 化合物在355 发生铁磁-顺磁转变, 在446 完全分解.将 Bi-Mn 过共晶合金加热至液固两相区内低于 MnBi 的 Curie 点的温度,此时铁磁性的 MnBi 晶体被已熔化的 Bi/MnBi 共晶合金液体 包围,很容易在磁场中旋转取向.本文研究了在不同成分的 Bi-Mn 合金半固 态加磁场至完全凝固情况下,磁场强度和凝固时间对 MnBi 凝固组织的影响 规律,并提出一个 MnBi 晶体磁取

向和优先长大的理论模型.

1 实验方法

匡迪

义 选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

本工作所用材料是纯度为 99.0%的Bi和99.5%的Mn,在真 空感应加热炉中熔炼出Mn含量(质 量分数,下同)分别为3%和6%的 Bi-Mn合金,并在氩气保护下浇铸到 孔径约为10mm的石墨铸模中,经 快速冷却后获得成分均匀的合金 棒.将合金棒分割成20~30mm长的



图 1 磁场中金属凝固实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device of metal solidification in magnetic field

1-Electromagnet yoke ; 2-Refractory ;

3-Heater ;4-Graphite tube ;5-Sample ;

6-Thermocouple ;7-Temperature controller

小段 打磨后封在孔径为10 mm的石墨管中制成实验用试样.

实验装置如图 1 所示. 直流电磁铁可在两极头之间产生横向的均匀静磁场,其强度在 0~1.3 T之间可调;加热体置于磁极之间,其内腔温度最高达到 800 采用WZK-1温度调节仪控制其中的温度,控温精度为±1 加热炉为分体式,可以在磁极之间打开,使试样直接落入水中淬火. 3% Mn 和 6% Mn 合金的液相线温度分别为 360 和 450 左右. 将 3% Mn 和 6% Mn 合金分别加热至 300 和 345 (均低于 MnBi 相的 Curie 点温度 355),并在上述温度恒温30 min ,然后分别进行以下实验:

(1) 淬火实验. 在恒温阶段加磁场并淬火, 以考察恒温阶段磁场对 MnBi 相组织的影响.

(2) 快凝实验. 以8 /min 冷速冷却降温至完全凝固,在恒温阶段和降 温阶段加磁场,与慢冷实验作对比,以考察凝固时间对 MnBi 相凝固组织的 影响.

(3) 慢凝实验. 3% Mn 合金在 300 以 0.3 /min 冷速降温至 263 并 保温 120 min 随炉降温至完全凝固;6% Mn 合金在 345 以 0.5 /min 冷速 降温至 263 并保温120 min 随炉降温至完全凝固. 从恒温阶段至完全凝固 加磁场 ,考察 Bi-Mn 合金在磁场中缓慢凝固时 MnBi 相凝固组织的变化.

所得试样分别沿平行和垂直于磁场的方向剖开,采用金相显微镜和图像 分析仪分析 MnBi 相的组织特征. 慢凝实验所得试样的一部分采用 DGY-2C 多功能永磁测量仪测定磁性能.

2 实验结果

2.1 磁场对恒温阶段 MnBi 相组织的影响

图 2 为两种 Bi-Mn 合金淬火实验所得无磁场试样和加 1.0 T 磁场试样 的金相组织照片. 无磁场试样[图 2(a),(c)]中,铁磁性的 MnBi 相为条块 状 基本无方向性且均匀地分布在已熔化的 Bi 基体中,施加 1.0 T 磁场[图 2 (b),(d)]后 MnBi 相平行于磁场方向排列,成断续的链状,晶粒间有明显的 聚合现象. 设定棒状 MnBi 相的长度方向与磁场方向的夹角在 ± 15°以内为 平行磁场定向排列,定义定向排列因子 Γ 为定向排列的 MnBi 相体积与 Mn-Bi 相总体积的比值. 恒温阶段 MnBi 相定向排列因子 Γ 与磁感应强度的关系 如图 3 所示. 由图 3 可见 0.1 T 磁场就可以使 MnBi 晶体定向排列,定向排列



因子 Γ 随磁感应强度的增强而提高.



图 2 Bi-Mn 合金加热至固液两相区淬火所得试样的金相组织照片 Fig. 2 Effects of magnetic field on the morphologies of MnBi phase grains in Bi-Mn alloys heated up to the mushy zone for 30 min and quenched

(a) 3% Mn alloy quenched at 300	under 0 T	(b) 3% Mn alloy quenched at 300	under 1.0 T
(c) 6% Mn alloy quenched at 345	under 0 T	(d) 6% Mn alloy quenched at 345	under 1.0 T



图 3 3% Mn 和 6% Mn 合金分别加热至 300 和 345 并淬 火 MnBi 相定向排列因子 Γ 与磁感应强度的关系

Fig. 3 Dependences of the alignment degree Γ of MnBi on th external magnetic flux density for 3% Mn alloy quenched at 300 and 6% Mn alloy at 345

2.2 磁场对 MnBi 相凝固组织的影响

匡迪

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

诜

-钢铁冶金卷(A)

图 4 为 Bi-Mn 合金慢凝实验所得无磁场试样和加 1.0 T 磁场试样的金 相组织照片. 从图 4 可见,无磁场试样[图 4(a),(c)]中,MnBi 相在 Bi 基体 中分布较均匀 既无取向排列,也无明显长大;加 1.0 T 磁场试样[图 4(b), (d)]中,MnBi 晶体数量减少,平均长度增大,平行于磁场方向形成比较规则、完整的棒状凝固组织.



图 4 Bi-Mn 合金慢凝实验所得试样的金相组织照片 Fig. 4 Microstructures of Bi-Mn alloys in slow solidification of 0.3 /min for 3% Mn alloy and 0.5 /min for 6% Mn alloy

(a) % Mn alloy quenched from 300 under 0 T (b) 3% Mn alloy quenched from 300 under 1.0 T (c) 6% Mn alloy quenched from 345 under 0 T (d) 6% Mn alloy quenched from 345 under 1.0 T

表1为Bi-Mn 合金慢凝实验中 MnBi 相的定向排列因子 Γ 以及试样 的剩余磁感应强度.由表1可见,无磁场试样中 MnBi 相无取向,合金的 磁性能和磁各向异性较小;施加0.1T磁场的试样中,MnBi 相形成明显 的定向排列组织,合金在定向排列方向上的剩磁和磁各向异性显著提 高.表2显示 MnBi 相晶粒平均长度随磁感应强度增加而增大,同时也随 凝固时间延长而增大.

Magnetic flux		3% Mn alloy			6% Mn alloy		
density, T	Г	$B_{r/\!\!/H}$, $10^{-2}~T$	$B_{r_{\perp}H}$, $10^{-2}\ T$	Г	$B_{r/\!\!/H}$, $10^{-2}~T$	$B_{r_{\perp} H}$, $10^{-2}\ T$	
0.0^{1}	0.05	7.2	5.7	0.05	10.5	7.5	
0.1	0.85	13.1	Weak	0.80	22.5	Weak	
0.5	0.92	13.0	Weak	0.88	24.7	Weak	
1.0	0.98	12.6	Weak	0.95	23.0	Weak	

表1 Bi-Mn 合金慢凝实验中 MnBi 相的定向排列程度和合金的剩磁 Table 1 The magnetic property and the alignment of MnBi phase in Bi-Mn alloy under slow solidification

1) Related data corresponding to parallel and perpendicular to the length of the samples.

表 2 不同实验条件下 3 % Mn 合金中 MnBi 相晶粒的平均长度值 Table 2 Mean length of MnBi phase grains in 3 % Mn alloy under different conditions (µm)

Magnetic flux density , T	Rapid solidification	Slow solidification
0.0	60	65
0.1	78	85
0.5	95	110
1.0	115	180

3 磁场中 MnBi 晶体取向和优先长大模型

MnBi 晶体为六方晶体,只有一个易磁化轴(c轴),且具有显著的磁各向 异性(晶体磁各向异性系数 K_i 达到 1×10^6 J/m³)^[13]. Bi-Mn 合金固液两相区 加磁场至完全凝固,铁磁性 MnBi 晶体在磁场中的变化可基本分为磁化取 向、沿磁场方向聚集和长大三个阶段,如图 5 所示.

3.1 MnBi 晶体在磁场中磁化取向

MnBi 晶体在磁场中磁化取向的一个可能存在的机制如图 5(a)所示. 一个铁磁性 MnBi 单晶体,其自发磁化方向沿晶体的易磁化轴(c轴),外磁场 H_{ex}与 MnBi 晶体的 c 轴之间的夹角为 θ. MnBi 单晶体中与外





磁场方向夹角小的磁畴比反方向的磁畴稳定,可通过畴壁位移方式使晶体首先沿易磁化轴磁化.磁化的 MnBi 单晶体在磁场中受到力矩作用,其表达式为^[14]

$$L = -m l H_{ex} \sin \theta \tag{1}$$

式中 1 为晶体的长度 m 为磁极强度.由式(1)可见,当 $\theta=0^{\circ}$ 时,力矩L=0,即晶体以 c 轴平行于磁场方向时状态最稳定 若 $\theta \neq 0^{\circ}$,且 MnBi 晶体可以自由转动 将在力矩 L 作用下旋转到 c 轴平行于外磁场方向的平衡位置.若 MnBi 晶体不能转动,其磁化方向会偏离易磁化轴一个角度,靠近外磁场方向 这个角度可以由晶体在磁场中的能量平衡确定;当外磁场强度足够大时,晶体的磁化方向可以与外磁场方向平行.

3.2 磁化取向的 MnBi 晶体沿磁场方向聚集

磁化取向的 MnBi 单晶体与平行磁场方向上相邻的晶体总是异性磁极 两两相互靠近,存在磁性吸引力.两个邻近的 MnBi 晶体之间的磁性相互作 用力 F 可以由下式计算^[14]:

$$F = \frac{m_1 m_2}{4\pi\mu r^2}$$
(2)

式中 μ 为 MnBi 晶体在 Bi 基体中的磁导率 r 为磁极间距 $,m_1 nm_2$ 分别代表 MnBi 晶体 1 和晶体 2 的磁极强度. 有如下关系成立:

$$\mathbf{m}_{1} = \mathbf{V}_{1}\mathbf{M}_{c} \quad \mathbf{m}_{2} = \mathbf{V}_{2}\mathbf{M}_{c} \quad \mathbf{M}_{c} = \boldsymbol{\chi}_{c}\mathbf{H}_{ex}$$
(3)

其中 N_1 和 V_2 分别代表 MnBi 晶体 1 和 2 的体积 χ_c 为 MnBi 晶体 c 轴上的体 积磁化率 M_c 为晶体 c 轴平行于磁场方向时的单位体积磁矩. 将以上三个关系式代入式(2)并整理得到

$$F = \frac{V_1 V_2}{4\pi \mu r^2} \chi_c^2 H_{ex}^2$$
 (4)

图 5b 表示相邻的两个磁化取向的 MnBi 晶体沿磁场方向聚合的一个可 能存在的机制. 当 MnBi 晶体可以自由移动时,晶体间邻近的异性磁极相互 吸引和靠近,造成晶体偏转(即晶体的磁化方向与磁场方向之间产生一个夹 角),从而在磁场中受到力矩作用;此力矩(如式1所示)将使其恢复取向状 态,结果使两晶体相互靠近. 如果周围的影响很小,两晶体最终将沿磁场方向 排列聚合.

3.3 MnBi 晶体沿磁场方向长大

图 5c 为磁化取向的 MnBi 晶体沿磁场方向长大的示意图.磁化取向的 MnBi 晶体总是沿磁场方向与邻近的晶体相互吸引和靠近,当吸引力足够大 时发生接触,逐渐长成一个晶体,使体系的表面能降低.聚合长大的 MnBi 晶 体由于体积增大,有可能吸引距离较远的 MnBi 晶体继续长大,最终形成了 沿磁场方向优先长大和取向的凝固组织.

实际上,在一个 MnBi 晶体的临近空间中存在多个磁化取向的晶体, 它们之间的磁作用力互相制约,而且 MnBi 晶体在液态 Bi 基体中迁移和 转动受到多种阻力的影响,如热扰动、液相流动和粘性阻力,以及晶体之 间或晶体与器壁间的机械阻力等^[2].因此,MnBi 晶体所受磁性力大于外 界阻力时,才能旋转取向或聚集长大.另外,MnBi 晶体在磁场中一旦被磁 化,晶体间磁的相互作用就存在,晶体旋转取向与聚集长大有可能同时 进行.

在 Bi-Mn 合金半固态凝固过程中加磁场可以有效地控制铁磁性 MnBi 相

的取向和大小 获得定向排列的规则凝固组织 制备具有各向异性的高性能 磁性材料. 当磁场强度足够大时(10 T 数量级),这种半固态磁取向凝固技术 有可能用于制备纤维增强的原生复合材料,并且不要求材料具有铁磁性.

4 结论

匡迪

逸

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

(1) Bi-Mn 合金在固液两相区恒温时,铁磁性 MnBi 晶体在磁场作用下 沿磁场方向定向排列和优先长大,MnBi 定向排列因子 Γ 随外磁场强度的增 大而提高.

(2) Bi-Mn 合金在磁场中凝固时,随磁场强度的增大和凝固时间的延长, MnBi 晶体沿磁场方向平均长度增大.

(3) Bi-Mn 合金在磁场中形成 MnBi 晶粒定向排列的凝固组织后,具有 明显的磁各向异性,平行定向排列方向的剩磁显著增强,而垂直方向的磁性 很弱.

(4) MnBi 晶体沿磁场方向定向排列和优先长大的现象与铁磁性 MnBi 晶体的磁各向异性以及磁化取向后晶体间磁性相互作用有密切关系.

感谢上海大学物理系史太华以及汪仲诚教授在磁性物理方面的讨论.

参考文献

- [1] Wang H, Ren Z M, Jiang G C. Mater Sci Eng, 2001, 19:119, 136
 (王晖,任忠鸣,蒋国昌.材料科学与工程 2001, 19:119, 136)
- [2] MiKelson A E , Karklin Y K. J Cryst Growth , 1981 , 52 524
- [3] Rango P D, Lee M, Lejay P, Sulpice A, Tournier R, Ingold M, Germi P, Pernet M. Nature, 1991, 349 770
- [4] Katsuki A, Tokunaga R, Watanabe S I. Chem Lett , 1996, (8) 507
- [5] Guo X , Altounian Z , Olsen J O S. J Appl Phys , 1991 , 69 £067
- [6] Decarlo J L, Pirich R G. Metall Trans, 1984, 15A 2155
- [7] Shetty M N , Rawat D K , Rai K N. J Mater Sci , 1987 , 22 :1908
- [8] Savitsky E M, Torchinova R S, Turanov S A. J Cryst Growth , 1981 , 52 519
- [9] Wang H, Ren Z M, Jiang G C. Chin Sci Abstr, 2000, 6 240
 (王晖,任忠鸣,蒋国昌,中国学术期刊文摘(科技快报), 2000, 6 240)
- [10] Morikawa H, Sassa K, Asai S. Mater Trans JIM, 1998 39 814
- [11] Yasuda H , Ohnaka I , Shimamura K , Fukuda T , Watanabe K. In : Asai S ed. , The 3rd Int

Symp on Electromagnetic Processing of Materials , Nagoya , Japan , ISIJ , 2000 647

- [12] Moffatt W G. The Handbook of Binary Phase Diagrams. New York : Genium , 1984
- [13] Feng D, Ding SY, Zhai H R. Physics of Metal. Vol. 4, Beijing: Science Press, 1998 460
 (冯端, 丁世英, 濯宏如. 金属物理学. 第4卷. 北京:科学出版社, 1998 460)
- [14] Wan D F, Luo S H. Physics of Magnetism. Beijing: Electronic Industry Press, 1987 8 (宛德福,罗世华.磁性物理.北京:电子工业出版社,1987 8)

Effects of a Static Magnetic Field on Solidification Structure of MnBi Phase in Semisolidified Bi-Mn Alloy

Abstract Influences of a static magnetic field (0-1.0 T) on the solidification structure and magnetic property of the semi-solidified Bi-3% Mn and Bi-6% Mn alloys have been investigated. In the present of the magnetic field, the alloys were maintained at semi-solid state for a certain time and then solidified. It was shown that alignment and preferential growth of MnBi crystals along the applied field occurred. The alignment degree of MnBi was increased with the increase of the applied field, and the mean length of elongated MnBi crystals was increased with the increase of the applied field and the prolongation of solidification time. Moreover, the remained magnetic flux intensity along the aligned direction of Bi-Mn alloys in the case with a magnetic field was found to be strongly anisotropic and nearly double of that without magnetic field. A model was proposed to explain the alignment and preferential growth of ferromagnetic MnBi crystals in a magnetic field in terms of the magnetic anisotropism and the interaction between the crystals.

_______ Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选——钢铁冶金卷 (<)

不锈钢母液制备工艺

摘要 分析了 EAF、川崎法和竖炉型熔融还原法三种不锈钢母液制备 技术,通过对不同工艺的比较得出,采用竖炉型熔融还原法直接生产母液具 有高的铬回收率及低的生产成本.

我国不锈钢表观消费量从 1995 年的 65 万吨增长到 1999 年的 142.06 万吨^[1],年增长率为 21.6%.不锈钢生产中废钢及金属铬、镍 等原材料占成本的 70%^[2],因此本文从不锈钢母液制备工艺角度出 发,介绍该技术的新进展及不同工艺的特点,并比较了它们的生产成 本和经济效益.

1 不锈钢母液制备技术

不锈钢的生产已从电弧炉单一熔炼、精炼和合金化发展到电弧炉-AOD 二步法(双联工艺).20世纪80年代开发出了"三步法"不锈钢生产新工艺, 即初炼炉(电弧炉或转炉)—转炉—真空精炼炉.初炼炉只起熔化作用(提供 母液),真空精炼炉主要为 VOD 或 AOD,也有RH-OB、RH-KTB.目前三步法 所占比例已接近20%^[3].

从铬的角度来看,不锈钢母液的来源主要有以下四种:(1)废钢; (2)固体高碳铬铁;(3)液态高碳铬铁;(4)液态不锈钢母液.而从母液 制备的设备来看,电弧炉占主流,世界十大不锈钢生产厂家(年产量>30 万吨以上)无不配备有电弧炉.铁浴法熔融还原采用转炉制备液态不锈

^{*} 本文合作者:李一为、丁伟中、郑少波、游锦洲、鲁雄刚、徐建伦. 原发表于《特殊钢》, 23(1) 23~26(2002)

钢母液,目前实现工业化规模生产的只有日本川崎钢铁公司千叶厂^[4]. 竖炉型熔融还原制备不锈钢母液还只进行了工业试验或试生产,完整的 不锈钢生产流程尚未实现.

1.1 电弧炉法

20 世纪40 年代以前,不锈钢生产采用配料熔化法^[5],只能用低碳原料, 如工业纯铁、低碳废钢、纯镍及低碳铬铁等. 1939 年美国人发明向熔池吹氧 利用废钢炼不锈钢,解决了不锈钢返回料的问题. 20 世纪60 年代后期发展 起来的高碳真空吹炼法,使不锈钢生产的原材料可不受任何限制,任何高碳 原料均可采用,冶炼成本得以降低.工业发达国家不锈钢冶炼主要采用电弧 炉返回吹氧法和二次精炼法.

发展中国家废钢资源短缺,不锈钢母液大多采用固体高碳铬铁 + 普通 铁水(或再加部分废钢)的电弧炉混兑法.这种方法需用电能重新熔化固体 高碳铬铁,生产成本增加.若采用混兑法工艺的钢厂毗邻铁合金厂,则可以用 铁合金厂生产的液态高碳铬铁与普通铁水混兑进行母液的制备,从而节约了 部分电能消耗.但是,由于高碳铬铁是在矿热电炉中生产的,它存在电耗高、 生产率低及对铬矿要求高等问题,而且铬矿还原的动力学条件差,其铬的回 收率仅为78% ~ 93.7%^[6].

1.2 转炉型熔融还原法(川崎法)

20 世纪 80 年代以后随着转炉顶底复合吹炼技术的开发,以高炉炼铁为 基础的钢铁联合企业也开始了不锈钢生产的尝试.日本川崎制铁最早开发应 用转炉熔融还原制备母液,成功实现了不锈钢生产工业化,形成了独特的不 锈钢生产线.故将转炉熔融还原工艺统称为川崎法.此法的主要优点为: (1)提高主原料选择的灵活性,直接在转炉中使用铬矿石或铬矿粉,大量使 用废钢;(2)节约电能;(3)提高生产率,降低生产成本;(4)提高产品质量; (5)保护环境.

K-BOP 法是川崎制铁最早开发应用的一种转炉熔融还原制备不锈钢母 液工艺^[7](图 1^[9,10]).

K-BOP 法是在 LD 复吹转炉上通过底部风口吹入不同比例的O₂-Ar(N₂) 混合气体,底部供氧量最大为顶部供氧量的 30%,并可喷入石灰粉. K-BOP 法克服了 AOD 炉的风嘴损伤以及因为氩和氧用一个风嘴同时吹入,在脱碳 有效进行的高碳范围内也不能增加氧流量的缺点,而铬没有大量氧化,取得



匡 迪

义 选

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Fig. 1 Process flowsheet of K-BOP stainless steelmaking at Kawasaki

了优于 AOD 炉的冶金效果 K-BOP 法的铬的收得率平均高达 94%.

K-BOP 法的主要工艺特点是:(1)使用脱 P 铁水;(2)采用经回转窑预 还原到铬含量 60% 的铬矿球团;(3)焦炭既是铬矿熔化的热源又作为铬矿 的还原剂;(4)可添加大量不锈钢废钢;(5)二次燃烧率增加.

考虑到环保要求减少污染,川崎制铁又研究开发并于 1994 年 7 月 投产了第四炼钢厂^[4,10],该工艺主要包括:(1)处理炼钢产生的含铬 炉尘的 STAR 熔融还原冶炼炉;(2)铬矿砂转炉熔融还原工艺(SR-KCB);(3)复吹转炉脱碳工艺(DC-KCB);(4)VOD终脱碳工艺; (5)连铸.在该工艺中,炼钢厂产生的含铬尘埃经 STAR 炉熔化、还 原,又可以作为不锈钢原料进行回收再利用.不锈钢渣也可作为筑路 材料或作为 STAR 炉等的副原料而回收利用,使该工艺真正做到对环 境有益.不锈钢母液的制备是在 SR-KCB 转炉中完成的,采用顶底复吹 转炉,通过氧和焦炭直接还原铬矿砂,该工艺是目前世界上较先进的 不锈钢生产工艺之一.

SR-KCB 法制备母液的原料主要有预处理后的铁水、STAR 炉还原转炉 尘得到的含铬生铁、不锈钢废钢以及直接喷吹的铬矿砂. SR-KCB 法优点为: (1)将不锈钢生产过程中产生的废弃物降至最低点;(2)可以喷吹铬矿粉, 进一步提高了原料选择的灵活性;(3)铬矿的还原条件更优越.表1为 K-BOP 与 SR-KCB 的主要性能的比较.

表1 K-BOP 与 SR-KCB 主要性能的比较

项目	K-BOP	SR-KCB	
炉内容积/m ³	173	372	
炉子装入量/t	85	185	
最大吹氧量/m ^³ ・min⁻¹	300	950	
底吹气体流量/m³・min⁻¹	0.6~0.8	0.5~1.2	
铬源	预还原铬矿球团、废钢	铬矿砂、废钢、回收的铬铁	
铬矿加入转炉的收得率/%	>95(预还原铬矿球团)	>97(铬矿砂)	
转炉熔融还原总铬的收得率/%	94	91	
铬矿粒度	10~15 mm (> 85%)	38 ~ 500 μm	

Table 1 Comparison of main properties of K-BOP and SR-KCB process

1992—1993 年上钢五厂在 15 吨复吹转炉中成功地进行了铁浴熔融还原制备不锈钢母液的工业试验^[11,12],试验以含碳铬矿团块和氧化镍冷料入炉, 炼成 Cr13、Cr18Ni8 两种不锈钢母液.试验中 Cr 的熔融还原速率达0.16~0. 25 [% Cr]/min,但是铬的收得率仅为 85% <u>月</u>[% P]超标.

1.3 竖炉型熔融还原法(高炉法)

早在 1880 年就开始用高炉进行冶炼含铬生铁的实践,但由于当时条件 所限,特别是炉缸温度不足,而含铬生铁和炉渣的流动性差,正常的生产困难 很大. 二战期间,德国和苏联都曾用高炉进行过含铬铁水的实验和生产,冶炼 出了含铬量超过 40% 的铁水^[13~15].

1962 年 11 月美国 Crucible 钢公司采用炉缸直径为 3 658 mm 高炉进行 了含铬生铁的首次商业试生产,共生产平均含铬量为 15.11% 的铬铁890 吨. 1963 年又进行了第二次高炉生产铬铁的试验,并分别在 3 吨和 10 吨顶吹氧 气转炉上顺利进行了含铬铁水的直接吹炼^[16].

20 世纪 70 年代末苏联用 620 m³ 高炉成功地冶炼出 Cr 17% ~ 20%, Si <2% C 约 5.2% 的中铬铁水,并进行了 10 吨转炉(顶底复吹)用母液直 接吹炼不锈钢的试验.在这些试验的基础上,建造了与 620 m³ 高炉相配套的 60 吨 的顶底复吹转炉.

1987 年,瑞典在高炉风口区加等离子喷枪将铬矿直接喷入炉缸,冶炼出 含铬 52% ~ 53% 的高碳铬铁合金.该工艺最大优点是可以直接利用铬精矿 或粉矿,只是铬收得率稍低,平均为 91.6%^[17,18]. 20 世纪 80 年代末,我国任大宁、万天骥等人^[19]曾用竖炉进行过含碳铬矿 球团冶炼铬铁合金的实验室实验.实验用竖炉容积 0.15 m³,风温 550~640 , 富氧 12% ~ 25%,成功冶炼出含铬 18% 的铬铁合金,炉渣流动性良好.实验焦 比 4 000 ~ 5 000 kg/t,絡的回收率大于 96%.2000 年 8 月 28 日至 9 月 5 日,由 上海大学上海市钢铁冶金重点实验室与宝钢集团上海一钢公司合作在255 m³ 高炉首次顺利进行了不锈钢母液直接冶炼的工业试验^[20],共生产出含 Cr 量 5% ~ 21.3% 不锈钢母液近千吨,其中 35 吨经炼钢后连注轧成不锈钢钢板.高 炉冶炼过程中炉况稳定顺行,渣及含铬铁水流动性好,试验表明高炉直接冶炼 不锈钢母液的新工艺是可行的.

表2列出了高炉冶炼含铬生铁的历程和主要指标.

		-		
年份	国家	炉容 m ³	铬含量 %	铬回收率 %
1941—1942	苏联	213	22 ~ 42	
1940—1945	德国	1 650 mm(炉缸直径)	5 ~ 46	
1962,1963	美国	3 658 mm(炉缸直径)	15	
20世纪70年代末	苏联	620	17 ~ 20	97~98
20世纪80年代	瑞典	高炉 + 等离子	52 ~ 53	91.6
2000	中国	255	5~21.3	>98

表 2 高炉冶炼含铬生铁的历程和主要指标 Table 2 Course and main data of iron bearing chromium produced by shaft furnace

上述所进行的试验或生产表明, 竖炉型反应器(高炉)熔融还原直接制 备不锈钢母液技术上是可行的,并具有以下优点:(1)生产成本大为降低; (2)生产率高,适合大规模生产的需要;(3)铬矿原料的使用灵活, 既可使用 块矿, 又可将粉矿烧结或制成球团后使用;(4)母液中的含铬量比高碳铬铁 低得多, 铬矿的还原更容易, 能耗更低;(5)铬的综合回收率高.

2 铬的回收率及生产成本、经济效益的比较

2.1 铬的回收率

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

冶炼过程的铬回收率是反映过程特征的一个重要指标.因此 不锈钢母液的治炼过程中应尽可能地提高铬金属的回收率.表3比较了不同工艺冶炼含铬

合金时的铬金属回收率 数据表明采用高炉生产含铬铁水时的回收率最高.

表 3 不同工艺冶炼含铬合金过程的铬金属回收率比较 Table 3 Comparison of chromium recovery in different processes for producing chrome containing alloys

冶炼过程	高炉法直接生	矿热电炉冶	转炉熔融还原生产不锈	日本川崎千叶厂 SR-KCB
	产不锈钢母液	炼高碳铬铁	钢母液(加硅铁还原前)	法(铁水含铬9% ~ 12%)
铬的回收 率/%	98	78 ~ 93.7	85	91

高炉冶炼含铬铁水的铬回收率是几种工艺中最高的. 这是因为在碳热还原 反应过程中 炉渣中 Cr₂O₃ 的含量受一氧化碳分压的影响很大. 还原反应式为

 $Cr_2O_3 + 3C = 2[Cr] + 3CO$

可见反应区 P_{co} 越小,炉渣中 Cr_2O_3 含量就越低,也就是过程的铬回收率越高. 高炉冶炼时由于气相中 N_2 的存在,一氧化碳分压很低(炉顶煤气成分中CO 浓度为 6% ~ 7%),从而使渣中平衡的 Cr_2O_3 含量降低.

2.2 生产成本及经济效益

根据工业试验的物料平衡和热平衡,按冶炼成含铬 18% 的不锈钢母液, 以每吨母液的物料消耗计算生产成本,并分别计算高炉法及川崎熔融还原法 与电弧炉混兑法制备不锈钢母液的差价.表4为不同工艺冶炼 18% Cr 不锈 钢母液生产成本和差价的比较.电弧炉混兑法成本是按高碳铬铁水和普通铁 水计算的,川崎法成本是按上海五钢公司转炉熔融还原试验结果来计算的. 高炉直接冶炼母液的成本是根据工业试验的结果,采取工艺优化及设备更新 等技术措施后预计的,其成本还考虑了脱磷费用(50 元/吨).高碳铬铁的价 格为4 200元/基准吨,高炉工业试验的原材料以当时的市场价格计算.

表4 不同工艺冶炼 18% Cr 不锈钢母液生产成本和差价(元・t⁻¹)

Table 4Production cost and difference in price for 18% Cr stainless steelmaster alloys produced by different methods($Yuan \cdot t^{-1}$)

项目	高炉法	川崎法	铬铁 + 铁水
母液成本	1 925.71	2 120	2 206.50
差价	280.79	86.50	—

从表4可以明显看出高炉法与铬铁+铁水的普通生产工艺相比,每吨可
获得 280.79 元的经济效益 若以 75 万吨/年规模不锈钢产量计算,每年能创造 2.1 亿元的经济效益.若电弧炉混兑法的铬源为固态高碳铬铁,重新熔化 电耗将增加,则生产成本更高.经估算,考虑到铬的损失,配制每吨 Cr 18% 不锈钢母液需加 300 kg 高碳铬铁,熔化 1 吨高碳铬铁耗电500 kWh,电价按 0.6 元/kWh计 将增加成本 90 元/吨.

3 结论

匡

Ŷ

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

我国大型不锈钢生产基地可以采用竖炉型熔融还原的含铬铁水(或加入 部分普通铁水)直接制备不锈钢母液,然后经转炉高速脱碳→VOD 或 AOD 精炼→连注→连轧成材的新工艺流程.

参考文献

- [1] 耿炳玺. 中国不锈钢的现状和发展. 特殊钢, 1999, 20(1) 34
- [2] Gomerup M and Lahiri A K. Reduction of Electric Arc Furnace Slags in Stainless Steelmaking (Part 1 Observation). Ironmaking and Steelmaking, 1998, 25(4) 317
- [3] 林企曾 涨继猛. 世界不锈钢生产技术的新进展. 不锈钢 ,1999 ,(4):13
- [4] Kikuchi N, et al. Development of High Efficient Stainless Steelmaking Process by the Use of Chromium Ore Smelting Reduction Method, The 8th Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel, Japan (Chiba), Nov. 1998 96
- [5] 魏寿昆. 冶金过程热力学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980, 74
- [6] 杨世明. 对我国铁合金工业发展的几点看法. 铁合金 ,1999 ,(2) ;42
- [7] 陆世英等. 不锈钢. 北京: 原子能出版社 ,1995 A15
- [8] Chikashi Tada, et al. Development of Stainless Steelmaking Process with Smelting Deduction of Chromium Ore Using Two Combined Blowing Converters. Steelmaking Conference Proceedings, 1991, 785
- [9] Hajime Suzuki, et al. Production of Stainless Steel by Combined Decarburization Process, Steelmaking Conference Proceedings, 1992, 199
- [10] 朱敏之. 日本川崎钢铁公司的不锈钢技术特点. 特殊钢 2001 22(1):1
- [11] 侯树庭 徐明华等. 钢铁 ,1995 ,30(8):16
- [12] 徐匡迪 蔣国昌等.金属学报,1998,34(5):467
- [13] Vod Hans Marenhace. Stahl und Eisen , 65. Jahrg. , 1. Februar , 1945. 57
- [14] Дукащенкол М Х. Ст аль, 1944, (9) 4

- [15] Гацзуковц Г В. Сгаль, 1944 (9) З
- [16] Langenberg F C, et al. Blast Furnace and Steel Plant, 1967, (8) 1695
- [17] Skogberg J, et al. 69th Steelmaking Conference Proceedings, 1985, 13
- [18] Wikander A B, et al. Electric Furnace Proceedings, 1987, 225
- [19] 任大宁,万天骥,袁章福等.竖炉用含碳铬矿球团冶炼铬铁合金.铁合金,1990(4)22
- [20] 上海大学上海市钢铁冶金重点实验室 ,宝钢集团上海一钢公司. 255 m³ 高炉冶炼含铬 铁水工业试验总结报告 2000 ,10

Production Process of Stainless Steel Master Alloys

Abstract The three kinds of processes for producing master alloys of stainless steel — EAF, K-BOF and shaft furnace smelting reduction process have been analyzed. With comparing of the different processes, it is obtained that the stainless steel master alloy produced by shaft furnace smelting reduction has higher chromium recovery and lower production cost.

High Temperature Raman Spectra of Sodium Disilicate Crystal , Glass and its Liquid^{*1}

Abstract Raman spectra of Na2Si2O5 in solid and liquid states from room temperature to 1 773 K were measured to observe phase transition and analyze the temperature-dependent variations of the structure units, five kinds of SiO_4 tetrahedra , which are defined as Q_4 , Q_3 , Q_2 , Q_1 and Q_0 species corresponding to the number of bridging oxygen binding to each Si. A pulsed copper vapor laser was used as laser source coupled with time resolved detection system to eliminate the dense thermal emission background while temperature was > 1 273 K. Temperature-dependent Raman spectra can clearly indicate melting point of a crystal around 1 143 K. Gaussian deconvolutions of complex stretching vibrational bands of crystal and amorphous states (glass and liquid) were described. Raman sensitivity factors were introduced to calculate the mole fractions of the different SiO₄ tetrahedra. There is a decrease of Q₃ species and an increase of Q_4 and Q_2 species with increasing temperature. And after melting , the ratio of the components remain unchanged. Q₃ species decomposes again after about 1 573 K. More Qn species would form with increasing temperature. Although the Q_n distribution of the glass is similar to that of the liquid of melting temperature , $T_{\rm m} \, \sim \, 1 \, \, 143 \ K$, the liquid structure has a greater disorder than that of the glass. © 2001 Published by Elsevier Science B. V.

In collaboration with Jinglin You , Guochang Jiang. Reprinted from J. Non-Cryst. Solids , 282 , pp. 125–131 (2001)

1 Introduction

Sodium disilicate is the main component of various mines^[1], glasses^[2,3] and molten slags^[4]. Due to the close relationship between the microbonding structure^[5,6] and its macrophysical and -chemical properties, the study of its microstructure under ambient and high temperatures has importance. Smith^[7] has studied the structure and dynamics of sodium disilicate glass by using molecular dynamic (MD) simulation and found that simulated $Na_2Si_2O_5$ glass is consistent with the experimental data by neutron diffraction method with regard to the detailed structure and the transport properties of the sodium ions. Ambient and high temperature nuclear magnetic resonance (NMR) studies^[8~12] on sodium disilicate glass and liquid and correlative compounds were also carried out. The structure units , five kinds of SiO₄ tetrahedra , which are defined as Q_4 , Q_3 , Q_2 , Q_1 and Q_0 species corresponding to the number of bridging oxygen binding to each silicon atom, can be qualified and quantified in silicate glasses and liquids by using ²Si NMR spectroscopy assuming that the overlapping isotropic chemical shift distributions of Q_n species are Gaussian. This is valuable in testing thermodynamic models of alkali silicate glasses^[13,14]. It is proposed that there exists a disproportionation equilibria between Q_n species above the glass transition temperature. Also an approximate relation between the coordination numbers and ²³ Na chemical shifts was observed and the decrease of the coordination numbers around Na ion for solid-liquid transition was indicated^[10].

Raman spectroscopy has been known as an important experimental method to study the structure of materials, and also finds its applications on silicates^[15~19]. By analyzing Raman spectra, information about structure order, phase transition and other thermodynamic properties can be inferred. And the glass structure has been used as a model for the liquid, to avoid the difficulties associated with carrying out spectroscopic experiments on the high temperature liquid. Furukawa *et al.* ^[20] fit the high frequency Raman spectrum profile of so-dium silicate glass near the disilicate composition with a Gaussian component near 1 030 cm⁻¹, in addition to the obvious bands at 1 102 and 950 cm⁻¹. Using a statistical deconvolution technique, Mysen *et al.* ^[21] found the unresolved com-

ponent band maximum at 1 060 cm⁻¹ for the Na₂Si₂O₅ glass , and suggested the presence of an additional component at 1 148 cm⁻¹. Several Raman and infrared (IR) spectroscopic studies^[22-24] of silicate glasses and liquids show that the vibrational spectra of a silicate glass and its corresponding liquid are similar.

Experimental structure information at temperatures > 1 273 K is barely obtained due to an intense background emission of blackbody radiation and insufficient experimental techniques. Many research works are limited to using quenched samples and glasses instead of liquids. Handke^[25] pointed out that the structure of non-crystalline samples varies according to their cooling history. Stebbins^[9] suggested that temperature effect should not be neglected in thermodynamic modeling and in calculating thermodynamic activities of components such as SiO₂ that may depend rather directly on the abundance of a particular species. So it is important to carry out experiments directly on silicate liquids if only to explore the range of validity of extrapolating structural modes derived from spectroscopic studies on glasses to the corresponding liquids. In fact, it shows that the structure of a liquid differs from that of an amorphous solid, as was a consensus of other researchers^[26]. Moreover, not all substances can be prepared as a glass even using ultrarapid quenching methods. Therefore , unambiguous conclusions about the structure of substances in a liquid can be made based only on Raman spectroscopy of their liquids.

2 Experimental

Special experimental techniques are required to resolve a signal from the blackbody radiation. A macroRaman apparatus consisting of a laser source (pulsed copper vapor laser , CVL), time resolved detection system, high temperature (≤ 2.023 K) furnace and a monochromator (JY U1 000) was constructed^[27,28] as seen in Fig. 1. Excitation with pulsed 510.5 nm radiation from CVL source was employed. Two signal gating circuits was simultaneously used. The first circuit closed the recording part of the apparatus in the absence of an excitatory laser pulse. Due to this, a large part of the thermal background intensity was not recorded by the photon counting circuit. The second gating circuit was used for prevention of recording photomultiplier current saturation due to in-



Fig. 1 Apparatus for high temperature Raman studies (1) copper vapor laser, (2) laser feed block, (3) modulator, (4) splitter, (5) reference photomultiplier, (6) and (7) pulse count shaper, (8) recording photomultiplier, (9) coincidence circuit, (10) spectra-link for data acquisition and spectrometer control, (11) JY U1 000 double mono-chromator and (12) resistance furnace (max. $1750^{\circ}C$)

creased intensity of extraneous illumination of the photomultiplier photocathode by thermal emission at high temperatures. Modulation of the photomultiplier with electrodes was used for this. The CVL pulse time $\tau = 10$ ns is much shorter than the period between two contiguous pulses , $T = 10^5$ ns , while the pulse frequency is fixed at 10 kHz , and the laser power on sample is about 30 kW within a pulse. Only within the pulse time is scattered Raman signal recorded. The win-

dow time of the photon counter for acquisition was determined by the width of the laser pulse. This step is the key to eliminate the overwhelming background radiation at high temperatures. Raman spectra were measured at temperatures ≤ 2.023 K.

For investigations of high temperature equilibrium states we take the relaxation time of the sample microstructure into account. So , after every temperature change it is desirable to keep the sample in the new state for an adequate period. Accordingly a resistance furnace with a Pt-10% Rh alloy crucible of 30 mm in diameter and 25 mm in height was used^[28]. The heating elements of the furnace are lanthanum chromate rods. It can raise the temperature from room temperature to 2 023 K within 2 h. Temperature precision was within \pm 3 K.

Crystal and glass of $Na_2Si_2O_5$ were prepared from reagent grade SiO_2 and Na_2CO_3 . The sample compositions were obtained by weighing the dried components before fusion. The components were mixed in a mortar and fused in a Pt-10% Rh alloy crucible at 1 473 K for 2 h which was sufficient to obtain a transparent, colorless and a visibly homogeneous liquid. $Na_2Si_2O_5$ glass was obtained by quenching the liquid in air while the crystal was obtained by cooling at a rate of about $1^{\circ}C/min$. Glass sample measurements were performed at room temperature and crystal samples were measured at various temperatures to 1 773 K. The resolution of Raman shift was $< 3 \text{ cm}^{-1}$ at room temperature and $< 10 \text{ cm}^{-1}$ at high temperature.

3 Results

For silicates, Raman bands in the range 800-1 200 cm⁻¹ are most important and can be assigned to the symmetric Si-O stretch vibrations of SiO₄ groups with 4 ,3 ,2 ,1 and 0 bridging oxygens ($Q_{\rm 4}$, $Q_{\rm 3}$, $Q_{\rm 2}$, $Q_{\rm 1}$ and $Q_{\rm 0}$ species , near 1 180 , $1\,080$, $1\,000$, 920 and 850 cm^{-1} , respectively^[5,29]). Also it is known^[30] that the position of the band due to the vibration of the Si-O bond between silicon and bridging oxygen shifts to the lower frequency or new bands appear in the lower frequency region due to the disruption of the Si-O bond. Raman spectra of crystal and glass of sodium disilicate are shown in Figs. 2(a) and 1(b). In Fig. 2(a), the peak at 1 072 cm⁻¹ shows that the crystal mainly consists of sheets of Q_3 species^[20,21]. Two peaks at 1 012 and 961 cm⁻¹ can also be assigned to a small amount of Q_2 , Q_1 species^[15]. For this wavenumber region , glass of sodium disilicate, as seen in Fig. 2(b), has much wider bands (the full width at half maximum , FWHM = 31 cm⁻¹ for 943 cm⁻¹ band and 65 cm⁻¹ for 1 099 cm⁻¹ band) than that of crystal (FWHM $\leq 5 \text{ cm}^{-1}$) due to glass disorder. The most intense Q3 band of glass shifts to higher frequency due to the inner extra stress which is attributed to the quenching process from the melt^[32]. Medium frequen-

cy range bands of 400-800 cm⁻¹ assigned are to bending vibrations of Si-O-Si^[31]. The FWHMs of 569 and 772 cm⁻¹ bands in glass are due to a distribution of bond lengths and angles^[21]. Glass shows a wavenumber shift from crystal, 517-571 cm⁻¹ and 763-772 cm⁻¹ also due to the inner extra stress



in glass^[32]. They are completely different in low frequency range ($< 400 \text{ cm}^{-1}$). In the crystal 384 and 337 cm⁻¹ peaks can be attributed to the vibrations of Na—O and 149 ,223 and 270 cm⁻¹ peaks^[33] are caused by long range order , which all disappear in glass.

Sodium disilicate crystal sample was heated in steps (more than half-anhour pause at each step) and measured at temperatures from 298 to 1 773 K. As



 $Na_2Si_2O_5$ crystals and its melts

seen in Fig. 3 (spectra at temperatures < 800 K are not shown), all the bands broaden and some peaks which are well resolved at room temperature, especially the low frequency bands, decrease in amplitude with increasing temperature and are not detected at temperatures higher than the melting point, T_m (~1 143 K). The spectrum

of 1143 K differs from other spectra, since the 400–600 cm⁻¹ region, which is overlapped by the combining spectra of both solid and liquid states, just illustrates the ongoing phase transition process from solid state to liquid melt^[34].

4 Discussion

As was known there are several species^[20,21] whose vibrations appear in larger wavenumber vibrational regions. In the case of this experiment the influence of the background was well removed by the time resolving system. And the recorded spectrum was reduced at first for the wavelength and temperature dependence of the Raman intensity according to Long's equation^[35]. Then curve-fitting should be introduced to deconvolute the reduced and heavily overlapped spectra.

Although the nature of a Raman band is a function of a number of properties, such as the type of vibration, scattering geometry, optical properties of the detection system and polarization of the bond in question,

Ei迪 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选——钢铁冶金卷 (<)</p>

large FWHM of Raman band most likely depend on properties such as distribution of bond angles and bond distances. A Boltzmann type distribution may be expected if it is assumed that these expanded ranges result from thermal agitation^[21]. And symmetric Gaussian functions were applied to describe the distribution. So Raman spectra were stored and subsequently fitted to Gaussian lines shape to define the positions and area of the Q_n peaks of various Si—O tetrahedra.

