

钼电极及水冷套的工况分析^①

宁 伟 路 飞 夏良玉 陈贵康

(东华大学无机非金属材料研究所 ,上海 200052)

摘要 :从钼电极及其水冷套基本的理化特性和结构特点进行理论和实践的比较 ,研究分析钼电极及水冷套的运行状况 ,特别对易出现的问题 ,提出了一些改进措施和应对办法。

关键词 钼电极 水冷套 氧化 侵蚀

中图分类号 :TQ171.6+23.2 文献标识码 :B 文章编号 :1000-2871(2001)05-0056-05

Analysis of Operating Situation of Water Cooling Jacket for Molybdenum Electrode

Ning Wei , LU Fei , XIA Liang-yu , CHEN Gui-kang

随着玻璃电熔技术的快速发展 ,作为该技术关键之一的钼电极及水冷套尤为被人看重 ,它不仅能防止重大事故的发生 ,而且也为企业节资降耗乃至整座熔炉运行寿命的延长提供有益的帮助。为此 ,人们对钼电极及水冷套性能的改进工作从未中断过。主要从材料、结构、冷却水的压力、水质等入手 ,以及对侵蚀温度、三相界面条件下的钼电极工况及性质进行系统的研究分析 ,不断推出新的、更合适的水冷套以及相关水冷系统。单水冷套专利在全世界就有二十余项。以下就钼的特点、水冷套保护状态下经常出现的问题及研究分析结果作一论述。

1 钼电极的特性

钼电极之所以最广泛地用于玻璃熔制 ,主要是其与玻璃的浸润角很小(即浸润性好) ,且具有一般金属的特性(见图1) 。尤其是钼具有很好的导电性能 ,其电阻率见表1。

钼在玻璃中作为电极使用时其强度非常重要 ,而强度增加与碳化物的弥散强化有关 ,碳以 Mo_2C 形式分布于柱状晶界之中 ,在加工和再结晶过程中 ,碳化物重新溶解和脱落 ,因而影响钼的机械强度并在玻璃液中产生小气泡。室温及高温下钼的强度情况见表2和表3。

钼粉的化学成份(即纯度)也是衡量钼电极优劣的主要指标 ,钼粉化学成份的国家标准见表4。

$\text{FMo}-2$ 钼粉不适宜作电极材料 ,在玻璃质量要求高的场合 , $\text{FMo}-1$ 的指标也不能满足要求 ,需特别对待 ,用于玻璃生产的钼电极化学成份 ,最好要符合以下要求 : $\text{Mo} > 99.93\%$, $\text{Cr} \leq 50\text{ppm}$, $\text{Ni} \leq 50\text{ppm}$, $\text{Fe} < 50\text{ppm}$, $\text{C} < 50\text{ppm}$, $\text{Pb} < 2\text{ppm}$, $\text{O} < 40\text{ppm}$,且有一套特别的分析方法 ,从而消

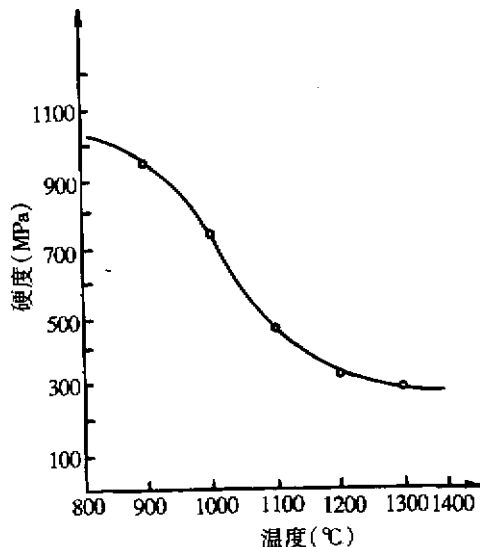


图1 硬度与温度关系曲线

除由于钼电极引起的玻璃气泡、着色等缺陷以及钼本身的变形、蠕变。如钼与碳、与一氧化碳、与碳氢化合物在 800℃ 以上时生成 Mo_2C ,其电阻率比钼增加了约 19 倍。

表 1 不同温度下金属钼的电阻率

温度 (°C)	20	1200	1330	1400	1500
电阻率($\times 10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$)	5.17	33	41.1	45	46

表 2 室温下钼的拉伸强度

变形量(%)	屈服点(MPa)	抗拉强度(MPa)	延伸率(%)	收缩率(%)
87.1	4.4	5.3	17.0	23.0

表 3 高温条件下的钼电极强度

状态	变形量(%)	抗拉温度(°C)	抗拉强度(MPa)	伸长率(%)
Mo 轧态	77.3	1200	1.0	53.4
Mo-0.5Ti 轧态	77.3	1200	3.73	7.2

* 钼电极的技术参数是作者与上海钢铁研究所共同实测的结果。

表 4 金属钼粉化学成份的国家标准(不大于 %)