In deconvoluting a given envelope it is necessary to determine the number of bands to be included. Although there are five at most individual bands in the high frequency range 800–1 200 cm⁻¹, they do not usually all exist simultaneously. That can be determined by the topology of the Raman spectra (maxima and inflections). And the exact positions of individual bands are derived by the adequate fitting which gives the minimum of the squares of the deviations between the observed and calculated Raman envelopes with Gaussian line shapes (χ^2).

Fig. 4 shows a typical deconvolution of the spectrum of the melt at 1 473 K with Q_3 , Q_2 and Q_1 species. At different temperatures the trends of the frequencies of bands are shown in Fig. 5. Either in the crystals or in the liquids , there is a redshift for the frequencies of three species except in the temperature region from T_g (glass transition point ~ 1 000 K) to T_m (melting point ~ 1 143 K). Frequency decrease of 961 cm⁻¹ band and abnormal increase of frequency of 1 072 cm⁻¹ band can clearly be found. These characteristics are the evidences of phase transition of Na₂Si₂O₅ from solid to liquid state. Deconvolution of the

high frequency bands can also show three species Q_3 , Q_2 and Q_1 existing in the glass. But the relative abundance of Q_2 and Q_1 in glass are larger than that in crystal. This can be explained by more edges and defects of Q_3 sheets which are in smaller sizes in glass.

Furthermore , different Q_n species have different polariz-







ability. Therefore the reduction only with Long's equation is not enough. Raman intensities as the result of deconvolution have to be further calibrated by means of the concept , ' sensitivity factor of Q_n '. It includes two items : the optical efficiency of the instrumentation and the ' coupling coefficient ' due to the effect of polarizability. The former is certainly inde-

pendent of temperature and sample composition. It can be proven that the 'coupling coefficient' is also independent of temperature, but depends on the Q_n species themselves^[32].

A method^[36] of using an inner standard was adopted to obtain the sensitivity factors for different Q_n species ; that is , to compare the Raman spectra of a series of mixtures composed of some simple binary sodium or calcium silicates together with the inner standard of polycrystal NaNO₂ powder. We assumed that the sensitivity factor for Q_2 species , $S_{Q_2} = 1$, accordingly S_{Q_3} and S_{Q_1} have been measured and calculated as 0.352 and 1.81. This means that Q_2 species is more sensitive than Q_3 species , but less sensitive than Q_1 species in Raman intensity provided that the sample contains an equal mole fraction of each species. We note $S_{Q_3} = 0.352 \pm 0.015$ is approximately the same as 0.342 (= 1/2.92) which was given by Mysen^[37] combining ²⁹Si NMR and Raman date.

Following the above discussion we obtain

$$X_{Q_{n}} = \frac{A_{Q_{n}}}{S_{Q_{n}}} (n = 1, 2 \text{ and } 3),$$
 (1)

where X_{Q_n} , A_{Q_n} are the mole fractions , Raman intensity (the area covered by the band) of Q_n species , respectively.

In the temperature range from T_m to 1 573 K , there are just four Q_n species (n = 1, 2, 3 and 4) coexisting in the liquids of Na₂Si₂O₅. The Q₄

Ei迪 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选——钢铁冶金卷 (<)</p>

species is less sensitive than Q_3 , its Raman band at these temperatures does not appear after deconvolution. Its abundance was calculated by considering the mass balance. For $Na_2Si_2O_5$, NBO/Si = 1 and BO/Si = 3, that is,

$$3X_{Q_1} + 2X_{Q_2} + X_{Q_3} = 1 , \qquad (2)$$

$$X_{Q_1} + 2X_{Q_2} + 3X_{Q_3} + 4X_{Q_4} = 3 , \qquad (3)$$

then , we have

$$X_{Q_4} = X_{Q_5} + 2X_{Q_1}$$
, (4)

where X_{Q_1} , X_{Q_2} , X_{Q_3} and X_{Q_4} are normalized to denote the mole fractions with the overall SiO₂ as unit. While in the temperature region of 1 573 and 1 773 K , Raman band of Q_0 species appears. So there are five species coexisting in the liquids. S_{Q_0} is estimated as 2.85 by the extrapolation from S_{Q_1} , S_{Q_2} and S_{Q_3} . In this case ,

$$X_{Q_4} = X_{Q_2} + 2X_{Q_1} + 3X_{Q_2}.$$
 (5)

Fig. 6 shows that the normalized distribution of X₀ with increase in temperature.



Fig. 6 Temperature dependence of normalized Q_n abundance. Lines are drawn as a guide to the eye

We find that at temperature less than $T_{\rm m}$ of Na₂Si₂O₅, more than 90 mol% is Q₃ while the sum of other species is less than 10%. We note that the amount of Q₄ is larger than that of Q₁ and Q₂. Above T_g (~ 1 000 K), there is a small decrease of Q₃ while all the other species show a slight increase. A change happens during the melting process as Q₃ decreases from about 90% to ~

78% while Q_4 increases from about 6% to ~ 14%. Then, after the crystal is melted, all the Q_n species are stable up to about 1 573 K. Above this temperature, Q_4 , Q_2 and Q_0 show a linear increase while Q_3 and Q_1 see a linear decrease.

At the highest temperature of this experiment, the mole fractions are about 22.3%, 63.5%, 8.0%, 4.1% and 2.0% for Q_4 , Q_3 , Q_2 , Q_1 and Q_0 species, respectively. Following the increase of temperature decomposition is the trend due to endothermic reactions^[11]. The higher the temperature, the more kinds of the Q_n species will result.

The wavenumber region (800-1200 cm⁻¹) of Na₂Si₂O₅ glass spectrum is also deconvoluted to different Q_n species. There are about $11.\,4\%$, $80.\,0\%$, 5. $9\%\,$, and $2.\,7\%\,$ mole fractions for $Q_4\,$, $Q_3\,$, Q_2 and $Q_1\,$ species in the glass (at room temperature), respectively. This distribution is approximately the same as that of a sample around the melting point. But the Raman shift and FWHM of the individual Q_n in glass and liquid differ. Compared to the bands in the spectrum of liquid , all the glass bands shift 10-40 cm⁻¹ to higher frequencies , which arise from the decreased bond lengths due to the thermal contracting^[32]. And the bands in the spectrum of liquid are broader than that in the glass. The FWHMs for \boldsymbol{Q}_1 , \boldsymbol{Q}_2 , \boldsymbol{Q}_3 bands in the spectrum of glass at room temperature are 42 , 48 , 55 cm^{-1} , respectively. Correspondingly , they are larger as 83 , 62 , 88 cm⁻¹ for the same Q_1 , Q_2 , Q_3 bands in the spectrum of liquid at temperature of 1 473 K. This difference shows that the disorder of the liquid is greater than that of the glass in that large width of the band shows a wide distribution of bonding lengths and bonding angles. Structure disorder of the liquid becomes greater with increasing temperature because Raman band is getting wider at high temperature.

As a generally accepted point of view , in Na_2O-SiO_2 binary system among five kinds of Q_n species at most three kinds of equilibrium exist.

$$2Q_n = Q_{n+1} + Q_{n-1} \quad (n = 1, 2, 3).$$
(6)

This means under a given temperature for various compositions,

$$\frac{X_{Q_a}^2}{X_{Q_{a+1}}} \cdot \frac{\gamma_{Q_a}^2}{\gamma_{Q_{a+1}}} = \text{const.} , \qquad (7)$$

where γ_{Q_n} denotes the activity coefficient of Q_n . So far the equilibrium constants are still not available. The aim of this work is the first step to find out the equilibrium constants.

二、研究论文

5 Conclusions

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Differences in structure between Na₂Si₂O₅ crystals , glass and liquid are obvious. The crystal experiences a small change in Q_n distribution just above T_g and greatly rearranges itself around T_m . The liquid sustains a relative stable Q_n distribution from above T_m to about 1 573 K. The liquid will rearrange its structure units at a higher temperature , and more Q_n species would be formed with the increasing temperature. Although Q_n distribution of the glass is similar to that of the liquid around T_m , it should be noted that the liquid structure has a greater disorder than that of the glass when one would extrapolate the knowledge of silicate glasses to silicate liquids. And the degree of structure disorder of liquid becomes greater at higher temperature.

Acknowledgements

This work was supported by the National Natural Sciences Foundation of China under Grant Nos. 59874016 and 59832080, the Shanghai Research Center for Advanced Materials under Grant No. 98JC14018 and Shanghai Educational Council.

References

- F. Liebau , Structural Chemistry of Silicates : Structure , Bonding and Classification , Springer , Berlin , 1985
- [2] H. Doweidar, J. Non-Cryst. Solids 194 (1996) 155
- [3] S. Urnes, Phys. Chem. Glasses 8(3) (1967) 125
- [4] S. Kashio, Y. Iguchi, T. Goto, Y. Nishina, T. Fuwa, Trans. ISIJ 20 (1980) 251
- [5] X. Kuangdi, J. Guochang, H. Shiping, Y. Jinglin, Sci. China E 22(1) (1999) 77
- [6] J. Guochang, X. Kuangdi, W. Shoukun, ISIJ Int. 33(1) (1993) 20
- [7] W. Smith, G. N. Greaves, M. J. Gillan, J. Non-Cryst. Solids 192 & 193 (1995) 267
- [8] H. Maekawa , T. Maekawa , K. Kawamura , T. Yokokawa , J. Non-Cryst. Solids 127 (1991) 53
- [9] J. F. Stebbins , J. Non-Cryst. Solids 106 (1988) 359

- [10] H. Maekawa, Y. Inagaki, S. Shimokawa, T. Yokokawa, in Proceedings of the Fourth International Conference on Molten. Slags and Fluxes, Sendai, ISIJ, 1992 p. 35
- [11] P. Zhang , C. Dunlap , P. Florian , P. J. Grandinetti , I. Farnan , J. F. Stebbins , J. Non-Cryst. Solids 204 (1996) 294
- [12] J. F. Stebbins, S. Sen, A. M. George, J. Non-Cryst. Solids 192 & 193 (1995) 298
- [13] W. G. Dorfeld, Phys. Chem. Glasses 29 (1988) 179
- [14] S. J. Gurman, J. Non-Cryst. Solids 125 (1990) 151
- [15] Y. Jinglin , H. Shiping , J. Guochang , X. Kuangdi , J. Chin. Rare Earth Soc. 16 (1998) 505
- [16] H. Shiping, Y. Jinglin, J. Guochang, F. Yoshida, X. Kuangdi, Chin. Phys. Lett. 17(4) (2000) 279
- [17] V. Swamy, L. S. Dubrovinsky, F. Tutti, J. Am. Ceram. Soc. 80(9) (1997) 2237
- [18] B. O. Mysen, J. D. Frantz, Chem. Geol. 96 (1992) 321
- [19] P. Gillet, Phys. Chem. Miner. 23 (1996) 263
- [20] T. Furukawa , K. E. Fox , W. B. White , J. Chem. Phys. 75 (1981) 3226
- [21] B. O. Mysen , L. W. Finger , D. Virgo , F. A. Seifert , Am. Miner. 67 (1982) 686
- [22] F. A. Seifert , B. O. Mysen , D. Virgo , Geochim. Cosmochim. Acta 45 (1981) 1879
- [23] E. P. Markin, N. N. Sobolev, Opt. Spectrosc. 9 (1960) 309
- [24] S. K. Sharma, D. Virgo, B. O. Mysen, Carnegie Inst. Washington, Yearbk. 77(1978) 649
- [25] M. Handke, W. Mozgawa, Vibr. Spectrosc. 5 (1993) 75
- [26] F. Domine, B. Piriou, J. Non-Cryst. Solids 55 (1983) 125
- [27] Yu. K. Voron'ko , A. B. Kudryavtsev , V. V. Osiko , A. A. Sobol', in : S. Bagdasavov , E. L. Lube (Eds.), Growth of Crystals, vol. 16, Consultants Bureau, New York, 1991, p. 199
- [28] Y. Jinglin , H. Shiping , T. Chaoyang , Y. Bingkun , J. Guochang , Opt. Instr. 21 (1) (1999) 21
- [29] P. McMillan , Am. Mineral. 69 (1984) 622
- [30] M. Hass, J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 415
- [31] D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, J. Non-Cryst. Solids 58 (1983) 323
- [32] X. Peicang, L. Rubi, Raman Spectroscopy in Geosciences, Shaanxi Science & Technology Publication, Xian, 1996 (Ch. 7)
- [33] P. H. Gaskell, Phys. Chem. Glasses 8(2) (1967) 69
- [34] Y. Jinglin , H. Shiping , J. Guochang , Chin. J. Light Scattering 11(4) (1999) 378
- [35] D. A. Long , Raman Spectroscopy , McGraw Hill , New York , 1977 (Ch. 4)
- [36] Y. Jinglin , J. Guochang , J. Shanghai University , accepted
- [37] B. O. Mysen, Geophys. Res. 95 (1990) 15733

Experimental Thermodynamic Research on the Equilibrium Between Silicon Alloy and SiO₂ -CaO-Al₂ O₃ Melt^{*1}

Abstract The equilibria of Al and Ca between silicon alloy and the $SiO_2-Al_2O_3$ -CaO ternary slags were investigated using graphite crucible at 1 550°C. With increasing Al_2O_3 and CaO content in the slags, the Al and Ca content increase respectively. The variation of the impurities are also affected by the silica content in slag which provides the oxidant during the oxidation refining process. The distributions of the impurities Al and Ca in silicon were given in terms of isoconcentration curves for Al and Ca in the ternary slags of SiO_2 -Al₂O₃-CaO. The present experimental work provided available data to analyze the action of Al and Ca during oxidation refining process for silicon alloy.

1 Introduction

Metallurgical grade silicon (MG-Si) is produced in arc furnace by reducing the silicon oxide with carbon. Both the silicon oxide and carbon are not purer than expected, there are about 1 to 2 percent impurities such as aluminium, calcium, phosphor and iron existing in the products^[1]. Usually the MG-Si acts as the starting material for the chemical silicon, solar grade silicon (SOG-Si) and semiconductor grade silicon (SEG-Si), the impurities are harmful to the use. Therefore, the methods of purification or prepurification have been explored recently.

^{*} In collaboration with WANG Xin-guo, DING Wei-zhong, TANG Kai, JIANG Guochang. Reprinted from *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 11, No. 4, pp. 535–539 (Aug. 2001)

The techniques mainly include three types. One way is the acid leaching process^[2~6] in hydrometallurgy, which uses different acids of HCl, H_2SO_4 , aqua regia etc to deal with the pulverized silicon. The acid leaching process is always used in the production of high purity silicon, such as SOG-Si or SEG-Si. It is seldom used in the prepurification of MG-Si because of its treatment efficiency. The second way is the purification with chlorine gas, which makes the impurities of Al, Ca into gaseous chlorides^[2,7]. It is prohibited because of the pollution aspects.

Oxidation refining process acts as another way to purify the MG-Si , in which elements with higher oxygen affinity than silicon are converted to their oxides forming a silicate slag^[7-9]. The oxidant is usually provided by oxygen , solid silica or synthetic silicate slags. It has been found that the calcium and aluminium can be decreased through the oxidation refining process. Many factories have purified the MG-Si by this method efficiently since it causes less pollution to the surroundings than any other methods. Though many researchers^[7,9,10] have reported the thermodynamic properties of the Si-base alloys , the systematic equilibrium data between the silicon alloy and the silicate slags are still unclear.

We performed the equilibrium measurements on the distribution of calcium, aluminium between liquid silicon and slags in the entire liquid phase.

2 Outline of Oxidation Refining Method

The oxidation refining process can be carried out by oxygen or silicate slags. We take the Si-Al-Ca-O system into consideration. So the ternary alloy Si-Al-Ca will be in equilibrium with the slag system of SiO_2 -Al₂O₃-CaO during the oxidation refining process. By the phase rule , the degree of freedom during the refining process is two at a given temperature and pressure. The reactions used to identify the ultimate equilibrium state are the following ,

$$\frac{3}{4}(\text{SiO}_{2}) + [\text{Al}] = \frac{1}{2}(\text{Al}_{2}\text{O}_{3}) + \frac{3}{4}[\text{Si}]$$
$$x_{[\text{Al}]} = \frac{1}{K_{\text{Al}}} \cdot \frac{\alpha_{[\text{Si}]}^{3/4}}{\gamma_{[\text{Al}]}} \cdot \frac{\alpha_{(\text{Al}_{2}\text{O}_{3})}^{1/2}}{\alpha_{(\text{SiO}_{2})}^{3/4}}$$
(1)

二、研究论文

)

$$\frac{1}{2}(SiO_{2}) + [Ca] = (CaO) + \frac{1}{2}[Si]$$

$$x_{[Ca]} = \frac{1}{K_{Ca}} \cdot \frac{\alpha_{[Si]}^{1/2}}{\gamma_{[Ca]}} \cdot \frac{\alpha_{(CaO)}}{\alpha_{(SiO_{2})}^{1/2}}$$
(2)

The parentheses indicate the slag phase and the brackets, the silicon phase.

At a given temperature , α_{si} , γ_{Al}^{si} , γ_{Ca}^{si} are constant^[71]. Then from Eqns. (1) and (2) , we know that the equilibrium impurities of Al and Ca are the functions of activity ratios of $\alpha_{(Al_2O_3)}^{1/2}/\alpha_{(SiO_2)}^{3/4}$ and $\alpha_{(CaO)}/\alpha_{(SiO_2)}^{1/2}$. There must exist a series of points in the slag liquidus where the ratios of $\alpha_{(Al_2O_3)}^{1/2}/\alpha_{(SiO_2)}^{3/4}$ and $\alpha_{(CaO)}/\alpha_{(SiO_2)}^{1/2}$ are constant respectively , which represents the same equilibrium concentrations of Al and Ca in the silicon. Therefore , the equilibrium concentrations of impurities can be expressed by the isoconcentration curves of w(Al) and w(Ca) in the slag phase diagrams. Schei *et al.* ^[7] has given such diagram (Fig. 1) with the activities in SiO₂-Al₂O₃-CaO slag calculated by Rein *et al.* ^[11] and the thermodynamics properties of the silicon alloy measured by Weiss *et al.* ^[9] , Ottem^[12] and Margaria^[13] , in which the activity coefficients of the impu-



Fig. 1 Compositions of SiO₂-Al₂O₃-CaO slags in equilibrium with silicon alloy

rities in silicon are $\gamma_{Al}^{Si} = 0.38$, $\gamma_{Ca}^{Si} = 5.2 \times 10^{-4}$ respectively at 1 550°C.

In our present study, the selection of initial slag and silicon compositions are based on the iso-concen-tration curves calculated by Schei *et al.*^[7], which are expressed by the solid circle points in Fig. 1.

The chemicals used in the present study are listed in Table 1. Master slags were premelted in graphite crucibles. The quenched slags were crushed to small grains for use in the following experiments. The prepared master slags were analyzed to reconfirm their chemical composition. Pure oxides were always used to adjust the compositions of the slags. The alloys were prepared with the MG-Si , crystal silicon and pure aluminium powder.

Compounds	Quality	Compounds	Quality
SiO ₂ (powder)	Analytical grade	Crystal Si(lump)	> 99.999 9%
Al_2O_3 (powder)	Analytical grade	Al(powder)	> 99.99%
CaCO ₃ (powder)	> 99.0%	Ar(gas)	> 99.99%
MG-Si(lump)	Al : 0. 125 8% ,Ca : 0. 621 6%		

Table 1 Quality of chemicals used in experiments

The experiments were carried out at 1 550 $^{\circ}$ C with the slag/metal ratio of 1. 5-2.0.

3 Experimental

The experimental apparatus for the equilibrium measurements is shown schematically in Fig. 2. The electric furnace was powered with graphite heater. The temperature was kept constant within $\pm 2^{\circ}$ C by a controller which was activated by a Pt/Pt-10% Rh thermocouple-1 located outside the graphite heater. The actual temperature of the sample was measured by another thermocouple-2 placed under the crucible a few milimeters away.



匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Fig. 2 Experimental apparatus for equilibrium measurements

The furnace was evacuated to a certain degree at beginning and then flushed with argon gas with purity of 99.994%. The argon gas was purified with Mg slices (200° C) and drying agent for oxygen and water removal before passing through the furnace. The whole experiment process proceeded under the argon atmosphere to avoid the oxidation of the graphite material.

The crucible (45 mm O. D. and height) was made of high-purity graphite. All of the crucibles are of four holes type, each hole (12 mm I. D. and 40 mm height) acts as a separate container.

The crucible , charged with appropriate amounts of slag and silicon alloy with desired compositions , was lowered into the reaction zone of the furnace. The system was then sealed and evacuated two times with intermediate of Ar gas. The crucible was heated from room temperature to the desired temperature 1550° C in about 2 h. The necessary time to reach the slag/metal equilibrium was 4 h , which was determined in preliminary experiments. After equilibration , the crucible was rapidly lifted to the water cooled copper tube above the furnace by a Mo wire.

The samples of slag and silicon alloy were separated carefully and crushed by carnelian mortar respectively. The atomic emission spectroscopy ICP method was used to analyze the chemical compositions.

4 Results and Discussion

The equilibrium data of the experiments are listed in Table 2.

Na Slag/	Slag/	Slags S			Silico	Silicon alloy		Slag/	Slags			Silicon alloy	
INO.	metal	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Al	Ca	NO.	metal	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Al	Ca
1	1.5	76.80	12.50	10.70	0.0745	0.0184	28	2.0	37.02	29.60	33.38	0.5512	0.1428
2	1.5	55.71	35.77	8.52	0.0676	0.0374	29	2.0	34.91	37.59	25.50	0.6121	0.1324
3	1.5	34.33	25.81	40.86	0.6118	0.0944	30	2.0	34.71	41.84	23.45	0.7693	0.3368
4	1.5	67.79	22.94	9.27	0.0206	0.0362	31	2.0	40.10	43.54	16.45	0.2345	0.2551
5	1.5	81.37	7.65	10.98	0.1795	0.008 2	32	2.0	47.98	24.50	27.52	0.1027	0.0644
6	1.5	76.76	15.28	7.96	0.1361	0.0653	33	2.0	40.55	21.32	38.13	0.2849	0.1017
7	1.5	71.36	9.63	19.01	0.1077	0.0307	34	2.0	46.64	36.60	16.76	0.0951	0.0984
8	1.5	52.41	15.36	32.23	0.3246	0.0403	35	2.0	45.46	45.25	9.29	0.1148	0.2126
9	1.5	57.44	12.99	27.72	0.1965	0.0437	36	2.0	81.85	7.49	10.66	0.0732	0.1141
10	1.5	49.87	19.02	31.11	0.4226	0.0376	37	2.0	71.80	12.61	15.59	0.0914	0.0086
11	1.5	49.32	41.03	9.65	0.1029	0.0715	38	2.0	61.94	18.25	19.81	0.2033	0.0220
12	1.5	48.70	30.48	20.82	0. 197 6	0.0652	39	2.0	48.12	38.58	13.30	0.1631	0.1201
13	1.5	59.96	30.23	9.81	0.0607	0.0514	40	2.0	60.45	18.08	21.47	0.0894	0.0158
14	1.5	47.45	37.39	15.16	0.2068	0.275 5	41	2.0	51.74	24.79	23.46	0.2437	0.0229
15	1.5	64.47	15.03	20.50	0.2559	0.0436	42	2.0	63.50	27.16	9.34	0.048	0.0681
16	1.5	60.52	21.35	18.13	0.2012	0.0431	43	2.0	54.71	32.46	7.43	0.060	0.0510
17	1.5	51.15	24.72	24.13	0.1547	0.0228	44	2.0	74.08	16.91	9.01	0.7858	0.0403
18	2.0	54.64	45.06	0.30	0.0122	0.1300	45	2.0	60.10	32.81	7.09	0.2018	0.0105
19	2.0	74.17	25.63	0.20	0.1585	0.2218	46	2.0	59.35	37.22	3.43	0.0918	0.0937
20	2.0	62.79	36.51	0.69	0.0148	0.0689	47	2.0	75.76	17.66	6.58	0.0836	0.0153
21	2.0	65.75	34.02	0.23	0.0139	0.1316	48	2.0	71.37	15.28	13.35	0.0645	0.0217
22	2.0	34.59	27.24	38.17	0.4914	0.4544	49	2.0	68.49	20.27	11.76	0.0563	0.1232
23	2.0	42.66	23.96	33.38	0.4461	0.1397	50	2.0	61.48	22.06	16.56	0.1482	0.0205
24	2.0	31.98	42.31	25.71	0.6035	0.2940	51	2.0	56.14	28.85	15.01	0.2213	0.0922
25	2.0	38.01	35.70	26.29	0.4317	0.3687	52	2.0	67.19	13.74	19.07	0.1622	0.0829
26	2.0	33.33	30.66	36.01	0.6654	0.2612	53	2.0	64.87	24.04	11.09	0.0637	0.0616
27	2.0	38.50	25.54	35.96	0.4586	0.1866							

Table 2Results obtained in equilibration of silicon with slags in
graphite crucibles at 1550°C (mass fraction ,%)

Experiment No. 18 to 21 are the data in equilibrium with the SiO_2 -CaO binary slags

二、研究论文

4.1 Relations of compositions between silicon and slag

With increasing alumina content of the slag, the aluminium content in the silicon increases as expected. The data are illustrated in Fig. 3. The experimental data of Weiss^[9] are also added to Fig. 3, in which the equilibrium concentrations of aluminium and calcium in silcon were measured along the silica saturation line in SiO₂-Al₂O₃-CaO system.



Fig. 3 Relations between Al content in silicon and Al_2O_3 content in slag at 1 550°C

From Eqn. (1), we know that the equilibrium aluminium content in silicon alloy attaches closely to the properties of the alloy and the slag. The activity coefficient of aluminium γ_{Al}^{Si} in infinite dilute Si-based solution can be treated only as the function of temperature^[9]. The silicon acts as nearly the pure matter, so its activity is about the constant of unit.

Consequently, the equilibrium content of aluminium in silicon is directly controlled by the activities of silica and alumina in slag at fixed temperature.

The isoactivity curves of alumina in SiO_2 -Al₂O₃-CaO at 1 550°C was given by Rein *et al.*^[11], Kay *et al.*^[14] and Ohta *et al.*^[15] in Fig. 4. In the liquid phase of slag, the value of $a_{Al_2O_3}$ increases with increasing alumina content in the slag if the silica content is fixed, which leads to the increase of the Al content in the silicon alloy.

Another information is expressed from Fig. 4 , where the isoactivity curves of alumina distribute more compact when the silica content $x(SiO_2) > 0.45$ (or

E



Fig. 4 Isoactivity curves of alumina in slags of SiO₂- Al_2O_3 -CaO at 1 550°C^[11,14,15]

> 50% (mass fraction)). In other words, the little variation of the alumina content will cause a great change of a_{Al,O_3} . The aluminium content in equilibrium with the slag in such region will sure change successively following the change of slag compositions, the solid circle points show such trends in Fig. 3. While the silica content $x(SiO_2) < 0.45$ (or < 50% (mass fraction)), the change of a_{Al,O_3} is less sensitive to the variation of the alumina content in slags, and the iso-activity curves of alumina disperse. Simultaneously, the activities of silica decrease since the silica content is low, which means that the oxidation ability of the slags lowers. So the equilibrium aluminium content in the silicon alloy increases and the equilibrium data scatter. The above analysis is proved by the experiment data listed in Table 2 and Fig. 3. The data agree well with those of Weiss^[9] who examined the equilibrium aluminium content in silicon alloy with the silica-rich slag.

The same explanation to the equilibrium calcium content can be also obtained from the activities of the silicon alloy and the CaO in slag. The relationship between the calcium content in silicon and the CaO content in slag is schemed in Fig. 5.



Fig. 5 Relations of Ca content in silicon and CaO content in slag at 1 550℃

4.2 Distribution of aluminium and calcium in equilibrium with

slags

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Fig. 6 and Fig. 7 show the distributions of the aluminium and calcium in e-



between experiment and calculation^[7]

quilibrium with the slag system of SiO_2 -Al₂O₃-CaO at 1 550°C.



experiment and calculation^[7]

The distributions are given in terms of isoconcentration curves for Al and Ca in silicon. The isoconcentration curves calculated by Schei *et al.*^[7] are also listed in Fig. 6 and Fig. 7. It is clearly that the change direction of the curves agrees very well between the present work and the calculated. Since we can not measure all of the compositions in silicon and slag, the present work may provide valuable data to analyze the action of aluminium and calcium during the oxidation refining process.

5 Conclusions

The equilibria of Al and Ca between silicon alloys and SiO_2 -CaO-Al₂O₃ ternary slags were investigated using graphite crucible at 1 550 °C. The distributions of aluminium and calcium between silicon alloy and ternary slags were obtained. With increasing Al₂O₃ and CaO content in the slag, the Al and Ca content increase respectively. The variation of the impurities is also affected by the silica content in slag which provides the oxidant during the oxidation refining process.

The distributions are given in terms of isoconcentration curves for Al and

Ca in silicon. The present experimental work provides available data to analyze the action of Al and Ca during oxidation refining process for silicon alloy.

Acknowledgements

The authors express their thanks to SUN Mingshan, YE Bin, ZHOU Candong and YOU Jinglin for the help during the experiments. Financial support provided by Shanghai Science and Technology Committee is also acknowledged.

References

- Schei A, Tuset J Kr, Tveit H. Production of High Silicon Alloys. Tapair Forlag, Trondheim, Norway, 1998. 13–20
- [2] Juneja J M, Mukherjee T K. A study of the purification metallurgical grade silicon. Hydrometallurgy, 1986, 16:69–75
- [3] Voos W. Method of Purifying Silicon. US Patent 2972521. 1961
- [4] Hunt L P, Dosaj V D, McCormick J R, et al. Production of solargrade silicon from purified metallurgical silicon. Record of the 12th IEEE Photovoltatic Specialists Conference. New York, 1976. 125
- [5] Hunt L P, Dosaj V D, McCormick J R, et al. Purification of metallurgical grade silicon to solar grade quality. Solar Energy, Proc Intern Symp. Electrochemical Society, New York, 1976. 200
- [6] Chu T L , Chu S S. Partial purification of metallurgical silicon by acid extraction. J Electrochem Soc , 1983 , 30 :455-461
- [7] Schei A, Tuset J Kr, Tveit H. Production of High Silicon Alloys. Tapair Forlag, Trondheim, Norway, 1998. 265–268
- [8] Holta H. Tinject Refining During 15 Years. INFACON 7. Trondheim, Norway, 1995. 463-472
- [9] Weiss T, Schwerdfeger K. Chemical equilibria between silicon and slag melts. Metallurgical and Materials Transactions B, 1994, 25B(8):497-504
- [10] WU Xian-xi. Activity calculations of each component in Al-Si-Fe ternary system. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, (in Chinese), 1999, 9(3):627–630
- [11] Rein R H, Chipman J. Activities in the liquid solution SiO₂-CaO-MaO-Al₂O₃ at 1 600^oC. Transactions of The Metallurgical Society of AIME, 1965, 233(2):415-425
- [12] Ottem L. Equilibria between Molten Silicon and SiO₂-CaO-Al₂O₃ Slags at 1 550°C. SIN-TEF Report STF34 F93112, 1993, Norway

- [13] Margaria T. Silicon refining : Experimental studies and industrial means to control silicon quality in silicon for the chemical industry III. Φye H A , Rong H A , Ceccaroli B , *et al.* Norw University of Sci and Technol. Norway ,1996 ,21–32
- [14] Kay D , Taylor J. Trans Faraday Soc , 1960 , 56 : 1372
- [15] Ohta H, Suito H. Activities in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags and deoxidation equilibria of Si and Al. Metall urgical and Materials Trans actions B, 1996, 27B(12):943–949

Research on Oxidation Refining of Ferrosilicon^{*1}

Abstract The equilibrium between ferrosilicon and $SiO_2-Al_2O_3$ -CaO ternary slag have been experimentally investigated using graphite crucible at 1 550°C. The Al and Ca contents in ferrosilicon were given in terms of iso concentration curves in equilibrium with the ternary slag of $SiO_2-Al_2O_3$ -CaO. The present experimental work provides available data to analyze the behavior of Al and Ca during oxidation refining process for silicon alloy.

Ferrosilicon is an alloy of silicon and iron with few impurities. It is mainly used as a deoxidizing and an alloying additive in steelmaking. More often accepted grade of ferrosilicon is FeSi75, of which silicon content is about 75% $[1 \sim 3]$.

Ferrosilicon is produced in submerged arc furnaces with raw materials of silicon oxide , coke and iron chips. During the production , some other oxides , such as alum ina , calcium and phosphor oxides etc , will also be reduced. It is unexpected that the Al and Ca content in ferrosilicon to be high when used as de-oxidizing additive.

Two methods can be used for removal of Al and Ca in ferrosilicon, one is the chlorination with chlorine gas, the other is the oxidation refining process. Because of the pollution problem, the former is prohibited now. Then the attention is turned to the oxidation refining method, in which the impurities will be

^{*} In Collaboration with WANG Xin-guo, DING Wei-zhong, JIANG Guo-chang. Reprinted from J. Iron & Steel Res., Int, Vol. 8, No. 2, pp. 6–10 (May 2001)

oxidized and then remove from the alloy to slag^[3,4]. The oxidants employed in the process usually are oxygen, silica and synthetic silicate slag. It has been found that the aluminium and calcium can be decreased efficiently by oxidation refining process^[1,4]. Many factories refine the ferrosilicon by this method. But the systematic equilibrium data between ferrosilicon alloy and silicate slag are still unknown. Thus the measurement of calcium, aluminium content in molten FeSi75 and slag has been performed.

1 Outline of Oxidation Refining Method

The oxidation refining process can be carried out by oxygen or silicate slag. Since Fe has less oxygen affinity than other elements, it will not participate in the oxidation process, the Si-Al-Ca-O system was taken into consideration. But the thermodynamical properties of Si, Al and Ca will change more or less with the existence of $Fe^{[1]}$. The ternary alloy Si-Al-Ca is in equilibrium with SiO_2 -Al₂O₃-CaO slag system during oxidation refining process. By the phase rule, the degree of freedom is two at given temperature and pressure, that means the equilibrium of the system will be determined by selection of the slag during the refining process. The reactions used to describe the equilibrium are the following :

$$\frac{3}{4}(\text{SiO}_{2}) + [\text{Al}] = \frac{1}{2}(\text{Al}_{2}\text{O}_{3}) + \frac{3}{4}[\text{Si}]$$

$$\Delta G_{\text{Al}}^{0} = -79.4003 - 0.0078 \text{T kJ/mol}$$
(1)
$$\frac{1}{2}(\text{SiO}_{2}) + [\text{Ca}] = (\text{CaO}) + \frac{1}{2}[\text{Si}]$$

$$\Delta G_{\text{Ca}}^{0} = -135.122 - 0.0273 \text{T kJ/mol}$$
(2)

The parentheses indicate the slag phase and the brackets , the metal phase. The impurity content in equilibrium with FeSi75 can be expressed in mass percent as :

$$\mathbf{x}_{AI} = \frac{1}{\mathbf{K}_{AI}} \cdot \frac{(\alpha_{Si}^{FeSi75})^{3/4}}{\gamma_{AI}^{FeSi75}} \cdot \frac{(\alpha_{AI_2O_3})^{1/2}}{(\alpha_{SiO_2})^{3/4}}$$
(3)

$$\mathbf{x}_{Ca} = \frac{1}{\mathbf{K}_{Ca}} \cdot \frac{(\alpha_{Si}^{FeSi75})^{1/2}}{\gamma_{Ca}^{FeSi75}} \cdot \frac{(\alpha_{CaO})}{(\alpha_{SiO_2})^{1/2}}$$
(4)

From Eq. 3 and Eq. 4, the Al and Ca content in equilibrium is a function of activity ratio $\alpha_{(Al_2O_3)}^{1/2}/\alpha_{(SiO_2)}^{3/4}$ and $\alpha_{(CaO)}/\alpha_{(SiO_2)}^{1/2}$ at given temperature. There should be a series of points in slag system where the ratio of $\alpha_{(Al_2O_3)}^{1/2}/\alpha_{(SiO_2)}^{3/4}$ and $\alpha_{(CaO)}/\alpha_{(SiO_2)}^{1/2}$ is constant, which represents the same equilibrium content of Al and Ca in ferrosilicon. Therefore, W_{Al} (%) and W_{Ca} (%) in equilibrium can be expressed by the isoconcentration lines in slag phase diagram. Schei, *et al.* ^[1] gave such SiO₂-Al₂O₃-CaO diagram (Fig. 1) with the activities calculated by Rein *et al.* ^[5] and the thermodynamics properties of FeSi75 alloy have been measured by Tuset^[6], including activity coefficients of Al and Ca in FeSi75, $\gamma_{Al}^{FeSi75} = 0.42$, $\gamma_{Ca}^{FeSi75} = 1.7 \times 10^{-3}$ at 1 550°C, while the activity coefficient of silicon is 0.82.



匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Al₂O₃-CaO slag in FeSi75

In present study, the compositions of slag and FeSi75 selected was based on the isoconcentration lines given by Schei *et al.*^[1], as expressed by the solid circle points in Fig. 1.

The chemicals used in the study are all chemical grade. Master slag were premelted in graphite crucibles. The quenched slag were crushed to small grains for use in the following experiments. The pre-

pared master slag were analyzed to reconfirm their chemical composition. Pure oxides were always used to adjust the composition of the slag. The alloys were prepared with the FeSi75, crystal silicon, pure iron and aluminium powder. The experiments were carried out at 1550° with the slag/metal ratio 1.5-2.0.

2 Experimental Work

The experimental apparatus for equilibrium study was shown schematically in Fig. 2.



Fig. 2 Experimental apparatus for equilibrium measurement

The electric furnace was heated by graphite heater. The temperature was kept constant with in $\pm 2^{\circ}$ C by a controller which was activated by a Pt/Pt-10 pct Rh themocouple-1 located outside of the graphite heater. The real temperature of the melts was measured by another thermocouple-2 placed under the crucible a few milimeters away.

The furnace was evacuated to a certain degree at beginning and then flushed with argon gas with purity of 99.994 pct. The argon gas was purified with Mg slices (200° C) and drying agent for oxygen and water removal before passing through the furnace. The whole experiment process proceeded under the argon lest the graphite should be oxidized.

The crucible (45 mm O. D. and height) was made of high-purity graphite. The crucible was of four holes type, each hole (12 mm I. D. and 40 mm height) acting as a separate container.

The crucible , charged with appropriate amounts of slag and ferrosilicon of desired composition , was lowered into the reaction zone of the furnace. The sys-

tem was then sealed and evacuated two times and then filled with Ar. The crucible was heated from room temperature to 1 550 °C for about 2 h. The necessary time to reach the slag/metal equilibrium was 4 h, which was determined in preliminary experiments. After the equilibrium was reached, the crucible was rapidly lifted to the water cooled copper tube above the furnace by a Mo wire.

The slag and FeSi75 sample were separated carefully and crushed by carnelian mortar respectively. The atomic emission spectroscopy ICP method was used to analyze the chemical composition.

3 Experimental Result and Discussion

The equilibrium data obtained in the experiments were listed in Table 1.

Number	Slag/metal- ratio	Slag/pct			Allo	y/pct	Dementer
		SiO ₂	CaO	Al_2O_3	Al	Ca	Kemarks
1	1.5	81.04	11.18	7.78	0.0171	0.2400	
2	1.5	52.37	40.66	6.97	0.0167	0.1122	"ND" means
3	1.5	35.82	28.15	36.03	0.744 8	0.1139	not determ- ined
4	1.5	65.80	24.11	10.09	0.1220	0.0389	
5	1.5	80.67	7.38	11.95	0.0770	0.0061	
6	1.5	79.17	12.27	8.56	0. 149 4	0.1711	
7	1.5	70.73	8.70	20.57	0. 165 8	0.0067	
8	1.5	52.38	14.04	33.58	0.254 1	0.0105	
9	1.5	47.29	23.81	28.90	0. 149 4	0.0128	
10	1.5	35.53	29.16	35.31	0.5368	0.0213	
11	1.5	60.24	26.24	13.52	0.1155	0.0209	
12	1.5	46.53	31.05	22.42	0.2541	0.0206	
13	1.5	54.31	32.79	15.16	0.0638	0.0191	
							(cont d)

Table 1Results obtained under the equilibrium of FeSi75 with
slags in graphite crucible at 1 550℃

Number	Slag/metal- ratio		Slag/pct		Alloy	Domorika
		SiO ₂	CaO	Al_2O_3	Al	Ca

14	1.5	41.54	43.98	14.48	0.2896	0.0317	
15	1.5	67.96	14.46	17.58	0. 155 7	0.0069	
16	1.5	50.43	29.77	17.80	0.1619	0.0257	
17	1.5	76.44	8.30	15.26	0.0599	0.0937	
18	2.0	36.92	36.41	26.67	0.2716	0.1360	
19	2.0	36.74	43.98	19.28	0.2919	0.2243	
20	2.0	50.17	25.51	24.32	0. 146 3	0.0297	
21	2.0	40.68	33.90	25.42	0.1511	0.0350	
22	2.0	45.28	34.93	19.79	0.0666	0.0278	
23	2.0	45.43	45.39	9.18	0.0968	0.0940	
24	2.0	83.37	5.29	11.34	0.1212	0.0073	
25	2.0	76.23	8.48	15.29	0.1243	0.0068	
26	2.0	63.66	16.29	20.05	0.1178	0.0646	
27	2.0	54.06	31.23	14.71	0. 142 9	0.1200	
28	2.0	66.94	10.84	22.22	0.1301	0.0022	
29	2.0	49.87	26.50	23.63	0.1132	0.0061	
30	2.0	64.98	24.85	10.17	0.048 2	0.0099	
31	2.0	55.73	36.75	7.52	0.0606	0.0264	
32	2.0	65.21	17.12	17.67	0.017 5	0.084 8	
33	2.0	60.29	32.06	7.65	0.2193	0.1001	
34	2.0	56.24	39.50	4.26	0.0591	0.0116	
35	2.0	74.69	19.57	5.74	0.0166	0.0168	
36	2.0	49.23	40.18	10.59	0.0599	0.0301	
37	2.0	70.82	9.76	19.42	0.0975	0.0064	
38	2.0	65.57	18.84	15.59	0.0612	0.0073	
39	2.0	64.42	26.17	9.41	0.0164	ND	
40	2.0	57.36	31.05	11.59	0.0178	0.0107	
41	2.0	64.13	17.09	18.78	0.1508	ND	
42	2.0	63.21	17.65	19.14	0.2483	0.0086	

3.1 Relation between FeSi75 and slag composition

With the increase of alumina content in slag, the aluminium content in



匡迪

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

FeSi75 increases as expected. The data were illustrated in Fig. 3.

From Eq. 3, it is known that the equilibrium aluminium content in FeSi75 is related closely to the properties of the alloy and the slag. The activity coefficient of aluminium γ_{Al}^{FeSi75} in infinite dilute Si-based solu-

tion can be treated as a constant at the experimental temperature^[4,7], γ_{Al}^{FeSi75} is 0. 42 at 1 550°C.

Consequently, the equilibrium aluminium content in FeSi75 is directly controlled by the activities of silica and alumina in slag at given temperature.

The isoactivity lines of alumina in SiO₂-Al₂O₃-CaO at 1 550°C were given by Rein^[5], Kay^[8] and Ohta *et al.*^[9], shown in Fig. 4. In liquid phase of the slag, α_{Al,O_3} increases with the increase of alumina content in the slag if the silica content is fixed, which leads to the increase of Al content in FeSi75 according to the Eq. 3. Fig. 3 shows such re-

lations.

It can be seen from Fig. 4 , the isoactivity lines of alumina are located more compactly when $X_{\rm SiO_2} > 0.45$. In other words , a little variation of the alumina content will cause big change of $\alpha_{\rm Al_2O_3}$. The aluminium content in equilibrium with the slag in such region will surely change continuously. While the silica content $X_{\rm SiO_2} < 0.45$, the change of $\alpha_{\rm Al_2O_3}$ is less sensitive to the variation of



Fig. 4 Isoactivity lines of alumina in SiO₂-Al₂O₃-CaO slag system at 1.550° C

alumina content. At the same time, the activity of silica decreases. So the equilibrium aluminium content in FeSi75 increases and the equilibrium data are scatted. The above analysis has been proved by the experiment data listed in Table 1 and Fig. 3.

The same explanation to the equilibrium calcium content can also be obtained from the Ca and CaO activity in FeSi75 and slag. The relationship between the calcium content in FeSi75 and the CaO content in slag was given in Fig. 5.



Fig. 5 Relation between W_{Ca} and W_{CaO} at 1 550 °C

3.2 Effect of slag basicity

on





Si75 was shown in Fig. 6.

From Fig. 6, it is clear that the calcium content in ferrosilicon is directly related to the slag basicity. The equilibrium calcium content increases with the increase of the basicity. From the isoactivity lines of the CaO in the SiO₂-Al₂O₃-

CaO slag system given by Rein , *et al.*^[5], Kay , *et al.*^[8] and Ohta , *et al.*^[9](Fig. 7), the activity of CaO increase with theincrease of the slag basicity. Thus the equilibrium calcium content in the alloy associate intimately with the slag basicity. While the aluminium content is mainly controlled by the alumina content in the slag , it is nearly independent from the slag basicity.



3.3 Aluminium and calcium content for FeSi75 in equilibrium with slag

The aluminium and calcium content for FeSi75 in equilibrium with SiO_2 -Al₂O₃-CaO slag system at 1 550°C were shown in Fig. 8 and 9^[1].

The contents were given in terms of isoconcentration curves. The isoconcentration curves calculted by Schei *et al.*^[1] were also shown in Fig. 8 and 9. It is clear that there is a good agreement between the present work and the calculated one by Schei^[1]. Though it was impossible to measure all elements in FeSi75 and slag, the present work

still can provide valuable data to analyze the behavior of aluminium and calcium during oxidation refining process.



Fig. 8 Comparison between experimental and calculated iso- W_{AI} lines



Fig. 9 Comparison between experimental and calculated iso- W_{Ca} lines

4 Conclusion

The equilibrium between FeSi75 and SiO₂-Al₂O₃-CaO ternary slag has been investigated using graphite crucible at 1550 °C. The aluminium and calcium content under the equilibrium between FeSi75 and ternary slags were obtained. With the increase of Al₂O₃ and CaO content in the slag, the Al and Ca content in FeSi75 increase respectively. The variation of the Al and Ca content is also affected by the silica content in slag as an oxidant. The equilibrium calcium content is related to the slag basicity, while the aluminium content is independent of the basicity.

The equilibrium Al and Ca content in FeSi75 were given in terms of isoconcentration curves. The present experimental work provides available data to analyze the behavior of Al and Ca for FeSi75 alloy during oxidation refining process.

The authors express their thanks to Sun Mingshan, Ye Bin, Zhou Candong and You Jinglin for the help during the experiments.

References

- Schei A, Tuset J Kr, Tveit H. Production of High Silicon Alloys. Norway : Tapair Forlag Press, 1998
- [2] Zhou J H. The Production Technology of Ferroalloys. Beijing : The Science Press, 1991 (in Chinese)
- [3] Ding W, Xu J L. Tang K. The Oxidation Refining of Ferroalloys. The Ferroalloys, 1996, (3):1-4
- [4] Holta H. Tinjiect Refining during 15 Yeays. INFACON 7. Norway : Trondheim, 1995. 164-187
- [5] Rein R H, Chipman J. Activities in the Liquid Solution SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ at 1 600°C. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1965, 233(2):415– 425
- [6] Tuset J Kr. Principles of Silicon Refining. Norway : SINTEF/NTH , 1985
- [7] Roine A. HSC Chemistry. Finland : Outokumpu , 1992
- 国迪 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选──钢铁冶金卷 (<)</p>
- [8] Kay D A R, Taylor J. Activities of Silica in the Lime-Aluminum-Silica System. Trans Faraday Soc, 1960, 56:1372-1379
- [9] Ohta H, Suito H. Activities in CaO-SiO₂-Al₂O₃ Slags and Deoxidation Equilibria of Siand Al. Metall and Mater Trans B, 1996, 27B (12):943–950

Temperature Dependence of the Raman Spectra and Phase Transition of Zirconia^{***}

Abstract A newly constructed high-temperature Raman spectrometer was used to study the temperature-dependence Raman spectra (up to 2 023 K) and transformation of zirconia crystal. High-temperature Raman scattering is a useful tool in characterizing the different structures of zirconia and offers the possibility of identifying the phase transformation. It shows that monoclinic zirconia transforms to tetragonal phase at about 1 440 K during the process of increasing temperature , but shows a lower transformation temperature from tetragonal to monoclinic phase at about 1 323 K while the temperature decreases.

Zirconia is one of the most important refractories and gains wide applications in structure ceramics , high-temperature solid electrolyte , optical material and other fields. Because of technological importance , its structure transformation characteristics and its structural stability against temperature , pressure and stabilizers have been widely investigated. ^[1-4] Zirconia exists as three well-defined polymorphs , which are monoclinic , tetragonal and cubic structures. Raman spectra of zirconia at room temperature and high temperatures (below 1 773 K) have been measured by several researchers. The monoclinic form changing to the tetragonal in the range of 1 250 – 1 450 K has previously been estimated. ^[5]

The instrumentation is assembled as macro-Raman with a time-resolved de-

^{*} In collaboration with YOU Jing-Lin , JIANG Guo-Chang , YANG Song-Hua , MA Jin-Chang. Reprinted from *Chin. Phys. Lett.* Vol. 18 , No. 7 , pp. 991–993 (2001)

tection system by using the pulsed semiconductor laser (Coherent Compass 501 QM-VD) based on a JY U1 000 Raman spectrometer. ^[6,7] Commercial ZrO_2 powder ,99.95% pure , was pressed into a disc 2 cm thick and 1.5 cm in diameter. The sample was put into a Pt-Rh (10%) crucible which was laid in the centre of a resistance furnace with lanthanum chromate rods as the heating elements. For investigations of high-temperature equilibrium states one has to take the relaxation time of the sample microstructure into account. Thus , after every step of temperature change it is desirable to keep the sample under the new temperature for an adequate period (half an hour is usual).

Temperature precision is within ± 3 K on every level. Measurements were made by backscattering configuration using the green line (532 nm) with 0.40 W average light power on the sample. Slit arrangements for the monochromator were 200 μ m for temperatures below 1 073 K and 500 μ m for higher temperatures. However, those spectra applied for quantitative analysis were acquired by keeping the slits unchanged in order to keep all other experimental conditions, except temperature and to make the peak intensities and areas of Raman spectra comparable with each other.

In the Raman spectra measured with increasing temperature (Fig. 1), the phonon frequencies of zirconia are seen as a function of temperature up to



Fig. 1 High-temperature Raman spectra of monoclinic and tetragonal phases of ZrO_2 obtained with increasing temperature

2 023 K. As seen in Fig. 1, at room temperature, the observed peaks as external mode (97, 178, 190, 220 cm⁻¹), internal mode (474, 502, 535, 559, 616, 640, 758 cm⁻¹) and the intermediate spectral region (304, 334, 349, 382 cm⁻¹) are approximately the same as reported by the previous work.^[8] They can be clearly assigned to Raman active modes (9A_g + 9B_g) of monoclinic ZrO₂ which belongs to the space group C_{2h}^5 with four molecules per unit cell. Below 1 273 K , all phonon frequencies show a linear decrease and an increase in linewidth to follow with the increasing temperature , i. e. the internal vibrational mode 474 cm⁻¹ at 1 273 K redshifts about 17 cm⁻¹ and increases 14 cm⁻¹ in line halfwidth compared with the spectrum obtained at room temperature. After the temperature is increased from 1 273 to 1 473 K , the observed spectra change abruptly , which indicates a phase transition. Those lines originating from the monoclinic phase become very weak , greatly shift or disappear. Instead , new broad lines (140, 246, 295, 429, 564, 621 cm⁻¹) appear and represent six Raman active modes^{[9 1}(A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g) of tetragonal ZrO₂ belonging to space group D_{4h}^{15} with two molecules per unit cell.

It is easy to calculate exactly the individual peak positions for lower temperature spectra , but it seems difficult for those of higher temperature due to the heavy overlaps of neighbouring Raman bands. Symmetric Lorenzian functions^[10] were applied to describe the band distribution after background corrections. Fig. 2 is an example of the deconvolution



Fig. 2 Deconvolution of the envelope as Lorenzian lineshapes ($\chi^2 = 6.86$)

of tetragonal phase spectrum at 1 473 K. Exact peak positions of individual bands can be derived by the adequate curve fitting.



 ZrO_2 Raman band shown in Fig. 1

As seen in Fig. 3, the dependence of phonon frequencies on temperature for both monoclinic and tetragonal phases exhibits a regular shift with negative slopes except for the 140 cm⁻¹ band originating from tetragonal phase, the wavenumber of which remains the same. All the bands broaden and some weak peaks which are well





Fig. 4 Temperature estimation for phase transition while increasing temperature

resolved in room temperature become faint and disappear (or overlapped) with the increasing temperature. These changes can be attributed to the volume expanding and the increasing disorder of the crystal lattice. The slope values and symmetry assignments can be found in Table 1. The slopes $(d\omega/dT)$ are calculated from a linear least-

squares fit to the experimental data of Fig. 3. The phase transition temperature of zirconia from monoclinic to tetragonal ,1 440 K ,can be estimated by the temperature dependence of Raman shifts because the vibrational modes from two phases are correlated , as is shown in Fig. 4 ;1 440 K is more accurate than that previously reported^[11] by Raman spectroscopy.

$\omega_0 (\mathrm{cm}^{-1})$	Monoclinic phase $d\omega/dT (10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Symmetry	ω_0 (cm ⁻¹)	Tetragonal phase $d\omega/dT (10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Symmetry
97	- 9.5	A_g	140	0	E_{g}
178	- 13.4	$A_g + B_g$	246	- 27.7	E_{g}
190	- 15.2	\mathbf{B}_{g}	295	- 24.7	\mathbf{B}_{1g}
220	- 14.4	A _g	429	- 46.0	A_{1g}
304	- 29.2	\mathbf{B}_{g}	564	- 59.6	\mathbf{B}_{1g}
334	- 13.0	A _g	621	- 47.6	E _g
349	- 20.1	\mathbf{B}_{g}			
382	- 30.6	A _g			

Table 1Phonon frequencies (ω_0) and their slopes ($d\omega/dT$) of ZrO_2 for the monoclinic and tetragonal phases

(cont d)

$\omega_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)} \frac{Mc}{d\omega/dT}$	$(10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Symmetry	ω_0 (cm ⁻¹)	Tetragon $d\omega/dT$ (10^{-3}	al phase $cm^{-1} \cdot K^{-1}$)	Symmetry
---	---	----------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------

474	- 15.9	\mathbf{B}_{g}		
502	- 14.7	A_g		
535	- 20.9	\mathbf{B}_{g}		
559	- 13.3	\mathbf{B}_{g}		
616	- 13.1	A _g		
640	- 33.3	\mathbf{B}_{g}		
758	- 19.1	A_g		

It was interesting to find more derived information from Raman spectrum,

the integrated Raman intensities throughout the whole spectrum range $(10-950 \text{ cm}^{-1})$, which has seldom been referred to. From Fig. 5, one can see that the integrated Raman intensity of monoclinic phase increased with the increasing temperature until about 1 073 K and then decreased to its minimum at 1 373 K. A sudden increase from 1 373 to 1 473 K was obvious, which demonstrated that



Fig. 5 Phase transition observation by integrated Raman intensities through the wavenumber range (10–950 cm⁻¹)

a structural transformation actually occurred within the temperature range. This phenomenon can also be found in our other experiments while studying the same phase transition of some partially stabilized zirconia with contamination of 7. 4 and 8. 6 mol % Y_2O_3 . The integrated Raman intensity of tetragonal phase decreases with increasing temperature after 1 473 K at which the zirconia crystal has been considered as complete tetragonal phase , as is obvious in its spectrum. It can be concluded that the process of monoclinic-to-tetragonal phase transition might begin at least from 1 273 K. The minimum of this curve within the dotted line range might be explained by the Raman intensity loss due to that fact that those microstructure bondings undergoing the transformation were insensible to

Raman scattering.

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Raman spectra in the cooling process from 1498 to 1298 K were also recorded



Fig. 6 Raman spectra of ZrO₂ around phase transition obtained with decreasing temperature

as shown in Fig. 6. A half hour pause time in every temperature step was also requested. It demonstrated that the high-temperature tetragonal phase does not change until 1 323 K , and the spectra of 1 298 K can be considered completely as a monoclinic phase. It shows that while it is cooled , zirconia has a lower phase transition temperature of about 1 323 K compared with a previous phase the heating process

transition temperature 1 440 K resulting from the heating process.

Spectra obtained at 1 873 K and the highest temperature 2 023 K reached in this study show that the peak 429 cm⁻¹ becomes faint and barely visible , and the peaks 246 and 295 cm⁻¹ incline to merge together. Furthermore , the relative ratio of integrated intensity for two envelopes , lower wavenumber range (100–380 cm⁻¹) and high wavenumber range (500–700 cm⁻¹) of the tetragonal phase , decreases with the increasing temperature. The intensity of the high wavenumber range has slightly lowered during the experimental temperature range. It hints that the spectra at higher temperatures are more like those of the cubic phase of ZrO₂ which belongs to the space group $O_h^5(T_{2g})$ with four molecules per unit cell and appears in the single Raman band^[12] around 600 cm⁻¹. The cubic phase of ZrO₂ was actually observed with the sample of 9.5 mol % Y₂O₃—ZrO₂ at room temperature.

References

- [1] Clarke D R and Adar F 1982 J. Am. Ceram. Soc. 65 284
- [2] Garvie R C and Chan S K 1988 Physica B 150 203
- [3] Kulcinski G L 1968 J. Am. Ceram. Soc. 51 582

- [4] Perry C H, Liu D W and Ingel R P 1985 J. Am Ceram. Soc. 68 184
- [5] Yashima M, Kakihana M, Shimidzu R, Fujimori H and Yoshimura M 1997 Appl. Spectrosc. 51 1224
- [6] You J L, Huang S P, Jiang G C and Xu K D 1998 J. Chin. Rare Earth Society 16 505 (in Chinese)
- [7] You J L, Jiang G C and Xu K D 2001 Chin. Phys. Lett. 18 408
- [8] Kourouklis G A and Liarokapis E 1991 J. Am. Ceram. Soc. 74 520
- [9] Teufer G 1962 Acta Crystallogr. 15 1187
- [10] Mysen B O , Finger L W , Virgo D and Seifert F A 1982 Am. Mineral 67 686
- [11] Gu J Q 1995 Spectroscopy and Spectral Analysis 15 45 (in Chinese)
- [12] Ishigame M and Sakurai T 1977 J. Am. Ceram. Soc. 60 367

行波磁场连续净化铝合金液实验**

摘要 采用行波磁场进行了电磁连续净化铝合金液实验,并采用电磁 净化金属熔体的轨线模型,对实验中的夹杂物去除率进行了理论预测.结果 表明,含夹杂的铝合金液连续流经电磁力作用段时,夹杂物被阻隔,形成电 磁过滤效应,而夹杂物聚集区域夹杂物面积分数趋于某一常数.轨线模型预 测与实验结果吻合良好.

电磁净化技术是 20 世纪 80 年代初期提出,并为冶金工作者广泛研究的 一种新型的金属液净化技术^[1-5].目前已有的电磁设计方案有直流电流-稳 恒磁场^[6,7]、交变电流^[8-10]、交变复合电磁场^[11,12]、行波磁场^[13,14]、旋转磁 场^[15]和高频磁场^[16,17]等.其中利用交变磁场或交变电流,由于无须接触金 属液而对其施加电磁力作用,避免了电极浸渍污染金属液,因而受到重点关 注.但到目前为止,采用电磁法连续净化金属液的研究尚不多见.本文作者采 用夹杂物含量高的铝合金液,对行波磁场连续净化过程进行了研究.

1 实验

1.1 合金熔体准备

当铝镁合金中镁含量超过 5% 时,合金液中的氧化夹杂含量大大增加^[18] 同时镁的存在又对铝液与氧化铝的润湿有利^[19].因此,作者采用纯铝和纯镁配制成含镁 12% 的铝镁合金液,通过搅拌和保温来获得氧化夹杂含量

^{*} 本文合作者:钟云波、任忠鸣、邓康、蒋国昌.原发表于《中国有色金属学报》,11(2), 167~171(2001)

较高的金属液.

1.2 夹杂物含量分析

考虑到铝和镁与氧有强烈的亲和力,因此铝镁合金液中的夹杂物绝大部 分为铝和镁的氧化物,因此可通过测定净化前后熔体中氧的含量来间接考察 熔体中夹杂物的去除情况.此外,还对试样截面进行了金相分析.

1.3 实验操作

将 800 g 铝镁合金置于石墨坩埚中,在数控电阻炉中加热至 900 并保 温 2 h,其间对熔体进行适当搅拌.将预热的金属液流通管道置于行波磁场空 间中,两端连上铜导线,与合金液形成导电回路^[4].当铝合金液平稳浇入管道 中时,导电回路中产生感生电流,在行波磁场感生电磁力作用下,金属液中夹 杂物向电磁力逆方向迁移抵达管壁.根据金属液流动时间(金属液流动时间 一般为 30 ~ 50 s),流出的金属液质量和管道横截面积来计算金属液流速.通 过控制浇口和冒口中的液位差来控制流速.在浇口和冒口处分别取样,进行 氧含量分析.在电磁净化前段 y = - 15 cm,电磁净化段 y = 0,4,8,12,16 cm,电磁净化后段 y = + 31 cm (取合金熔体流向为 y 方向)处截取试样进行 金相分析.

- 2 结果及讨论
- 2.1 氧去除率与金属液流速的 关系

金属液中氧去除率按式(1)进行 计算:

$$\eta_0 = 1 - \frac{W_0(O)}{W_f(O)}$$
 (1)

式中: $w_0(O)$ 为浇入前金属液中 氧的质量分数; $w_f(O)$ 为流出口 氧的质量分数.



Fig. 1 Relationship between oxygen-removal efficiency and flowing rate of melt

金属液中初始氧含量基本保持在2×10⁻⁴左右.氧去除率与金属液流速的关系如图1所示.从图1可以看出,未施加电磁力时,合金熔体中氧去除率

较低,甚至某些实验点氧去除率接近零;而施加电磁力后,氧去除率大大增加,可达未施加电磁力时的1倍以上,这说明施加行波磁场显著提高了夹杂物的去除效率.当金属液流速小于5 cm/s时,氧去除率可达到75%以上,但随着合金液流速的增加,金属液受电磁力作用的时间变短,夹杂物在电磁力作用段没有足够的时间到达管壁,因而氧去除率急剧下降.为了在高流速下获得高的夹杂物去除率,应增加电磁力或延长电磁力作用段的距离^[14].

2.2 金属液流道中夹杂物的分布

匡迪

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

诜

钢铁冶金卷(A

金属液不同区域截面上夹杂物的分布如图 2 和图 3 所示. 从图 2 中可以 看出,无电磁力时,各断面上的夹杂物分布状况基本相同,呈上浮偏聚. 而施 加电磁力时(如图 3 所示),在电磁力作用前段,夹杂物的分布状况与无电磁 力时相同;在电磁力作用段,夹杂物明显地分布于电磁力逆向侧,而且截面上 夹杂物的含量大大高于电磁力作用前段;在电磁力作用后段,整个截面上夹 杂物较少,这说明电磁力作用段对夹杂物有"陷留"作用,使金属液得以纯 化,这一现象称为电磁过滤效应.



图 2 无电磁力作用时各区域段中夹杂物的分布 Fig. 2 Distribution of non-metallic inclusion without electromagnetic force (EMF) (a)y = -10 cm;(b)y = 0 cm;(c)y = 4 cm;(d)y = 8 cm;(e)y = 16 cm;(f)y = 26 cm



图 3 在电磁力作用下各区域段中夹杂物的分布 Fig. 3 Distribution of non-metallic inclusion with electromagnetic force (EMF) (a) y = - 15 cm;(b) y = 0 cm;(c) y = 4 cm;(d) y = 8 cm;(e) y = 16 cm;(f) y = 31 cm

对截面上沿电磁力方向的夹杂物面积分数进行定量金相分析 结果见图 4. 可见 2 点以下区域的夹杂物含量大大减少 ,而 2 点以上夹杂物含量显著增加 形成夹杂物富集区 ,夹杂物富集区内夹杂物的面积分数在 15% 左右.



二、研

究

论 文

图 4 y = 8 cm 截面上夹杂物面积分数在电磁力方向上的变化 Fig. 4 Superficial percent of inclusions along direction of EMF in section of y = 8 cm (a) Position of observed point (b) Superficial percent of inclusious

2.3 行波磁场净化能力的实验与理论分析

匡迪

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

-钢铁冶金卷(A)

对于一种净化方案,不但要考察各种粒径夹杂物的去除效率,还要考察能完全去除的夹杂物的最小粒径.因此作者对净化前后试样断面上的



3 2 电磁净化則后火紵初数重与粒径的大奈 Fig. 5 Relationship between amount of inclusions and its diameter before and after purifying

夹杂物数量与粒径分布进行 了金相分析(为便于统计,非 球形颗粒粒径采用等面积法 换算成球形颗粒径),同时 根据实验条件,采用轨线模型^[14],对夹杂物去除效率进 行理论前后断面上夹杂物数量 均后金属试棒断面上的显微 组织,图7为采用轨线模型计 算的去除率,此时电磁力密度 为1.632×10⁵ N/m³.由于氧

化镁的密度为3.45 g/cm³,而 γ -Al₂O₃ 的密度为3.47 g/cm³,因此氧化镁的去除情况应与 Al₂O₃ 相近.



图 6 净化前后合金的金相组织 Fig. 6 Microstructures of alloy before and after purifying (a) Before purifying ; (b) After purifying

424

图 5 表明,在本实验条件下,粒径大于 38 µm 的夹杂物几乎全部除

去,而小于35μm的夹杂物则有 一定数量滞留.图6也表明,电 磁净化后金属中夹杂物的数量 大大减小,但仍有少量微细的 夹杂物存在,其最大粒径约为 30μm.图7表明,在本实验条 件下,理论预测行波磁场能全 部去除的夹杂物粒径为33μm, 这与图5和图6的结果基本 一致.



图 7 采用轨线模型计算的夹杂物去除效率 Fig. 7 Calculated inclusion-removal efficiency by trajectory model

3 结论

(1)采用行波磁场 实现了铝合金熔体的连续净化 在电磁力大小、电磁 力作用距离与金属液流速相互匹配时 行波磁场净化金属液能获得较高的净 化效率.

(2) 当金属液流经电磁力作用段时,电磁力对金属液中的夹杂物有分离 阻隔的作用,形成电磁过滤现象,使金属液得到纯化.

(3) 夹杂物在行波磁场作用下发生偏聚时,偏聚区域夹杂物的面积分数 趋近某一常数.

(4)行波磁场净化金属液时,净化效率可采用轨线模型加以描述.

References

- Marty P and Alemany A. Theoretical and experimental aspects of electromagnetic separation. Metallurgical Applications of Magnetohydrodynamics. Proceedings of a Symposium of the International and Applied Mechanics (IUTAM). Cambridge , 1982. 245–259
- [2] Patel A D and Nagy E K. On the theory of electromagnetic separation in alternating electromagnetic fields. International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials. Nagoya, 1994, 115 – 120
- [3] Shigeo Asai. Birth and recent activities of electromagnetic processing of materials. ISIJ International, 1989, 29(12):981-992

- [4] ZHONG Yun-bo (钟云波). 电磁力场作用下液态金属中非金属颗粒迁移规律及其应用研究. Shanghai : Shanghai University, 2000
- [5] ZHONG Yun-bo (钟云波), REN Zhong-ming (任忠鸣), DENG Kang (邓康), et al. 金属电磁净化技术的一种革命性方法——电磁净化法. Proceedings of the Fifth National Symposium on Metallurgical Technology and Theory. Baotou, 1999
- [6] Park J P, Sassa K and Asai S. Moving behavior of inclusions by electromagintic force imposed in the horizontal direction. CAMP-ISIJ, 1993, 6:2
- [7] Park J P, Tanaka Y, Sassa K, et al. Elimination of tramp elements in molten metal using electromagnetic force. International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials. Nagoya, 1994
- [8] Taniguchi S and Brimacombe J J. Application of pinch force to the separation of inclusion particles from liquid steel. ISIJ International , 1994, 34(9):722-731
- [9] Taniguchi S and Brimacombe J J. Numerical analysis on the separation of inclusion particles by pinch force from liquid steel flowing in a rectangular pipe. Tetsu-to-Hagane, 1994, 80(4):58-63
- [10] Taniguchi S and Brimacombe J J. Separation of nonmetallic inclusions from liquid metal by pinch force. CAMP-ISIJ, 1993, 6:3
- [11] Taniguchi S. New advancement in electromagnetic processing of materials. CAMP-ISIJ, 2000, 13:74
- [12] Tanaka Y, Sassa K, Iwai K, et al. Seperation of nonmetallic inclusions from molten metal using travelling magnetic field. Tetsu-to-Hagane, 1995, 81(12):12–17
- [13] ZHONG Yun-bo (钟云波), REN Zhong-ming (任忠鸣), DENG Kang (邓康), et al.
 行波磁场净化液态金属的电磁力参数. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中 国有色金属学报), 1999 9(3):482
- [14] ZHONG Yun-bo, REN Zhong-ming, DENG Kang, et al. Separation of inclusions from liquid metal contained in a triangle / square pipe by travelling magnetic field. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(2):240–245
- [15] REN Zhong-ming (任忠鸣) and ZHONG Yun-bo (钟云波). 旋转磁场净化液态金属 装置. Chinese Patent:992262535,1999
- [16] Sassa K, Yamao H and Asai S. Separation of inclusions in liquid metal using alternating magnetic field. International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials. Paris, 1997, 157–161
- [17] Yamao F, Sassa K, Iwai K, et al. Separation of inclusions in liquid metal using fixed alternating magnetic field. Tetsu-to-Hagane, 1997, 83(1):30-35
- [18] Eault L, Alibert M and Dubus A. In-situ study of liquid Al-Mg alloys oxidation. Materials Science Forum, 1996, 217/222:165–170
- [19] Mortensen A and Jin I. Solidification processing of metal matrix composites. International

Material Reviews, 1992, 37:101

Continuously Purifying Experiment of Aluminum Base Alloy Melt by Travelling Magnetic Field

Abstract The experiment on continuously purifying of aluminum base alloy melt by travelling magnetic field was carried out. The trajectory model was used to calculate the inclusion-removal efficiency. The results show that the inclusions in aluminum base alloy melt can be captured when the melt flows through the electromagnetic field , which is called "electromagnetic filtration", and the superficial percent of the inclusions trend to some certain value. The calculated minimum diameter of thoroughly removed inclusions conforms to the observed one.

硅系合金氧化精炼过程的热力学分析^{*1}

摘要 应用亚正规熔体模型对 Si-Al-Ca(-Fe)合金体系和 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 渣系的热力学性质进行了理论研究,计算出了上述体系组元的等活度 曲线图.分析了1550 温度条件下,金属硅和75SiFe 在氧化精炼过程中杂 质元素的渣金平衡成分,给出了铝和钙的平衡等浓度线.根据模型计算的结 果,分析了在相同实验条件下金属硅和75SiFe 中杂质 Al 和 Ca 之间的关系.

冶金级金属硅(MG-Si)是在矿热炉内利用硅石和碳质还原剂通过还原 反应制得的.由于原料硅石和还原剂本身并不纯净,因此 MG-Si 中含有 2% 左右的铝、钙、磷和铁等杂质元素.75SiFe 用相同的方法制得,但原料中包含 了约 25% 的铁^[1~3].

MG-Si 是制备有机硅(Si > 99%)、半导体用和太阳能电池用硅 (Si > 99.9999%)的初级原料,其中所含的铝、钙等杂质元素对 MG-Si 在上述领域的进一步应用十分有害.在正常情况下,有机硅比 MG-Si 的 售价要高200 US \$ /t 左右^[4].我国目前的金属硅生产厂家大都停留在初 级 MG-Si 产品的水平上,显然,提高 MG-Si 产品的质量,减少杂质含量对 提高生产厂家的经济和社会效益十分必要.75SiFe 是钢铁冶金过程中的 脱氧剂、合金剂和发热剂的重要原料,如果产品中铝、钙含量较高,容易 使浇注水口堵塞,产品受潮后极易发生粉化,不利于产品的运输和应 用^[5~7].因此,有必要对 MG-Si 和75SiFe 进行精炼处理,尽量去除其中的 铝、钙等杂质元素.

对金属硅和 75 SiFe 进行脱铝、脱钙精炼处理的主要方法是氯化法和氧

^{*} 本文合作者:王新国、丁伟中、唐恺、蒋国昌.原发表于《中国有色金属学报》,11(3), 503~509(2001)

化法^[2,8~11].氯化法是用 Cl₂ 吹炼液态合金 ,使其中的铝、钙元素形成相应的 气体氯化物并加以排除.这种方法尽管比较简便有效 ,但是对环境的污染十 分严重 ,已经遭到淘汰.氧化精炼是根据合金中元素与氧的亲和力不同 ,使亲 和力大的元素优先得到氧化而被去除的原理进行的.目前 ,这种方法已经成 为归西合金精炼的主要手段.

本文作者将对氧化精炼过程进行热力学分析和计算,通过理论分析达到 预测精炼过程的目的.

1 氧化精炼的热力学原理

氧化精炼过程可以通过氧气或者硅酸盐炉渣等氧化剂进行. 热力学分析 以 Si-Al-Ca-O体系为研究对象. 平衡过程将在 Si-Al-Ca 三元合金和 SiO₂-Al₂O₃-CaO 三元炉渣之间进行. 需要指出的是 ,金属硅和 75SiFe 中都有不同程度的铁 含量 尽管 Fe 在氧化精炼过程中不参与反应 ,为惰性元素 ,但是它的存在将影 响其他组元的热力学性质. 由相律可知 ,在温度和压力固定的情况下 ,体系的自 由度为 2 ,也就是说 ,在一定温度和体系压力条件下 ,如果三元炉渣体系的任意 两组元确定下来后 ,合金体系组元的成分也就确定下来了 因此 ,可以用如下的 反应来描述氧化精炼过程^[1,12] ,反应式中的"()"表示炉渣体系 ,"[]"表 示合金体系 :

$$\frac{3}{4}(\text{SiO}_{2}) + [\text{AI}] = \frac{1}{2}(\text{AI}_{2}\text{O}_{3}) + \frac{3}{4}[\text{Si}]$$

$$\Delta G_{\text{AI}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -79.4003 - 0.0078\text{ T}$$

$$x_{[\text{AI}]} = \frac{1}{\text{K}_{\text{AI}}} \cdot \frac{\alpha_{[\text{Si}]}^{3/4}}{\gamma_{[\text{AI}]}} \cdot \frac{\alpha_{(\text{AI},\text{O}_{3})}^{1/2}}{\alpha_{(\text{SiO}_{2})}^{3/4}} \qquad (1)$$

$$\frac{1}{2}(\text{SiO}_{2}) + [\text{Ca}] = [\text{CaO}] + \frac{1}{2}[\text{Si}]$$

$$\Delta G_{\text{Ca}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -135.122 - 0.0273\text{ T}$$

$$\mathbf{x}_{[Ca]} = \frac{1}{\mathbf{K}_{Ca}} \cdot \frac{\alpha_{[Si]}}{\gamma_{[Ca]}} \cdot \frac{\alpha_{(CaO)}}{\alpha_{(SiO_2)}^{1/2}}$$
(2)

二、研究论文

从反应(1)和(2)可知 在一定温度下 合金中的平衡 Al 和 Ca 含量分别 是炉渣组元活度比 $\alpha_{(Al,O,)}^{1/2} / \alpha_{(SlO,)}^{3/4}$ 和 $\alpha_{(CaO)} / \alpha_{(SlO,)}^{1/2}$ 以及合金体系组元热力学性 质的函数. 反之 ,当合金成分一定时 ,与之平衡的炉渣成分也就固定下来了 , 炉渣中将存在一系列成分点满足其组元活度比 $\alpha_{(Al,O_3)}^{1/2} / \alpha_{(SlO_2)}^{3/4}$ 和 $\alpha_{(CaO)} / \alpha_{(SlO_2)}^{1/2}$ 为常数 ,而这些点也就表示了与之平衡的合金中 Al 和 Ca 含量为定值的情 况. 因此 ,合金中的杂质平衡情况可以用炉渣体系的组元等浓度比线表示. 准 确掌握炉渣和合金体系的组元活度对控制和预测氧化精炼反应进行的情况 至关重要. 作者将利用冶金熔体的高阶亚正规热力学模型对精炼过程中渣金 组元的活度进行分析和计算.

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

2 氧化精炼过程熔体组元热力学性质及平衡情况的计算

利用多元、高阶亚正规熔体模型 SELF-SReM^[13~16]对合金体系 Si-Al-Ca(-Fe)和 SiO₂-Al₂O₃-CaO 炉渣体系的组元活度进行计算分析. 根据模型,引进 特定的浓度变量:Y、Z、T,它们与组元浓度的关系为

$$Y = 1 - x_1, Z = (x_3 + x_4)/Y, T = x_4/Y$$
 (3)

上述 x₁、x₂、x₃、x₄ 分别代表合金体系中 Si、Al、Ca 和 Fe 的物质的量浓度. 体系及其整个均相区中组元 i 的过剩热力学性质与体系的组成和温度的关 系表达成:

$$\Delta G_{l}^{E}(t) = \sum_{j=2}^{j} \sum_{k=0}^{k} \sum_{l=0}^{l'} A_{jkl}(t) Y^{j} Z^{k} T^{l}$$
(4)

$$\Delta G_{2}^{E}(t) = \sum_{j=2}^{j} \frac{A_{j00}(t)}{j-1} + \sum_{j=2}^{j} \sum_{k=0}^{k} \sum_{l=0}^{l} A_{jkl}(t) Y^{j} Z^{k} T^{l} \Big[1 + \frac{j-k}{Y(1-j)} \Big]$$
(5)

$$\Delta G_{3}^{E}(t) = \sum_{j=2}^{j} \sum_{k=0}^{k} \frac{A_{jk0}(t)}{j-1} + \sum_{j=2}^{j} \sum_{k=0}^{k} \sum_{l=0}^{l} A_{jkl}(t) Y^{j} Z^{k} T^{l} \cdot \left[1 + \frac{j-k}{Y(1-j)} + \frac{k}{YZ(1-j)}\right]$$
(6)

$$\Delta G_{4}^{E}(t) = \sum_{j=2}^{j} \sum_{k=0}^{k} \sum_{l=0}^{r} \frac{A_{jkl}(t)}{j-1} + \sum_{j=2}^{j} \sum_{k=0}^{k} \sum_{l=0}^{r} A_{jkl}(t) Y^{j} Z^{k} T^{l} \cdot \left[1 + \frac{j-k}{Y(1-j)} + \frac{k-1}{YZ(1-j)} + \frac{1}{YZT(1-j)}\right]$$
(7)

$$\Delta G^{E}(t) = \sum_{j=2}^{j} \frac{A_{j00}(t)}{j-1} Y + \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=1}^{k'} \frac{A_{jk0}(t)}{j-1} YZ + \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=1}^{k'} \sum_{l=1}^{l'} \frac{A_{jkl}(t)}{j-1} YZT + \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=0}^{k'} \sum_{l=0}^{l'} \frac{A_{jkl}(t)}{1-j} Y^{j}Z^{k}T^{l}$$
(8)

式(4)~(8)是 SELF-SReM 模型的基本关系式,其中 A_{pd}(t)是模型所含的待定参数,表示各组元之间的相互作用,与温度有关,可近似表达成:

$$A_{jkl}(t) = \eta_{jkl} - \sigma_{jkl}t$$
(9)

η_{jkl}和 σ_{jkl}是与温度无关的参数. 对参数 η_{jkl}和 σ_{jkl}的定值 ,SELF-SReM 模型在处理过程中 ,以合金或炉渣体系本体中离散的实验数据、子系的精选实验数据以及子系等化学位相边界等作为边界条件 经模型拟合计算系统地给出多元系均相区内热力学性质的数据^[13~15].

3 模型计算结果和分析

根据 SELF-SReM 模型,对合金 Si-Al-Ca(-Fe)和炉渣 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 组元的活度进行了计算,计算结果见图 $1 \sim 7$.



二、研究论文







Fig. 3 Calculated isoactivity curves of Si-Al-Ca system at 1 600 (Fe free)





二、研究论文



匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)





3.1 合金体系组元活度的计算结果

图 1~3 分别给出了 1 550 和 1 600 温度下, Si-Al-Ca(-Fe)合金体系的组元热力学性质. 从中可以看出在计算温度范围内,合金体系组元的热力学性质受温度的影响较小,这与文献[1,17]的研究结果相一致. 但体系中Fe 的存在对 Al 和 Ca 活度有一定的影响.

对 Si-Al 二元系组元活度(系数),作者的计算结果与藤原宏康等^[18]、Miki 等^[17]和 Emlin^[19]提供的实验数据进行了比较,见图 4. 从比较结果来看,在 [Al]含量较低的情况下,本文计算结果与文献提供的数据吻合得很好.对 Si-Ca 体系中[Ca]元素组元活度系数的计算结果与 Miki 等^[17]的实验结果进行 比较(见图 5),可知计算所得 lg[$\gamma_{Ca(1)}$]— x (Ca)关系在变化趋势上与文献 提供的结果一致,数值上也比较吻合.

从图 1、2 和 4 可以看出 相同条件下合金体系含铁与否 α_{Al}和 α_{Ca}的 结果会有所不同. 因此 ,尽管 Fe 元素不参与渣金平衡反应 ,但是它的存 在会影响其他元素的活度 ,最终将会导致金属硅与 75 SiFe 在相同精炼条 件下得到不同的平衡结果 ,对合金体系组元活度或活度系数的计算证实 了这一点. 此外 ,吴贤熙^[22]在计算 Al-Si-Fe 三元合金的热力学性质时也 得到了类似的结论.

3.2 模型对炉渣体系组元活度的计算

模型对 SiO_2 -CaO-Al₂O₃ 炉渣体系热力学性质的计算结果见图 6 和 7.

从1550 时 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 三元炉渣体系组元活度的计算结果看, 由于参数拟合过程中应用了大量的实验数据和可靠的热力学参数,得出 的 α_{sio_2} 与 Chipman^[23]、Taylor^[24]、Suito^[25]和 Ozturk^[26]等人的结果比较一 致,说明本模型的计算结果是可靠的. α_{cao} 和 $\alpha_{Al_2O_3}$ 的值,则与 Taylor^[24]和 Suito^[25]等人的结果相当一致. 这样,结合前面对合金体系热力学性质的 分析和公式(1)和(2),则可以对硅系合金氧化精炼平衡情况进行预测.

3.3 氧化精炼过程热力学平衡的模型预测

由公式(1)和(2)可知 在一定温度下 如果已知合金和炉渣体系的热力 学性质 则可以求得与一定成分的炉渣相平衡的合金组元的平衡浓度. 根据 上面 3.1 和 3.2 节的分析和计算 对精炼过程中杂质元素平衡浓度进行了计 算分析 ,计算结果以杂质元素的等平衡浓度线的形式给出(见图 8.9).





3.4 金属硅和 75SiFe 氧化精炼过程平衡情况的比较

从 3.3 节的计算结果可知 由于 75SiFe 含有 Fe 元素 ,导致在相同实验条 件下 ,与金属硅平衡的情况相比有所不同. 以纯物质为标态 ,将前面的公式 (1)和(2)以质量分数的形式表示 ,对金属硅则有

$$[w(Ca)/\%]_{s_{i}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{M_{Ca}} + \frac{B}{M_{Si}} - \frac{B}{M_{Ca}}\right)} \cdot \left(\frac{100}{M_{Si}}\right)$$
(10)
$$[w(Al)/\%]_{s_{i}} = \frac{\frac{100A}{M_{Si}} + \frac{A \cdot B}{\frac{1}{M_{Ca}} + B\left(\frac{1}{M_{Si}} - \frac{1}{M_{Ca}}\right)}{\frac{1}{M_{Al}} + B\left(\frac{1}{M_{Si}} - \frac{1}{M_{Al}}\right)} \cdot \frac{100}{M_{Si}} \cdot \left(\frac{1}{M_{Ca}} - \frac{1}{M_{Si}}\right)$$
(11)

其中

$$A = \frac{1}{K_{Al}^{Si}} \cdot \frac{(a_{Si}^{Si})^{3/4}}{\gamma_{Al}^{Si}} \cdot \frac{(a_{Al_2O_3})^{1/2}}{(a_{SiO_2})^{3/4}}$$
$$B = \frac{1}{K_{Ca}^{Si}} \cdot \frac{(a_{Si}^{Si})^{1/2}}{\gamma_{Ca}^{Si}} \cdot \frac{(a_{CaO})}{(a_{SiO_2})^{1/2}}$$

对75SiFe 则有

$$[w(Ca)/\%]_{75SiFe} = \frac{B_{1}}{\left(\frac{1}{M_{Ca}} + B_{1}\left(\frac{1}{M_{Si}} - \frac{1}{M_{Ca}}\right)\right)} \cdot \left(\frac{100 - [w(Fe)/\%]}{M_{Si}} + \frac{[w(Fe)/\%]}{M_{Fe}}\right)$$
(12)
$$[w(A1)/\%]_{75SiFe} = \frac{\left(\frac{100 - [w(Fe)/\%]}{M_{Si}} + \frac{[w(Fe)/\%]}{M_{Fe}}\right)A_{i}}{\frac{1}{M_{Ai}} + A_{i}\left(\frac{1}{M_{Si}} - \frac{1}{M_{Ai}}\right)$$

二、研究论文

$$+\frac{\frac{A_{1} \cdot B_{1}}{\frac{1}{M_{Ca}} + B_{1}\left(\frac{1}{M_{Si}} - \frac{1}{M_{Ca}}\right)}{\frac{1}{M_{Al}} \cdot A_{1}\left(\frac{1}{M_{Si}} - \frac{1}{M_{Al}}\right)} \cdot \frac{100 - [w(Fe)/\%]}{M_{Si}} \cdot \left(\frac{1}{M_{Ca}} - \frac{1}{M_{Si}}\right)}{\frac{1}{M_{Al}} + A_{1}\left(\frac{1}{M_{Si}} - \frac{1}{M_{Al}}\right)}$$
(13)

其中

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

$$A_{l} = \frac{1}{K_{Al}^{75SiFe}} \cdot \frac{(\alpha_{Si}^{75SiFe})^{3/4}}{\gamma_{Al}^{75SiFe}} \cdot \frac{(\alpha_{Al_{2}O_{3}})^{1/2}}{(\alpha_{SiO_{2}})^{3/4}}$$
$$B_{1} = \frac{1}{K_{Ca}^{75SiFe}} \cdot \frac{(\alpha_{Ca}^{75SiFe})^{1/2}}{\gamma_{Ca}^{75SiFe}} \cdot \frac{(\alpha_{CaO})}{(\alpha_{SiO_{2}})^{1/2}}$$

从(10)~(13)式可以看出 在相同温度下与相同的渣系达到平衡时,金属硅和 75SiFe 中的平衡铝、钙含量将受到合金本身组元活度的影响,两种合金中的平衡铝、钙含量之间存在着一定的关系. 从 Tuset 等^[1,3]在 1 550 温度条件下利用 Chipman 等^[23]对 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 渣系组元活度的研究结果和 Weiss^[27]、Ottem^[28]以及 Margaria^[29]对合金体系组元活度的结果, $\alpha_{si}^{si} = 1$, $\alpha_{si}^{75siFe} = 0.82$, $\gamma_{Al}^{75siFe} = 0.42$, $\gamma_{Al}^{si} = 0.38$, $\gamma_{Ca}^{75siFe} = 1.7 \times 10^{-3}$, $\gamma_{Ca}^{si} = 5.2 \times 10^{-4}$,得出如下结论:

$$[AI]_{Si} = 1.5[AI]_{75SiFe}$$
 (14)

$$[Ca]_{si} = 4.4[Ca]_{75SiFe}$$
 (15)

作者根据 SELF-SReM 模型计算结果得出

$$[A1]_{Si} = 0.0049 + 1.72[A1]_{75SiFe}$$
(16)

$$[Ca]_{si} = 0.009 8 + 2.12 [Ca]_{75siFe}$$
 (17)

显然 就 Al 含量的关系而言,本文模型计算的结果与 Tuset 等^[1,3]的计 算结果比较一致 ;而 Ca 含量的关系则有所不同,但二者的变化趋势显然相 同. 这与计算过程中所用渣系及合金体系组元活度值不尽相同有关. Tuset 等^[1,3]在计算过程中仅运用了少数研究者对炉渣及合金体系组元活度的实 验结果,而作者的计算结果是在大量的实验数据基础上获得的. 当然 相应的 计算结果还需要实验数据的验证.

4 结论

(1)应用多元亚正规熔体模型对 Si-Al-Ca(-Fe)合金体系和 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 渣系组元的活度或活度系数进行了计算研究 给出了体系组元的等活 度曲线图.

(2)利用多元亚正规熔体模型的计算结果,分析了金属硅和75SiFe 在氧 化精炼过程中的杂质元素 Al 和 Ca 与炉渣 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 间的平衡情况 给出 了铝和钙的平衡等浓度线.

根据模型计算的结果,分析了在相同实验条件下与相同成分的炉渣平衡 时金属硅和75SiFe 中杂质 Al 和 Ca 之间的关系,得出了如下结果:

 $[AI]_{Si} = 0.0049 + 1.72[AI]_{75SiFe}$ $[Ca]_{Si} = 0.0098 + 2.12[Ca]_{75SiFe}$

References

- [1] Schei A, Tuset J K. Production of High Silicon Alloys. Trondheim, Norway : Tapair Forlag Press, 1998
- [2] DING Wei-zhong (丁伟中). 硅铁和工业硅的氧化脱铝与脱钙. Ferroalloys (铁合金),1996,3:1-4
- [3] Tuset J K. Principles of Refining Silicon. SINTEF/NTH, Report, Norway: 1985. 1-3
- [4] HE Yun-ping, YU Zhi-chun. 40 year history of metal silicon production in China. 8th International FerroAlloys Congress Proceedings (INFCON 8). Beijing : Metallurgical Industry Press, 1998. 99–103
- [5] ZHOU Jin-hua (周进华). Ferrcalloys (铁合金). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992. 10-38
- [6] Johannesson B, Sigfusson Th. Effect of thermal history and internal stresses on disintegration of ferrosilicon. The Proceedings of INFCON 8. Beijing : Metallurgical Industry Press, 1998. 104–109
- [7] Magnusson Th, Sigfusson Th, Helgason O. Phase stability in silicon rich ferrosilicon. The Proceedings of INFCON 8. Beijing : Metallurgical Industry Press, 1998. 110–115
- [8] Juneja J M, Mukherjee T K. A study of the purification of metallurgical grade silicon. Hydrometallurgy, 1986, 16:69-75

- [9] Tuset J K. Principles of Refining Silicon. SINTEF/NTH Report, Norway: 1985, 4-6
- [10] Tuset J K, Ottem L, Livik R. Principles of silicon refining. Silicon for Chemical Industry. Norway : Geiranger Press, 1992, 1–10
- [11] Holta H. Tinject refining during 15 years. INFACON 7. Norway : Trondheim Press, 1995, 463–472
- [12] Roine A. HSC Chemistry, Ver Copyright 1.0. Outokumpu Research oy, Pori, Finland, 1992
- [13] TANG Kai (唐恺). 多元亚正规熔体模型 SELF-SReM4.1 研究及其在冶金过程分析 中的应用. Shanghai :Shanghai University Press, 1997
- [14] ZHANG Xiao-bing, JIANG Guo-chang, XU Kuan-di, Prediction of component activities of quaternary systems using the sub-regular solution model. Calphad, 1997, 21(3):311– 320
- [15] TANG Kai (唐恺), XU Jian-lun (徐建伦), DING Wei-zhong (丁伟中), et al. Mn-Si-C_{sat}合金熔体活度的计算. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属 学报),1997,7(3):43-46
- [16] JIANG Guo-chang, ZHANG Xiao-bing, XU Kuang-di. Prediction of component activities of quaternary systems using the sub-regular solution model. Acta Metallurgica Sinica, 1992, 5b(6):476-482
- [17] Miki T, Morita K, Sano N. Thermodynamics properties of aluminium, magnesium and calcium in molten silicon. Metall and Mat Trans B, 1998, 29B(10):1043-1049
- [18] Fujiwara H. Distribution equilibria of the metallic elements and boron between Si based liquid alloys and CaO-Al₂O₃ fluxes. J Jpn Inst Metals , 1996 , 60(1):65-71
- [19] Emilin B, Gasik M. Handbook of Electrothermo Process. Moscow : Metallurgical Press, 1978. 47–49
- [20] Schurmann E, Funders P, Litterscheidt D. Arch solidliquid equlibria in the system iron-silicon-calcium. Eisenhuettenwes, 1975, 46:473–478
- [21] Wynnchyj J, Pidgeon L. Activities in the Ca-Si system. Trans Mat , 1971 , 2:975
- [22] WU Xian-xi (吴贤熙). Al-Si-Fe 三元合金各组元活度的计算. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报),1999 9(3):627-630
- [23] Rein R H , Chipman J. Activities in the liquid solution SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ at 1 600℃. Transactions of The Metallurgical Society of AIME , 1965 , 233(2):415-425
- [24] Kay D A, Taylor J. Activities of silica in the line-aluminum-silica system. Trans Faraday Soc, 1960, 56:1372–1381
- [25] Ohta H, Suito H. Activities in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags and deoxidation equilibria of Si and Al. Metall and Mater Trans B, 1996, 27B(12):943–952
- [26] Ozturk B , Fruehan R J. Activity of silica in calciumaluminate based slags. Metall Trans B ,1987 ,18B :746-751

- [27] Weiss T. Schwerdfeger K. Chemical equilibria between silicon and slag melts. Metall and Mater Trans B, 1994, 25(8):497–504
- [28] Ottem L. Equilibria between molten silicon and SiO₂-CaO-Al₂O₃ slags at 1 550°C. SIN-TEF Report STF34 F93112, Norway, 1993
- [29] Margaria T. Silicon refining : Experimental studies and industrial means to control silicon quantity in silicon for the chemical industry Ⅲ. Norway : Norw University of Science and Technology , 1993 , 21-32

Thermodynamic Analysis on Silicon Alloy Oxidation Refining Process

Abstract The thermodynamic properties of Si-Al-Ca (-Fe) alloy and SiO_2 -CaO-Al₂O₃ slag system were calculated by a multicompopent sub-regular melt model, with given isoactivity curves of the components. With the model, the isoconcentration curves of Al and Ca in silicon and 75SiFe alloys during the oxidation refining process were calculated at 1 550°C. The relations of the Al and Ca contents equilibrated at the same conditions between the silicon and 75SiFe alloys were calculated.

交变磁场净化金属液时金属液 紊流的形成及其控制^{**}

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

摘要 使用金属镓液对交变磁场作用下的金属液紊流现象进行了直接 观察,并对相应的成因进行了探讨,结果发现交变磁场中磁场分布不均匀是 引起紊流的根本原因.提出采用磁场分布不均度参数来衡量磁场不均匀性, 该参数的提出为电磁净化器的设计和提高净化效果提供了理论依据.为了 探讨控制紊流的方案,还采用了模拟体系,研究了不同截面形状的管型及不 同磁感应分布不均度下颗粒的迁移规律,并分析了管型影响紊流形成的 原因.

金属电磁净化技术是一项具重大实用价值的技术^[1~8]. 在该技术的应用 中 影响净化效果的关键因素之一是金属液的紊流,一旦金属液出现强烈紊 流,则分离的夹杂物将重新进入金属液中,大大降低除杂效率. 因此,必须深 入研究紊流的形成规律,以有效地加以控制.

文献[9,10]分析了目前存在的几种电磁净化技术方案的优缺 点,指出采用交变电磁场方案是目前该领域研究的重点.在各种交变 电磁场方案中,行波磁场方案是具有较大工业可行性的方案之一.因 此作者拟以行波磁场为例,对金属液中的紊流产生原因及其控制方案 进行探讨.

^{*} 本文合作者:钟云波、任忠鸣、邓康、蒋国昌.原发表于《中国有色金属学报》,11(4), 541~546(2001)

1 实验

1.1 金属液紊流观察用实验装置

行波磁场发生器是一个类似直线电机的结构,它由带有凹槽的硅钢 片和嵌放在凹槽中的线圈组成,上下定子之间的间隙组成了磁场空间,

如图1 所示. 硅钢片凸起部分表面称 为齿面,而凹槽与齿面平齐的平面称 为齿槽面,齿与槽交界处与齿面平齐 面称为交界面. 为考察紊流的形成规 律,用透明的有机玻璃制成金属液储 槽,采用低熔点的金属镓液(熔点 29.4)进行实验. 镓液储槽的两端 各设一电极,其外围用铜导线连接而 形成一导电回路,该回路置于磁场空 间时将有感生电流产生,磁场与电流 的相互作用使镓液受到电磁力的作



Fig. 1 Structure of generator of travelling magnetic field (mm)

用. 当金属液中有紊流产生时,由于流向紊乱,因此金属液的自由表面不能保持平整,紊流愈强烈,自由表面愈不平整. 通过观察镓液表面平整度的变化规律也就可以了解金属液紊流的变化规律. 金属液紊流状况用摄影方式记录.

1.2 磁感应强度的测定

电流频率为 50 Hz 磁场空间中的磁感应强度用霍尔元件及特斯拉计来 测量.

1.3 紊流对夹杂物颗粒迁移行为的影响

采用过共晶铝硅合金液^[11,12],以初生态富硅相模拟非金属夹杂物,进行了不同磁场空间和不同截面形状的金属液管道中夹杂物颗粒迁移的实验.

2 实验结果与讨论

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

2.1 紊流的形成规律与磁场分布的关系

2.1.1 紊流的形成规律与磁场空间位置的关系

图 2 所示为观察到的不同磁场空间位置处金属镓液自由表面的平整情况,由图可见:

(1)当镓液储槽分别位于齿面、齿槽面和齿与槽交界面上时,镓液表面 平整度依次降低,尤以位于交界面上方时变化最为剧烈;

(2)当镓液储槽位于齿面上方,并改变其 Z 坐标值,镓液表面基本保持 平整,即紊流很弱甚至几乎没有形成紊流;

(3)当镓液储槽位于齿槽面上或交界面上时,镓液自由表面极不平整, 说明产生了强烈的紊流,但是当镓液储槽的Z坐标增加时,镓液表面平整度 也发生变化:当距离Z = 20 mm时,镓液自由表面由极不平整变为相对平



图 2 磁场空间中不同位置处镓液自由表面的平整情况

Fig. 2 Free surface macrostructures of liquid gallium at different positions in magnetic field (End of arrow is free surface of liquid gallium)

(a) X = 20 mm, Z = 10 mm; (b) X = 20 mm, Z = 15 mm; (c) X = 20 mm, Z = 20 mm; (d) X = 60 mm, Z = 10 mm; (e) X = 60 mm, Z = 15 mm; (f) X = 60 mm, Z = 20 mm; (g) X = 40 mm, Z = 10 mm; (h) X = 40 mm, Z = 15 mm; (i) X = 40 mm, Z = 20 mm 整,说明此时的紊流状况也由强烈变为微弱;由于磁场空间在 Z 向上的高度 为 60 mm,也就是说,当镓液储槽接近磁场空间的中分面时,金属液紊流将逐 渐减弱.

2.1.2 磁场空间中的磁场分布

为了进一步揭示产生紊流的原因 测定了磁场分布 结果如图 3 所示,可以看出:

(1) 靠近齿表面(Z = 10 mm)的磁感应强度较高,但均匀性稍差, 而靠近磁场空间的中部(Z = 20 mm),磁感应强度则较均匀,但强度相 应减小;

(2)齿槽面上方的磁感应强度幅值比齿面上方约低 40% 左右,在齿槽面上方的任何一个水平面上,X = 60 mm 处(齿槽口的中央)的磁感应强度最低;

(3)在齿两端以及在齿与相邻齿槽交界处,磁感应强度变化剧烈,分布 也极不均匀.



图 3 行波磁场空间中不同位置处的磁场分布 Fig. 3 Distribution of magnetic flux density (MFD) in travelling magnetic field

上述三个规律与前面的观察对象对比可以看出,凡是磁感应强度变化强 烈处,稼液自由表面越不平整,即紊流产生越强烈,而磁感应强度变化相对均 匀的区域,稼液表面平整,紊流产生较弱.由此可见,磁场分布的均匀性决定 了金属液紊流的剧烈程度.

为了定量表征磁场均匀性对金属液紊流状态的影响,定义了磁场分

布不均度参数 H_m(B):

<u>匡迪</u> <u>Setawa</u> (A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

$$H_{om} = \frac{\sum_{i=1}^{N} |B_i - \overline{B}|}{N\overline{B}} \times 100\%$$

式中:H_{om}(B)为磁场分布不均度,%;B_i为磁场空间中某一点的磁感应强度,T_B为整个磁场空间中磁感应强度的算术平均值,T_iN为磁感应强度测定点的数目.采用该参数,对磁场空间中不同区域的H_{om}(B)进行了计算,结果如表1所示.

H_{om}(B)/% Position Z/mm Average MFD/mT Turbulent 10 106.3590 4.3518 Weak 103.0769 Over core 15 1.6418 Weak 20 95.1026 0.3498 Weak 10 57.2745 12.7933 Strong Over slot 15 65.1026 9.1900 Weak 20 65.8846 3.0685 Weak 92.7353 17.5874 10 Strong Over neighboring 15 89.5441 10.8412 Weak 20 81.9000 10.1547 Weak

表1 磁场空间不同区域中磁感应强度的平均值及不均匀度 Table 1 Average MFD and H_{om} in different space in magnetic fields

从表1的数据可以看出,当磁场分布不均度小于10%时,金属液中紊流 较弱;当该参数大于10%时,金属液中将产生较强烈的紊流,由此可见,磁场 分布不均匀是导致金属流液紊流最直接的原因.

2.2 紊流对夹杂物迁移行为的影响

上述已表明,磁场分布不均度直接决定紊流的强弱,而紊流的强弱又将 影响非金属夹杂物颗粒的迁移行为,因此对应的磁场空间中,颗粒的迁移行 为也将不同.使用过共晶铝硅合金液,利用其凝固过程先析出的富硅颗粒模 拟非金属夹杂物^[3],观察了不同磁场分布不均度下,富硅颗粒的迁移行为,结 果如图4所示.



图 4 颗粒分布与磁场分布不均度的关系 Fig. 4 Distribution of particles under different H_{om}

(a) Without EMF , section in y = 40 mm ; (b) Without EMF , section in y = 120 mm ; (c) Without EMF , section in y = 40 mm , $H_{om} = 4.35\%$; (d) Without EMF , section in y = 120 mm , $H_{om} = 4.35\%$; (e) Without EMF , section in y = 40 mm , $H_{om} = 12.79\%$; (f) Without EMF , section in y = 120 mm , $H_{om} = 12.79\%$;

从图4可以看出,无电磁场时,由于富硅颗粒密度与铝液的接近,因此析 出的富硅颗粒基本悬浮在铝液中,凝固后,富硅颗粒随机分布在整个断面上; 施加电磁力后,当磁场分布不均度为4.35%时(齿面上方),富硅颗粒朝电 磁力逆方向迁移后聚集在管壁一侧,而同样是施加电磁场后,当金属液槽位 于磁场分布不均度为12.79%的区域时(齿槽面上方),试样断面上的富硅 颗粒出现了无规则分布,由此可见,强烈的紊流将严重阻碍颗粒的定向迁移 行为.

2.3 管截面形状对颗粒迁移的影响

上述规律的获得均是采用矩形管道来盛装金属液,那么与之等截面积的 圆形或三角管中的颗粒迁移行为如何呢?为此进行了对比实验.结果如图5 所示.

图 5 表明,在同样的磁场分布不均度下,采用三角形管,断面上的高硅
颗粒分布在电磁力的逆向侧,说明三角形管与矩形管一样,其中的颗粒能 定向迁移,显然,金属液中紊流较弱;而采用圆形管道时,断面上的硅颗粒 没有实现定向迁移,这说明圆形管道中产生了较强的紊流.由此可见,金属 液流通管道的形状也对紊流的强弱有很大影响.由于上述三种管道的截面 积和感生电流均相等,外部磁感应强度也一致,即金属液受到的平均电磁 体积力相等,它们与金属液接触的内表面积之比为: S_{BRE} : S_{ERE} : S_{ERE} = 3.54:4:4.56,即矩形管和三角形管与金属液接触面积要比圆形管的 高14% ~ 24%,文献[13]指出,管道与金属液接触面积的增加将不利于 紊流的形成.另外,三种管中紊流强弱的变化规律还与水力学因素有关,如 图6所示.

匡迪

elected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

-钢铁冶金卷(A)



图 5 三角形或圆形管中颗粒的迁移行为

Fig. 5 Migration behavior of particles in triangle and circular pipes (a) With EMF , y = 80 mm , H_{om} = 4.35% ; (b) With EMF , y = 120 mm , H_{om} = 4.35% ; (c) With EMF , y = 120 mm , H_{om} = 4.35% ; (d) With EMF , y = 160 mm , H_{om} = 4.35%

图 6 中,假设三种管道中的金属液,由于磁场分布不均或者其他因素 导致了如图所示的局部紊流时,由于圆形管具有圆弧壁面,金属液流遇 到圆弧壁面时,流向将发生改变,其改变的角度θ,小于等于90°,而如果 遇到矩形管或三角形管的平直壁面,金属液流向也将发生改变,但改变的角度大于等于90°,根据水力学的原理^[14],液流方向改变的角度越大,则其所受阻力越大,对流动的衰减也就越大,因此,这也是矩形和三角形管中金属液紊流较弱的原因.



Fig. 6 Hydraulics interpretation for restriction of turbulent in pipes with different section shapes

3 结论

(1) 磁场分布的均匀性对金属液紊流的形成产生决定性的影响.

(2)采用磁场分布不均度参数 $H_{om} = \frac{\sum_{i=1}^{N} |B_i - \overline{B}|}{N\overline{B}} \times 100\%$ 能判定磁场的不均匀性和紊流的强弱. 在采用矩形管的前提下,当该值小于 10% 时,金属液中紊流较弱,非金属颗粒能平稳地进行定向迁移;反之,当其值大于 10% 时,金属液中紊流强烈,颗粒难以进行稳定的定向迁移.

References

二、研究

论

文

- [1] Marty P, Alemany A. Theoretical and experimental aspects of electromagnetic separation. Metallurgical applications of magnetohydodynamics. Proceedings of a Symposium of the International and Applied Mechanics (IUTAM). 1982, Cambridge :245-259
- [2] Patel A D, Nagy El-Kaddah. On the theory of electromagnetic separation in alternating

electromagnetic fields. International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials. ISIJ , 1994 , Nagoya : 115-120

- [3] ZHONG Yun-bo(钟云波). Non-Metallic Particles' Migration in Molten Metals in An Electromagnetic Force Field And It's Application (电磁力场作用下液态金属中非金属颗 粒迁移规律及其应用研究). Shanghai :Shanghai University Press, 2001. 6
- [4] Tanaka Y, Sassa K, Iwai K, et al. Seperation of nonmetallic inclusions from molten metal using travelling magnetic field. Tetsu-to-Hagane, 1995, 81(12):12-17
- [5] Taniguchi S, Brimacombe J J. Application of pinch force to the separation of inclusion particles from liquid steel. ISIJ International, 1994, 34(9):722-731
- [6] Taniguchi S, Brimacombe J J. Numerical analysis on the separation of inclusion particles by pinch force from liquid steel flowing in a rectangular pipe. Tetsu-to-Hagane ,1994 ,80 (4):58-63
- [7] ZHONG Yun-bo (钟云波), REN Zhong-ming (任忠鸣), DENG Kang (邓康), *et al.* Separation of inclusions from liquid metal contained in a triangle/square pipe by travelling magnetic field. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(2):240-245
- [8] LI Tian-xiao, SHU Da, XU Zhen-ming, et al. Physical simulation and theoretical analysis of migration rate of inclusions in aluminum melt in electromagnetic field. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1):30–34
- [9] ZHONG Yun-bo (钟云波), REN Zhong-ming (任忠鸣), DENG Kang (邓康), et al. The development and present situation of the technology of purifying methods by electromagnetic. Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报), 1998, 16(增 刊):708
- [10] ZHONG Yun-bo (钟云波), REN Zhong-ming (任忠鸣), DENG Kang (邓康), et al.
 金属电磁净化技术的一种革命性方法——电磁净化法. Journal of Baotou University of Iron and Steel Technology, 1999, 18(3):363-368
- [11] Park J P, Tanaka Y, Asai S, et al. Elemination of tramp elements in molten metal using electromagnetic force. Tetsu-to-Hagane, 1994, 80(5):31-36
- [12] ZHONG Yun-bo (钟云波), REN Zhong-ming (任忠鸣), DENG Kang (邓康), et al. 行 波磁场净化液态金属时金属液流动控制的初步探讨. Journal of Shanghai University (上 海大学学报), 1999, 5(1):42-45
- [13] Verhoeven. The effect of an electric field upon solute redistribution during solidification of Bi-Sn alloys. Trans Metal Soc AIME, 1967, 239:694-702
- [14] LIU Jin (刘金). The Theory of the Chemical Engineering (化工原理). Changsha: Central South University of Technology Press, 1988. 45

Formation and Control of Turbulent in Metal Melts Purified by Alternating Magnetic Field

Abstract The turbulent in the liquid gallium under the travelling magnetic field was observed, and the reason for its formation was discussed. It was found that the distribution of the magnetic flux density in the travelling magnetic field will dominate the formation of the turbulent. The factor named inhomogeneity of the magnetic field was adopted to assess the distribution of the magnetic field. It is very helpful for designing the purifying equipment and for the sake of the ways of increasing the inclusion-removal efficiency by adopting this factor. The simulative experiments were carried out to study the particles' migrating behavior in different pipes under different H_{om} , the reason why the shape of the pipe affected the migration of the particles was discussed too.

Separation of Inclusions from Liquid Metal Contained in a Triangle/Square Pipe by Travelling Magnetic Field^{*1}

Abstract By using plug flow and trajectory model, the elimination efficiency of the inclusions from liquid metals purified by travelling magnetic field (TMF) in either a triangle or a square pipe was analyzed theoretically. The ways to improve the elimination efficiency were suggested. The results using different kinds of pipes were reciprocally compared. It is determined that by means of TMF to eliminate inclusions the efficiency is affected by the diameter of the inclusions, in which the inclusions can be removed most efficiently, is optimized.

The symbol definitions

BMagnetic flux density, T	of the inclusions, %				
Z——Flowing distance of the liq-	$v_{\mbox{\tiny pr}}$ ——Velocity by pinch force ,				
uid metal, m	m∕ s				
C——The concentration of the in-	d_p ——The diameter of the inclu-				
clusions,%	sions, m				
μ ——Viscosity of the liquid metal,	v_{pt} ————————————————————————————————————				
Pa · s	gravity , m/s				
C_0 ————————————————————————————————————	FElectromagnetic force				

In collaboration with Zhong Yun-bo, Ren Zhong-ming, Deng Kang and Jiang Guo-chang. Reprinted from *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 10, No. 2, pp. 240–245 (Apr. 2000)



1 Introduction

Generally the refined metals contain a large amount of non-metallic inclusions that come from the raw materials or arise from every step of the metalmaking processes^[1]. The size of the inclusion is usually small, and sometimes its density is close to that of the liquid metal.

A new technology which purifies the liquid metal with electromagnetic field emerges , whose principle is as follows^[2-4] : put ceramic pipes containing liquid metal in the magnetic field , if the current is induced inside the liquid metal then the metal is subjected to an electromagnetic force (EMF). EMF can't act upon the non-metallic inclusions due to their poor conductivity , but the "pinch force" resulting from pinch of liquid metal around the inclusions acts on them. The direction of the "pinch force" is opposite to that of the EMF , so it causes the inclusions migrate toward the surface of the pipe and finally stick there. The advantage of this technology is that the micro inclusions , which are almost impossible to be removed through traditional floating mechanism , now may be fully eliminated.

Among the technologies used to purify metal by electromagnetic field, the one based on travelling magnetic field (TMF) has advantage of simple in equipment, no pollution by electrode and continuous in operation, so it seems 些 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)
 选 — 钢铁冶金卷 (<)
</p>

most feasibly to be adopted in industry^[5]. However, the research on this technology was not so far performed, so, this paper devotes to perform a theoretical analysis on the efficiency of separating inclusions from liquid metal flowed in either square pipes or triangle pipes.

2 Mechanism of Purifying Liquid Metal Using TMF

Yoshiko^[6] first suggested this technology as shown in Fig. 1. Many



Fig. 1 Schematic of equipment for purifying liquid metal by travelling magnetic field

ceramic pipes are set parallelly under the effect of TMF. Both ends of each pipe are connected to a bigger pipe respectively. The liquid metal flow is divided into several streams, and every one passes through one of the ceramic pipes to form a group of electric circuits. This causes the eddy current appears in every circuit and then the resulted EMF promotes the inclusions to be eliminated out of the liquid metal. In our opinion a pipe group composed of either triangle pipes or square pipes might

be much efficient $^{[7]}$, so instead of the circular pipes , it was decided to adopt triangle/square pipes.

3 Theory

3.1 Hypothesis

The liquid metal is supposed to be flowed in a long square or triangle pipe, as illustrated in Figs. 2 and 3. The eddy current flowed along Z direction. B was set in the Y direction, and so the EMF was induced to follow along X direction. This was just the travelling direction of the magnetic field.



Fig. 2





Fig. 3 Schematic of triangle pipe a—Lateral length of a triangle pipe , m

To calculate the inclusion-removal efficiency, the following hypothesis were suggested^[4]:

1) The current density, the magnetic flux density (MFD) and the flowing velocity of liquid metal are stable. And the distribution of current density as well as MFD are homogeneous;

2) The inclusion particles are sphere-like and have no effect on each another;

3) The inclusion particles are very small, so the inert force can be neglected;

4) When the inclusion particles reach the pipe surface , they will adhere there ;

5) EMF is perpendicular to the inner surface of the pipe.

3.2 Migrating rate of inclusion particles

The EMF acting on the liquid metal is determined as Eqn. (1):

$$\mathbf{F}_{\mathrm{X}} = \mathbf{B}_{\mathrm{Y}} \cdot \mathbf{J}_{\mathrm{Z}} (\mathbf{J}_{\mathrm{Z}} = \mathrm{I}/\mathrm{S}) \tag{1}$$

where B_Y denotes the MFD in Y direction , J_Z denotes the current density in liquid metal in Z direction , and the same is true for the following coordinates , where the subscripts of F, B and J were omitted to simplify the expression ; I is the expression of eddy current (both refer to their virtual value); S represents the section area of the pipe.

The "pinch force" can be calculated by Eqn. $(2)^{[4]}$:

$$F_{p} = -\frac{3}{4} \frac{\pi d_{p}^{3}}{6} F = -\frac{\pi d_{p}^{3}}{8} \cdot F$$
 (2)

where the minus expresses that its direction is opposite to that of the EMF. Considering that the pinch force will approach to the equilibrium with the viscous resistance^[8] of

$$F_{\rm D} = 3\pi\mu d_{\rm p} v_{\rm pr} \tag{3}$$

then the final migrating rate of the inclusion particles is related to the factors as shown by Eqn. (4):

$$v_{pr} = - d_p^2 F / 24 \mu$$
 (4)

The floating rate of the inclusion particles as generally known can be calculated by Eqn. $(5)^{[9]}$:

$$v_{pr} = d_p^2 \Delta \rho g / 18 \mu$$
 (5)

4 Theoretical Analysis on Inclusion Removal Efficiency

Two models were used in this paper. When the value of the ratio $d_{pipe}/L_{tateral}$ was comparably bigger , where d_{pipe} is the diameter of the pipe , and $L_{tateral}$ is the thickness of the lateral area , it could be supposed that the flowing rate of the fluid everywhere in the pipe nearly kept the same , that is to say , the flow was plug flow. When the value of the ratio $d_{pipe}/L_{tateral}$ was comparably smaller , the flowing rate of the fluid everywhere in the pipe had great difference , then the inclusion removal efficiency was related to the trajectory of the inclusion , so the trajectory model was used to calculate the efficiency.

4.1 In rectangular pipe

4.1.1 Plug flow model

Suppose the floating force and the pinch force act on the same direction (Fig. 1), and metal flow in the pipes is supposed to be of the plug flow model. Then the variation of the inclusion concentration is displayed as Eqn. (6):

$$-\frac{dC}{C} = \frac{dZ \times (v_{pr} + v_{pt})}{2r_1 \,\overline{\omega}}$$
(6)

And intergating Eqn. (6), the following Eqn. (7) and Eqn. (8) can be derived :

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{(v_{pr} + v_{pt})}{2r_1 \,\overline{\omega}Z}\right)$$
(7)

$$\eta = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\left(v_{pr} + v_{pt}\right)}{2r_1 \,\overline{\omega}}Z\right)$$
(8)

Taking Eqns. (1), (4), (5) into account, Eqn. (8) can be rewritten as follows:

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{\frac{d_{dp}^2 \cdot B \cdot I}{24\mu \cdot 2r_1 \cdot h} + \frac{\Delta\rho g d_p^2}{18\mu}}{2r_1 \overline{\omega}}Z\right)$$
(9)

Fig. 4 shows the relationship between the removal efficiency η of Al₂O₃ inclusions and the flowing distance of molten Al as an example.

Fig. 4(a)–(c) show that extending the flowing distance of the liquid metal or increasing the EMF or reducing the migrating distance of the inclusions will optimize the removal efficiency. For example, to the inclusion whose diameter is 40 μ m, when both magnetic flux density and current density were increased 100% (the EMF 300%), its removal efficiency was elevated from 45% to 85%, increased nearly 100%, and if the migrating distance of the inclusions was decreased 50% (Fig. 4(c)), the removal efficiency was 87%, which was approximately that resulted from doubling both the MFD and the current intensity. For this reason, if the first two factors can't be changed so far, then shorten the migrating distance of the inclusions will improve the removal efficiency remarkably. In practice, the ratio can be changed between the length and the width of the pipe or even use a thin pipe to shorten the migrating distance of inclusion.

It was shown in Fig. 4 (d) that the inclusion-removal efficiency without EMF was about 67% lower than that with EMF in Fig. 4(a). It is obvious that the TMF can increase the inclusion removal efficiency greatly.



Fig. 4 Calculated removal efficiency of inclusions in square pipe by using plug flow model (a)—Data of alumna and aluminum used in calculation : B = 0.1 T, I = 40 A, $\overline{\omega} = 0.10 \text{ m/s}$, $2r_1 = h = 0.01 \text{ m}$, $\rho_{A1} = 2.700 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{A1_2O_3} = 3.900 \text{ kg/m}^3$, $\mu = 0.005 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{[10]}$; (b)—B = 0.2 T, I = 80 A, other data are same as those in (a); (c)— $2r_1 = 0.005 \text{ m}$, other data are same as those in (a); (d)—Without EMF

4.1.2 Trajectory model

匡迪

Ŷ

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

As known, if the flow in the circular pipe is laminar, the velocity distribution of the flow should be a parabola against the radius of the pipe. To the square pipe, the distribution of the velocity of the flow becomes a little complex. In order to simplify the calculation, it is assumed that the velocity distribution of metal flow in X - Z plane is parabolalike, and in X - Y plane it is iso -Xlines (Fig. 2). Thus, the following can be written :

$$\omega = \omega_{\rm m} [1 - (r_1 - x)^2 / r_1^2]$$
 (10)

Assuming the migrating rate of the inclusions in Z direction is v_{pz} , and that in X direction is v_{px} , then v_{pz} , v_{px} can be written as

$$v_{pz} = \omega_m \left[1 - \frac{(r_1 - x)^2}{r_1^2} \right] = \frac{dZ}{dX}$$
 (11)

$$\mathbf{v}_{\mathbf{p}\mathbf{x}} = \mathbf{v}_{\mathbf{p}\mathbf{r}} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}\mathbf{t}} = \frac{\mathbf{d}X}{\mathbf{d}\mathbf{t}}$$
(12)

The deduction aims to know how long the inclusions can migrate when the molten metal flows over a given distance. So divide Eqn. (11) by Eqn. (12), Eqn. (13) can be gotten

$$\frac{dZ}{dX} = \frac{v_{pz}}{v_{px}} = \frac{\omega_m [1 - (r_1 - x)^2 / r_1^2]}{v_{pr} + v_{pt}}$$
(13)

Resulting from integrating Eqn. (13), the trajectory of inclusions during the metal flow process is discovered.

$$\int_{0}^{Z^{*}} dZ = \int_{0}^{X^{*}} dX$$
 (14)

According to the trajectory, it is known that for a supposed $Z = Z^*$, $X = X^*$ reduces to zero, it means that at the initial plane Z = 0 all the inclusions located over the X^* can reach the pipe surface in the process of metal flow over a distance of X^* . Therefore, the removal efficiency of inclusions can be determined by Eqn. (15):

$$\eta = \frac{\int_{0}^{X} \mathbf{v}_{pz} \cdot \mathbf{h} dX}{\int_{0}^{2r_{i}} \mathbf{v}_{pz} \cdot \mathbf{h} dX}$$
(15)

According to Eqn. (11) , η is obtained as

$$\eta = \frac{3}{4} \left(\frac{x^2}{r_1^2} - \frac{1}{3} \frac{x^3}{r_1^3} \right)$$
(16)

Assuming $Z=z/r_{1}\,$, $R=x/r_{1}\,$, then the Eqns. (13) and (16) can be written as

$$\frac{\mathrm{dZ}}{\mathrm{dR}} = \frac{\omega_{\mathrm{m}} [1 - (1 - \mathrm{R})^2]}{\mathrm{v}_{\mathrm{pr}} + \mathrm{v}_{\mathrm{pt}}}$$

$$= \frac{\omega_{\rm m} [2R - R^2]}{v_{\rm pr} + v_{\rm pt}}$$
(17)

$$\eta = \frac{3}{4} \left(R^2 - \frac{1}{3} R^3 \right)$$
 (18)

二、研究论文

医elected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选 (A)



and shown as Fig. 5.



(a)—Maximum flowing rate is 0.2 m/s, B = 0.2 T, I = 80 A, other data are same as those in Fig. 4(a); (b)—B = 0.4 T, I = 160 A, other data are same as those in Fig. 5(a)







4.2 In equilateral triangle pipe

By using a triangle pipe, the turbulent due to uneven EMF acted on the liquid metal could be suppressed more efficiently^[7] than by using a square pipe, for the surface area of the former pipe contacted with the liquid metal is larger than that of the latter pipe. Moreover, just in the following part, it can be seen that the inclusion removal efficiency in the triangle pipe will be higher than that in square pipe too.

Solve Eqns. (17), (18), the relationship between η and Z can be gotten

4.2.1 Plug flow model

The coordinate system and the direction of the migrating rate has been

shown in Fig. 3. Based on Fig. 3 the following relation can be obtained :

$$- \frac{dC}{C} = \frac{(v_{pr} + v_{pt})dZ}{(1/2) \cdot \sqrt{3}a/2}$$
(19)

The (1/2) in the denominator of the right side of Eqn. (19) is used to make the section area of a triangle pipe to be equivalent to that of a square pipe. Integrate the Eqn. (19), then

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{(v_{pr} + v_{pt})}{\sqrt{3}a\,\overline{\omega}/4}Z\right)$$
(20)

Comparing Fig. 6 with Fig. 4, it can be known that increasing inclusion removal efficiency can be obtained by using triangle pipe instead of square one. For example, when its diameter is 40 μ m, under the condition of B = 0.2 T, I = 80 A and 0.8 m of flowing distance of liquid aluminum, the inclusion removal efficiency in triangle pipe is 10% higher than that in square pipe, further more, even without EMF, the efficiency was increased in triangle pipe too (from 25% in Fig. 4(d) to 32% in Fig. 6(b)). So, the new discovery is that when other conditions were kept the same, only selecting suitable shape of the passage of the liquid metal would increase the inclusion removal efficiency. Further more, if the inclusion removal efficiency in two kinds of pipes were equal, the necessary flowing distance of the liquid metal smaller area of MFD generator can be used, which saves cost in equipment.

4.2.2 Trajectory model

The velocity distribution of a laminar flow in a triangle pipe is^[11]

$$\omega(y, x) = \frac{1}{2\sqrt{3}a\mu} \left(-\frac{dp^*}{dZ} \right) (x - 1/2 \cdot a\sqrt{3}) \cdot (3y^2 - x^2)$$
(21)

In order to simplify the calculation, assume $X = x/(\sqrt{3} a/3)$, Y = y/(a/3), then Eqn. (22) is obtained :

$$\omega(y, x) = \omega_{m}(2X - 3)(Y^{2} - X^{2})$$
(22)

The distribution of the flowing rate in a triangle pipe is shown in Fig. 7 ac-

二、 研 cording to Eqn. (22). 0.9 And the $v_{_{pz}}$, $v_{_{px}}$ can be written as 0.8 0.7 0.6 $\frac{dZ}{dt} = v_{pz} = \omega_m (2X - 3)(Y^2 - X^2)$ g 0.5 次 0.4 (23) 0.3 0.2 $- \frac{dX}{dt} = v_{px} = v_{pr} + v_{pt}$ 0.1 (24) 0∟ -0.5 0.3 -0.10.1 0.3 Y/cm Divide Eqn. (23) by Eqn. Fig. 7 Distribution of flowing rate in (24), then a triangle pipe $\frac{dZ}{dX} = - \frac{\omega_{\rm m}(2X - 3)(Y^2 - X^2)}{v_{\rm pr} + v_{\rm pt}}$

(25)

The existence of the factor Y are not convenient for analysis, so integrate Eqn. (25) from Y = 0 to $Y = x/\sqrt{3}$, then Eqn. (26) is deduced :

$$\frac{dZ}{dX} = -\frac{2a}{9} \frac{\omega_{\rm m}(-2X^3 + X^2)}{v_{\rm pr} + v_{\rm pt}}$$
(26)

0.5

Integrate Eqn. (26) against X from X = 0 to X, then

$$Z = \frac{2\sqrt{3}a}{9} \frac{\omega_{\rm m} (X^3 - X^4/2)}{v_{\rm pr} + v_{\rm pt}}$$
(27)

Finally the removal efficiency of inclusions can be calculated by Eqn. (28)

$$\eta = \frac{\int_{0}^{x} dX \int_{0}^{\frac{1}{7}} v_{pz} dY}{\int_{0}^{\frac{1}{7}} dX \int_{0}^{\frac{1}{7}} v_{pz} dY}$$
(28)

According to Eqn. (23), then

$$\eta = \frac{320}{729} \left(\frac{3}{4} X^4 - \frac{1}{5} X^5 \right)$$
(29)

462

医leicted Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选ーー钢铁冶金卷(A) Solve Eqns. (27) and (29), the relation between η and Z can be obtained, which is shown in Fig. 8.

5 Discussion

In Figs. 5 and 8, it was shown that, in the case of trajectory model, increasing inclusion removal efficiency could be obtained with shorter distance of metal flow acted by EMF. This is due to the fact that, the flowing rate of the fluid changes in different position, then, with a certain distance of metal flow, the migrating time of the inclusion along the Z direction is longer than that in the case of plug flow model. According to this, the inclusion particles have sufficient time to reach the surface of the pipe, which leads to the increase in the inclusion removal efficiency.



Fig. 8 Calculated removal efficiency of inclusion in triangle pipe by using plug flow model

(a)—B = 0.2 T, I = 80 A, a = 0.015 m, other data are same as those in Fig. 5(a); (b)—B = 0.4 T, I = 160 A, other data are same as those in Fig. 8(a)

Moreover , it is shown that the removal efficiency also depends upon the diameter of the inclusions. The bigger the diameter , the higher the removal efficiency. This is explained by Eqn. (2). The parameters as B = 0.4 T and I = 160 A , are feasible in industry^[12]. Under this condition , the inclusion whose diameter is larger than 15 μ m in triangle pipe and 20 μ m in square pipe will be thoroughly removed with 0.8 m of the liquid metal flowing distance. To obtain these parameters , the power of the electric source will be up to 100 kW. Suppose that 30 ceramic pipes with a length of 0.8 m were set in the TMF , and the flowing rate of the liquid aluminum was 0.1 m/s , then the electric consumption was 38 kWh per one ton liquid aluminum , which was reasonable in industrial applications. Judging from this , the technology of purifying liquid metal using

TMF is very feasible in industry.

6 Conclusions

1) The inclusion removal efficiency could be increased greatly when purifying liquid metal using travelling magnetic field, compared to that using traditional floating way by gravity.

2) The analysis by both plug flow model and trajectory model show that , the inclusion removal efficiency η can be optimized by extending the flowing distance of the liquid metal , enlarging the EMF , shortening the migrating distance of the inclusion particles and increasing the diameter of the inclusion particles. The most effective way to improve η is shortening the migrating distance of the inclusion particles , so the pipe with large ratio between length and width is more suitable to be used in this field. Increasing the EMF not only can remove inclusion particles with a smaller diameter , but also reduce the necessary area of the TMF.

3) The removal efficiency by using triangle pipe is higher than that by using square pipe. In the case of triangle pipe, for a given inclusion removal efficiency the necessary distance of metal flow is shorter than that in the case of square pipe.

4) By trajectory model, when B = 0.4 T and I = 160 A, the inclusion in liquid aluminum, whose diameter are larger than 15 μ m in triangle pipe and 20 μ m in square pipe will be thoroughly removed with 0.8 m of the liquid aluminum flowing distance.

References

- [1] JIANG Guo-chang. Clean Steel and Secondary Refining, (in Chinese). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1996 2
- [2] Joon P, Yosiko T, et al. Separation of non-metallic inclusion from molten metal by electromagnetic force. Tetsu-to-Hagane , 1994 , 80(5) 31
- [3] Leenov D and Kolin A. Theory of electromagnetophoresis magnetohydrodynamic forces ex-

perienced by spherical and symmetrically oriented cylindrical particles. J Chem Phys ,1954 , 22(4) 683

- [4] Shoji T and Keith J B. Theoretical study on the separation of inclusion particles by pinch force from liquid steel flowing in a circular pipe. Tetsu-to-Hagane , 1994 , 80(1) 24
- [5] ZHONG Yun-bo, REN Zhong-ming, DENG kang, et al. The developing and nowadays' level of the technology purifying metal by electromagnetic force, (in Chinese). Shanghai : the annual symp of Physical Chemistry in Metallurgy, 1988 435
- [6] Yoshiko T, Kensuke S, Shegeo A, et al. Separation of non-metallic inclusion from molten metal by travelling magnetic field. Tetsu-to-Hagane, 1995, 81(12):12
- [7] ZHONG Yun-bo, REN Zhong-ming, *et al.* the analysis for the formation of the turbulent in the liquid metal purified by travelling magnetic field. Shanghai non-ferrous metal, (in Chinese), 1999(1) 5
- [8] Tanlguchi S, Takeuchi Y, et al. Pinch force separation of inclusion particles from liquid metal. Paris : Proc EMP intern Cong , 1997 :199
- [9] Flemings M C. The Solidifying Process, (in Chinese). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981 202
- [10] Shangguan D, Ahuja S and Stefanescu D M. An analytical model for the interaction between an insoluble particle and an advancing solid/liquid interface. Metallurgical Transactions A, 1992, 23A(2) 669
- [11] ZHAO Xue-duan. Viscous Hydromechanics, (in Chinese). Shanghai : Shanghai Machinery School Press, 1985 62
- [12] ZHONG Yun-bo, REN Zhong-ming, et al. The factors affecting the EMF for purifying liquid metal by travelling magnetic field, (in Chinese). The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 1999, 9(3) #82-487

Investigation on Dephosphorization of Stainless Steel^{*1}

Abstract The principle of the dephosphorization for stainless steels differs from that of other low alloy steels , which should not only decrease phosphorous content efficiently but also keep the concentration of Cr almost lossless. In these cases , two techniques can be selected. The strategy for oxidational dephosphorization is illustrated in terms of " the selective oxidation among elements [Cr], [P] and [C]". So there are two critical $W_{\rm [C]}$ values. If the real $W_{\rm [C]}$ locates between these two critical values , the dephosphorization process will be optimized. The optimized region deduced theoretically coincides with the reported range very well. The experiment of reductional dephosphorization was carried out in a sealed reactor. The dephosphorization degree reached 55.4% -78.0% when the original phosphorous content was 0.04% -0.05%. The processing parameters and the way to avoid pollution were suggested. So this process seems to be possibly adopted in industrial scale.

In the scale of ironmaking and steelmaking, the dephosphorization can be divided into four classes. The first level which is known very well by metallurgists is the dephosphorization for carbon steels and low alloy steels. The second level is that included in the pretreatment process of hot metal. It differs from the first level as it must consider how to treat the selective oxidation of [P] and [C]. Furthermore, The contradictory of dephosphorization and desulphurization

In collaboration with Jiang Guo-chang, Guo Shu-qiang, Zhang Xiao-bing and Zhuang Yun-qian. Reprinted from J. Iron & Steel Res., Int. Vol. 7, No. 2, pp. 50–54 (November 2000)

has to be harmonized. The third level is that for high alloy steels and the fourth is that for ferroalloys. In these cases, two technical ways either oxidizing dephosphorization or reducing dephosphorization can be selected. Whether which one is chosen, the key problem is to lower down phosphorous content efficiently meanwhile to keep the concentration of Cr and/or Mn almost lossless.

The cheapest raw materials for the production of high alloy steel are the returning scrap of that steel. Raising the proportion of the returning scraps in the total amount of raw materials is a very important measure to decrease the production cost. In order to avoid an obvious oxidation of Cr , Mn and so on during that melting process it is impossible to adopt the oxidational dephosphorization procedures which is generally carried out in the production of low alloy steel. In this case , after returning several times the phosphorous content in the scraps is accumulated. And then it gradually approaches to the level specified in the standard of the steel. Finally , it will become a waste. It was estimated that the market demand on high alloy steels as stainless steels would rapidly grow. So the scraps containing low phosphorous is urgently needed in a great deal.

On the other hand , the standards of some high alloy steels , which are designated for extremely severe environment only , allow a very low phosphorous content. For example , it is claimed that $W_{[P]} < 0.015\% -0.020\%$ if the stainless steel products will contact with urea or nitric acid. If the resistance to corrosive fatigue and welding crack is highlighted the phosphorous content should be decreased to less than $(100-50) \times 10^{-4}\%$. And Koros P J *et al.* estimated that dephosphorous to $14 \times 10^{-4}\%$ will be wanted^[1].

So far no technology for dephosphorization of stainless steels can be widely adopted in industrial scale. This will be one of the major research projects in the coming century. This paper devotes to a discussion on the strategy of oxidational dephosphorization and the improvement of the reductional dephosphorization.

1 Strategy of Oxidational Dephosphorization for Stainless Steels

A concept proposed by the authors^[2] as "the selective oxidation among elements [Cr], [P] and [C]" can be used to illustrate the strategy of oxidational

国連 Selected Works of Xu Kuangdi on femous metallurgy (A)

dephosphorization of stainless steel. Take Cr18 as an example. Fig. 1 showed the typical situations. Three activity curves of the master alloy components in Fig. 1 were calculated by means of SELF-SReM₄ model^[3]. It can be seen that the two intersections of the three curves represent two critical levels of $W_{[C]}$. The first critical level $W_{[C]C-Cr}$ indicates the necessary $W_{[C]}$ in thermodynamics for efficiently keeping $W_{[Cr]}$. The second one $W_{[C]C-P}$ displays the limit for the dephosphorization in an equilibrium condition.



Fig. 1 Selective oxidation among [Cr], [P], [C] and critical levels of $W_{[C]}$ under different conditions

 $W_{[Cr]} = 18 , W_{[P]} = 0.02 , W_{(P_2O_5)} = 0.05$ 1--[C]+0.5{O₂} = {CO}; 2--[P]+2.5{O₂} = (PO_{2.5}); 3--[Cr]+1.5{O₂} = (CrO_{1.5})

Fig. 1(a) showed the situation for the case using BaO base fluxes to dephosphorization under 1 773 K. It is easy to find that the two critical points define a range of $W_{[C]}$. During the process the dephosphorization ratio will be optimized if $W_{[C]}$ is just in the range.

The optimized dephosphorization for the case using CaO base fluxes was shown in Fig. 1(c). According to the operating temperature of 1 573 K, the capacity of phosphorous acid radical should be $lg(C_{PO_4^{3-}}) = 25.7$. Therefore the curve of [C]-CO is always over that of [P]-(P₂O₅). In this case, a quite high operating oxygen potential can be used without worrying about efficiently keeping $W_{[Cr]}$ and the disturbing for dephosphorization if $W_{[C]} > W_{[C]C-Cr}$.

Generally , low operating temperature facilitates dephosphorization. Following the increase of operating temperature , the first critical level $W_{\text{[C]C-Cr}}$ shifts to the left , however , the second critical level $W_{\text{[C]C-P}}$ shift to the left more quickly. Fig. 1(b) indicateed a limiting condition , namely two critical points close to each other. In this case , the only way for dephosphorization is to seek the help of a non-equilibrium operation. That is to keep a high a_{FeO} on the interface of metal-flux.

Fig. 2 summarized the results of many industrial experiments. One may be sure that the peak of dephosphorization ratio is in a good agreement with Fig. 1. The influences of $W_{[P]}$ and $W_{[P_2O_3]}$ on the critical $W_{[C]}$ were shown in Fig. 3. If the final content of phosphorous is required to be quite low or the original content of $W_{[P_2O_3]}$ happens to be quite high , then $W_{[C]C-P}$ will be obviously decreased.

From the results in Fig. 1 and



Fig. 2 Dependence of dephosphorization degree on $W_{[C]}$ in industrial trials of oxidational dephosphorization

Agent	$W_{[Cr]}$	T/K
1-BaO-based	15	1 608
2—BaO-based	18	1 813
3—BaO-based	15	1 823
4—CaO-based	15	1 573
5—Na ₂ O-NaF	18	1 673
6—Na ₂ O-NaF	18	1 773

Fig. 2, it can be concluded that the oxidational dephosphorization of stainless steel has to be carried out in a bath with high $W_{[C]}$. For BaO based fluxes $W_{[C]} = 2\%$ is needed, for CaO based fluxes $W_{[C]}$ should be higher than 5%. This makes sense that the process of oxidational dephosphorization of stainless steel is only possible to be adopted as a step of pretreatment.

If the master alloy of stainless steels produced by a smelting reduction process contains more phosphorous, then following reduction a dephosphoriza-



Fig. 3 Influences of $W_{[P]}$ and $W_{[P_2O_5]}$ on the critical $W_{[C]}$ 1 723 K, $W_{[Cr]} = 18\%$, $\lg C_{PO_5^{3-}} = 23.6$

tion procedure is necessary. When the master alloy is tapped from the bath , it is almost saturated by carbon , meanwhile , some slags together with the master alloy also flow into the reactor for dephosphorization , in which some Cr_2O_3 are included. This is just the optimized condition to run oxidational dephosphorization relying on CaO-based flux.

2 Research on Improvement of Reductional Dephosphorization for Stainless Steels

2.1 Strategy

In the period from the end of 1970' to the beginning of 1980' the reductional dephosphorization of stainless steels was one of the highlighted projects for the international metallurgist circles. Mainly these processes were carried out under air. It was summarized that these processes got the following difficulties to be solved :

(1) In the last phase of the dephosphorization process the rephosphorization phenomenon used to appear, and this causes the total dephosphorization efficiency unacceptable.

(2) The ratio of Ca utilized exactly for dephosphorization is quite low, so the treatment cost is relatively high.

(3) The product of the treatment is not the stable phosphate $Ca_3(PO_4)_2$, but instead the unstable phosphide Ca_3P_2 . Once the later reacts with water then PH₃ gas will be emitted, which is very virulent.

Certainly , the reductional dephosphorization of stainless steel can not be adopted on an industrial scale until the aforementioned three problems have been solved. SELF suggests a simple strategy that let the reductional phosphorization process to be carried out in a sealed chamber. In this chamber it is easy to keep a stable and very low oxygen potential. After the addition of dephosphorizing agent is completed , it is claimed to tapping only the molten steel on time is possible. This procedure makes the metal to be separated from slag , and so the rephosphorization can be fully restrained. So the oxidational treatment of the slag in the sealed chamber can be followed to cause Ca_3P_2 becomes $Ca_3(PO_4)_2$. In order to improve the utilization ratio of Ca , the following are claimed :

(1) Before the addition of Ca, the bath must be deoxidized deeply and covered with a good reductional slag.

(2) The wire feeding, instead of injection, should be selected as the way to add Ca.

(3) It is better to feed a not bulky wire for several times. Each time the feeded amount of Ca could be almost exhausted in reaction with the bath.

(4) Furthermore, keeping a higher pressure of Ar in the sealed chamber would be useful to restrain the evaporization of the added Ca.

2.2 Experiment

A schematic diagram of the sealed reactor used in this experiment was shown in Fig. 4. And Table 1 given the compositions of the scrap , the CaSi wire as well as auxiliary agents. Fig. 5 illustrated the flow chart and the experimental procedures. Fig. 6 and Table 2 exhibited the results of this investigation.



Fig. 4 Schematic diagram of high-pressure reactor

1—Wire feeder ;2—Sampling rods ;3—Airproof for feeding ; 4—Airproof for Sampling ; 5—Relief valve ; 6—Pressure gauge ; 7—Outlet ; 8— Entrence ; 9—Vaccum pump ; 10—Vacuum gauge ;11—Entrence for inductive coil ;12—Induction furnace



Table 1 Compositions of scrap , CaSi wire as well as auxiliary agents

Flow chart and experimental procedures Fig. 5

Heat No.	1	2	3	4	5	6
P _{Ar} (MPa)	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3
W _{[P]i}	0.041	0.045	0.053	0.057	0.056	0.050
W _{[P]e}	0.009	0.028	0.035	0.020	0.025	0.020 ^①
$\overline{\Delta W_{[P]}/W_{[P]i}(\%)}$	78.0	37.8	34.0	64.9	55.4	60.0 ^①
W _{[C]i}	0.41	0.32	0.50	0.76	0.45	0.65
W _{[C]e}	0.30	0.06		0.59	0.10	0.37
CaSi consumption (kg/t)	79	79	53	79	79	66
$\overline{\omega_{\rm Ca}(\rm kg/t)}$	23	23	15	23	23	19
$\omega_{\rm Ca}/\Delta W_{\rm [P]}$ (kg/0.001/t)	0.72	1.35	0.83	0.62	0.74	0.63 ^①

Table 2 Experimental conditions and results

① Rephosphurization was not considered.

E迪 选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)



2.3 Discussion

(1) In order to perform dephosphorization either CaSi or CaC_2 wire can be used. CaC_2 is cheaper but difficult to maintain. In this experiment CaSi wire was used.

(2) In this experiment the original phosphorous content was 0.040% - 0.057%. If the feeded amount of Ca reached 23 kg/t, the dephosphorization ratio could be 55.4% -78.0%. The result was obviously affected by the deoxidized degree and/or the $W_{[C]}$. Taking the No.2 experiment as an example, the dephosphorization ratio was only 37.8% because the feeded Ca was consumed either in deoxidation or in the formation of CaC₂:

$$Ca(L) + 2[C] = CaC_2$$

Fig. 7 described the effect of $a_{[C]}$ on dephosphorization ratio^[4]. It seems that the critical $a_{[C]}$ is about 0.5–0.7.

(3) In this experiment the utilization ratio of Ca for dephosphorization (η_{Ca}) defined as $(\omega_{Ca}/\Delta W_{[p]})$ is (0.62 - 0.77)kg/0.001/t. Doubtlessly, this result can be improved significantly through the following three ways :

(1) The larger the experimental scale and the deeper the bath , the lower the lost Ca.

(2) Before wire feeding add a suitable amount of CaC_2 into the slag.



Fig. 8 Schematic diagram of reactor for pilot test

1—Ladle; 2—Hydraulic rod; 3—Ladle cover; 4—Leading pipe; 5—Valve; 6—Sealed room for wire feeder; 7—Slide gate; 8—Pressure valve; 9—VOD ladle (3) The reactor should be reformed as shown in Fig. 8. The reactor used in this experiment had a weak point, i. e. the leakage always happened during wire feeding. As a result, some air was sucked into the chamber. And the higher the gas pressure in the chamber, the severer the leakage. So in this experiment the higher the Ar pressure in the chamber, the severer the rephosphorization. This makes sence that maintaining a very low oxygen potential in the chamber is the first demand. If this is realized then an increased Ar pressure will facilitate to lower the consumption of Ca.

(4) According to this experiment the operating temperature could take - could be 0.5% - 0.7%

 $1\,773 - 1\,823$ K , and the original $W_{[C]}$ could be 0.5% - 0.7% .

(5) The reductional dephosphorization of stainless steel results in that the $W_{[C]}$ can reach the level of 1% if CaC₂ is used in dephosphorization. And if Ca-Si is used then high $W_{[Si]}$ can be found after treatment. Therefore, the reductional dephosphorization of stainless steel is only possible to be accepted as a pretreatment procedure. In order to make various kinds of returning steels be easily utilized in production of stainless steel, a return melting and merging procedure is adopted in some steel works. It is better to carry out the reductional dephosphorization during this return melting and merging process.

3 Conclusion

The oxidizing dephosphorization results in a high $W_{[C]}$. If CaO based fluxes are used after treatment $W_{[C]}$ will be about 4% – 5%. If BaO based fluxes are used it may be at least over 1%, and the slag formed is also pollutant. The reducing dephosphorization causes either high $W_{[C]}$ or high $W_{[Si]}$ if CaC₂ or CaSi is used as dephosphorization agent. So both of them is only possible to be adopted as a pretreatment procedure. In order to optimize the oxidational dephosphorization the concept of "selective oxidation among [Cr], [P], [C] three elements" was used. Two critical values of $W_{[C]}$ were found. During oxidizing dephosphorization the actual $W_{[C]}$ should locate between the two critical points. The reducing dephosphorization should be carried out in a sealed reactor, in which very low oxygen potential is always kept. If the operation parameters are suitable then the profit of this process will be quite well and no pollution could be worried.

References

- [1] Koros P J. Ladle Metallurgy—The Next Decade. Iron & Steel Maker, 1986, 13(12) 21 25
- [2] Zhang X B, et al. Prediction of Component Activities of Quaternary Systems Using the Sub-Regular Solution Model. CALPHAD, 1997, 21(3) 311-320
- [3] Zhang X B, et al. A Sub-Regular Solution Model Used to Predict the Component Activities of Quaternary Systems. CALPHAD, 1997, 21(3) 301 – 309
- [4] Kitamura K, et al. Production of Low Phosphorous Stainless Steel by the Reduction Dephosphorization Process. Trans ISIJ, 1984, 24(8) 631-638

冶金熔渣热力学性质的 SReS 模型^{**}

摘要 通过对正规溶液模型的修正,并引入 CALPHAD 技术,构成了物 理意义明确和数学形式简洁的冶金熔渣亚正规(SReS)模型,这实际上是 SELF-SReM 模型的一种发展.应用 SReS 模型对若干硅酸盐、两性化合物以 及简单离子二元熔体的热力学性质进行了计算,所得结果比正规溶液模型 能更好地符合实验事实.

火法冶金过程中总有熔渣参与反应 熔渣的热力学性质是控制和预测火 法冶金工艺过程必不可少的基础数据之一.由于高温实验的困难,并且大多 数有实际应用价值的熔渣体系显示其热力学性质的非理想行为,单凭实验获 取它们的热力学数据是不现实的.通过构筑理论模型,结合若干点实验数据, 预报熔渣的热力学性质,这是现阶段惟一可行的途径.又因为炉渣微观结构 相当复杂,所以现有的熔渣理论模型均是在对其微观结构作某种简化处理 后,给出表观单元(如组成熔渣的化学计量化合物)与其热力学性质的关系. 在已有的熔渣热力学模型中,Lumsden^[1]和 Ban-Ya^[2]提出的冶金熔渣的正规 溶液(RS)模型,具有物理图像明晰、表达形式简洁等优点,因而在炼钢工艺 控制等方面得到了广泛的应用.

正规溶液模型将炉渣处理成简单的离子熔体 基于阴离子 O²⁻ 的半径比其 他阳离子的半径大得多的事实,认为所有的阳离子(Ca²⁺,Mg²⁺,Fe²⁺,Fe³⁺, Si⁴⁺,Al³⁺,P⁵⁺等)均随机分布在由公用的阴离子(O²⁻)构成的网络中.在假 设阳离子平均配位数不变的前提下,得到阳离子活度系数与其组成之间类似于 合金体系中 Darken 二次式的简单数学表达式.应用正规溶液模型分析常规炼钢

^{*} 本文合作者:唐恺、蒋国昌、周国治、丁伟中、李福燊.原发表于《金属学报》,36(5), 502~506(2000)

炉渣,发现计算值与实验值的误差在10%以内^[2].但该模型不适用于强酸性、强碱性或强氧化性炼钢炉渣,也不能准确地描述渣中两性化合物的行为^[3]更不适用于 Fe 合金、高炉等还原渣系^[4].事实上 阳离子的平均配位数是随熔渣组成的改变而变化的.根据分子动力学计算机模拟结果^[5] *Si*⁴⁺离子的配位数在3-6之间变化;而 Ca²⁺ 的配位数随熔渣组成的改变的变化幅度高达50%以上^[2].此外,正规溶液模型根据阳离子无序分布的假设而忽视混合熵对体系 Gibbs 自由能的贡献不能正确预报温度对体系热力学性质的影响.

Zhang 等人提出的合金体系亚正规熔体(SELF-SReM)模型^[67],能比较 准确而可靠地计算和预报合金体系的热力学性质.在此基础上,本文通过对 熔渣正规溶液模型的修正,并引入相图和热力学参数耦合的 CALPHAD 技 术 构成了冶金熔渣热力学性质的亚正规(SReS)模型.实际上,这是 SELF-SReM模型的一种发展.这里介绍亚正规熔渣模型在二元冶金熔渣热力 学性质计算和预报方面的应用.

1 模型

在亚正规熔渣模型中,保留了正规溶液模型关于熔渣离子化的基本假设,对其作如下修正.

(1)基于阳离子平均配位数随熔体中表观组成的改变而变化的事实,设 其平均配位数是其组成的多项式函数 : $z(X) = \beta_0 + \beta_1 X_2 + \beta_2 X_2^2 + ...$,其中 β_i 是与组成无关的常数,混合焓 ΔH_m 与配位数和离子间相互作用能(ω_{12})的关 系^[1]为

$$\Delta H_{\rm m} = z(X)\omega_{12}N_0X_1X_2 \tag{1}$$

不难得到体系混合焓与其组分的关系为

$$\Delta H_{\rm m} = X_1 X_2 [\eta_0 + \eta_1 X_2 + \eta_2 X_2^2 + \dots]$$
 (2)

(2)引入非构型熵(如热熵、振动熵等)对体系 Gibbs 自由能的贡献 ,且 设非构型熵也是其组成的函数^[14]

$$S^{E} = X_{1}X_{2}[\sigma_{0} + \sigma_{1}X_{2} + \sigma_{2}X_{2}^{2} + ...]$$
(3)

由此,可将亚正规熔渣模型表达成

$$\Delta G^{E} = \Delta H_{m} - TS^{E} = X_{1}X_{2}[(\eta_{0} - \sigma_{0}T) + (\eta_{1} - \sigma_{1}T)X_{2} + (\eta_{2} - \sigma_{2}T)X_{2}^{2} + ...]$$
(4)

二、研究论文

式中, ΔG^{E} 是二元熔渣体系以液态为标准状态的过剩 Gibbs 自由能; X_{i} 和 X_{2} 分别是表观单元1和2的摩尔分数; η_{j} 和 σ_{j} 分别表征溶液的混合焓和非构型熵的参数.若令

$$A_{j}^{*}(T) = \eta_{j} - \sigma_{j}T$$
(5)

则式(4)可改写为

匡迪

选——钢铁冶金卷 (A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

$$\Delta G^{E} = X_{1} X_{2} [A_{0}^{*} (T) + A_{1}^{*} (T) X_{2} + A_{2}^{*} (T) X_{2}^{2} + \dots]$$
(6)

以常用的纯固态化合物为标准状态,则可将组元1和2的过剩偏摩尔 Gibbs 自由能表达成

$$\Delta G_{1}^{E} = RTln\gamma_{1} = X_{2}^{2} \sum_{j=0}^{J} (j+1) [A_{j}^{*}(T) - A_{j+1}^{*}(T)] X_{2}^{j} - \Delta G_{1}^{S \to L}$$
(7)

$$\Delta G_{2}^{E} = RTln\gamma_{2} = X_{1}^{2} \sum_{j=0}^{J} (j+1)A_{j}^{*}(T)X_{2}^{j} - \Delta G_{2}^{S \to L}$$
(8)

式中, $\Delta G_i^{S \to L}$ 是组元 i(i = 1,2...)的熔化 Gibbs 自由能 γ_i 为活度系数. 当熔体中组元 i 的过剩 Gibbs 自由能确定后,就可按下式计算其表观组元的活度 (以纯固态为标准状态):

$$\alpha_{i}^{s}(T) = \exp\left(\frac{\Delta G_{i}^{E}}{RT}\right) \cdot X_{i} \exp\left(\frac{\Delta G^{S \to L}}{RT}\right)$$
(9)

将 X₁ = 1 - X₂ 代入式(7)和(8)中 整理得

$$\Delta G_{l}^{E} = \sum_{j=2}^{J} A_{j}(T) X_{2}^{2} - \Delta G_{l}^{S \to L}$$
(10)

$$\Delta G_{2}^{E} = \sum_{j=2}^{J} A_{j}(T) \left\{ \frac{1}{j-1} + X_{2}^{j} \left[1 + \frac{j}{(1-j)X_{2}} \right] \right\} \Delta G_{2}^{S \to L}$$
(11)

上式中, A_j(T) 参数与前面 A_j^{*}(T) 参数之间可进行换算,这里不予列出.本 文提出的 SReS 模型与 SELF-SReM 模型^[67]的表达式完全相同.实际上也从 另一角度说明了 SELF-SReM 模型的物理意义.

另一方面,鉴于相图与热力学参数之间的密切关系,在 SReS 模型的参数 优化过程中,除了实测的活度、混合焓等之外,还可将相图实验数据引入,同 时对模型参数进行优化.根据相图的四种基本相平衡特征,可分别制定模型 参数优化方案.例如,对于二元熔渣体系中熔体与纯组元之间平衡的相图实 验数据,可通过如下关系式在最小二乘意义上优化模型中的参数:

$$\Delta G_{i}^{S \to L}(T) = -RT \ln \alpha_{i}^{L}(T)$$
$$= -RT \ln X_{i}^{L} - \Delta G_{i}^{E}(T)$$
(12)

式中, $\alpha_i^L(T)$ 是温度T下组元 i 以纯液态为标准状态的活度,上标L表示液态渣相.而对液、固两相熔体平衡的相图数据,则有

$$\Delta G_{i}^{S \to L}(T) = RT ln \alpha_{i}^{S}(T) - RT ln \alpha_{i}^{L}(T)$$
(13)

上标 S 和 L 分别表征固、液两相.

当熔渣与固态化合物 A_mB_{n(s)} 平衡时 因为

$$mA_{(1)} + nB_{(1)} = A_mB_{n(s)}$$
 (14)

故有

$$\Delta G_{f}^{O}(T) = mRTlnX_{1} + nRTlnX_{2} + m\Delta G_{1}^{E} + n\Delta G_{2}^{E}$$
(15)

式中, $\Delta G_{f}^{O}(T)$ 是温度T下化合物 $A_{m}B_{n(s)}$ 的熔化 Gibbs 自由能.

对于形成间隙性溶液的相平衡条件 基于各组元化学位相等以及边界上 共轭点的特殊条件 得到如下模型参数的定值关系式:

$$\operatorname{RTln} X_{1} + \Delta \operatorname{G}_{1}^{\mathsf{E}}(\mathsf{T}) = \operatorname{RTln} X_{1}^{\mathsf{H}} + \Delta \operatorname{G}_{1}^{\mathsf{E}}(\mathsf{T})$$
(16)

RTln
$$X'_{2} + \Delta G'^{E}_{2}(T) = RTln X''_{2} + \Delta G''^{E}_{2}(T)$$
 (17)

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^E}{\partial X_C^2}\right)_{T_c} = 0 \tag{18}$$

$$\left(\partial^{3}\Delta G^{E}/\partial X_{C}^{3}\right)_{T_{C}} = 0 \tag{19}$$

ź

研究论

文

式(16)和(17)中,上标","和","分别是在温度T下结线在相边界上的两个 端点 而式(18)和(19)中 X_c 和 T_c 分别是共轭点所对应的成分和温度.

由相图提供的平衡信息 ,根据基本相平衡特征可按式(12)~(19)分别 优化模型中的参数 ,进而由式(9)计算和预报二元渣系的活度值.

2 SReS 模型应用于几个典型二元熔渣的结果

2.1 SiO₂-MO 硅酸盐熔体

对于 SiO₂-CaO 二元硅酸盐熔体 ,采用 Rein 和 Chipman^[8]报道的1 550

和1 600 温度下的 SiO₂ 活度、Sharma 和 Richardson^[9]报道的1 500 时 CaO 的活度实验值,以及该二元系的相图^[10],结合文献[11]报道的 SiO₂ 和 CaO 的熔化 Gibbs 自由能,由式(10),(11),(12)和(15)对模型的参数进行了优化.结果如下参数:

匡迪

选

——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

$$\begin{split} A_2 &= -3\ 788\ 506\ -\ 1\ 591.\ 27T(J/mol)\ ;\\ A_3 &= 8\ 609\ 873\ +\ 4\ 042.\ 59T(J/mol)\ ;\\ A_4 &= -\ 4\ 951\ 832\ -\ 2\ 489.\ 78T(J/mol)\ ;\\ \Delta G_{SiO_2}^{S\rightarrow L} &= 9\ 581\ -\ 4.\ 80T(J/mol)\ ;\\ \Delta G_{CaO}^{S\rightarrow L} &= 79\ 500\ -\ 27.\ 94T(J/mol)\ . \end{split}$$

图1 是亚正规熔渣模型和正规溶液模型对 SiO₂-CaO 熔体在1 600 温 度下 SiO₂ 表观组元的活度系数的计算结果的比较. 亚正规熔渣模型较正规 溶液模型的计算结果更接近于可靠的实验数据^[8],并且也不必引入正规溶液 模型中的转换系数.



图 2 是 SReS 模型对 1 600 温度下该二元系混合自由能的计算结果,其 Gibbs 自由能曲线的拐点所对应的成分为 X_{sio} = 1/3,与修正的准化学(MQ) 模型的结果^[11]也相当吻合.而正规溶液模型在溶液的两端与实验值之间差 距很大,这就限制了该模型在相图计算方面的应用,也不可能由相图提供的平

480

衡信息提取热力学性质.相反 本文给出的亚正规熔渣模型 不仅计算结果与实 验数据更吻合 而且还可由相图提出熔渣热力学性质或反之计算相图.

对于 SiO₂-MnO二元熔渣体系,由 Rao 和 Gaskell^[12]实测得到的1400, 1500 和1600 三个温度下的 MnO 活度数据以及该二元相图^[10],对模型中 的参数进行了优化,其中 MnO 的熔化 Gibbs 自由能数据取自文献[4].得到 如下参数:

图 3 是采用上述模型参数对 SiO₂-MnO 熔渣的活度计算值与实 验结果的比较. 图 3 中还给出了正 规溶液模型对该体系1 600 温度 下的计算结果^[2]. 亚正规模型的计 算结果与实测值相当吻合.

尽管 正 规 溶 液 模 型 计 算 的 1 600 下 SiO₂ 活度与文献报道结 果吻合得较好 ,但 MnO 的活度与可 靠的实测值差距很大.



2.2 Al₂O₃-MO 熔体

对于含两性化合物氧化铝的 Al_2O_3 -CaO 二元熔渣,根据 Rein 等^[8]报道的 1500 ,1600 和 1700 三个温度下 CaO 和 Al_2O_3 的活度数据,以及该 二元系的相图数据^[10] 同时优化得到如下参数:

system

 $\begin{aligned} A_2 &= 1\ 167\ 214\ +\ 473.\ 302T(J/mol);\\ A_3 &= -\ 3\ 356\ 435\ -\ 1\ 427.\ 917T(J/mol);\\ A_4 &= 2\ 166\ 501\ +\ 980.\ 768T(J/mol); \end{aligned}$

研究论文

ź



SReS 模型对 Al₂O₃-CaO 系活度的计算结果与实验值比较如图 4 所示, 模型预报值能够较好地重现实验结果.



道

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Fig. 4 Comparison of calculated and measured activities in Al₂O₃-CaO binary system



图 5 由 SReS 模型参数计算得到的 SiO₂-Al₃O₃ 二元相图

Fig. 5 Binary phase diagram of SiO₂-Al₂O₃ calculated based upon the optimized parameters of SReS model

(S-SiO₂; A-Al₂O₃; L-Liquid; M-Mullite)

图 5 是利用优化得到的 SiO₂-Al₂O₃ 二元系参数计算得到的该二元系相 图. 图 5 中还绘出实测的相图数据^[13]作为比较,两者相当吻合. 证明采用本 文提出的 SReS 模型不仅可由相图提取热力学参数,而且还能用之于计算和 预报相图.

2.3 简单离子熔体

CaO-MnO 体系可视作由 Ca²⁺, Mn²⁺和 O²⁻等简单离子构成的离子 熔体. 亚正规熔渣模型不仅能可靠地计算熔融渣系的热力学性质,而且 也可准确地描述固态离子熔体的 Gibbs 自由能随组成改变而变化. 根据 Schenck 等^[17]实测的 CaO-MnO 相图,低于 1 842 该体系中无液态渣相 出现.

采用 Raghavan^[15]对该二元固熔体在 940 - 1 050 时的 MnO 活度数据和

Tasi 等^[16]报道的1500-1600 范围内的CaO活度数据 根据式(11)和(12) 优化得到如下参数:

 $A_2 = 52\ 677\ +\ 14.\ 975T(\ J/mol\)$;

 $A_3 = -118541 - 43.007T(J/mol);$

 $A_{\!_{4}}~=~80~848~+26.~547\,T(\,J/mol$).

图 6 是对 940 和 1 500 两个 温度下 CaO-MnO 固溶体的活度计 算结果,亚正规模型也能较准确地 描述简单离子固溶体的热力学性质 与温度的关系.

3 结论

在正规溶液模型基础上构成的 亚正规熔渣(SReS)模型,不仅保留 了正规溶液模型明晰的物理背景和 简洁的数学表达形式,而且还可嫁 接 CALPHAD 技术,对熔渣体系的 热化学参数和相图数据进行整体优 化. 应用 SReS 模型对 SiO,-CaO,



图 6 MnO-CaO 固溶体的活度计算值与实验结果的比较

Fig. 6 Comparison of measured and calculated activities in MnO-CaO binary solid solution

ź

研 究

论

文

 SiO_2 -MnO, CaO-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ 以及 CaO-MnO 二元熔体的热力学性质进行了计算 结果较正规溶液模型更好地符合实验事实.

- Lumsden J. In : Pierre G R St ed , *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, Part I, Interscience, New York, 1961.165
- [2] Ban-Ya S. ISIJ Int, 1993, 332
- [3] Jahanshahi S, Wright S. In : 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, Sendai, Japan, ISIJ, 1992. 61
- [4] Li H, Morrios A, Robertson G. Metall Mater Trans, 1998, B29 1181
- [5] Xu K D, Jiang G C, Huang S P, You J L. *Sci China*, 1998, E28 499 (徐匡迪 蔣国昌,黄世萍,尤静林.中国科学,1998, E28 499)
- [6] Zhang X B , Jiang G C , Tang K , Ding W Z , Xu K D. Calphad , 1997 , 22 301
- [7] Tang K, Xu J L, Ding W Z, Zhang X B, Jiang G C, Xu K D. In :8th INFACON, Beijing, Chinese Society of Metals, 1998. 284
- [8] Rein R H, Chipman J. Trans TMS-AIME, 1963, 227 (1193)
- [9] Sharma K P, Richardson F D. J Iron Steel Inst, 1962, 200, 1372
- [10] Atlas S. Verein Deutscher Eisenhuettenleuter, Vaerlag Stahleisen B H, Dusseldofr, 1981
- [11] Pelton A D , Blander M. Metall Trans , 1986 , B17 805
- [12] Rao B K P , Gaskell D R. Metall Trans , 1981 , B12 311
- [13] Aramaki S , Roy R. J Am Cerma Soc , 1962 , 45 229
- [14] Tang K. Post Doctoral Research Report, University of Science and Technology Beijing, 2000

(唐恺.北京科技大学博士后研究报告 2000)

- [15] Ragavan S , Iyenger G N K , Abraham K P. Trans Indian Inst Met , 1980 , 3 51
- [16] Tasi T , Muan A. J Am Ceram Soc , 1993 , 76 :1472
- [17] Schench H, Forhberg MG, Nunninghoff RN. Arch Eisenhuettenwes, 1964, 35 269

A Subregular Solution Model for Metallurgical Slags

Abstract Based upon modification of the regular solution theory, a subregular solution model, SReS, has been proposed for the analysis of the thermodynamic properties of metallurgical slags. With its explicit physical background and simple mathematical formalism, the SReS model can be coupled with the CALPHAD techniques to optimize simultaneously all available information including activities, enthalpies and phase diagram data etc. Examples of application of the SReS model to binary silicate melts, amphoteric oxide melts and simple ionic melts showed that its calculation results are more reliable than those of regular solution model.

High Temperature Raman Spectroscopy of Oxide Compounds in Crystal, Molten and Vitreous States^{*1}

High Temperature Raman Spectroscopy (HTRS) is the informative method for studying "in situ" phase transformation and behavior of the structure of materials at high temperature. It was difficult to use HTRS for investigation of oxide compounds with high melting point due to high thermal radiation of the furnace and the sample , which interfered with registration of a weak signal of Raman scattering. HTRS technique developed permitted us to increase the temperature of experiments up to 2 000 K and study the materials in crystalline , molten and vitreous states in polarized light. In contrast to conventional Raman spectroscopy technique we used a copper vapor laser as an excitation source. Such laser operated in pulse repetition regime with a frequency of 10 kHz and the pulse power duration of 10-30 nsec. An average power was 3-10 W and peak pulse power was about 20-30 kW. High laser peak pulse power resulted in a large contrast between the Raman scattering signal and the thermal radiation background. There was signal gating circuit with the duration time of 11 nsec , which lock up the registration system without of an excitation laser pulse , the

^{*} In collaboration with Yu. K. Voronko , A. A. Sobol , S. N. Ushakov , Jiang Guochang , You Jinglin , Huang Shiping. Presented at 17th Int. Conf. on Raman Spectroscopy (ICORS 2000) , Beijing. Section 2-Raman Spectroscopy under Extreme Conditions. pp. 138–139

Ei油 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选——钢铁冶金卷 (<)</p>

thermal irradiation background suppressing in 10^4 times. Moreover the special opto-electronic system protected the photomultiplier from saturation by high level thermal radiation at large slitwidth of the spectrometer. The high frequency of operation of the copper laser simplified a photon counting procedure with a short acquisition time of 1-2 sec. The back scattering geometry was used for studying opaque samples and molten substances. Thus, there were no problems of optical windows contacted with the melt, the excitation beam and scattering radiation passing through an upper surface of the melt. The vertical and horizontal resistor furnaces with an alloy of Pt-30% Rh or lanthanum chromate ceramics , operating up to 2 020K in air , were used as heater cells. The molten samples were put in Pt-30% Rh crucibles with the volumes of 0.25-5 cm³. The large volume of the melt studied by HTRS permits to control the behavior of the structure of new materials at its synthesis from the melt.

Use of HTRS technique for studying the structure of substances is predicated on the close connection of vibration spectra to the construction of unit cell of crystal lattice. A change of the symmetry of crystalline lattice due to phase transitions results in the transformation of the Raman spectra. The substances, which consist of complexes of convalent bound atoms, were of special interest. We developed the method of identification of structure of the complexes with octahedral, tetrahedral and triangle construction in melt and solids. It includes theoretical calculations of the models and the Raman experiments on a series of melts and crystals containing metal-oxygen molecular units with the definite structure. With the aim of this method the behavior of the structure of science and practical important materials such as gallates, silicates, germanates, niobates, phosphates, tungstates, molybdates and borates were studied at different temperature. These investigations includes the studying of processes of melting and solidification, as well as the structure of overheated above the melting point and undercooled melts.

Some interesting phenomena were revealed with HTRS technique.

1. Essential influence of coincidence or difference of a structure of separate molecular groups in the molten and solid states on the undercooling melt phenomenon and a formation of metastable phases. This phenomenon was studied in gallium garnets, BBO, calcium metasilicate, alkali and rare-earth tungstates and phosphates.

2. A change of the structure of metal-oxygen complexes in the melts in connection with the composition and the temperature. The phenomenon of decreasing the coordination of metal in metal — oxygen units with the growth of temperature in some perovskite, garnet and wolframite structures. A breakdown of a ring form complexes in the melts of some alkali, alkali-earth borates and silicates were revealed.

3. Investigation of the transformation of vibration spectra at ferroelectricparaelectric phase transition in lithium niobate and tantalate single crystals. Identification of the Raman spectra of paraelectric phase of LiNbO₃. Study of phase transformation in KGd (WO₄)₂-laser material with the aim of HTRS.

4. The determination of the joint effect of martensitic transformation and diffusive processes on a phase formation in solid solutions on the basis of zirconium and hafnium oxides-technical important refractory and optical materials.

Acknowledgments : This work was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research , project no. 98-02-16411.

References

- Yu. K. Voronko, A. B. Kudryvtsev, V. V. Osiko, A. A. Sobol, <u>Growth of Crystal</u>, Consultant Bureau, New York, 1991
- [2] Yu. K. Gorbachev, V. V. Osiko, A. A. Sobol, R. S. Feigelson, R. K. Route, J. Phys. and Cem. Solids, 54, 1579 (1993)
- [3] Yu. K. Voronko , A. A. Sobol , L. I. Tsymbal , Inorganic Materials , 34 , 1098 , (1998)

A Molecular Dynamics Simulation of CaSiO₃ Melt under an Electric Field^{*1}

The results of a molecular dynamics (MD) simulation are presented for $CaSiO_3$ melt under an electric field. The two-body interaction potential is adopted in the simulation, with parameters chosen so that the calculated static structure is consistent with results of high temperature X-ray experiments. It is found that the MD results for the heat capacity at constant volume, the self-diffusion coefficient and the electrical conductivity change greatly when the electric field is over 500 MV/m. Discussion is given on these results, together with the frequency-dependent electrical conductivity.

Recently , much attention has been paid to silicate melts not only from a metallurgical point of view , but also from a petrosal perspective , with increasing curiosity for the earth's interior. The properties of CaSiO₃ melt have been studied along this line by X-ray and neutron diffraction studies. ^[1,2] These methods provide us with fundamental information on the structural features in the molten state. Molecular dynamics (MD) simulation are also valuable tools for studying the melt structure. ^[3,4]It is particularly useful to directly interpret dynamic behavior^[5,6] on microscopic level.

In this paper we present the simulated results for $CaSiO_3$ melt under an electric field by using the constant volume molecular dynamics simulation, and discuss the structure and dynamic properties of the system.

In collaboration with HUANG Shi-Ping , YOU Jing-Lin , JIANG Guo-Chang , F. Yoshida. Reprinted from *Chin. Phys. Lett.* Vol. 17, No. 4, pp. 279 – 281(2000)

The molecular dynamics simulation has been performed on a system of 1 000 ions (600 O, 200 Ca and 200 Si). In the simulation the rigid-ion two-body potential is employed for CaSiO₃ melt. The interaction potential $\phi_{ij}(r)$ between atoms *i* and *j* is given by

$$\phi_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}.$$
 (1)

It consists of the long-range Coulomb part and the short-range repulsion part, with q_i being the charge of the ion i, r_{ij} the inter-ionic distance, ρ_{ij} the effective hardness and C_{ij} the dispersion parameter. The potential parameters developed by Matsui^[7] are modified, the Ca ion size is increased to 0. 127 5 nm (Ref. 8) and the parameter (ρ_{ij}) is adjusted to agree with the high temperature X-ray experiments of Waseda *et al.*^[1] The parameters are listed in Table 1. In addition to the two-body potential, the electric field E (MV/m) is considered in the simulation, which produces the energy of the charges,

$$U_{q,ext} = -\sum_{i}^{N} q_{i}r_{i} \cdot E$$

	<i>q</i> (e)	$A_{ij}(eV)$	$ ho_{ij}(\dot{A})$	$C_{ij}(eVA)^{a}$
0-0	$q_0 = -1.298$	1 621.734	0.300	30.22
Si-O	$q_{si} = 2.329$	7 363.700	0.190	0.00
Ca-O	$q_{Ca} = 1.565$	29 353. 157	0.210	0.00
Ca-Si		39 991 599.000	0.092	0.00
Ca-Ca		200 790 000. 000	0.104	0.00
Si-Si		5 006 070. 785	0.080	0.00

 Table 1
 Modified potential parameters for the molecular dynamics simulation run

a From Ref. 6.

The initial ionic positions are chosen randomly in a cubic box. The periodic truncated octahedral (PTO) and the Ewald method were used for taking the summation of the electrostatic interaction. The time step is set as 0.001 ps, and the temperature was controlled to be 5 000 K for initial 2 000 steps, then it is reduced to the set temperature (1 873 K). It takes about 20 ps for the system to

attain an equilibrium state , whereby the energy Huctuation was less than 0.2%. The mean square displacement and the correlation functions are calculated by taking the average over more than 20 000 steps in the conventional energy-conserving run. All simulations were performed on the DEC-500 workstation.

The static structure of disordered system is usually described by the partial radial distribution function (RDF). It represents the probability of finding another atom from an origin as a function of the radial distance. Table 2 summarizes the static features obtained from the RDF for melts at 1 873 K without electric field. These are compared with the results of the X-ray diffraction. It is found that the results of the MD simulation based on the modified potential parameters are in agreement with that of the X-ray diffraction ^[1], while the coordination number of Si-Si is less than that of the experiment.

Fluctuations in the potential energy under different electric fields are directly related to the constant volume heat capacity by

$$C_{\nu} = \frac{\phi^2 - \phi^2}{\kappa_{\rm B}T} + \frac{3}{2}N_0\kappa_{\rm B} , \qquad (2)$$

	MD simulation		X-ray d	iffraction ^a
pair	<i>r</i> (nm)	N_{ij}	<i>r</i> (nm)	N_{ij}
Si-O	0.162	4.02	0.162	3.9
Ca-O	0.234	6.234	0.235	5.9
0-0	0.262	5.207	0.267	5.2
Si-Si	0.314	2.559	0.321	3.1
Ca-Si	0.350	5.739		
Ca-Ca	0.370	7.179		

 Table 2
 Summary of static structure without electric field at 1 873 K

a From Ref. 1.

where ϕ is the potential energy, κ_B and N_0 are the Boltzmann and the Avogadro constants, respectively. The heat capacity at constant volume for Ca-SiO₃ melt is shown in Fig. 1. It is found that C_{ν} remain almost a constant in the range of 0 – 500 MV/m, and then it increases rapidly. This implies that the significant change takes place in the thermodynamic properties of the system when electrical

field is over 500 MV/m.

The diffusion process can be studied by evaluating the mean square displacement of ion as a function of time. The self-diffusion coefficient can be calculated by the Einstein equation :





$$\lim_{t\to} M(t) = 6D_t , \qquad (4)$$

Where t is a time interval during diffusion, and the angular bracket represents the ensemble average.

The calculated results for the self-diffusion is shown as a function of the electric field in Fig. 2. It is compared with experimental data^[9,10] in Table 3. It is found that while the covalent contribution of Si-O is not considered in this potential model, our results agree with experiments in magnitude, except that the value of D_0 is lager than the experimental data.



Fig. 2 Self-diffusion coefficient (10⁻⁶ cm²/s) as a function of electric field (a) 0 to 1 000 MV/m ;(b) 0 to 30 MV/m

Table 3Comparison of ionic transport coefficients by MD simulation and experimental
data (molar fraction x = 0.516 in $(CaO)_x(SiO_2)_{1-x}$ melt)^b

	MD simulation	Experiment
$D_{\rm Ca}(10^{-5}~{\rm cm}^2/{\rm s})$	0.886	0.55
	0.735(E = 30 MV/m)	

二、研究论文

$D_{\rm Si}(10^{-5}~{\rm cm}^2/{\rm s})$	0.0191	0.011
$D_{\rm o}(10^{-5}~{\rm cm}^2/{\rm s})$	0.040	0.013
$\sigma \left(\Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \right)$	46.0($E = 0.0 \text{ MV/m}$)	39.3
$\sigma \left(\Omega^{-1} \operatorname{m}^{-1} \right)$	41.3($E = 0.05 \text{ MV/m}$)	

b From Refs. 9 and 10.

Fig. 2(b) shows that the self-diffusion coefficient of ions increases with electric field ranging from 0 to 0.05 MV/m, but it decrease with further increase of the field. The effect of electric field on Ca ion is more sensitive than that on Si and O ions. When the electric field is over 500 MV/m, the self-diffusion co-



efficient increases rapidly. To examine the spatial arrangement of Si and O, the average coordination number $N_{\text{Si-O}}$ and $N_{\text{Ca-O}}$ are displayed as a function of electric field shown in Fig. 3. As we can see, the value of $N_{\text{Si-O}}$ is about 4. 0 in the whole range of the electric field. This fact means that the connectivity of the SiO₄ network appears marginally af-

fected by Ca ion. It is consistent with the result that the RDF $g_{0-0}(r)$ shows the first peak at 0.262 nm, corresponding to the edge length of the SiO₄ tetrahed-ron. On the other hand. N_{Ca-0} shows a decrease in the range of 100 – 200 MV/m. This corresponds to the changes in the diffusion process of Ca ion under electric field, as seen in Fig. 2.

The electrical conductivity σ is related to the normalized auto-correlation function of the total current $J_z(t)$, defined as^[11]

$$j_{\alpha}(t) = \sum_{i,\alpha} q_{\alpha} v_{i\alpha} , \qquad (5)$$

$$C_{ZZ}(t) = \frac{1}{N} j_{\alpha}(t) j_{\alpha}(0)$$
 , (6)

$$J_{z}(t) = \frac{C_{zz}(t)}{C_{zz}(0)},$$
 (7)

匡迪

where $\nu_{i\alpha}$ and q_{α} are the velocity and mean ionic valence of species α , respectively. Iv. The usual electrical conductivity σ can be defined as^[12]

$$\sigma = \lim_{\omega \to 0} \sigma(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \int_0^{\infty} J_Z(t) dt , \qquad (8)$$

$$\omega_{p}^{2} = \sum_{\alpha} \frac{4\pi n_{\alpha} q_{\alpha}^{2} e^{2}}{m_{\alpha}}$$
(9)

where m_{α} and n_{α} are the mass and number density of α species, respectively. The electrical current correlation function shows a collective property of the sys-

tem. To calculate a reliable value for the electrical conductivity σ , long runs are required because the current correlation function is highly oscillatory. The MD results for σ at various electric fields is shown in Fig. 4. The electrical conductivity σ shows an approximately linear trend up to 500 MV/m, then σ increases



rapidly beyond it. It implies that the force (F_{e1}) on ions from the electric field substantially affects the structural and transport properties, when the electric field is larger than 500 MV/m. As seen from Table 3, the simulated ionic conductivity is close to the experimental value. The fact that fairly reasonable agreement with experiments both D and σ supports our potential model to discuss transport properties in CaSiO₃ melt.

According to fluctuation theory, the infrared absorption $\alpha(\omega)$ can be obtained by Fourier transformation of the dipole correlation function $M_d(t) = \sum q_i r_i$. It is defined as^[13]

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega^2}{3\mathrm{cn}V_{\kappa_{\mathrm{B}}}T} \int M_{\mathrm{d}}(0)M_{\mathrm{d}}(t) \exp(-i\omega t)\mathrm{d}t , \qquad (10)$$

where c, n and V are the velocity of light, the refractive index and the system volume, respectively. This equation can be rewritten by the correlation function

of current $C_{ZZ}(t)$ (Ref. 14)

$$\alpha(\omega) = \frac{C_{ZZ}(0)^2}{3V_{\kappa_B}T} \int J_Z(t) \exp(i\omega t) dt = \frac{4\pi}{cn} \sigma(\omega).$$
(11)

The bulk conductivity of the melt corresponds to the $\omega \rightarrow 0$ limit of this function,



while the infrared absorption spectrum is related to the frequency-dependent quantity. The correlation function $J_z(t)$ was calculated within a period time of 20 ps , and the Blackman windows were used before Fourier transformation. The frequency-dependent electrical conductivity is shown in Fig.

5.

匡迪

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

There are two bands in Fig. 5. These are about 15. 873 THz (~ 529 cm⁻¹) and 24. 645 THz (~ 821.5 cm⁻¹). When the electric field increases , the intensity of the first band tends to decrease , but the second band becomes broader and has an increase in intensity. Maeda *et al.* have measured the infrared emission spectra of molten CaO-CaF₂-SiO₂ by combining hot thermocouple technique and FT-IR ^[15], and they have observed a band with main peak 830 cm⁻¹ when the molar fraction ratio (X_{caO}/X_{caF_2}) is high.

In summary , we have performed the molecular dynamics simulation for Ca- SiO_3 melt under an electric field , by adopting the effective pair potential with physically reasonable value for the interaction parameters. In fact , for CaSiO₃ melt without the electric field our results for the partial radial distribution function , self-diffusion coefficient and electrical conductivity are well compared with experimental results. It is found by applying the electric field that its value as large as 500 MV/m produces great changes in the transport properties ion for the system under consideration. The frequency-dependent electrical conductivity is also calculated , and it is found as partially consistent with experiments.

References

- [1] Y. Waseda and T. M. Toguri, *Material Science of the Earth Interior* (Sci. Pub. Company, Tokyo, 1989)
- J. E. Enderly, Amorphous Solids and the Liquid State, edited by N. H. Mrach, R. A. Street, M. P. Tosi (Plenum Press, New York, 1985)
- [3] ZHANG Yong-Hong and HUANG Shi-Ping, Chin. Phys. Lett. 16(1999)253
- [4] Huang Shi Ping and F. Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn. 66(1997)392
- [5] Huang Shi Ping and F. Yoshida , J. Phys. Soc. Jpn. 66(1997)1356
- [6] Shi Ping Huang, F. Yoshida, Jinglin You, Guochang Jiang and Kuangdi Xu, J. Phys. : Condens Matter, 11 (1999) 5429
- [7] M. Matsui, Phys. Chem. Min. 16(1988)234
- [8] M. Hemmati, A. Chizmeshya, H. W. George C. A. Angell, Phys. Rev. B 51(1995) 14841
- [9] H. Keller, K. Schwerdtfeger, H. Petri, R. Holzle and K. Hennesen, Metall. Trans. B 13(1982)237
- [10] H. Keller , K. Schwerdtfeger and K. Hennesen , Metall. Trans. B 10(1979)1356
- [11] J. P. Hansen and I. R. McDonald , The Theory of Simple Liquid (Academic Press, London, 1986)
- [12] WANG Zuo-wei , LIN Zhi-fang and TAO Rui-bao , Chin. Phys. Lett. 14(1997)151
- [13] T. Kato, K. Machida, M. Oobatake and S. Hayashi, J. Chem. Phys. 92(1990)5506
- [14] ZONG Xiang-fu, WANG Xu, WENG Yu-min, YAN Ren-jin, TANG Guo-an and ZHANG Zhao-qiang, Chin. Phys. Lett. 15(1998)767
- [15] M. Maeda, Y. Kariya and T. Ikeda, Proceedings of the 5th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Slats'97 (1997)423

The Ionic Properties of CaSiO₃ Melt^{*1}

Abstract Molecular dynamics simulation of $CaSiO_3$ melt was carried out using the effective pair potential model, with reasonable values of the interaction parameter. The result of the partial radial distribution function, the selfdiffusion coefficient, and the electrical conductivity reasonably agrees with experiments. The density of states is calculated to compare with Raman spectra. Our results showing a strong vibration band in the range of 800 to 1 000 cm⁻¹ are consistent with experiments.

1 Introduction

The molecular dynamics method is becoming an effective means of investigating the thermodynamic and transport properties of noncrystalline systems, such as liquids and amorphous metals, molten salts, slag, and so on. Particularly, the metallurgical slag has a high melting temperature and high reactivity with refractory materials, and it is often very difficult to measure their properties by experiments. The molecular dynamics method is free from such constraints, and it has an advantage that some properties can be evaluated if only the interaction potential among particles is known in the system.

Kieffer and Angell have studied the liquid-liquid phase separation in molten binary silicate based on an empirical potential. Their results show that the heat of mixing is positive in the $MnO-SiO_2$, and the phase separation occurs in the

In collaboration with Shiping HUANG, Guochang JIANG, Jinglin YOU and F. YOSHI-DA. Reprinted from *Metall. & Mater. Trans. B*, Vol. 31B, pp. 1-5

composite range of $0.5 < X_{sio_2} < 1.0$.^[1] Abramo *et al.* have reproduced qualitative features of the experimental CaCa partial structure factor by adopting the Born-Mayer-Huggin potential for vitreous CaSiO₃, whereby they discussed the medium-range order in the structure. ^[2] Matsui and Price have simulated the temperature-induced phase transformation and melting of MgSiO₃ perovskite over the pressure range of 0 to 150 GPa by using the rigid-ion two body potential. ^[3] They have suggested that MgSiO₃ perovskite undergoes a temperature-induced phase transformation to a cubic phase before melting land and that the cubic phase is a solid electrolyte.

The vibrational spectra of melts can be measured experimentally by Raman scattering , infrared radiation , and neutron scattering spectroscopy. ^[4] Numerical calculations of the vibration density of states *via* the velocity auto-correlation function have been applied successfully to condensed matter. This approach is effectively used for the simulation of liquids , since the velocity auto-correlation function is also a measure for the diffusion coefficient. ^[5] For silicate glasses , the simulated spectra are compared favorably with neutron scattering experiments , but the results are not fully satisfactory yet. ^[6]

In this article , we make the molecular dynamics simulation for the $CaSiO_3$ melt. The present study has two objectives. The first is to see how our approach using effective pair potentials is useful in comparison with experimental results such as the static structure , the diffusion constant , and the electric conductivity. The second , more interesting , is to calculate the vibrational density of states by using a reasonable potential and to compare it with observed Raman spectra.

2 Calculation Details

The molecular dynamics simulation has been performed on a system of 1 000 ions (600 O, 200 Ca, and 200 Si). In the simulation, the rigid-ion twobody potential is employed for the CaSiO₃ melt. The interaction potential $\phi_{ij}(r)$ between atoms *i* and *j* is given by

$$\phi_{ij} = q_i q_j / r_{ij} + A_{ij} \exp(-r_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / r_{ij}^{6}$$
(1)

It consists of the long-range Coulomb part and the shortrange repulsion part,

with q_i being the charge of the ion *i*, r_{ij} the interionic distance, ρ_{ij} the effective hardness, and C_{ij} the dispersion parameter. Here, the potential parameters developed by Matsui^[3] are modified, and the ion size of Ca is increased to 0. 127 5 nm. ^[8] Also, the parameter (ρ_{ij}) is adjusted by using the results of the high-temperature X-ray diffraction by Waseda and Toguri. ^[7] The numerical values of the parameters are listed in Table 1.

	<i>q</i> (e)	$A_{ij}(eV)$	$\rho_{ij}(A)$	C_{ij} (ev \dot{A}^6)
0-0	$q_0 = 1.298$	1 621.734	0.300	30.22
Si-O	$q_{\rm Si} = 2.329$	7 363.700	0.190	0.00
Ca-O	$q_{\rm Ca} = 1.565$	29 353.157	0.210	0.00
Ca-Si	_	39 991 599.000	0.092	0.00
Ca-Ca	_	200 790 000. 000	0.104	0.00
Si-Si		5 006 070. 785	0.080	0.00

Table 1Modified Potential Parameters for the MolecularDynamics Simulation Run

The initial ionic positions are chosen randomly in a cubic box. The periodic truncated octahedral and the Ewald methods are used for the summation of the electrostatic interaction. The time-step is set as 0.001 ps, and the temperature is controlled to be 5 000 K for the initial 2 000 steps, and then it is reduced to the set temperature (1 873 K). It takes about 20 ps for the system to attain the equilibrium state, whereby the energy fluctuation is less than 0.2 pct. The mean square displacement and the correlation functions are calculated by taking the average over more than 20 000 steps in the conventional energy-conserving run. All simulations are performed on the DEC-500 workstation.

3 Experiment

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

选——钢铁冶金卷(A)

The $CaSiO_3$ sample of Raman spectroscopy is prepared by using a mixture equivalent molar of analytical grade reagents of $CaCO_3$ and SiO_2 . The sample is remelted and kept for 2 hours at 1 900 K for forming fully

the CaSiO₃, and then it is cooled in air in order to obtain the CaSiO₃ solid.

For high-temperature Raman spectroscopy, the intensity of thermal emission from the sample and heated apparatus in the visible spectral region increases with temperature, and the unusual method should be recorded with a background due to thermal emission. New spectroscopic and laser technology has made it possible to overcome these problems. A copper vapor laser operating in a pulse mode at a frequency of 10 kHz is used as the excitation source. The pulse power is 30 kW at a pulse length of 10 ns, and the average power on the sample is 1 to 2 W. This experimental equipment is reformed by Shanghai Enhance Lab. Ferrometallurgy as described in detail in Reference 9.

The sample is taken into the Pt crucible (Pt = 10 pct Rh , 30 mm in height with radius of 12.5 mm) and put in the electrical furnace at slow heating to 1 900 K. The heating element is made of La_2O_3 -Cr₂O₃. The Raman spectra are obtainable at various temperatures , and at 1 823 K (the temperature precision is $\pm 3^{\circ}$ C), we have obtained the Raman spectra with a good ratio of signal and noise (Fig. 6).

4 Results

A. Melt Structure

The atomic scale structure for the disordered system is usually described by the partial radial distribution function (RDF). The RDF is obtained by spherical and time averaging of raw data at each step in the simulation. It indicates the probability of finding another ion from the ion at the origin as a function of radial distance. Table 2 presents the summary of our results for the static structure of the melt at 1 873 K calculated from the RDF. It is compared with the results of the X-ray diffraction.^[7] The results of our molecular dynamics simulation (MDS) are found to be in good agreement with experiments , but the coordination number of Si-Si is less than the experimental value.

Table 2Summary	of	Static	Structure	at	1	873	K	
----------------	----	--------	-----------	----	---	-----	---	--

D .	MI	MDS		X-Ray Diffraction ^[7]		
Pair	<i>r</i> (nm)	N_{ij}	<i>r</i> (nm)	N_{ij}		

Si-O	0.162	4.02	0.162	3.9
Ca-O	0.234	6.234	0.235	5.9
0-0	0.262	5.207	0.267	5.2
Si-Si	0.314	2.559	0.321	3.1
Ca-Si	0.350	5.739	—	_
Ca-Ca	0.370	7.179	_	_

As temperature increases, the fourfold coordinated Si appears to decrease, as



匡 迪 文

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

shown in Fig. 1. The distribution of nonbridge oxygen (NBO) in the melt can be expressed in terms of Q_n (n = 0 to 4) species ($Q \equiv Si$ and n is the number of bridge oxygen associated with Si). By using the trajectory data of all atoms, we can determine

the distribution of Q_n species in the simulation. The distribution of Q_n species resulting from this simulation is shown in Fig. 2.



Fig. 2 Histogram of Q_n species in the melt. (Q_n denotes a silicon coordinated to NBOs.)

It is clear that Q_1 and Q_2 dominate in the distribution , as observed in experiments ,^[10] but the proportion of Q_0 species is somewhat higher in our simulation.

Mysen has studied more than 100 spectra of glasses , supercooled melts , and melts in the frequency range most sensitive to the overall ionic structure of amorphous silicates (800 to 1 300 cm⁻¹). There are the coexisting structure units of Q $_2$, Q $_3$, and Q $_4$ in all glasses and melts in the temperature range of 25 °C to 1 500°C , and the abundance of the structure units is sensitive to temperature. It is easily found that the Q $_1$ and Q $_0$ species increase with temperature , but the change of Q $_2$ and Q $_3$ shows the opposite tendency. From these results , the following two expressions are needed to describe the equilibrium in CaSiO $_3$ melt. The main equilibrium can be written as^[11]

$$2Q_1 = Q_2 + Q_0$$
 (2)

This description of the equilibrium in the melt is in accordance with both²⁹ Si NRM data and the Raman spectroscopy. For the change of structure unit Q_1 , the equilibrium is described as

$$2Q_2 = Q_1 + Q_3$$
 (3)

It is in agreement with that of Raman spectroscopy in silicate melts involving Al^{3+} . In a word, there are several structure units, and Eqs. (2) and (3) are appropriate to describe the change of species in the equilibrium when temperature of the melt varies.

B. Self-Diffusion Coefficient

The diffusion process of ions can be investigated through its mean-square displacement as a function of time. The self-diffusion coefficient is calculated by the Einstein equation :

$$M(t) = |r_{i}(t+s) - r_{i}(s)|^{2}$$
(4)

$$\lim_{t \to \infty} M(t) = 6Dt$$
 (5)

where *t* is the time interval during diffusion and represents the ensemble average. In order to investigate the temperature effect on the self-diffusion coefficient, the molecular dynamics simulation run should be longer than 20 ps. ^[8]

By using the Arrhenius equation , we show the plot of D vs T in Figure 3 (a). The activation energies ΔE may be determined from the following relation :

$$\ln(D) = (-\Delta E/R)(1/T) + \ln(C1)$$
 (6)

where *R* is the gas constant and *C*1 is the constant. The plot of $\ln D vs$ (1/*T*) shows an approximately linear trend. The activation energies are evaluated from its slope as 96.341 kJ/mol for Si ,83.782 kJ/mol for O , and 71.832 kJ/mol.



Fig. 3 (a) The self-diffusion coefficient of ion at various temperature ; (b) The diffusion coefficient is determined from experiment and molecular dynamics calculation at 1 873 K (*D* is in units of 10^{-5} cm²/s)

Keller *et al.* has measured the diffusion coefficients of Ca , Si , and O ions in CaO-SiO₂ melt. ^[12] Figure 3(b) presents the diffusion coefficients at 1 873 K from both experimental data^[12] and our results of the molecular dynamics simulation. It is found that simulated ionic diffusion coefficients are close to experimental values. As temperature increases , the self-diffusion coefficient of Ca ion increases more than that of silicon and oxygen. This is because the formation of network SiO₄ restricts the mobility of Si and O ions. At any temperature , the values of the diffusion coefficient are found as $D_{Ca} > D_0 > D_{Si}$ in decreasing order.

C. Electrical Conductivity

匡迪

-----钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

The electrical conductivity σ is related to the normalized auto-correlation function of the total electric current $J_z(t)$. These are defined by^[13]

$$J_{Z}(t) = \sum_{i,\alpha} Z_{\alpha} V_{i\alpha}$$
(7)

$$C_{ZZ}(t) = \frac{1}{N} j_Z(t) j_Z(0)$$
 (8)

$$J_{Z}(t) = C_{ZZ}(t) / C_{ZZ}(0)$$
 (9)

The usual electrical conductivity σ can be identified as

$$\sigma = \frac{e^2 C_{ZZ}(0)^2}{3Vk_BT} \int_0^x J_Z(t) dt$$
 (10)

where V is the volume , T the temperature of the system , and k_B the Boltzmann constant.

The electrical conductivity can be also obtained by calculating the changes of the mean-square dipole moment. The mean-square dipole moment is defined as^[14]

$$\Delta M(t)^{2} = \left| \sum_{i,k} \left[q_{i} \Delta r_{j}^{\dagger}(t) - q_{k} \Delta r_{k}^{\dagger}(t) \right] \right|^{2}$$
(11)

Here $\Delta r_j^+(t) = r_j^+(t) - r_j^+(0)$, and q_i represents the charge of ion *i*. The static conductivity $\sigma(0)$ can be evaluated from the slope of the linear part of ΔM $(t)^2$ in a long-time run as follows



The electrical current correlation function $J_z(t)$ and velocity auto-correlation function $C_{\text{Si}}(t)$ at 1 873 K are shown in Fig. 4. It is found that there are some significant differences between the two functions. In particular, the negative region is much more pronounced in $J_z(t)$ than in $C_{\text{Si}}(t)$. This is useful for

 $\sigma(0) = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{6k_{\rm B} TV} \frac{\Delta M(t)^2}{t}$ (12)

understanding the deviation from the Nernst-Einstein relation. ^[13] The calculated results of the electrical conductivity at various temperatures are shown in Fig. 5. It also presents the experimental data. ^[15] One can see that simulated ionic conductivity is close to the experimental value. The electrical conductivity from the mean-squared dipole moment and the current correlation function is 46 and 48 Ω^{-1} m⁻¹ (the electrical conductivity is 41.3 Ω^{-1} m⁻¹ on the electric field $E = 0.05 \text{ MV/m}^{[16]}$), respectively, at 1873 K, and the experimental value is 39.3 Ω^{-1} m⁻¹ at the same temperature. The estimated value from the mean-squared dipole moment is more accurate than that evaluated from the current correlation function. The similar result is found in the work of Kato *et al.* ^[14] The calculated results from the two methods show a large difference with increasing temperature , because the electrical current $J_z(t)$ represents a collective property of the system.

It is noted that reasonably good agreement with experiments both for the diffusion coefficients in Fig. 4 and the electrical conductivity in Fig. 5 can be regarded as evidence that our potential model is adequate to describe transport properties of the $CaSiO_3$ melt.

D. Vibrational Properties

In the molecular dynamics simulation, the time evolution of the position and moment contains all the information on the vibrational properties of the system. This information may be retrieved by correlation at different times. The



Fig. 5 Simulation results for the electrical conductivity compared with experimental value (the unit of electrical conductivity is $\Omega^{-1} m^{-1}$)

velocity auto-correlation function $C_j(t)$ for ions of the *j* species is defined by the equilibrium thermal average as

$$C_{j}(t) = v_{j}(t)v_{j}(0) / v_{j}(0)v_{j}(0)$$
(13)

The vibrational density of states $G(\omega)$ has been evaluated in the way starting from the Fourier transform $C_i(t)$.^[17]

$$C(\omega) = \sum_{j=1}^{3} \int dtexp(i\omega t)C_{i}(t) \qquad (14)$$

$$G(\omega) = C(\omega)/(n(\omega) + 1)$$
(15)

The ions obey the classical mechanics in the simulation , and also a complete energy equipartition has been reached among all vibrational modes in the sample. The velocity auto-correlation is therefore equal to the vibrational density of states $G(\omega)$ weighted by the vibrational occupation number $n(\omega) = \exp(-h \omega/2\pi k_B T)$, which is actually the classical distribution. In order to make sure that the correlation function has really fallen to zero within the statistical noise , the velocity auto-correlation function C(t) is extended in the time domain beyond 0.6 ps.

The Raman spectra obtained from our experiment and the calculated vibrational density of states are shown in Figs. 6 and 7, respectively. The Raman band near 600 cm⁻¹ is assigned to the mixing-bending and stretching-bending modes of the Si-O-Si bonding, but the band in the range between 800 and 1 100 cm⁻¹ is attributed to the Si-O bond stretching vibration. ^[18] The calculated vibrational density of states clearly shows the band in the range of 800 to 1 000 cm⁻¹ and a very weak band around 600 cm⁻¹, and on the whole, it is consistent with the results of the Raman spectroscopy. The present method is suitable to describe the density of states associated with the Si-O bond stretching vibration , but for a satisfactory evaluation of the vibrational density corresponding to the Si-O-Si bonding , further work is required. This point will-be discussed in detail elsewhere.

5 Conclusions

We have performed the molecular dynamics simulation for the CaSiO₃ melt



匡 迪 文

选——钢铁冶金卷(A)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)

Fig. 6 Raman spectra of CaSio₃ melt at 1 823 K



Fig. 7 Vibrational density of states of CaSiO₃ melt at 1 873 K

by adopting the effective pair potential , with reasonable values for the interaction parameters. The simulated results for the partial radial distribution function , the self-diffusion coefficient , and the electrical conductivity are all well compared with experiments. We have calculated the density of states by analyzing the velocity auto-correlation function. It is found that , on the whole , our results are consistent with observed Raman spectra , which has two bands at 600 cm⁻¹ and in the range of 800 to 1 000 cm⁻¹. The present simplified ionic model is particularly useful to describe the density of states for the Si-O bond stretching vibration.

Finally, it would be appropriate to make a remark on the model. The aforementioned agreement with experiments at least supports our model adopting effective pair potentials. The interaction between Si and O ions, however, generally involves the covalent contribution. It would be interesting to investigate effects of the three-body potential in the molecular dynamics simulation , which will be done in the future.

Acknowledgments We cordially thank Dr. David E. Smith for helpful discussions.

References

- [1] J. V. Kieffer, C. A. Angell, and C. A. Cheeseman : J Chem. Phys. , 1989, Vol. 90, pp. 4982–91
- [2] M. C. Abramo, C. Caccamo, and G. Pizzimenti : J Chem. Phys., 1992, Vol. 96, pp. 9083–91
- [3] M. Matsui : Phys. Chem. Miner. , 1988 , Vol. 16 , pp. 234-38
- [4] D. L. Price and J. M. Carpenter : J. Non-Cryst. Solids , 1987, Vol. 92, pp. 153-74
- [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley: Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, United Kingdom, 1987, pp. 182–211
- [6] R. G. Della Valle and E. Venuti : Chem. Phys. , 1994 , Vol. 179 , pp. 411-24
- [7] Y. Waseda and T. M. Toguri : Material Science of the Earth Interior, Science Publishing Company, Tokyo, 1989, ch. 1
- [8] Shi Ping Haung and F. Yoshida : J. Phys. Soc. Jpn., 1997, Vol. 66, pp. 392-95
- [9] Voron'ko, K. Yu, V. V. Osiko, and A. A. Sobol: Growth Cryst., Consultants Bureau, New York, NY, 1991, Vol. 16
- [10] B. O. Mysen : Geochim. Cosmochim. Acta 1995, Vol. 59, pp. 455-74
- [11] B. O. Mysen: Chem. Geol., 1992, Vol. 96, pp. 321-32
- [12] H. Keller, K. Schwerdtfeger, H. Petri, R. Holzle, and K. Hennesen: *Metall. Trans.* B, 1982, Vol. 13B, pp. 237–40
- [13] J. P. Hansen and I. R. McDonald : The theory of Simple Liquids , Academic Press , London , 1986 ch. 4
- [14] T. Kato, K. Machida, M. Oobatake, and S. Hayashi : J. Chem. Phys., 1990, Vol. 92, pp. 5506–16
- [15] H. Keller, K. Schwerdtfeger, and K. Hennesen : *Metall*, *Trans*, *B*, 1979, Vol. 10B, pp. 67–70
- [16] Shiping Huang, Jinglin You, Guochang Jiang, F. Yoshida, and Kuangdi Xu: Chin. Phys. Lett., 2000, Vol. 17, pp. 279–81
- [17] Shi Ping Haung and F. Yoshida : J. Phys. Soc. Jpn., 1997, Vol. 66, pp. 1356-59
- [18] Y. Iguchi, S. Kashio, and T. Goto: Can. Metall. Q., 1981 Vol. 20, pp. 51-56

Evaluation of Component Activity in Molten $MnO-SiO_2 - Al_2 O_3 - CaO$ System with Model SELF-SReM4^{*1}

Abstract A sub-regular solution model SELF-SReM4 used to evaluate activity of the components in a homogeneous region of a quaternary system has been developed in Shanghai Enhanced Laboratory of Ferrometallurgy. The application of SELF-SReM4 in C-Mn-Fe-Si system without the SiC formation has been introduced in previous paper. Its application for molten slag of MnO-SiO₂-Al₂O₃-CaO was introduced in this paper. They provide a basis for the prediction of the metal-slag equilibrium conditions.

It was emphasized that SELF-SReM4 is applicable to evaluate the thermodynamic property of a homogeneous region of random quaternary systems. As a matter of fact, an analysis of Si-based alloy was carried out by means of SELF-SReM3^[1]. The purpose of this paper is to evaluate activity of the components in the liquid region of the molten slag MnO-SiO₂-Al₂O₃-CaO with model SELF-SReM4.

Certainly, SELF-SReM4 can be attributed to the category of thermodynamic parameter model. It neither concerns with the bond structure of the slag nor intends to link up its macroscopic properties with the features of its microstructure. So, SELF-SReM4 is used to substitute for the bond structure model of molten slag being developed in SELF. But it can provide a series of comparisons

^{*} In collaboration with ZHANG Xiao-bing ,JIANG Guo-chang. Reprinted from J. Iron & Steel Res., Int. Vol. 7, No. 1 pp. 6–8 (May 2000)

to the later.

The final form of SELF-SReM4 and some symbols were explained in the previous paper^[2], and it is not intended to illustrate again. In the present paper, 1, 2, 3 and 4 are expressed for MnO, SiO₂, Al₂O₃ and CaO respectively. If the standard of the activity of the component *i* is taken as its pure solid state, then :

$$\alpha_{i} = X_{i} \exp\{(f_{i} - \Delta G_{i}^{o})/RT\}$$
(1)

where X_i is the concentration of component *i* in molar fraction. It is stipulated that $X_1 = (1 - \gamma)$, $X_2 = \gamma(1 - Z)$, $X_3 = \gamma Z(1 - U)$ and $X_4 = \gamma ZU$. ΔG_i° is the free energy during the state transferring from liquid to solid. The values suggested by ISIJ^[3] were adopted in this investigation, they are as follows :

$$MnO(L) = MnO(S)$$

$$\Delta G_1^0 = -52752 + 25.67T$$
(2)
$$SiO_2(L) = SiO_2(S)$$

$$\Delta G_2^0 = -10868 + 5.55T$$
(3)
$$Al_2O_3(L) = Al_2O_3(S)$$

$$\Delta G_3^0 = -124882 + 53.63T$$
(4)
$$CaO(L) = CaO(S)$$

$$\Delta G_4^0 = -99066 + 27.63T$$
(5)

1 Evaluation of A_{jkl} Based on the Liquid Region Data of Binaries

The procedure used here is quite similar to that used in the previous paper^[2]. All of j', k' and l' are taken to be 4.

For MnO-SiO_2 binary , the model can be written as :

$$(f_1)_{12} = \sum_{2}^{J} (\alpha_j)_{12} \gamma^{j}$$
 (6)

二、研究论文

Ei迪 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选——钢铁冶金卷 (<)</p> $(\alpha_{MnO})_{12}$ measured by Abraham *et al.* at 1 773 K^[4] are taken to get the value of $(f_1)_{12}$. 3 $(\alpha_j)_{12}$ or 3 A_{j00} can be evaluated from Eqs. 6.

For $MnO-Al_2O_3$ binary , the SELF-SReM 4 is :

$$(f_1)_{13} = \sum_{2}^{j} (\alpha_j)_{13} \gamma^{j}$$
 (7)

 $(\alpha_{MnO})_{13}$ measured by Sharma *et al.* at 1 923 K^[5] are taken to get the value of $(f_1)_{13}$. 3 $(\alpha_j)_{13}$ can be evaluated from Eqs. 7. 15 A_{jk0} are involved in these $(\alpha_j)_{13}$.

For SiO₂-CaO binary, the model is :

$$(f_2)_{24} = \sum_{2}^{k} (\alpha_k)_{24} Z^k$$
 (8)

 $(\alpha_{si0_2})_{24}$ measured by Rein *et al.* at 1 873 K^[6] are taken to get the value of $(f_2)_{24}$. 3 $(\alpha_k)_{24}$ can be evaluated from Eqs. 8. 45 A_{jkl} are involved in these $(\alpha_k)_{24}$.

For Al_2O_3 -CaO binary , the model is :

$$(f_{4})_{34} = \sum_{2}^{\Gamma} (\alpha_{1})_{34} \{ U^{1} [1 + 1/U(1 - 1)] - 1/(1 - 1) \}$$
(9)

 $(\alpha_{CaO})_{34}$ measured by Sharma *et al.* at 1 773 K^[7] are taken to get the value of $(f_4)_{34}$. 3 $(\alpha_1)_{34}$ can be evaluated from Eqs. 9. 36 A_{jkl} are involved in these $(\alpha_1)_{34}$.

For $SiO_2\mbox{-}Al_2O_3$ binary , the model is :

$$(f_3)_{23} = \sum_{2}^{r} (\alpha_k)_{23} \{ Z^k [1 + K/Z(1 - k)] - 1/(1 - k) \}$$
 (10)

The problem is that at the interesting temperature of ferrome tallurgy , binary $SiO_2-Al_2O_3$, as a whole , is almost in solid state , except in high SiO_2 content region where it is some what liquid. Based on the phase diagram of this binary it is able to calculate the activity of Al_2O_3 on the liquidus^[8]. Then utilizing the Eqs. 12 in the previous paper , α_{Al,O_3} for the given temperature can be estimated.

2 Evaluation of A_{jkl} Based on Liquid Region Data of Ternaries and Quaternary Slag

The used equations are quite similar to that used for C-Mn-Fe-Si , thus they are not described here. The utilized boundary conditions for MnO-SiO₂-Al₂O₃ ternary are $(\alpha_j)_{12}$, $(\alpha_j)_{13}$, $(\alpha_k)_{23}$ and $(\alpha_{MnO})_{123}$ measured by Sharma *et al.* at 1 923 K^[5]. The utilized boundary conditions for MnO-SiO₂-CaO ternary are $(\alpha_j)_{12}$, $(\alpha_j)_{13}$ and $(\alpha_{MnO})_{124}$ measured by Abraham *et al.* at 1 923 K^[4]. For SiO₂-Al₂O₃-CaO ternary , $(\alpha_k)_{24}$, $(\alpha_1)_{34}$, $(\alpha_k)_{23}$ and $(\alpha_{SiO_2})_{234}$ measured by Rein *et al.* at 1 873 K^[6] are used as boundary conditions.

In order to make the two ternaries MnO-SiO₂-CaO and MnO-Al₂O₃-CaO degrade coincidentally to MnO-CaO, a hypothetical $(\alpha_j)_{14}$ is suggested. It is evaluated from MnO-SiO₂-CaO, and then used for MnO-Al₂O₃-CaO with the same method as in the previous paper^[2]. Besides, the utilized data are $(\alpha_j)_{12}$, $(\alpha_1)_{34}$ and $(\alpha_{MnO})_{134}$ measured by Mehta *et al.* at 1 923 K^[9].

The utilized data belonging to the liquid region of the quaternary are $(\beta_{jk})_{123}$, $(\beta_{jk})_{124}$, $(\beta_{jl})_{134}$, $(\beta_{kl})_{234}$ and the value published by Warren and Abraham^[4,10].

3 Calculated Results

It is stipulated that j', k' and l' are all 4, and when (j' + k' + l') > 9the A_{jkl} can be considered as zero, except A₂₄₄ and A₄₄₂. So, the total A_{jkl} is 56. Among them, 15 were evaluated from ternary 123 and the other 41 are separated based on the information of the quaternary itself. The evaluating procedure was introduced in the previous paper^[2]. The values of 56 A_{jkl} are listed in Table 1. Fig. 1 and 2 are the curves of α_i in the quarternary system under the restriction of 1 873 K, $X_{Al,O_3} = 0.10$ and $X_{Al,O_3} = 0.25$.

j	k	1 = 0	1 = 1	1 = 2	1 = 3	1 = 4		
	0	20 364. 18	0	0	0	0		
	1	51 407. 31	- 112 478	53 486. 7	2 374 882	- 964 271.4		
2	2	- 312 982. 2	7 932 143	- 4 701 225	- 4 136 081	1 277 958		
	3	604 647.7	- 12 416 530	10 802 550	- 498 074. 1	1 137 433		
	4	- 330 015.9	5 948 135	- 5 991 563	1 788 065	- 1 091 908		
	0	- 155 654	0	0	0	0		
	1	- 154 730	11 904 010	- 14 831 350	3 753 345	- 462 286		
3	2	1 207 316	- 44 265 340	41 896 160	4 337 970	- 2 895 840		
	3	- 2 297 821	61 696 790	- 56 723 820	- 2 520 007	0		
	4	1 179 604	- 28 243 810	26 295 560	0	0		
	0	151 995. 1	0	0	0	0		
	1	96 188. 2	- 13 304 270	22 119 150	- 12 790 780	3 601 156		
4	2	- 894 208.3	42 869 880	- 48 971 320	6 432 668	0		
	3	1 645 870	- 55 915 010	55 255 200	0	0		
	4	- 775 411.4	24 992 650	- 24 240 480	0	0		

Table 1 A_{it1} for MnO-SiO₂-Al₂O₂-CaO Slag

Ei迪 とelecteu ::--とelecteu ::--

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A)



512





4 Discussion and Conclusion

(1) It is feasible that model SELF-SReM4 is used to evaluate the component activity of slag. Comparing it's application for alloy, the selection of boundary conditions is more difficult. Inside the homogeneous space, however, some information is available, but their accuracy must be checked.

(2) So far the phase diagram of $MnO-SiO_2-Al_2O_3-CaO$ is in shortage. Using model SELF-SReM4 for some homogeneous liquid regions and solid regions respectively is an interesting approach to solve the problem. This will be the topic of the next paper and will bring better activity prediction in the locations nearby some boundaries.

References

- [1] Tang K, Xu J L, Jiang G C, Han N T. Rare Metals, 1995, 14:137 (in Chinese)
- Zhang X B. Jiang G C , Ding W Z , et al. Evaluation of Component Activities in C-Mn-Fe-Si with Model SELF-SReM 4. Journal of Iron and Steel Research International , 1998 , 5(1):28-33

- [3] Ya S B, Hino M. Chemical Properties of Molten Slags. ISIJ, 1991
- [4] Abraham K P, Davies M W, Richardson F D. ISIJ, 1960
- [5] Sharma R A, Richardson F D. Trans AIME, 1965, (8):1586
- [6] Rein R H, Chipman J. Trans AIME, 1965, (2):415
- [7] Sharma R A, Richardson F D. JISI, 1961, (8):386
- [8] Risbud S H, Pask J A. J Am Ceramic Society, 1977, 60:418
- [9] Mehta S R, Richardson F D. JISI, 1965, (5):524
- [10] Warren G F, Jochens P R, How D D. International Congress on Ferro-Alloys 1974. Helen Glen eds, South African Instructe of Mining and Metallurgy, 1975, 175

A Study on the Bonding Structure of CaO-SiO₂ Slag by Means of Molecular Dynamics Simulation^{*1}

Abstract The investigation results of the bonding structure of CaO-SiO₂ slag by means of molecular dynamics simulation are presented. The characteristics of partial radial distribution function $g_{ij}(\mathbf{r})$ are in good agreement with the measurement of X-ray diffraction , and the variation of Q_n with different SiO₄ tetrahedra following the change of X_{ca0} is consistent with the results of Raman spectroscopy. The partial vibrational density of states Γ_{si} (ω) shows that two bands appear in the range of 636 – 737 cm⁻¹ and 800 – 1 200 cm⁻¹ respectively which are also consistent with Raman spectroscopy.

CaO-SiO₂ is a basic species in a lot of fields such as metallurgy, silicates and geometry. A great deal of investigations were conducted from various aspects by the researchers of different fields with similar methods. There are still some puzzles, however, not resolved^[11]. The authors believe that, in order to distinguish the most reliable data from the published literature and then establish the correct concepts and theory, it is necessary to link microscopic bonding structure with macroscopic properties, by means of the high temperature Raman spectroscopy and the MD/ ab initio simulation. This paper gives the preliminary result of the molecular dynamic (MD) simulation on the bonding structure of molten CaO-SiO₂.

In collaboration with Jiang Guochang, Huang Shiping and You Jinglin. Reprinted from Science in China (Series E), Vol. 42, No. 1, pp. 78 – 82(1999)

MD is becoming an effective means of investigating the thermodynamic and transport properties of non-crystalline systems, such as liquid and amorphous metal, molten salt, and slag. The key point is to confirm the molecular configuration according to the interaction among the molecules. So the choice of the potential in the CaO-SiO₂ slag is crucial in the performance of MD. As is known, an accurate account of the potential is very difficult even for a simple melt. However, in MD simulation researches^[2] empirical pairwise-additive potential which was used for SiO₂ liquid and glass , including Coulombic interaction and short-range repulsion, produces reasonable results. Kieffer and Angell studied the phenomena of liquid-liquid phase separation in molten binary silicate based on a famous empirical potential, BMH (Born-Mayer-Huggin) potential. The results show that the heat of mixing is positive in the MnO-SiO₂ system , and phase separation occurs in the range of $0.5 < X_{s_{10}} < 1.0^{[3]}$. The qualitative feature of the experimental partial structure factor of Ca-Ca pair and the intermediate-range order were discovered by a simulation for vitreous CaSiO₃ using also the BMH potential^[4].

The vibrational spectrum of the Q_n for different SiO₄ tetrahedra in molten slag/solid silicates can be measured experimentally with high temperature Raman spectroscopy^[5]. Generally, it does not appear as peaks but as bands. So the first thing is to deconvolve the bands to declare what kinds of Q_n are included. MD simulation can provide a criterion for the existed Q_n . Numerical calculation of the vibrational density of states based on the velocity autocorrelation function has been applied successfully to condensed matter^[6]. The MD simulation of the molten LiOH spectra is in good agreement with the associating Raman spectroscopy^[7]. For silicate glass, the simulated spectra compare favorably with the neutron scattering experiments^[8].

1 Model potential and simulation

First, assume that the particles interact on each other through the Born-Mayer-Huggins potential :

$$V_{ij}(r) = A_{ij}exp[(d_{ij} - r)/\rho] + Z_iZ_je^2/r$$
,

$$A_{ij} = B(1 + Z_i/n_i + Z_j/n_j)$$
,
 $d_{ii} = \sigma_i + \sigma_j$,

where B is an empirical constant , ρ is the hardness parameter ,Z_ie is the charge of the ith ionic species ,n_i is the valence number of shell electrons , and σ_i is the repulsive parameter. This form of potential was originally developed by Kieffer and Angell^[3] for the simulation of molten binary silicates and calcium-metasilicate glass. Table 1 lists the input parameters together with the values for B and ρ from their research.

			-	-	
$\sigma_{ m o}$	0. 142 nm	n _o	10	Zo	- 2
$\sigma_{ m Si}$	0.131 nm	n _{si}	7	Z _{Si}	+ 4
$\sigma_{ ext{Ca}}$	0.158 nm	n _{Ca}	8	Z _{Ca}	+ 2
ρ	0.029 nm				
В	$0.19 \times 10^{-19} \text{ J}$				
SiO ₂	42 %	48 %	50 %	55 %	60 %
$\mathbf{N}_{\mathrm{tot}}$	605	620	500	510	520
No	355	370	300	310	320
N _{Si}	105	120	100	110	120
N _{Ca}	145	130	100	90	80
0.5 <i>L</i> /nm	1.324 6	1.3761	1.2299	1.232 6	1.2385

Table 1 Parameter for CaO-SiO₂ slag

The micro-ensemble (EVN) MD simulation is performed with various particle numbers under the condition of $X_{sio_2} = 0.42$, 0.48, 0.5, 0.55 and 0.6. An integration time step $\tau = 0.001$ ps was used with a cut-off distance for the short-range part of the BMH potential equal to L/2, and the Ewald summation is used for the Coulombic interaction. The initial coordinates of each ion were successively generated by the use of a random number, and the volume of the simulated system corresponded to the density at 1 873 K. The temperature was controlled to be 4 000 K during the initial 2 000 steps, and eventually reduced to 1 873 K. It took about 10 000 steps to equilibrate the simulated system and the energy fluctuation is less than 0.2%. The average of thermodynamic quantities is then taken over more than 10 000 steps after that , and calculating pressure was in the range of 0.3–0.6 MPa.

2 Results

2.1 Bonding structure

The description of the short/intermediate-range structure in the condensed matter simulation generally proceeds from the analysis of the partial radial distribution function $g_{ij}(r)$. The results of it for $X_{SiO_2} = 0.42$, 0.5, 0.6 are shown in Fig. 1. At $X_{SiO_2} = 0.5$, the position of the first peak for $g_{ij}(r)$ agrees well with experimental result of the X-ray diffraction performed by Waseda *et al.*^[9], as shown in table 2.



Fig. 1 Partial radial function (a) g_{oo} (r); (b) g_{Ca-O} (r); (c) g_{Si-O} (r); (d) g_{Ca-Ca} (r) (Solid line : $X_{SiO_2} = 42\%$, dot line : $X_{SiO_2} = 50\%$, dash line : $X_{SiO_2} = 60\%$)

	r _{si-si} /nm	r _{si-o} /nm	r _{Ca-O} /nm	r _{o-o} /nm
MD	0.33	0.170	0.24	0.260
X-ray diffraction	0.32	0.162	0.24	0.266

Table 2 The main peak position in MD and X-ray diffraction

It is found from Fig. 1 that following the increase of X_{SiO_2} the height of the main peak of g $_{Ca-Ca}$ (r) tends to decrease and moves to a larger r. This is due to the decrease of number density of Ca^{2+} . Pursuant to the increase of X_{SiO_2} , the first peak position of the g $_{Si-O}$ (r) curve remains the same. However, g $_{O-O}$ (r) shows its main peak at 0.26 nm, which corresponds to the edge length of the SiO₄ tetrahedra and the second peak at 0.36 nm corresponds to the oxygen-oxygen distance in the CaO₆ octahedra^[4]. The g $_{O-O}$ (r) shows different coordination of oxygens around Si⁴⁺ and Ca²⁺.

The variation of bridging oxygen ions in SiO₂ tetrahedra as a function of CaO content in CaO-SiO₂ melts was also calculated in this study. If the number of silicon ions is two in the fixed distance ($r_{si-O-Si} \leq 0.34 \text{ nm}$), the oxygen is considered as a bridging oxygen. If the number is less than two, the oxygen ion is considered as a non-bridging oxygen. 1 000 configurations within the same interval step were calculated , and the results are shown in Fig. 2(a). It can be seen that they are in good agreement with the Raman spectroscopy shown in fig. 2(b)^[10].



Fig. 2 (a) Q_n calculated by MD; (b) Q_n measured by Raman spectroscopy
2.2 Vibrational properties , $\Gamma(\omega)$

In a MD simulation, the time evolution of the position and momenta contains all the information on the vibrational properties of the system. And this information may be retrieved by correlation at different times. The velocity autocorrelation function $C_j(t)$ for ions of the *j* species is defined by the equilibrium thermal average as

$$C_{i}(t) = v_{i}(t)v_{i}(0) / v_{i}(0)^{2}$$

The vibrational density of states $G(\omega)$ has been evaluated in the way starting from the Fourier transform $C_i(t)$

$$C(\omega) = \sum_{j=1}^{3} \int \exp(i\omega t) C_j(t) dt$$

$$\Gamma(\omega) = C(\omega) / (n(\omega) + 1).$$

It is assumed that the assumption of a classical dynamics is obviously correct for a MD simulation , and that a complete energy equipartition among all vibrational modes has been reached. Therefore , the velocity autocorrelation is equal to the vibrational density of states $G(\omega)$ weighed by the vibrational occupation number

$$n(\omega) = \exp(-h\omega/2\pi k_{B}t).$$

In order to make sure that C_j (*t*) is lower than the statistical noise level during the simulation, the calculation of C(t) in the time domain is extended beyond 0.6 ps.

The calculated total density of states $\Gamma(\omega)$ for $X_{\text{SiO}_2} = 0.42$, 0.5, 0.6 is shown in Fig. 3, and the partial density of states $\Gamma_{\text{Si}}(\omega)$ and $\Gamma_{\text{Ca}}(\omega)$ are shown in Fig. 4. One can note that $\Gamma_{\text{Ca}}(\omega)$ is in low frequency domain as expected from



the ionic bonding feature of $Ca^{2+}-O^{2-}$, and it is corresponding to the 260 cm⁻¹ peak in IR scope. The Raman band near 630 cm⁻¹ has been assigned to the mixing bending and stretching-bending mode of Si-O-Si bonding. On the other hand, the band in the range of 800–1 100 cm⁻¹ has been attributed to the Si-O bond stretching vibration^[5]. $\Gamma_{si}(\omega)$ shows two bands in the range of 636–737 cm⁻¹ and 800–1 200 cm⁻¹ respectively. Therefore the results are consistent with Raman spectroscopic results.



Fig. 4 (a) Partial vibrational density of states $\Gamma_{Ca}(\omega)$; (b) Partial vibrational density of states $\Gamma_{Si}(\omega)$ (Solid line : $X_{SiO_2} = 42\%$, dot line : $X_{SiO_2} = 50\%$, dash line : $X_{SiO_2} = 60\%$)

In order to analyze the Si-O stretching motion, the stretching coordinates are taken into consideration in the simulated system. Therefore, the authors define the stretching coordinates as

$$\delta R_{Si-O}(t) = R_{Si-O}(t) - R_0$$

where R_0 is the equilibrium value of $R_{Si-O}(t)$. The autocorrelation function can be written as follows :

$$C_{\delta R}(t) = \frac{\delta R(t) \delta R(0)}{\delta R(0) \delta R(0)}.$$

At $X_{siO_2} = 0.5$, this autocorrelation function C $_{si-O}$ (t) has been calculated, and the Si-O stretching vibrational density of states is evaluated by using the MEM method^[6], which is shown in Fig. 5. From the figure, it is observed that there

is a peak near 940 cm⁻¹ in $C_{si-o}(\omega)$, which is in agreement with the results of vibrational density of states based on the velocity autocorrelation function.

3 Conclusion and discussion

The MD simulation for CaO- SiO_2 slag has been performed by adopting the effective pair potential, with reasonable value for the interac-



Autocorrelation function of Si-O stretching-motion $P(\omega)$

tion parameter. The present simplified inonic model is useful in the sense that the partial radial distribution function and variation of the number of bridging oxygens with X_{SiO_2} is in line with experimental results. The $\Gamma_{Si}(\omega)$ shows two bands in the range of 636–737 cm⁻¹ and 800–1 200 cm⁻¹ respectively. The results are consistent with Raman spectroscopic results.

Finally it would be appropriate to make a remark on the model. The spherical form of the effective potential itself has been well tested for some binary silicate melts and glass, and we have adopted their parameter, as stated in sec. 1 of this paper. However, interaction between Si ion and O ion may involve covalent contribution. For the discussing of covalent contribution in potential, the threebody or charge transfer potential is considered in the MD simulation.

Acknowledgement The authors are very grateful to W. Smith for his excellent MD program (DL-POLY).

References

- [1] Chipman, J., Physical Chemistry of Process Metallurgy, New York : P. I., 1961
- [2] Woodcock, L. V., Angell, C. A., Cheeseman, C. A, Molecular dynamics studies of the vitreous : Simply ionic system and silicate, J. Chem. Phys., 1976, 65(4):1565
- [3] Kieffer, J., Angell, C. A., Structural incompatibilities and liquid-liquid phase separation in molten binary silicate : A computer simulation, J. Chem. Phys., 1989, 90(9):4982

- [4] Abramo, M. C., Caccamo, C., Pizzimenti, G., Structural properties and medium-range order in calcium-metasilicate (CaSiO₃) glass: A molecular dynamics study, J. Chem. Phys., 1992, 96(12):9083
- [5] Iguchi, Y., Kashio, S., Goto, T. et al., Raman spectrocopy study on the structure of silicate slags, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1981, 20(1):51
- [6] Allen, M. P., Tildesley, D. J., Computer Simulation of Liquids, Oxford: Clarendon Press, 1987
- [7] Okazaki, S., Okada, I., A simulation approach to vibration dynamics of the OH⁻¹ ion in molten LiOH, J. Chem. Phys., 1993, 98(1):607
- [8] Della Valle, R. G., Venuti, E., A molecular dynamics study of the vibrational properties of silica glass, *Chemical Physics*, 1994, 179:411
- [9] Waseda, Y., Toguri, T. M., Material Science of the Earths Interior (ed. Marumo Terra, F.), Tokyo : Sci. Pub. Company, 1989, Chapter 1
- [10] Matsumiya, T., Nogami, A., Fukuda, Y., Applicability of molecular dynamics to analyses of refining slags, 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, Sendai: ISIJ, 1992, 115–120

CCSC System and Its Automatic Control Method^{*1}

Abstract Continuous Casting of Single Crystal (CCSC) process is a new manufacturing technology for metal materials which has combined the advantages of Single Crystal (SC) technology with those of Continuous Casting (CC) technology. Unlimitedly long shaped metal with single crystal structure can be produced via this process. It is experimentally shown that controlling condition of stable and continuous growth of single crystal structure is the precise control of the location and the shape of the S/L interface. Although CCSC system has several different types, the location and the shape of the S/L interface when growing are effected by seven technical parameters. These are liquid surface height H , molten metal temperature T_0 , mold temperature T_1 , cooling water temperature T_2 , cooling water flux L, pulling speed V and cooling distance l. Moreover, these parameters also effected and interacted on each other, so any waving of any parameter may cause the failure of controlling of the S/L interface. In fact, CCSC system is a control system with several inputs and two outputs. The two outputs are the S/L interface position x and the shape-factor $f_{\rm S/L}$. It is the fundamental way of improving the CCSC technology and enlarging the scope of its use to build the relative control model and to fulfil its automatic control.

In this paper, on the basis of analyzing the principle, equipment and control needs of CCSC process, control methods for CCSC procedure are dis-

In collaboration with Peng Liming, Wen Hongquan, Zou Qiming and Mao Xiemin Reprinted from Jiang Zhuangdi (ed.). Proo. 1999 Int. Conf. on Advanced Manufacturing Technology '99, Jun. 1999, Xi'an, (published by Science Press, New York), pp. 1188 – 1191

cussed. Experimental results show that the CCSC system is a multiple-variable strong coupled and non-linear controlled object so that it is very difficult to precisely describe the mathematical model of this controlled object. Traditional control methods based on P-V decoupling theory depending on the precise mathematical model of controlled objects are not suitable to be used to the CCSC object. We have built a neural network self-organizing fussy control (NNSOFC) method for this CCSC system.

1 Introduction

It is well known that copper conductor lines with single crystal structure have a good application prospect in audio device or communication industries due to their higher transmit characteristic than common multi-crystal copper conductors^[1]. However, these materials are difficult to produce. The CCSC process (Continuous Casting of Single Crystal process) is a new type of continuous casting technology developed rapidly in recent years. Theoretically, unlimited-length and mirror-smooth-surface single-crystal metals without internal shrinkage and porosity can be made via such a process^[2]. CCSC process has combined the advantages of SC technology and CC technology, so it is different to traditional casting. As so far, there have been numerous contributions to its theory and design for technical parameters, but few to interaction mechanism between several parameters and their effective control. In this paper, some basic

work about the optimal control methods for technical parameters of CCSC procedure was dealt with.

2 Theory and System of CCSC

The basic idea of an upcast CCSC process is shown in Fig. 1, which differs from common continuous casting mainly in the mold. In CCSC process, a heated mold, not a traditional water-cooled one, is used, and a separated cooler relative to it



Fig. 1 Schematic of upcast CCSC process and its technical variables : 1. Molten bath ;2. Heater ;3. Cooler ;4. Ingot ;5. Dummy bar ;6. Pulling roll ; 7. Heated mold

Ei迪 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选——钢铁冶金卷 (<)</p>

is designed. Temperature of the heated mold is higher than that of molten metal in the molten bath (i. e. , above the melting point of metals), so that free nucleation on the surface of the mold is prevented and unidirectional solidifying condition is built. Under proper technique, the surface of the ingot drawn off the exit of the mold will be liquid yet, in other words, a layer of liquid film always exists between the drawn ingot and the mould wall of the mold. This liquid film solidifies freely within a short distance off the exit of the mold, and forms a mirror-smooth surface, i. e., the solid/liquid interface locates within a very small area off the mold exit. Meanwhile, the friction force between the ingot and the inner wall of the mold is so little that continuous drawing of the ingot is possible because of the existence of the liquid film.

In the CCSC procedure , the height of the free liquid film off the mold exit would be limited for ensuring the stable growth of directional crystals without break-off of the ingot or leakage of the melt. The surface tension of the melt and the diameter of the ingot determine this maximum height^[4]. This means that only considerably restrictive solid/liquid interface location can ensure the continuous and stable growth of crystals. Researches have shown that it is a prerequisite , which is suitable for most of metals , for formation of a stable and continuous directional solidifying structure to keep the S/L interface location within 1 – 2 mm off the mold exit.

Meanwhile the S/L interface shape is another key factor determining which kind of directional structure to be formed. Commonly , according to the temperature field in the ingot and the liquid metal within the mold , there are three types of S/L interface shape : a convex-to-liquid-phase S/L interface , a concave-toliquid-phase one , and a flat one^[6]. Based on the selective growth theory of crystals , a S/L interface convex to liquid phase could ensure the numerous initial crystals forming on the end of the dummy bar to be eliminated through selection and contest and only one crystal left.

For reasons given above, the forming conditions for continuous single crystal are much more rigorous than that for common continuous directional structure, so we define two controlled goal variables for CCSC system : S/L interface position z and shape-factor $f_{S/L}$ rather than only one goal variable^[6].

It has been shown by experiments^[1~5] that , the position of S/L interface z

and its shape-factor $f_{S/L}$ are determined by the seven parameters of CCSC. These parameters are pulling speed V, liquid surface height H, cooling water flux L, cooling distance l, molten temperature T_0 , mold temperature T_1 , cooling water temperature T_2 , and interact on each other. For example, parameters T_2 , L and l, which decide the cooling intensity of water, have an important role not only on the z, but also on the parameters such as V and T_1 etc. Put in another way, the disturbances of T_2 , L and l will cause the disturbances of V and T_1 . From the perspective of stable growth of a crystal in CCSC process, there are two goal variables being controlled, i. e., the position z of S/L interface and the shapefactor $f_{S/L}$, but seven affective factors. Then to control the S/L interface position means to control these 7 technical parameters within a range of optimal values and to adjust their values in real time mode based on the disturbance of z. Obviously, when adjusting these parameters , both the disturbance of z itself and the interactions of the parameters must be taken into account.

CCSC is a considerably complex metallurgical procedure , which involves a series of technical steps such as charging , power supply , melting , anti-oxidization , furnace temperature control , cooling , pulling , rolling , parameter mensuration , and error alarming etc. In order to produce single-crystal ingots , the CCSC equipment must includes the following several subsystem : molten bath heating subsystem , mold heating subsystem , cooling water control subsystem , dummy bar pulling subsystem , and error alarm subsystem etc. A CCSC setup with the super-high temperature gradient technology and meta-rapid solidifying technology has been designed and produced in our laboratory. The temperature gradient in the front of liquid phase could be up to 30 K/mm to help the stability of S/L interface , and the cooling rate could be up to 10^0-10^3 K/s .

3 Control Methods of CCSC System

From the viewpoint of control, the CCSC system could be considered as a controlled object with seven operating variables, i. e. H, T_0 , T_1 , T_2 , L, V, and l, with the addition of two output variables, i. e., z and $f_{S/L}$. It belongs to the research field of modern control theory. Nevertheless, for analyEie Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (A) 选──钢铁冶金卷 (<)</p> ses given above , CCSC is essentially a complicated multifactor , strong-coupled and non-linear thermo-dynamical system^[6], so it is very difficult to building a precise mathematical model for it. The design ideas of controller with traditional control methods are all based on an exact mathematical model and on the performance of the control system required by controlled objects *z* and $f_{S/L}$ ^[7]. Therefore it is not feasible to CCSC by means of such traditional control methods with P-V decoupling theory. The control system suitable for CCSC setup must be of learning and adaptive functions to control such type of complicated object with strong-couple and non-linear character.

A new control method, named neural network self-organizing fussy control system (NNSOFCs) is proposed and applied to the CCSC setup by the authors. This method combined a neural network plus a fussy controller. The purpose of using fussy controller is to imitate man's decision-making behaviors under a non-affirmatory environment by the fussy illation of a fussy controller. And the neural network has functions of modeling for those complicated non-linear objects difficult to being accurately described and that of learning. Fig. 2 indicates the control principle of a NNSOFC for CSCC system. Where NN is selected a BP network which is applied much widely and maturely.



Fig. 2 Illustration of controlling principle for CCSC

Fig. 3 illustrates the self-learning principle of BP algorithm network. This network is consisted of three layers of nerve cells, and each nerve cell in any layer is connected to each in the adjoining two layers by connect powers between two cells and transfer function. Through repeated sample training to NN the powers of nerve cells will be modified so that the NN model will gradually ap-



proach the real model.

Basic steps of fulfilling modeling with BP algorithm are shown in the following :

(1) To initialize, that is, to specify the count of layers of a network being built and the number of cells, and to allocate random arbitrary little values to all nerve cell powers;

(2) To supply training sample collection, i. e., input vector \overline{X} (that is H, T_0, T_1, T_2, L, V , and

l being unitized in CCSC procedure) and anticipant output vector $Y({\rm i.~e.}$, z_d and $f_{\rm S/L}$) ;

(3) To calculate real output y_i of arbitrary cell j,

$$y_j = f(\sum_j W_{ij}x_i)$$

Where i is a cell in the previous layer of j, f is the transfer function of this NN, which is generally a function of Sigmoid type,

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}};$$

(4) To modify power values with following equation in the direction of backward propagation of errors, that is, from the output cells to the hidden layer cells and to input layer cells.

$$W_{ij}(t+1) = W_{ij}(t) + \mu \frac{\partial E}{\partial W_{ij}}, \mu > 0$$

Where E means the total errors of the NN , which is a square type function as following ,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} (y_{1k} - y_{1k})^{2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} (y_{2k} - y_{2k})^{2}$$

二、研究论文

(N is the count of samples);

(5) To repeat the step (1)-(4) until a satisfactory error is obtained.

Thus a NN model has been built. The training samples for modeling can be obtained via two ways : experimental mensuration and the computer simulation. Although parameters relative to control in the CCSC system such as H, T_0 , T_1 , T_2 , L, V, and l are measurable, the controlled parameters z and $f_{S/L}$ can be measurable only at experimental process and immeasurable at practical process. Due to the characteristic of this system itself, merely limited samples can be gotten by experimental mensuration, however, a lot of samples will be provided through combining experimental mensuration with computer simulation.

To perform the control theory discussed above, a hierarchical intelligent control structure was adopted (as shown as Fig. 4). This control structure consists of four hierarchies such as task-organize hierarchy, harmonizing hierarchy, executive hierarchy and controlled object. The top hierarchy is in charge of work such as laying out tasks, translating qualitative instructions, and accepting inputs etc.; the harmonizing one has a self-learning function to improve control properties; and the executive one completes the control of certain precision to each technical parameter. The hardware configuration corresponding to this structure is shown as Fig. 5, where the seven

subsystems respectively manage the seven operating parameters H, T_0 , T_1 , T_2 , L, V and l in the CCSC procedure.

By the way, the NNSOFC we designed, in fact, is a collateral, rapid, and mass-storage algorithm, whose best solving is by the use of some specific hardware modules. However, we can only adopt a essentially parallel industry computer to fulfil this algorithm, so it is inevitable to decrease the real-time ability of the system.



Fig. 4 Structure of hierarchical intelligent control system for CCSC setup



Fig. 5 Scheme of hardware configuration required by CCSC control system

4 Conclusion

(1) CCSC system is a complex multi-input-parameter non-linear controlling system and the controlled parameters z_d and $f_{S/L}$ is subject to seven technical parameters , which may wave due to disturbances from the environment and interact on each other.

(2) It is easy to build a model for the controlled object of CCSC by the neural net method, and the steps of building and realizing the neural control model are illustrated in this paper.

(3) A structure of self-organizing fussy controller based on neural network (NNSOFC) was set up for CCSC system.

References

- Peng Liming , Mao Xiemin *et al.* Reviews of Researches and Development on Single Crystal Continuous Casting Technology , Journal of Functional Materials , 1998 , 29 (Supplement) :405-409 (In Chinese)
- [2] Ohno A. Trans. of Japan Institute of Metals , 1991 , 30(5) : 448-449
- [3] Ohno A, et al. The OCC Process : A New Method for Near Net and Net Shape Casting,

Advanced Materials , 1990 , 28(3) : 161-168

- [4] Ohno A. Development of Advanced Materials by the OCC Process, Light Metal (Japan), 1989, 39(11):735-740
- [5] Xu Zhengming, et al. Study on Continuous Casting of Copper Single Crystal. In: Sun Guoxiong ed., Proceedings of the 9th China Foundry Conference, Shenyang: Northeastern Univ. Pr., 1997: 345–349
- [6] Peng Liming, Wen Hongquan *et al.* Interactions among the Process Parameters of DSCC
 (1) Simulation and Control Methods, Abstract Proceedings of Congress of C-MRS 98', Beijing, Dec. 1998:469
- [7] Wang Yaonan. Intelligent Control System. Changsha : Hunan Univ. Pr. , 1996 : 96
- [8] Li Shiyong. Theory of Fussy Control, Neurocontrol and Intelligent Control, Haerbin : Haerbin Industrial Univ. Pr., 1996:85
- [9] Ni Weidou, Xu Xiangdong. Problems about Modeling and Controlling of Thermal-Dynamic System. Beijing : Science Pr., 1996 :10

新几何模型与 SELF-SReM 模型的关系^{**}

摘要 将新几何模型和 SELF-SReM模型的优点相结合,提出了通过引入多元系中的某些特征点信息,提高模型对多元系过剩热力学性质预报精度的新方法,并用之于对 Mn-Fe-C 和 Fe-Si-C 两个三元合金熔体的过剩 Gibbs 自由能的计算,计算与实测结果吻合.

溶液几何模型是一类用二元系热力学性质估算多元系热力学性质的预测 模型 由于大量多元系的过剩热力学性质无实验数据 而几何模型又提供了直 接预测多元熔体热力学性质的有利条件 因而对这类模型的研究近年来一直比 较活跃. 几类常见的模型方法 不论是对称模型方法(如 Kohler, Muggian 法等) 还是非对称模型方法(如 Toop, Bonnier, Hillert 法等)其实质在于给出多元系 中浓度坐标退化到二元子系边界上的对应关系. 这些模型给定的二元子系边界 上的选点方法与所处理的多元系性质无关,显然这不符合客观规律. 周国治提 出的新溶液几何模型^[1] 基于二元子系成分选点与所处理的多元系热力学性质 密切相关的基本假设出发 通过引入平方偏差函数 $\eta(ij,ik)$ 和相似系数 ξ_{ij}^{k} 的概 念 不仅克服了传统模型方法的缺陷 而且将上述几类传统的几何模型方法集合 成一个统一的关系式. 新几何模型推荐采用如下形式来构筑偏差函数^[1]

$$\eta(ij,ik) = \int_{X_i=0}^{X_i=1} (\Delta G_{ij}^{E} - \Delta_{ik}^{E})^2 dX_i$$
 (1)

其物理意义明确 表明 ij 和 ik 两个二元子系之过剩 Gibbs 自由能的整体偏差 程度.

但实践中经常遇到的多元系,并非在全浓度区域内互溶.在1873 K温度

ź

^{*} 本文合作者: 唐恺、蒋国昌、周国治. 原发表于《金属学报》 35(8) 801~804(1999)

下 Mn-Fe-C 和 Fe-Si-C 合金熔体即是实例. 如图 1 所示 在 Fe-C 和 Mn-C 两个 二元子系的边界上^[2],只有部分区域是液态合金相(即液态互溶),而在 Si-C 二元子系的边界上几乎没有液态合金相^[3]. 对于上述两个具有实际应用价值 的三元系,采用式(1)在全浓度区域积分,造成成分选点超出二元边界的互 溶范围(图 1 中 A B 点),这显然有悖于该式的定义. 因此需探索用新几何模 型处理这类多元系的修正方法.

匡迪

选

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)



图 1 1 873 K 温度下 Mn-Fe-C 和 Fe-Si-C 三元液态合金相边界的示意图 Fig. 1 Illustrations of the liquid phase in Mn-Fe-C and Fe-Si-C ternary alloys at 1 873 K (a) Mn-Fe-C (b) Fe-Si-C

属于高阶亚正规溶液模型范畴的 SELF-SReM模型之目标不在于预报,而 着眼于多元系均相区(单一液相或固相区)全域内的活度系统化,为工程问 题的热力学预测提供足够可靠的溶液热力学性质数据库^[4].因此,SELF 模型 强调引入多元系中各种可靠的信息,如多元系中某特征点上的活度值、活度 比或活度积等,通过 SELF-SReM模型使它们成为集合的知识,这也正是 SELF 模型能给出可靠结果的原因^[4-6],SELF-SReM模型将1-2-3 三元系的过剩 Gibbs 自由能表达成

$$\Delta G^{E} = (1 - Z) \sum_{j=2}^{J} \frac{A_{j}^{12}}{1 - j} (Y^{j} - Y) + Z \sum_{j=2}^{J} \frac{A_{j}^{13}}{1 - j} (Y^{j} - Y)$$

+ $Y^{2} \sum_{k=2}^{K} \frac{A_{k}^{23}}{1 - k} (Z^{k} - Z)$
+ $\sum_{j=3}^{J} \sum_{k=2}^{K} \frac{A_{jk}}{1 - j} (Y^{j} - Y^{2}) (Z^{k} - Z)$ (2)

式中,YZ是浓度变量 A 是模型的参数.前三项表示二元系过剩自由能对三

元系过剩自由能的贡献项 而第四项是三元系交互作用的贡献项 ,可由三元系 本体的特征信息来确定.

比较这两个模型可以得到启发,在新几何模型中引入SELF-SReM模型的 方法,由多元系中的若干特征信息找出在二元子系边界上的"亚稳态映照", 就可采用式(1)来计算体系的相似系数,从而比较准确地预报多元系中整个 液相区的过剩 Gibbs 自由能.

1 计算方法

以三元系为例 新几何模型将体系的过剩 Gibbs 自由能表达成

$$\Delta G^{\rm E} = W_{12} \Delta G^{\rm E}_{12} + W_{23} \Delta G^{\rm E}_{23} + W_{31} \Delta G^{\rm E}_{31}$$
(3)

其中 ΔG^E, ΔG^E_{ij}分别是三元系和二元子系的过剩 Gibbs 自由能, W_{ij}是权重系数. 三元系中所对应的二元子系成分代表点的选取可由下式确定

$$X_{i} = X_{i} + X_{k} \xi_{ij}^{k} \quad (k \neq i, j)$$

$$(4)$$

其中, x_i , x_j 是多元系中 i, j 组元的摩尔分数, X_i , X_j 是对应的 i—j 二元子系中 i 和 j 组元的摩尔分数 ξ_{ii}^{k} 是相似系数.

若采用 Margules 式表达 i—j 系的过剩 Gibbs 自由能

$$\Delta G_{ij}^{E} = X_{i}X_{j}[B_{ij}^{0} + B_{ij}^{1}X_{j} + B_{ij}^{2}X_{j}^{2} + \dots]$$
(5)

则由式(3)~(5),可得到三元系过剩 Gibbs 自由能的表达式为

$$\Delta \mathbf{G}^{\mathrm{E}} = \Delta \mathbf{G}_{12}^{\mathrm{E}} + \Delta \mathbf{G}_{23}^{\mathrm{E}} + \Delta \mathbf{G}_{31}^{\mathrm{E}} + \mathbf{x}_{1} \mathbf{x}_{2} \mathbf{x}_{3}$$

$$\cdot \left[\mathbf{B}_{123}^{0} + \mathbf{B}_{123}^{1} \mathbf{x}_{1} + \mathbf{B}_{123}^{2} \mathbf{x}_{2}^{2} + \mathbf{B}_{123}^{3} \mathbf{x}_{3}^{2} + \dots \right]$$
 (6)

式中

$$\Delta G_{12}^{E} = x_{1}x_{2}[B_{12}^{0} + B_{12}^{1}x_{2} + B_{12}^{2}x_{2}^{2} + ...]$$

$$\Delta G_{23}^{E} = x_{2}x_{3}[B_{23}^{0} + B_{23}^{1}x_{3} + B_{23}^{2}x_{3}^{2} + ...]$$

$$\Delta G_{31}^{E} = x_{3}x_{1}[B_{31}^{0} + B_{31}^{1}x_{3} + B_{31}^{2}x_{3}^{2} + ...]$$

$$B_{123}^{0} = B_{12}^{1}\xi_{21} + B_{23}^{1}\xi_{32} + B_{31}^{1}\xi_{13} + ...$$

$$B_{123}^{1} = B_{23}^{2}(\xi_{32})^{2} + 2B_{31}^{2}\xi_{13} + ...$$

$$B_{123}^{2} = B_{31}^{2}(\xi_{13})^{2} + 2B_{12}^{2}\xi_{21} + ...$$

二、研究论

文

 $\mathbf{B}_{123}^{3} = \mathbf{B}_{12}^{2} (\boldsymbol{\xi}_{21})^{2} + 2\mathbf{B}_{23}^{2} \boldsymbol{\xi}_{32} + \dots$

比较式(2)和(6)可知,式(6)中的 $\Delta G_{i_j}^E$ 相当于式(2)中的二元子系贡献项,而式(6)中的f(x_1, x_2, x_3)相当于式(2)中三元交互作用项的一部分.因此,可在三元交互作用参数的定值过程中,引入三元系若干特征信息对其进行修正.

对于 Mn-Fe-C 系,可资利用的是液相区的边界之一碳饱和线. 以 x_c^* 表示 此边界上组元 C 的摩尔分数 因在相边界上 C 的化学位恒定, 故有

$$\Delta \overline{G}_{C}^{E} = \Delta G^{E} - x_{Mn} \frac{\partial \Delta G^{E}}{\partial x_{Mn}} - x_{Fe} \frac{\partial \Delta G^{E}}{\partial x_{Fe}} = - RT \ln x_{C}^{*}$$
(7)

式中 $\Delta \overline{G}_{C}^{E}$ 是 C 的过剩偏 Gibbs 自由能.

另一方面 在 Mn-Fe-C 三元系中的三个相似系数 ξ_{Mn-C} , ξ_{Mn-Fe} , ξ_{CFe} 之间 还有如下关系^[1]

$$\xi_{\rm Mn-C} \cdot \xi_{\rm Mn-Fe} \cdot \xi_{\rm C-Fe} = (1 - \xi_{\rm Mn-C}) \cdot (1 - \xi_{\rm Mn-Fe})(1 - \xi_{\rm C-Fe})$$
(8)

因此

匡迪

选——钢铁冶金卷(B

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

$$\xi_{\text{C-Fe}} = \frac{1 - \xi_{\text{Mn-C}} - \xi_{\text{Mn-Fe}} + \xi_{\text{Mn-C}} \xi_{\text{Mn-Fe}}}{1 - \xi_{\text{Mn-C}} - \xi_{\text{Mn-Fe}} + 2\xi_{\text{Mn-C}} \xi_{\text{Mn-Fe}}}$$
(9)

$$0 \leq \xi_{\text{Mn-C}}, \xi_{\text{Mn-Fe}}, \xi_{\text{C-Fe}} \leq 1$$
(10)

利用 C 等化学位边界 ,由式(7)和式(9)与式(10)可对该三元系的三个 相似系数 ξ_{MLC} , ξ_{MLE} 和 ξ_{CE} 进行寻优.

不论在相边界上还是在均相区内部,各组元的过剩偏摩尔自由能还必须 满足 Gibbs-Duhem 关系的制约.式(7)不仅含有该等化学位边界的信息,而且 由于直接引入了二元子系的信息,由式(7)~(10)寻优得到的相似系数 ξ_{Mn-C} , ξ_{C-Fe} ,除了能描述在合金熔体处于等化学位边界上的过剩 Gibbs 自由能,还包含了上述二元系亚稳态的信息,可在较高精度前提下预测整个 均相区内的过剩 Gibbs 自由能.

Fe-Si-C 系的液相区的边界由 C 饱和线和 SiC 析出线构成,因此除了在 C 等化学位边界上满足式(8)之外,在 SiC 析出线上有如下关系成立:

$$\Delta \overline{G}_{C}^{E} + \Delta \overline{G}_{Si}^{E} = 2\Delta G^{E} + (1 - 2x_{Si}) \frac{\partial \Delta G^{E}}{\partial x_{Si}} - 2x_{Fe} \frac{\partial \Delta G^{E}}{\partial x_{Fe}}$$
$$= RT \ln K_{SiC} - RT \ln x_{C}^{*} - RT \ln x_{Fe}^{*}$$
(11)

式中 ΔG_c^{E} 和 ΔG_s^{E} 是 C 和 Si 的过剩偏 Gibbs 自由能 x_c^{*} , x_{si}^{*} 表示此边界上组 元 C 和 Si 的摩尔分数 K_{sc} 是 SiC 分解反应的平衡常数.

因此,对于 Fe-Si-C 系 儒联立式(7)和(11),在式(9)和(10)的约束条 件下对该三元系中的三个相似系数进行寻优.

2 计算结果及讨论

构成 Mn-Fe-C 和 Fe-Si-C 两个三元系的五个二元子系的过剩 Gibbs 自由 能参数列入表 1 中,这是由 SELF 模型的优化参数换算得到的^[7]. 用上述参 数对二元系的过剩 Gibbs 自由能计算结果与实验值相当吻合^[7]. 表 2 列出了 Mn-Fe-C 和 Fe-Si-C 三元系中的两套相似系数. 其中,未修正的相似系数是指 由表 1 给出的二元系参数直接经式(1)计算得到,而修正的相似系数是由本 文给出的新方法优化得到的.

	$\mathbf{B}_{\mathrm{ij}}^{0}$	\mathbf{B}_{ij}^{1}	B_{ij}^2		
Mn-C	166 945. 1	- 348 821.4	183 275. 3		
Mn-Fe	4 095. 294	4 054. 359	- 3815.721		
Fe-C	- 8 360. 501	91 031. 51	84 371.31		
Fe-Si	- 65 809.88	- 48 156. 29	- 31 883. 31		
Si-C	137 341.4	- 148 591.4	25 828. 12		

表1 1873 K 温度下二元子系的参数 Table 1 Binary parameters at 1873 K

表 2 1 873 K 温度下 Mn-Fe-C 和 Fe-Si-C 三元系的相似参数 Table 2 The similarity coefficients ξ_{ii} in Mn-Fe-C and Fe-Si-C systems at 1 873 K

Mn-Fe-C		Fe-Si-C		
Before modified	After modified	Before modified	After modified	
0. 533 8	0.9316	3.27 × 10 ⁻⁴	0.8081	
0.5183	0.9523	0.461	0.9189	
0.448 1	0.0037	0.9997	0.0204	

图 2 是修正前后的新几何模型计算的 Mn-Fe-C 合金熔体在1 873 K温度

下相边界的比较,显示经过修正后的新模型计算结果与实测结果相当吻合.

图 3 是新几何模型对 Fe-Si-C 三元合金熔体在1 873 K时的相边界计算结 果的比较,可见在引入三元系信息对相似系数修正后,可较好地改进新几何 模型的预报结果.



1 873 K before and after modification

应该指出 本文给出的只是针对 Mn-Fe-C 和 Fe-Si-C 两个三元系的特定条件 下 由多元系信息提取在二元子系边界上"亚稳态映照"的新方法 修正前后相似 系数之差即特定体系中的"亚稳态映照".关于普遍适用的由多元系信息提取二 元系边界上"亚稳态映照"的方法尚待进一步研究.从上述两个实例可以印证 将 多元系中若干特征信息引入 则新几何模型的预报精度将有较大幅度的提高.

3 结论

匡迪

义 选

-----钢铁冶金卷(B)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

将新几何模型和SELF-SReM 模型的特点相结合,通过引入多元系中若 干特征点信息获取在二元子系边界上的"亚稳态映照",进而由新几何模型 预报部分互溶多元系的热力学性质.由本文给出的新方法,对 Mn-Fe-C 和 Fe-Si-C 三元熔体在1 873 K温度下的过剩 Gibbs 自由能进行了预测,计算的相边 界与实测结果吻合.





Fig. 3 Comparison of the calculated isothermal phase boundary of Fe-Si-C alloys at 1 873 K before and after modification

参考文献

- [1] Chou K C. Acta Metall Sin, 1997, 33:127 (周国治.金属学报, 1997, 33:127)
- [2] Turkdogan E T, Hancock R A, Herlize S I. JISI, 1956, 182:274
- [3] Chipman J, Fulton JG, Gockcen N, Caskey GR. Acta Met, 1954, 2:439
- [4] Zhang X B , Jiang G C , Tang K , Xu J L , Ding W Z , Xu K D. Calphad , 1997 , 21:301
- [5] Zhang X B, Jiang G C, Xu K D. Calphad, 1997, 21:310
- [6] Xu K D , Jiang G C , Zhang X B , Tang K , Xu J L , Ding W Z. Acta Metall Sin , 1998 , 34:460

(徐匡迪 蔣国昌、张晓兵.唐 恺 徐建伦,丁伟中.金属学报,1998,34:460)

[7] Tang K. Doctoral Thesis, Shanghai University, 1997 (唐 恺.博士学位论文,上海大学,1997)

The Relation Between the New Ggneration Solution Model and SELF-SReM Model

Abstract A new method for improving the calculation results of the new

ź

研

国連 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)
选 — 钢铁冶金卷(c)
)

geometrical solution model has been proposed by using the principles of SELF-SReM model. The information presented in ternary and multicomponent systems has been utilized for "mapping" the metastable phases in binary boundaries. Application of the new method to Mn-Fe-C and Fe-Si-C ternary liquid alloys showed a good agreement with the experimental results.

Evaluation of Component Activities in C-Mn-Fe-Si with Model SELF-SReM4^{*1}

Abstract A sub-regular solution model SELF-SReM4 used to evaluate activities of the components in a homogeneous region of a quaternary system has been developed in Shanghai Enhanced Lab of Ferrometallurgy. This paper introduces the application of SELF-SReM4 in evaluating activities of the components in C-Mn-Fe-Si system without SiC precipitation.

A sub-regular solution model SELF-SReM4 used to evaluate activities of the components in a homogeneous region of a quaternary system has been developed in Shanghai Enhanced Lab of Ferrometallurgy. It expresses the thermodynamic properties in polynomials of composition. The final form of this model is shown as following^[1]

$$f_{1} = \sum_{2}^{j'} \sum_{0}^{k'} \sum_{0}^{l'} A_{jkl} Y^{j} Z^{k} U^{l}$$
(1)

$$f_{2} = -\sum_{2}^{j} A_{j00} / (1 - j) + \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{k} \sum_{0}^{l} A_{jkl} Y^{j} Z^{k} U^{l}$$

$$\{1 + (j - k) / Y(1 - j)\}$$
(2)

$$\mathbf{f}_{3} = -\sum_{2}^{j'} \sum_{0}^{k'} \mathbf{A}_{jk0} / (1 - j) + \sum_{2}^{j'} \sum_{0}^{k'} \sum_{0}^{l'} \mathbf{A}_{jkl} \mathbf{Y}^{j} \mathbf{Z}^{k} \mathbf{U}^{l}$$

二、研究论文

In collaboration with Zhang Xiaobing, Jian Guochang, Ding Weizhong. Reprinted from J. Iron & Steel Res., Int. Vol. 5, No. 1. pp. 28 – 33 (Apr. 1998)

$$\{I + [(j - k)/ I(I - j)] + [(k - 1)/ IZ(I - j)] \}$$

$$(3)$$

$$f_{4} = - \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{k} \sum_{0}^{\Gamma} A_{jkl} / (1 - j) - \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{k} \sum_{0}^{\Gamma} A_{jkl} Y^{j}Z^{k}U^{l}$$

$$\{1 + [(j - k)/Y(1 - j)] + [(k - 1)/YZ(1 - j)]$$

$$+ [1/YZU(1 - j)] \}$$

$$f = - \sum_{2}^{j} A_{j00} Y/(1 - j) - \sum_{2}^{j} \sum_{1}^{k} A_{jko} YZ/(1 - j)$$

$$- \sum_{2}^{j} \sum_{1}^{k} \sum_{1}^{\Gamma} A_{jkl} YZU(1 - j)$$

$$+ \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{k} \sum_{0}^{\Gamma} A_{jkl} Y^{j}Z^{k}U^{l}/(1 - j)$$

$$(5)$$

() $1 + \Gamma()$

· **Г**(:

1-)/37/1

1)/377/1

רד (:

 f_i is the partial molar free energy of the component *i*, and *f* is the integral molar free energy of the quaternary system. There is only one kind of parameters A_{jkl} in above equations, which can be evaluated based on certain known boundary conditions. j' + k' + 1' is the order of the sub-regular solution, and in this paper, j', k', 1' are all taken to be 4. X_i is the concentration of component *i* in molar fraction, and *Y*, *Z*, *U* are the functions of X_i .

$$Y = 1 - X_1 \tag{6}$$

$$Z = 1 - (X_2/Y)$$
 (7)

$$U = 1 - (X_3 / YZ)$$
 (8)

1 Evaluation of Parameters A_{jkl} Using Binary Data

匡 逆 **父**

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

选——钢铁冶金卷(B)

1.1 Relation between quatermary and binary parameters

If the f_i and f are expressed as the polynomials of parameters α in the binaries, the six relations between parameters α and A_{jkl} in the quaternary can be obtained as following. On the other hand, some of A_{jkl} can be evaluated according to the boundary conditions of the binaries

$$(\alpha_{j})_{12} = A_{j00}$$
 (9)

$$(\alpha_{j})_{13} = \sum_{0}^{k} A_{jk0}$$
 (10)

$$(\alpha_{j})_{14} = \sum_{0}^{k'} \sum_{0}^{l'} A_{jkl}$$
 (11)

$$(\alpha_k)_{23} = \sum_{2}^{j'} A_{jkl} (1 - k) / (1 - j)$$
 (12)

$$(\alpha_k)_{24} = \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{l'} A_{jkl}(1 - k)/(1 - j)$$
 (13)

$$(\alpha_1)_{34} = \sum_{2}^{j} \sum_{1}^{k} A_{jkl}(1-1)/(1-j)$$
 (14)

Certainly , all the parameters α are able to be evaluated under some restricting conditions and based on the selected values that are relevant to the excess partial molar free energy of each component or the excess integral free energy of the binary system.

1.2 Evaluation of parameters A_{ikl} based on C-Mn binary (12 binary)

For the binary 12, SELF-SReM4 is written as

$$(f_1)_{12} + K = K + \sum_{2}^{j} (\alpha_j)_{12} Y^{j} = (f_C)_{12}$$
 (15)

$$(f_2)_{12} = \sum_{2}^{j} (\alpha_j)_{12} \{ Y^{j} [1 + j/Y(1 - j)] - 1/(1 - j) \}$$
 (16)

Usually , the standard state of carbon is taken for pure solid graphite. However , a hypothetical standard state was chosen as the standard state of carbon in SELF-SReM3^[2], in which f_1 was regarded as the hypothetical state and f_c was concerned as the pure solid graphite standard. K = 44 650 is the conversion constant of the different standard states. But the standard state of activities for other elements was stipulated as their pure liquid state. These stipulations have been kept in SELF-SReM4.

From (f_C)₁₂ - (f_2)₁₂ , the following is obtained

$$\sum_{2}^{j} (\alpha_{j})_{12} [j/Y(1 - j) - 1/(1 - j)]$$
$$= \Delta G^{\circ} + RT \ln [P_{co}Y/(1 - Y)] - K$$

二、研究论文

$$\Delta G^{\circ} = 286\ 800 - 170.\ 2T/J \cdot mol^{-1}$$
(17)

T is the temperature , K;

匡迪

选——钢铁冶金卷(B)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

 ΔG° is standard free energy of the following reaction

$$C(s) + MnO(s) = Mn(1) + CO(g)$$

The equilibrium data of binary C-Mn with solid MnO at 1 628 K and different $P_{\rm CO}$ by Sano's result^[3] have been adopted in Eq. (11) to evaluate three values of A_{n0} when j' was taken as 4.

Because parameter A_{jkl} in SELF-SReM4 relates to temperature , the boundary conditions at certain given temperatures , for example 1 873 K , are needed to evaluate these parameters. However , it is generally too difficult to get the boundary conditions. Here the data obtained at 1 673 K by Sano's result are considered as boundary conditions at 1 873 K , the rule of regular solution model has been introduced in SELF-SReM4 to deal with the change of temperature , that is , suppose γ_i changes only with temperature , but f_i does not.

$$\mathbf{R}\mathbf{T}_{1}\mathbf{l}\mathbf{n}\,\boldsymbol{\gamma}_{i}^{\prime} = \mathbf{R}\mathbf{T}_{2}\mathbf{l}\mathbf{n}\,\boldsymbol{\gamma}\mathbf{y}_{i}^{\prime\prime} \tag{18}$$

Thus, the boundary conditions at different temperatures can be used. Certainly, this is only an approximate treatment. From Eq. (11), three A_{j00} values may be evaluated when j' is 4.

1.3 Evaluation of A_{ikl} based on the other binaries

Apart from the binary C-Si , the applications of other binaries are shown in Table 1 where the boundary conditions , the formulae used to evaluated parameters α and the results are listed.

Binary	Property	Worker	Model	Parameter
C-Fe	$\gamma_{ m C}$	Hultgren		(α ₂) ₁₃
(13)	(1873K)	Ref. [4]	$(f_1)_{13} = \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{k'} A_{jk0} Y^{j}$	$(\alpha_3)_{13}$ $(\alpha_4)_{13}$

Table 1 The utilization of binaries

Mn-Fe	f_{MnFe}^{ex}	Hultgren	$f_{23} = \sum_{2}^{j} \sum_{2}^{k} A_{jk0} Z[Z^{k+1} - 1]W$	(\alpha_2)_{23}
(23)	(1673K)	Ref. [4]	$W = (1 - j)^{-1}$	$(\alpha_3)_{23}$ $(\alpha_4)_{23}$
				(cont d)
Binary	Property	Worker	Model	Parameter
Mn-Si	$lpha_{ m Mn}$	Tanaka	$(f_2)_{24} = \sum_{2}^{j} \sum_{2}^{k'} \sum_{0}^{l'} A_{jkl} Z^k W$	(α ₂) ₂₄
(24)	(1673K)	Ref. [5]	$W = (1 - j)^{-1}(1 - k)$	$(\alpha_3)_{24}$ $(\alpha_4)_{24}$
Fe-Si	${\gamma}_{ ext{Fe}}$	Hultgen	$(f_3)_{34} = \sum_{2}^{j'} \sum_{1}^{k'} \sum_{2}^{l'} A_{jkl} U^l W$	(α ₂) ₃₄
(34)	(1873 K)	Ref. [4]	$W = (1 - j)^{-1}(1 - 1)$	$(\alpha_3)_{34}$ $(\alpha_4)_{34}$

2 Evaluation of A_{ikl} Using Ternary Data

2.1 Relation between quatermary and ternary parameters

In the ternaries f_i and f are also expressed as the polynomials of parameters β . The four relations between parameters β in the ternaries and parameters A_{jkl} in the quaternary can be obtained as following. So some other A_{jkl} could be evaluated according to the boundary conditions of the ternaries.

$$(\beta_{jk})_{123} = A_{jk0}$$
 (19)

$$(\beta_{jk})_{124} = \sum_{0}^{l'} A_{jkl}$$
 (20)

$$(\beta_{jl})_{134} = \sum_{0}^{k} A_{jkl}$$
 (21)

$$(\beta_{kl})_{234} = \sum_{2}^{k} A_{jkl}$$
 (22)

In 123 ternary , if some $(\alpha_j)_{12}$, $(\alpha_j)_{23}$, $(\alpha_k)_{23}$ and $(f_1)_{123}$, which are the

二、研究论文

Ei迪 Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B) 选——钢铁冶金卷 (☎)

values at some points (Y, Z) belonging to the hom ogeneous region of the ternary, are known, the parameters $(\beta_{ik})_{123}$ could be evaluated.

2.2 Utilization of the data in C-Mn-Fe (123 ternary)

According to SELF-SReM4, there are

$$(f_{1})_{123} - (1 - Z) \sum_{2}^{j} (\alpha_{j})_{12} Y^{j} - Z \sum_{2}^{j} (\alpha_{j})_{13} Y^{j} + Y^{2} \sum_{2}^{k} (\alpha_{j})_{12} (Z^{k} - Z) / (1 - k) = \sum_{3}^{j} \sum_{2}^{k} (\beta_{jk})_{123} [Y^{j} + Y^{2} / (1 - j)] (Z^{k} - Z)$$
(23)
$$(\beta_{2k})_{123} = - (\alpha_{k})_{23} / (1 - k)$$

+
$$\sum_{3}^{j'} (\beta_{jk})_{123} / (1 - j) (2 \le k \le k')$$
 (24)

$$(\beta_{jl})_{123} = -(\alpha_{j})_{12} - (\alpha_{j})_{13} - \sum_{2}^{k} (\beta_{jk})_{123} \quad (2 \le j \le j') \quad (25)$$

In SELF-SReM3 ^[2], the components of 123 ternary were arranged in order of C, Fe, Mn, and the boundary conditions used were $(\alpha_j)_{CFe}$, $(\alpha_j)_{FeMn}$, the C saturation curve and the curves of iso- $\alpha_c = 0.025$ with the restriction $X_{Mn} < 0.2$ in the ternary. These boundary conditions have been used in SELF-SReM4 too, but the sequence has been changed as C, Mn, Fe, that is, $(\alpha_j)_{13}$ and $(\alpha_j)_{23}$ represent $(\alpha_j)_{CFe}$ and $(\alpha_j)_{FeMn}$ respectively. In addition, $(\alpha_j)_{12}$ is introduced to make up a complete boundary conditions. Result from that , j', k', l' are all taken as 4, 15 of parameters $(\beta_{ik})_{123}$ can be evaluated according to ternary 123.

2.3 Utilization of the data in C-Fe-Si (134 ternary)

According to SELF-SReM4, there is

$$(f_1)_{134} = \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{l'} (\beta_{jl})_{134} \Upsilon^{j} U^{l}$$
 (26)

The C saturation curve in this ternary system recommended by Schurmann *et al.*^[6] at 1 823 K is added into the boundary conditions used in the previous $paper^{[2]}$ in account for that the two C saturation curves are of different tempera-

tures. The total number of $(\beta_{jl})_{134}$ is 15, which can be evaluated by the similar procedure carried out in ternary 123.

2.4 Utilization of the data in C-Mn-Si (124 ternary)

From SELF-SReM4, there is

$$(f_1)_{124} = \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{k'} (\beta_{j1})_{124} Y^{j} Z^{k}$$
 (27)

Binary C-Si is the boundary of both C-Fe-Si and C-Mn-Si. It is required in SELF-SReM4 that these two ternaries can be degraded into C-Si coincidentaly, that is

$$[(f_1)_{14}]_{124} = [(f_1)_{14}]_{134}$$
(28)

Therefore, hypothetical parameters in C-Si binary can be formulated from the ternary 134, that is

$$(\alpha_{j})_{14} = \sum_{0}^{k'} \sum_{0}^{l'} A_{jkl} = \sum_{0}^{l'} (\beta_{jl})_{134}$$
 (29)

Where $(\alpha_j)_{14}$ can be used as one of the boundary conditions for ternary 124. The others were $(\alpha_j)_{12}$, $(\alpha_k)_{24}$ and the C saturation curve, which are the same as SELF-SReM3 adopted. The 15 $(\beta_{jk})_{124}$ values can be evaluated from Eqs. (20) and (27).

2.5 Utilization of the data in Mn-Fe-Si (234 ternary)

From SELF-SReM4, the following is obtained

$$(f_2)_{234} = \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{k} (\beta_{kl})_{234} Z^k U^l$$
 (30)

The known data used in the evaluation are $(\alpha_k)_{23}$, $(\alpha_k)_{24}$, $(\alpha_k)_{34}$ and the α_{Mn} which are data of the homogeneous region of the ternary and measured by Rosenqvist *et al.*, at 1 700 K^[7]. The 15 $(\beta_{k1})_{234}$ values can be evaluated from Eqs. (22) and (30).

According to SELF-SReM4, the following is obtained

$$(f_{1})_{YZU} - \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{k} (\beta_{jk})_{123} Y^{j} Z^{k} - \sum_{2}^{j} \sum_{0}^{k} [(\beta_{jk})_{124} - (\beta_{jk})_{123}] Y^{j} Z^{k} U - \sum_{2}^{j} \sum_{2}^{l'} (\beta_{jl})_{134} Y^{j} Z (U^{l} - U) + \sum_{2}^{k'} \sum_{2}^{l'} (\beta_{kl})_{24} Y^{2} [1/(1 - k)] (Z^{k} - Z) (U^{l} - U) = \sum_{3}^{j} \sum_{2}^{k'} \sum_{2}^{l'} A_{jkl} [Y^{j} + Y^{2}/(1 - j)] (Z^{k} - Z) (U^{l} - U)$$
(31)

The boundary conditions used for the evaluation are 4 groups of parameters β , and the C saturation data in C-Mn-Fe-Si from Tuset^[8]. Supposing every A_{jkl} by the error analysis is equal to zero except A_{244} if (j + k + 1) > 9. Then 9 A_{jkl} values can be evaluated from Eq. (31). The next step is to use the correlation as following.

If $2\leqslant k\leqslant k'$ and $2\leqslant l\leqslant l'$,

__________选——钢铁冶金卷(B)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

$$A_{2k1} = -(\beta_{k1})_{234}/(1-k) + \sum_{2}^{j} A_{jk0}/(1-j)$$
 (32)

$$A_{j11} = -(\beta_{j1})_{134}/(1-k) - \sum_{0}^{k} A_{jk1}$$
(33)

$$A_{jk1} = - (\beta_{jk})_{124} - (\beta_{jk})_{123} - \sum_{0}^{r} A_{jkl}$$
(34)

Nine A_{2k1} values can be evaluated from Eq. (32), 9 $A_{j/1}$ from Eq. (33) and 12 A_{jk1} from Eq. (34).

4 Calculating Component Activities in C-Mn-Fe-Si

Table 2 exhibits the 54 values of $A_{\!\scriptscriptstyle I\!\! k\!\! l}$, among which , 30 are evaluated from

Eqs. (32), (33) and (34), 9 from Eq. (31) and the rest 15 are the same to the ternary 123. The component activities can be written as

$$\alpha_{c} = (1 - Y) \exp[(f_{1} + K)/RT]$$
 (35)

				јкі	Ũ	
j	k	1 = 0	1 = 1	1 = 2	1 = 3	1 = 4
2	0	- 99 631.98	0	0	0	0
	1	- 70 892.3	- 170 219.3	- 4 458 700	2 712 358	- 358 806.1
	2	11 188. 69	- 7 287 172	7 680 039	1 202 672	- 1 326 966
	3	8 602. 091	9 714 960	1 092 490	- 7 041 832	1 973 013
	4	- 5964.377	- 4 409 729	- 3 127 609	2 243 857	- 1 210 548
3	0	- 24 960.3	0	0	0	0
	1	269 816. 5	- 5 675 640	27 565 380	- 19 953 880	3 831 069
	2	- 101 181.5	38 236 680	- 58 365 050	16 119 150	1 120 565
	3	- 15 032. 05	- 48 745 190	22 210 370	6 653 335	0
	4	26 173. 44	21 284 900	3 649 794	0	0
4	0	79 471. 32	0	0	0	0
	1	- 221 034.9	7 299 879	- 27 971 970	21 793 740	- 4 670 184
	2	121 382. 5	- 34 877 830	61 571 830	- 23 295 810	0
	3	- 3 284.73	42 570 280	- 29 910 640	0	0
	4	- 21 359.98	- 17 896 520	0	0	0

Table 2 Parameters A_{ikl} in C-Mn-Fe-Si system

Its standard state is pure graphite. If i is used to show the components 2, 3, 4, then

$$\alpha_{i} = X_{i} \exp(f_{i} / RT)$$
(36)

the standard state of α_i is the pure liquid of component *i*.

Fig. 1 shows the calculated values of component activities in C-Mn-Fe-Si at 1 773 K and $X_{Fe} = 0.2$.

5 Discussion

医decreed Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (13) 选ー---钢铁冶金卷(の)

(1) In SELF-SReM4, the polynomials of f_i and f versus the composition of the system have been established in the whole liquid region and on its boundaries. The parameters A_{jkl} included in the polynomials can be evaluated under the



Si alloys at $X_{Fe} = 0.2$ and 1 773 K

restricted boundary conditions selected precisely. If the evaluating procedure is completed , the prediction of component activities by means of the model will be much easier to make.

The polynomials of f_i and f versus the composition established in SELF-SReM4 should be considered as approximate to the real values. The closing degree is affected by selecting order of the polynomial as one of the main factors. A merit showing SELF-SReM4 is superior to regular solution model lies in that the former is of a higher order.

According to model called either regular solution or the geometric, the component activities of a ternary system are determined only by the thermodynamic properties of the three binaries. On the contrary, not only the boundary conditions of the binaries, but also the data of the polynary system itself are utilized simultaneously in SELF-SReM4 to evaluate parameters A_{jkl} . This is not a simple numerical insert procedure, but a fitting procedure under various restricted conditions of thermodynamics. This is another reason why SELF-SReM4 can give good results.

In principle, the error for using SELF-SReM4 to predict component activi-

ties may arise from two aspects. One is the boundary conditions used , which depends on whether they are enough and reliable. The other is the selection of polynomial order. It has been found that the result for [C] is better , for the other components is worse in calculating. Therefore , it is necessary to select an optimum order for a given system.

(2) In general, the more complex the system is, the less accurate the experiment is. However it is possible to verify the results with the experiment in ternaries.

A good comparison between ternaries can be considered as an evidence of the reliability of guaternaries , because the boundary conditions in SELF-SReM4 restrict each other.

The comparison of computed and literature results^[5,9,10] in the ternaries C-Mn-Si and C-Fe-Si are shown in Fig. 2 and Fig. 3. It proves that the model SELF-SReM4 is reliable for such ternaries.



Fig. 2 Comparison between the calculated iso- α_{Mn} curves and Tanaka's results in C-Mn-Si alloy

(3) The result may be used reliably in the region of [Si] < 20%. If [Si] > 20%, SiC precipitation is inevitable. In this case, $\alpha_c \neq 1$, and

$$\alpha_{\rm C} \alpha_{\rm Si} = \exp(\Delta G_{\rm SiC}^0 / \rm RT)$$
 (37)

on the curve. ΔG_{sic}^{0} is the standard free energy for the formation of SiC. The investigation on the effect of SiC precipitation by means of SELF-SReM4 has been



Fig. 3 Comparison between the calculated iso- α_{Si} Curves and the Dresler's and Chipman's results in C-Fe-Si alloys

made. It will be discussed in other papers.

(4) There are four relations between these parameters β in different ternaries. So, these four equations could be used to check the reliability of the boundary conditions and select the boundary conditions as well.

$$(\beta_{j_0})_{134} = \sum_{0}^{k} (\beta_{j_k})_{123} \quad (2 \le j \le j')$$
 (38)

$$\sum_{1}^{i'} (\beta_{j1})_{134} = \sum_{1}^{k'} [(\beta_{jk})_{124} - (\beta_{jk})_{123}] \quad (2 \le j \le j') \quad (39)$$

$$\sum_{1}^{i'} (\beta_{k1})_{234} / (1 - k) = \sum_{1}^{j'} [(\beta_{jk})_{124} - (\beta_{jk})] / (1 - j) \quad (2 \le k \le k') \quad (40)$$

$$(\beta_{k0})_{234}/(1-k) = \sum_{2}^{j} (\beta_{jk})_{123}/(1-j) \quad (2 \le k \le k')$$
 (41)

6 Conclusion

In this paper, activities of the components in C-Mn-Fe-Si have been calcu-

lated using SELF-SReM4. In order to realize this , 54 values of A_{jkl} involved in the model have been evaluated based on the boundary conditions. By comparing the results from the model with those from generally recognized research work in C-Mn-Si and C-Fe-Si , it is proven that the model SELF-SReM4 is reliable and the component activities in C-Mn-Fe-Si calculated using the model are reasonable.

References

- [1] Zhang Xiaobing. SELF-SReM4 Model of Evaluating Component Activities in Quarternary Metallurgical Melts and Its Applications. [Ph. D. Thesis]. Shanghai University, 1996 (in Chinese)
- [2] Jiang Guochang, Zhang Xiaobing, Xu Kuangdi. Acta Metallurgica Sinica, 1992, 5b:
 476 (in Chinese)
- [3] Katsnelson A, Tsukihashi F, Sano N. ISIJ Intern., 1993, 33:1045
- [4] Hultgren R. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York : Wiley , 1973 , 487
- [5] Tanaka A. Trans. JIM. , 1979, 20:516
- [6] Schurmann E, Kramer D. Giesserei Forschung, 1969, 21:29
- [7] Gee R, Rosenqvist T. Scand. J. Met., 1978, 7:38
- [8] Tuset J Kr, Sandvik J. SINTEF Research Report (340358), 1970
- [9] Dresler W. Trans. ISS. , 1990, 3:95
- [10] Chipman J, Baschwitz R. Trans. Met. Sci., 1963, 227:473
- [11] Chipman J, Alfered R M, Gott LW et al. Trans. AIME, 1952, 44:1215

高温拉曼光谱技术及其在 硅酸盐中的应用^{*}

摘要本文评述了高温拉曼光谱实验技术及实验装置的最新进展,介 绍了上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室在原有 JOBIN Y VON U1000 型拉曼光谱仪上所作的适合于高温测定的两种改造. 一是配备了显 微热台 实现了高温达 1 623 K 的显微拉曼(Micro-Raman),它具有样品量 少、升温速率快、空间分辨高(精度 1~2 µm)、可选气体保护、操作和测定简 便等特点. 二是采用了时间分辨检测技术 配备了铜蒸气脉冲激光器和温度 可达2 000 K的高温炉,以实现2 000 K温度下的宏观拉曼(Macro-Raman). 此 外 还涉及了高温拉曼光谱在硅酸盐领域中的应用.

长期以来,拉曼光谱一直是研究物质微观结构极其重要的手段之一.但 是,由于过去激发光源采用光强较弱的汞灯,以至于拉曼现象从发现直到70 年代,其应用主要只局限于有机物分子的结构测定.随着激光光源的产生,由 于极大地提高了入射单色光的强度,显著增强了物质的拉曼信号,因而为拉 曼光谱技术的进一步开拓发展及广泛应用提供了可能.其测定对象已扩展到 诸多无机物,其应用业已渗透至半导体、冶金、地矿、医学、玻璃、陶瓷和晶体 生长等各个领域,成为必不可少的物质微结构研究的强有力手段.

1 高温测定的必要与难点

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

迄今为止 高温状态研究所用的试样仍大都由高温淬冷而得[1],但试样

^{*} 本文合作者:尤静林、黄世萍、蒋国昌.原发表于《中国稀土学报》,16(专辑),1~8 (1998)
淬冷所致的"非晶态"受冷却条件的影响很大,与真实的高温状态有本质的 区别.这样,便不可避免地导致偏颇乃至错误.另外,许多高温高压下的物理 化学反应,诸如在冶金熔体、地质反应及晶体生长过程中,都需要实时监测. 这样既得到反应物和产物的结构信息,还可获取反应中间体及其变化过程的 信息.因而,建立和完善高温高压拉曼光谱不仅十分必要,还具有非常重要的 意义.目前,高压拉曼技术已得到较为普遍地应用,但高温拉曼由于存在背景 黑体辐射的难题,需要在实验装置上添加必要的附件和改进检测方法.

2 高温拉曼技术与实验装置

2.1 获得高温拉曼光谱的方法

高温拉曼光谱可以划分成三个温度段 即低温段、中温段和高温段、从常 温至1200K为低温段,这一温度段可以沿用常规拉曼光谱方法,此时,背景 的黑体辐射尚弱,还未形成明显严重的干扰。如果辅加切光器和锁相放大技 术^[2]则可有效地改善测得的拉曼光谱图质量.从1 200 K至2 000 K为中温 段 这一温度段背景的黑体辐射已严重干扰了拉曼信号的采集 并且随着温 度的升高,拉曼谱线将"淹没"在背景之中,无法分辨和检出. 解决这一问题 有三种方案可选择:其一,通过改变光源激光的波长^[3],采用波长较短的激 发线(由原来的可见激光调至紫外激光)即使拉曼谱线落在波长更短、离黑 体辐射中心更远的光谱频率范围 拉曼强度也会因之随光源频率的四次方得 到额外的增强. 然而, 它要求有较强的稳定的紫外激光光源和谱仪内双光栅 良好的紫外响应性能 加之 短波长激发光带来的样品荧光几率的提高 极大 地限制了这一方法的应用.其二 将显微镜与谱仪偶合 再配备以显微热台, 即采用显微高温拉曼技术^[4] 它的最新进展是采用新一代的共焦显微镜 即 采样空间由原来沿光轴方向较长的"柱状"变为沿光轴方向可调的更小的 " 点状 " 有效地抑制采样空间以外的高温背景辐射 进一步提高了单位体积 的拉曼信号强度,也即提高了信背比.这一方法被认为是"空间分辨法".但 是 它并不能完全消除背景辐射 对于更高的温度范围 必须要作背景辐射的 校正.无疑 这一校正会影响谱图的准确性 其可行性尚有待讨论.其三 以铜 蒸气脉冲激光器^[5]代替连续的氩离子激光器,并配以脉冲同步计数.即在极 短的10 ns的脉冲时同步记录拉曼散射和仅此时间内相应的背景辐射,而在 两个相邻脉冲间10⁵ ns的时间间隙里,并不记录背景辐射至计数器.拉曼信号 因高的脉冲功率而增大,而背景因计数器在脉冲间隙不计数而大幅下降,信 背比显著提高.这一方法又被认为是"时间分辨法".由于铜蒸气脉冲激光器 输出的激光光斑较大,因而目前只能在宏观的加热炉中放置样品测量."时间 分辨法"可以获得信噪比优良的拉曼谱图,这也是目前可以十分确信在更高 温度范围即大于2000 K的高温段可以稳定获得谱图的方法.

从以上分析可以看出,采用"空间分辨法"的显微拉曼和采用"时间分辨法"的宏观拉曼将是今后高温拉曼光谱发展的主导,并且随着科学技术的进步,将得到不断改进和完善,甚至有可能实现这两种方法的融合,达到更为理想的光谱测量效果.

2.2 共焦显微高温拉曼光谱仪

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

选——钢铁冶金卷(B

共焦技术早在 70 年代就被 Delhaye、Dhamelincort^[6]和 Rosasco 等人^[7]引 入显微拉曼中来,但真正实现测量则在 90 年代初,并由一些公司^[8,9]生产出 了商品化的共焦显微拉曼谱仪. Gillet^[10]等则将其应用于高温,包括使用显微 热台加热方式、采用氩离子连续激光和共焦型显微拉曼,用 CCD 作为探测 器.

上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室(SELF)在原有 JYU1000 型 拉曼光谱仪上,配置了 Olympus BH-2 微区分析用显微镜和 Leitz Microscopy Heating Stage 1350 型显微热台,探测器为单道扫描,光源仍用Ar⁺ 514.5 nm 或488.0 nm激发线,已实现了高温达1 600 K的显微拉曼.在高温实验中,由于 坩埚小,所需样品少,升温速率快,可在几分钟内达到预定的加热温度.表1 列出了低温相偏硼酸钡晶体(β-BBO)的主要谱线频率随温度的变化. 它表 明,β-BBO 晶体中基团和离子之间以及基团内部各原子之间的相互作用随温 度升高而减弱 相关振动模软化,谱线频率低移并展宽,但仍保持着近邻原子 间的键合.α 石英465 cm⁻¹振动模的展宽并低移至462 cm⁻¹(如图1 所示)表 明 硅氧四面体的有序化结构随温度升高而降低.

温度/K 振动模式	293	1 173 升	1 253 温	1 263	1 353	1 583	1 353 降	1 263 温
V _{B-O}	1 540 152 6	1 524	1 520	1 518	1 518	/	1 498	1 496
$v_{i}(B_{3}O_{6})^{3}$	637	634	634	632	632	628	630	630
Be ²⁻	174	162	160	158	158	/	/	/

表1 ^{β}-BBO 晶体主要谱线频率 (cm⁻¹) 与温度的关系^[11]

558



2.3 采用时间分辨检测的宏观高温拉曼光谱仪

此外 *S*ELF 还引进了光谱信号的时间分辨检测技术,以实现2 000 K温度 下的宏观拉曼.这一"时间分辨法"是由俄罗斯科学院普通物理研究所的 Sobol 博士等于 80 年代末期开发成功的.方法的要点前已介绍.由于采用铜 蒸气脉冲激光器 ,此时,试样上的激光聚焦斑点直径约30 μm,而此斑点上的 激光功率密度可达10⁹ W/cm²,远远大于采用氩离子激光时该点上的功率密 度(约10³ W/cm²) 因此前者激发出的拉曼散射强度也自然大得多.而且,采 用光电倍增管的过电流保护后,可以显著地开大狭缝直至2 500 μm,而不会 使谱线发生畸变,这对于谱线宽度本来就宽的高温拉曼谱线来说,并没有什 么影响.

3 高温拉曼光谱在硅酸盐中的应用

硅酸盐涉及较广 玻璃、地矿、冶金熔渣等都与之密切相关.用高温拉曼 光谱来研究,可通过振动频率和谱线线形的分析,获取诸如结构组成、分布、 有序性及相变等信息,并且进而计算高温状态下的宏观物理化学性质.

3.1 基本微结构单元——硅氧四面体(SiO_4)

无论石英晶体还是石英玻璃均是由硅氧四面体(SiO₄)相互连接形成的

二、研究论文

立体网状结构,石英玻璃区别于石英晶体则是其内部的非晶态,即短程有序, 长程无序,并且,硅氧四面体间通过顶点相互连接^[12].在碱金属和碱土金属 的硅酸盐玻璃中,随着金属氧化物含量的增加,强的拉曼峰分别出现在 100 cm⁻¹、1000 cm⁻¹、900 cm⁻¹、850 cm⁻¹附近^[13],它们分别对应于 SiO₄ 四 面体中包含 3、2、1 和 0 个桥氧(即 Q³、Q²、Q¹ 和 Q⁰)的 Si—O 间对称伸缩振 动.这些谱线的出现与网络结构聚合状况的逐步消除相一致,因而阳离子被 称为"网络修饰子".特别地,作为两性的铝则既可以取代硅成为四面体中 心,也可以作为网络修饰子.而这些特征谱线的相对强度则表明了在给定化 学组成及温度条件下含不同桥氧的硅氧四面体种类的多少.

3.2 有序程度随温度的变化

国連

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

选——钢铁冶金卷(B

对结构变化的灵敏 ,使得高温拉曼光谱作为研究不同温度条件下硅酸盐 结构强有力的工具. 正如图 1 所示 除非有新相产生 特征谱线一般均会随温 度的升高发生位移、展宽乃至多峰合并 ,而这正是体系中(大约距离100 A)结 构无序化的反映 ,并与电子显微镜的观察结果一致^[14]. Cynn^[15]等用拉曼光 谱研究测定了高温下 MgAl₂O₄ 尖晶石中阳离子的有序程度. Salje^[16]则创造 性地将 Landau 理论应用于碱金属长石的 Al-Si 无序化测定 ,开发了以拉曼振 动强度随温度的变化率作为参数定量测定 Al-Si 和碱金属阳离子的有序化程 度的方法. 这一技术无疑会在铝硅酸盐及其他矿物的有序化测定中发挥重要 作用.

3.3 相结构表征与相变

在硅酸盐的相结构鉴别中,显微拉曼由于具有小至微米的空间分辨力,因而比宏观拉曼在对不均匀或相分离体系的研究中具有明显的优势. McMillan等^[17]用显微拉曼研究了在数分钟内被加热至580 的 β -Mg₂SiO₄ 观察到了类似低压相 α -Mg₂SiO₄ 的拉曼谱,但在600~700 cm⁻¹中有额外的谱峰,这些特征表明体系中存在 Si—O—Si 的键合,即在孤立的 SiO₄ 群中还含有 Si₂O₇ 单元. Durben 和 Wolf^[18]研究了在地球物理中非常重要的 MgSiO₃ 的钙钛矿相,观察其在常压下随温度的变化,在大约 300 以上,发现它开始恢复为玻璃.在本质上是晶体点阵受到了压缩,表现为相关拉曼谱峰向高频位移.这一现象则限制了常压下获得此相在高温下的结构信息.最早的温致软模相变拉曼研究是 Raman 和 Nedungadi^[19]于 1940 年观察到石英207 cm⁻¹和147 cm⁻¹的宽峰随温度的上升迅速向低频迁移,直至转变温度T_c时, 147 cm⁻¹彻底消失,提出了 α-β 石英随温度变化而导致的相变,此后,又 为许多研究者所证实^[20,21]. Wang 等^[22]也观察到了被认为是地壳主成分 MgSiO₃ 的钙钛矿相的一级相变,而 Gillet^[23]在研究高压(至21 GPa)、高 温(至1 450 K)下 CaTiO₃ 的钙钛矿相的行为时,则发现了曾为热测定和 X 射线衍射所预示的正交晶型–四面体–立方晶型间的相转变.

3.4 熔体

Mysen 和 Frantz^[24]采用显微拉曼系统地测量了不同成分 Na₂O-xSiO₂(x = 7 5 3 2)随温度变化直至熔融态(低于1 500)的拉曼光谱,获得了丰富的结构信息. Gillet^[25]、Farber and Williams^[26]则已开发了将显微拉曼与高温高压相结合,且采用电阻炉或激光加热的方式测定硅酸盐及其相关熔体. 而更高温度条件下的稳定测量和避免高温试样的挥发则仍须予以足够的重视.

3.5 热力学性质的计算

由于点阵振动是晶体热能的主要来源,而一个完整的振动光谱,通常用 振动的态密度g(ω)来表示,因而可以通过光谱来计算振动的比热容 C_v(T) 和相关的热力学性质^[27].一般说来,总的振动态密度函数并不知道,而是必 须通过实验数据的拟合得到,Kieffer^[28]等采用拉曼和红外光谱数据建立了 态密度的计算模型,并计算了一些矿物的比热容.Gillet^[30]作了有益且重要 的改进,考虑了振动模式的非谐性,使得比热容在高温段的计算更为准确.此 外,有关热膨胀的计算也作了介绍^[30].

4 结语

目前,在硅酸盐高温状态的研究中,在实验方法上尚有高温核磁共振 (NMR)和高温X射线散射等方法,尽管这些方法都还很不成熟,但它们可以 相互借鉴、相互补充.随着实验技术的不断改进,高温拉曼将进一步得到完善 并弥补在更高温度下熔体的研究不足.而在理论研究方面,熔体中原子之间 的键合模型^[31]取代了分子和离子理论,已经成为熔体热力学溶液模型的基 本假设,然而尚需实验进一步的证明.此外,分子动力学和量子化学计算的参 与,使得谱图的标识和表征有了可靠的理论基础,也使这一领域的研究更趋 活力,更加深入.

- 参考文献
- [1] Furukawa T., White W. B. JNCS, 1980, 38 & 39 87
- [2] Iguchi Y., Kashio S., Goto T. et al. Canadian Metallurgical Quarterly, 1981, 20(1) 51
- [3] Yashima M., Kakihana M., Shimidzu R. et al. Applied Spectroscopy, 1997, 51(8): 1224
- [4] Mysen B. O., Frantz J. D. American Mineralogist, 1982, 67 686
- [5] Voron'ko Yu. K., Osiko V. V., Sobol' A. A. In : Bagdasavov S., Lube E. L. ed. Growth of Crystals, Vol. 16, N. Y. & London : Consultants Bureau, 1991 :199
- [6] Delhaye M., Dhamelincourt P.J. Raman Spectroscopy, 1975, 3 33
- [7] Rosasco G. J. In : Clark R. J. H., Hester R. E. ed. Advances in Infrared and Raman Spectroscopy. London : Heyden, 223
- [8] DILOR. Unpublished technical documentation (1991)
- [9] 共焦激光拉曼系统 EG & G 公司内部资料(1994)
- [10] Gillet P. Phys. Chem. Minerals , 1996 23 263
- [11] 李郁 陈凯旋 , 尤静林 , 蒋国昌等. 光散射学报 , 1997 9(2-3) 216
- [12] Jiang Guochang. ISIJ International , 1993 33(1) 20
- [13] McMillan P. Am. Mineral , 1984a , 69 622
- [14] Brawer S.A., White W. B. J. Chem. Phys. 1975 63 2421
- [15] McMillan P. Am. Mineral , 1984b 69 645
- [16] Cynn H. K. S., Cooney T. F., Nicol M. Phys. Rev. B , 1991
- [17] Salje E. Phys. Chem. Minerals , 1985 , 12 93 & 1986 , 13 340
- [18] McMillan P., Akaogi M., Sato R. et al. Am. Mineral, 1991, 76 354
- [19] Durben D. J., Wolf G. H. Eos Trans. Am. Geophys. Union , 1991 72 464
- [20] Raman C. V., Nedungadi T.M.K. Nature , 1940 ,145 :147
- [21] Scott J. F. Phys. Rev. Lett. , 1968 21 907
- [22] Iishi K. Am. Mineral , 1978 , 63 :1190
- [23] Wang Z., Cooney T. F., Sharma S. K. Eos Trans. Am. Geophys. Res , 1991b , 92 8116
- [24] Gillet P., Fiquet G., Daniel I. et al. Geophys. Res. Lett., 1993b, submitted for publication
- [25] Mysen B. O., Frantz J. D. Chem. Geol., 1992, 96 321
- [26] Gillet P., Biellmann C., Reynard B. et al. Phys. Chem. Minerals , 1993a 20 1
- [27] Farber D. L., Williams Q. Science, 1992 256 :1427
- [28] Salje E., Wernecke C. Contrib. Mineral. Petrol., 1982, 79 56
- [29] Kieffer S. W. Rev. Geophys. Space Phys. , 1982 20 827

[30] Gillet P., Richet P., Guyot F. et al. J. Geophys. Res., 1991 11805

[31] Hemley R. J. EOS Trans. Am. Geophys. Union , 1991 , 72 282

High Temperature Raman Spectroscopic Technique and Its Applications on Silicates

Abstract New developments of High Temperature Raman Spectroscopic (HTRS) technique and its applications on silicates are reviewed. And two modified Raman instrumentations for high temperature determination purpose based on JY U1000 Raman spectroscopy in Shanghai Enhanced Laboratory of Ferrometallurgy are introduced. One is constructed as Micro-Raman with the characteristics of up to 1 350°C micro heating stage and high space resolution (1– 2 μ m). The other is assembled as Macro-Raman with time-resolved detect system by using pulsed laser.

Keywords : High temperature , Raman spectroscopy , Silicates , Melts

熔渣键结构模型初探^{**}

<u>匡迪</u>没<u>beroom</u> 选——钢铁冶金卷(B)

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

摘要本文是关于当今熔渣研究工作的方向和方法的讨论.作者认为,现在的首要任务是澄清已发表的熔渣组元活度的精确性.解决这一难题的根本途径是沟通微观键结构与宏观物性.由高温 Raman 谱可直接从熔态获得微观键结构的信息:微结构单元 Q_n的 mole 分数及其特征能量.这些实测的信息为创建更有说服力的模型打下了基础.

火法冶金过程中几乎总有熔渣参与 因此熔渣的组元活度对一个完整的 热力学预测来说是不可缺的基础之一. 但在这方面,实验测定及理论分析的 难度都远远超过关于合金的研究. 合金的组元是元素,熔渣的组元通常指的 是其中的化合物. 一个实用的合金,其中高浓度元素通常不超过4~5个,而 实际熔渣常含有7~8种主要化合物. 元素作为合金的单元,这在宏观上和微 观上完全一致,但熔渣中的化合物仅仅只是一种表观的单元,关于熔渣的微 结构迄今为止人们的了解只限于皮毛.

历史上有过多种熔渣理论或模型,它们都是以某种假设的微结构单元为 基础的.目前 Gaye 模型(Cell Model)和 Pelton 模型(Modified Quasi-chemical Model)在国际冶金界中得到最广泛的应用.本质上,它们都是建立在假设熔 渣微结构单元为 i—O—j 键的基础上的统计热力学模型^[1].i、j 均表示阳离 子 Q表示氧阴离子.模型中含有某种反映键能(各种键的内能或包括相互作 用能)特征量的未知参数,是按已知的宏观性质拟合得到的.然后,它们才可 用于系统地计算宏观性质.这类由局部推测全貌的研究方法有其明显的弱 点 因为:

(1) 推断键能特征量参数的已知宏观性质主要是相应高浓度组元的热

* 本文合作者: 蒋国昌. 原发表于《中国稀土学报》,16(专辑),1~8(1998)

力学资料.因此,它们在炼钢方面的应用可有相当成效,然而对提取冶金等过程的描述难以令人满意.众所周知,提取冶金等过程涉及的是典型的多元还原渣,而且最感兴趣的化合物恰恰是低浓度的.

(2) 宏观热力学性质主要是二元系的热力学资料. 但即使是最普通的 CaO-SiO₂ 中,如图 1、2 所示^[2],两个组元活度随成分变化的曲线就有 5~7 种,且偏差可观. 因此,关键首先在于澄清建模基本依据中的是非.



图 2 SiO₂-CaO 系中 CaO 的活度系数实验结果

熔渣的"光学碱度"曾博得很多冶金学者的青睐,其理论基础是元素的 电负性^[1].密度函数理论(DFT)指出,电负性这个经典的化学概念业已有了 长足的变化.实际上每一种键都有其特定的电负性,而且随着该键所处微观 二、研究论文

环境的变化 其电负性是不同的. 每一种" 键簇 "或微结构单元也都有其相应 的电负性^[3].

匡迪

议选

----钢铁冶金卷(B

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

按 DFT,键或微结构单元的电负性也就是微观的"化学位",μ = ∂E/∂ρ. 这就是该键或微结构单元参与某一反应(或混合成溶液)而失去或 获得单位电荷时的能量变化^[3]. 热力学上,组元活度与组元在某一体系中 (或环境下)的化学位是同义的.所以宏观上的组元活度实际上本是该系微 观"化学位"的反映,设法打通微观键结构与宏观物化性能间的渠道,才能 从根本上辨别是非,建立正确的概念和理论.有一些模型(如张鉴的共存模 型^[1]),假设熔态下存在化合物分子.实质上这些化合物分子很可能是某一 非电中性"键簇".若按此观点进行修改,则可能实现宏观和微观的统一.事 实上,粘度、介电常数和折射率等也取决于键结构.所以阐明微观键结构实 乃一本万利的功绩,有了关于微观键结构的正确知识,人们不难系列地预 报许多物性.

为了能从根本上澄清已发表的熔渣组元活度的精确性,必须解决微观 键结构的研究法问题.最早的实验方法自然要数 X-RDF.现在已有了许多 先进的测定方法,例如中子散射、XPS、EXAFS、MAS-NMR 和 Raman 谱等 等.所有这些方法都各具特点,不是可以相互替代的.用激光照射样品所获 得的 Raman 散射,其优势在于能提供该样品中分子振动(和转动)行为的 信息.

但是,为了能揭示熔体的分子结构,测试必须在熔态下进行;因为物质的高温性能决定于它们高温下的微结构.所以研究无机熔体时,不仅要选用多种仪器进行测定以求获取可相洽的结果,试样的准备也极其重要.多年来,人们往往用激冷而成的"非晶态"作为检测熔体的样品,这是导致很多谬误的根源.因为没有一种淬冷手段,能将无机物的高温结构毫无改变地保留到室温.此"非晶态"并非那"非晶态",更非熔态.Raman谱是现在几个能在高温下直接进行无机熔体键结构测定的实验方法之一,因此高温Raman谱的测定已引起众多研究人员的强烈兴趣.在冶金、晶体生长、玻璃和陶瓷、地球化学、功能材料等领域里, 有很多课题(如固体的高温相变、熔盐电化学反应等)都要依赖高温Raman谱测定.

在高温下测定 Raman 谱需专门的技术. 主要问题在于温度愈高,背景的 热辐射愈强烈,因此难于保证足够大的信号-背景比. 上海大学上海市钢铁冶 金重点实验室(SELF)全面考察了各种技术,已与俄罗斯科学院合作,在上海 大学实现2 000 K的水平上稳定地读谱. 2000 年争取达到在2 500 K下稳定读



图 3 1950 K下 LaNbO₄ 的高温 Raman 谱

谱的目标. 图 3 是在1 950 K下所测 LaNbO₄ 的高温 Raman 谱^[4].

钢铁冶金的熔渣一般属于硅酸 盐系统. 如上述, Pelton 模型和 Gaye 模型均以 i—O—j 键作为微结构单 元. 而玻璃化学界和地球化学界则 相当一致地认为,硅酸盐的微结构 单元是硅氧四面体. 通常,一个 Si⁴⁺ 离子和四个 O²⁻ 成键. 处于 Si—O— Si 中的 O²⁻ 被称作"桥氧",处于 Si—O—M 中的 O²⁻ 被称作"非桥

氧". 这里 M指的是 Ca²⁺、Na⁺等碱性阳离子 若以 Q_n 表示硅氧四面体 ,n = 0 ,1 ,2 ,3 ,4 ;它表示该硅氧四面体所含桥氧数 ,即可有五种不同的 Q_n. Raman谱不能直接给出 i—O—j 键的信息 ,但有这些 Q_n 的直接信息. 室温下 , 硅酸盐的 Raman 谱图是若干个谱峰. 谱峰的横坐标是波数 称为 Raman 位移 (Δv). 有一些晶体 ,它们只含有单一的 Q_n. 其谱峰是单一的 ,该 Δv 也对应于 该 Q_n ,如表 1 所示. Na₂O-SiO₂ 系中随着温度升高 ,点阵无序化增强 ;每一 Q_n 的特定 Δv 降低 ;" 峰"逐渐展宽(每一 Q_n 都相应于某个特定的 Δv 范围) 相互 部分重叠 ,而变为"包络线". 这就是说 ,组成给定的熔体中常有几个 Q_n 共存 , 并且它们之间还有如下的平衡:

$$2Q_{n} = Q_{n-1} + Q_{n+1}$$
 (1)

因此 高温 Raman 谱读出后首先要经过解谱处理.

化合物	结晶结构	O _{nb} /Si	Q _n
SiO ₂	三维・网络	0	Q_4
Na ₂ O-2SiO ₂	二维・片状	1	Q ₃
Na_2O-SiO_2	一维・链状(环状)	2	Q ₂
$3Na_2O-2SiO_2$	二聚体	3	Q ₁
2Na ₂ O-SiO ₂	孤立体	4	Q ₀

表1 $Na_2 O-SiO_2$ 系中具有单一微结构单元的化合物

文

二、研究论

多数研究者都认为, 硅酸盐的 Raman 谱主要处于 850~1 200 cm⁻¹区段, 见表 2.

研 究 者	试样组成	Q_0	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
Matson ^[5]	$< 30\% M_2O$	850 ~ 880	900 ~ 920	928 ~ 954	1 078 ~1 110	1 134 ~1 170
lguchi ^[6]	< 59% MO	862 ~ 870	920	930 ~ 985	1 070	
Fukumi ^[7]	$< 45\% M_2O$	850	900	950 ~ 970	1 100	1 150
Tsunawaki ^[8]	< 60% MO	880 ~ 890	920	960 ~ 975	1 030 ~ 1 050	1 150

非晶形硅酸盐系中 Q_n 的 Raman 位移 $\Delta v/cm^{-1}$ 表 2

图 4 是 850~1 200 cm⁻¹区段中硅酸盐 Raman 谱的包络线及解谱的

结果[8].由此即可得到每个 Q。的特征谱峰.这些谱峰的 纵坐标(散射强度,I)、横坐 标(Δv)和半宽(谱峰半高处 的全宽 fwhm 或 hwhm = 0.5 fwhm) 就提供了所需的 键结构信息.

医迪

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

选——钢铁冶金卷(B)





$$I(v_0, v_j)_{n \leftarrow m} = \sigma(v_0, v_j)_{n \leftarrow m} \cdot g_s \cdot N'(2J + 1) \frac{1}{Z'} exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) I_0 \qquad (2)$$

I。和 v。分别是入射激光束的强度和波数;下标" n ← m"表示该微结构单 元的能级由 m 态跃迁到 n 态: $\sigma(v_0, v_i)_{n \in m}$ 称为 Raman 散射截面值 g_s 是 与自旋量子数 s 有关的统计权重 ;J 是该微结构单元的角动量量子数 ;Z' 是参与振动的所有微结构单元的能态总数; E_m为 m 态时该微结构单元 的能量. 而 N' 与该微结构单元 j 的数量有关; v_i 是 j 的特征 Raman 位移.

Gave 模型和 Pelton 模型中的点阵全是密排的. 所以,各种 i—O—i 键 的 mole 分数可按渣组成进行定量计算. 实际上, 玻璃化学早就证明, 温度 高于液相线 120 K 以上时熔渣即在缺氧状态下,也就是说点阵中会有空 穴存在^[10]. 可见,对于熔渣,其所含各种 i—O—j键或 Q_n的 mole 分数应该 依赖实测确定。

Raman 谱的理论还指出^[9]:

$$\Delta v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{F}{M}}$$
 (3)

c 是光速 ;M 中折合质量 ;F 乃振动键的" 力常数 " ,是一个与化学键势能 函数有密切关系的物理量。例如 ,近似地有

$$F = \alpha J_{d} \left(\frac{[EN]_{1} - [EN]_{2}}{r_{12}^{2}} \right) + \beta$$
(4)

 α 、 β 是常数 J_a 为键级 r_{12} 是两个微结构单元1 和2 的间距 EN 是其电负性。 由此不难理解 根据系统测得的各种 Δv 可以导出各个 Q_a 在不同微观环境中 的特征能量。

如上述 MAS-NMR 也是一种重要的分子结构研究方法。MAS-NMR 谱的横坐标称为化学位移 ,它与 Raman 谱中的 Δv 相应 ,也是 Q_n 特征能量的一种表征。Maekawa 等^[11]用 MAS-NMR 谱研究硅酸盐玻璃 ,发现这些化学位移 是熔渣组成的线性函数 ;且室温下各 Q_n 的平均化学位移和光学碱度有经验 性的直线关系。

由 Raman 谱导出各个 Q_n 的特征能量,需要分子动力学(MD)计算的 配合。

1)因为 Δv 与 EN 直接有关,而上文已说明:EN 是一个微结构单元参与 某一反应(或混合成溶液)而失去或获得单位电荷时的能量变化。所以若用 MD 算出化合物混合而成熔渣时该键所具电荷的变化 Dr,该微结构单元的 DE 自然也就确定了。

2) 化合物混合而成熔渣时的混合反应可写作:

$$SiO_2 + \psi M_2 O = Q_0 + Q_1 + Q_3 + Q_4 + M_2 O$$
(5)

通常 $5 \uparrow Q_n$ 不会同时出现一个组成给定的熔渣内。事实上 $Q_0 \models Q_4$ 的共存 正是两互不溶液相形成的标志。而且 ,在 1 873 K 的 Na₂O-SiO₂ 和 CaO-SiO₂ 熔渣中独立的 M₂O 趋于零 ,但该温度下的 FeO-SiO₂ 和 MnO-SiO₂ 熔渣中 M₂O 不能忽略。

利用 Raman 谱中相应各 Q_n 的谱峰所覆盖的面积(即考虑了 I 和 fwhm 的 共同作用)可给出不同条件下的各 Q_n 的 mole 分数 X_n 和反应(1)的平衡常数 K_n 。另一方面 化合物混合而成熔渣时的混合反应自由能可写作:

$$\Delta G_{\rm m} = \sum X_{\rm n} (G_{\rm n})_{\rm m} + \psi_{\mu} (G_{\rm M_2O}) - G_{\rm SiO_2}^0 - \psi G_{\rm M_2O}^0$$
(6)

二、研究论文

由于 ΔG_m 可利用 MD 计算 ,所以按式(6)可拟合到各 Q_n 在不同微观环境中的生成自由能。以下是此拟合中可用的约束。

1)上文已指出:某些化合物晶体含单一的 Q_n,其标准生成自由能是式
 (6)中各(G_n)_m的极值。

2) 当熔体组成恰是正交化合物的组成时,该熔体只含 Q_0 ,混合反应简化成:

$$\operatorname{SiO}_2 + 2\operatorname{M}_2\operatorname{O} = \operatorname{Q}_0 \tag{7}$$

所以在该组成下,可引入该正交化合物的标准生成自由能。

3) 反应(5)可分解为:

匡

——钢铁冶金卷 (B

Selected Works of Xu Kuangdi on ferrous metallurgy (B)

$$\operatorname{SiO}_{2} + \left(2 - \frac{n}{2}\right) M_{2} O = Q_{n}$$
(8)

它们的平衡常数 K_a 与反应(1)的平衡常数 K_a 之间有如下的关系^[11]:

$$K_{n} = \frac{K_{n+1}K_{n-1}}{K_{n}^{2}}$$
(9)

因此 $h K_n$ 可以确定各 $(G_n)_m$ 的关系.

以上两大类计算的结果应是相洽的.

众所周知 , Gaye 模型和 Pelton 模型都将体系的混合自由能 ΔG_m 或组元 活度表达为i—O—j 键的 mole 分数(X_i)及其特征能量(E_i)的函数^[1].

$$\Delta G_{m} = f_{g}(X_{ij} \cdot E_{ij})$$

$$a_{SiO_{i}} = f_{a}(X_{ij} \cdot E_{ij}) \qquad (10)$$

而这两类关键参数都非实测值. 现在,依赖高温 Raman 谱,由 I 和 Δv 等提供的键结构信息自然也就为模型精确性的改善创造了条件.

当然可以从各 Q 的信息分解出各 i—O—j 键的信息 因为^[12]:

$$E(Q_{n}) = nE(O_{b}) + (4 - n)E(O_{nb}) + nE(Q_{n} \sim Q_{n})$$

+ 0.5[n(n - 1)E(O_{b} \sim O_{b}) + (4 - n)(3 - n)
$$E(O_{nb} \sim O_{nb}) + 2n(4 - n)E(O_{b} \sim O_{nb})]$$
(11)

 $E(O_b)$ 、 $E(O_{nb})$ 表示内能; $E(Q_n \sim Q_n)$ 、 $(O_b \sim O_b)$ 、 $E(O_{nb} \sim O_{nb})$ 、

 $E(O_b \sim O_{nb})$ 表示相互作用能,但直接的是按中心原子模型的思路构筑如下 关系:

$$\Delta G_{m} = f_{g}^{*} (X_{n} \cdot E_{n})$$

$$a_{so} = f_{a}^{*} (X_{n} \cdot E_{n})$$
(12)

这就是创建 SELF-BoSS 模型,即熔渣键结构(bond structure of slag)模型的基本思路.



- [1] G. C. Jiang. K. D. Xu, S. K. Wei. ISIJ International. 1993, 33(1):20
- [2] Hongjie Li. Thermodynamic Properties of CaO-SiO₂ Melts. (内部资料) 1995.5
- [3] Sen K. D , Jorgensen C. K. Electronegativity (66 Structure & Bonding), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 1987
- [4] Воронъко Ю. К, Кудрявцев А. Б, Соболъ А. А, Сорокин Е. В. В ы кот емперат урная Спект роскопия КРС-Мет од Исследова Фазовых Превращений в Лазерных Крист ллах. Труды Ит ит ОБщей Физики, 1991, Том 29, Академия Наук СССР
- [5] D. W. Matson, S. K. Sharma, and J. A. Philpotts. J. Non-Crystal. Solids, 1993, 58: 323
- [6] Y. Iguchi, S. Kashio, T. Goto, Y. Nishina, and T. Fuwa. Can. Metall. Q. 1981 20 (1):51
- [7] K. Fukumi , J. Hayakawa , T. Komiyama. J. Non-Crystal. Solids , 1990 ,119 : 297
- [8] Y. Tsunawaki, N. lwamoto, T. Hattori and A. Mitsuishi. J. Non-Crystal. Solids, 1981, 44:369
- [9] 徐培苍 李如璧. 地学中的拉曼光谱. 陕西科学技术出版社. 1994
- [10] P. Balta, E. Balta. Introduction to the Physocochemistry of the Vitreous State. Abacus Press, 1976
- [11] H. Maekawa , T. Maekawa , K. Kawamura and T. Yokokawa. J. Non-Crystal. Solids , 1991 , 127 :53
- [12] S. J. Gurman. J. Non-Crystal Solids , 1990 , 125 : 151

Study on the Bond Structure Model of Slag

Abstract The paper is mainly focus on the investigation of molten slags.



For thermodynamic properties of molten slags , the key issue is to distinguish the accuracy of experimental data in binary systems. The fundamental approach for this task is getting through the micro bond structure and macroscopic reaction activity. The mole fraction of basic micro unit Q_n and their specific energy can be obtained directly by high temperature Raman spectroscopy. The measurement information provide the basic knowledge of bond structure model of molten slags.