元素	Pb	Bi	Sn	Sb	Cd	Fe	Ni	Cu	Al	Si	Ca	Mg	P	C	O
FMo-1						0.006	0.003	0.001	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.010	0.25
FMo-2	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.030	0.005		0.005	0.010	0.004	0.005	0.005	0.020	0.25

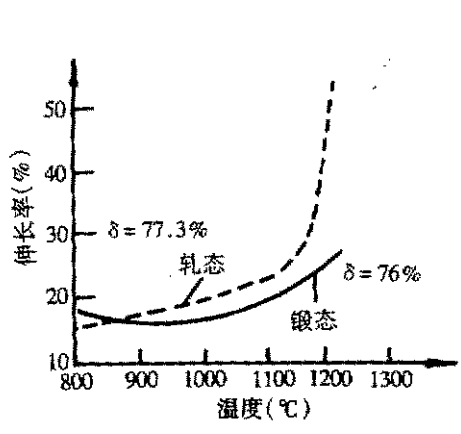


图 2 钼棒使用温度与伸长率之间关系

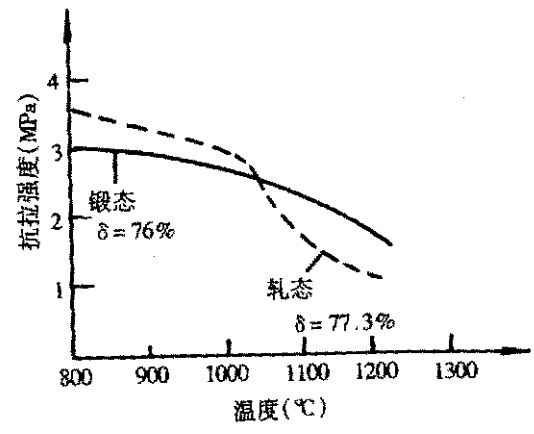
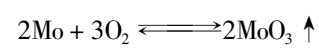


图 3 钼棒温度变化与抗拉强度之间关系

钼电极在高温玻璃中化学稳定性较好,其被侵蚀主要体现在氧化作用上,钼在 400℃ 时开始氧化形成不挥发的一氧化钼 (MoO) 和二氧化钼 (MoO_2),它们是一种粘着性的氧化层,从而阻止钼的进一步氧化,其氧化速率取决于钼及氧通过的氧化物扩散速率,而在 500 ~ 700℃ 时氧化层边形成边挥发,打破了原来的平衡,破坏了原氧化物保护层而生成了黄色气体状的三氧化钼 (MoO_3)。



钼裸露出新的表面,继续被氧化成 MoO_3 ,如此不断地反复氧化和挥发,形成钼电极不断侵蚀的过程。钼由于抗氧化能力较差,因而要求在 400℃ 以上必须隔绝空气或是浸没在玻璃液中,以杜绝与空气接触。

在高温玻璃液中以化合形式和物理溶解形式吸取的水蒸气、氧、二氧化碳等气体均对钼产生氧化作用,虽然氧化速率非常缓慢和微弱,但却从不间断,特别当局部过热时,由于大量升腾的气泡吸附,加速钼电极的侵蚀,一般情况下,钼的中心部位含氧量约为 0.004%,表层高达 0.3% 以上,钼电极表面也常会出现绿色或

淡蓝色(Mo 与 MoO_2)覆盖物、褐色的 MoO_2 与 MoO_3 混合物, MoO_3 的蒸发或产生 MoX (若玻璃中含有 SO_3^{-2} 时)或生成 CO_2 ,使钼电极附近玻璃产生聚集气泡,钼表面上的 MoO 除熔入玻璃中之外,还存在着氧化钼中的氧以热扩散的方式向钼基体中渗透,其扩散速率约为 $2\sim 5\text{mm/a}$,这种消耗速率取决于玻璃液的成份,特别是氧化剂、温度及自身工作负荷和杂质含量。熔制质量要求较高的玻璃时,最好使用熔炼钼电极而不是烧结钼电极,因为后者的含氧量往往是前者的 $1\sim 6$ 倍。

2 水冷套的种类、结构与安装运行

水冷套是保护电极和熔炉的有效设施,其主要作用有:

- 将电极固定到需要的位置上,且有利于电极的推拉顶升;
- 防止电极在没有被玻璃覆盖的过渡部分被氧化;
- 防止电极插入部分周围耐火材料的温度过高,避免造成电极周围耐火材料局部损坏。

根据以上要求,电极冷却水套在不同场合、不同玻璃品种、不同插入形式和工艺要求情况下有多种形式,其中包括间接水冷却保护套、直接水冷却保护套、快速封装水冷却套、无水冷却保护套和风冷套等。逐步完善形成目前适用于各类电熔炉、电助熔炉、混熔炉、深澄清池电加热及料道的电极冷却套,在使用中需达到下列要求:

- 对周围玻璃和耐火材料不产生不良影响;
- 对周围玻璃和耐火材料吸收的热量最小;
- 冷却系统简单、操作方便、不需经常维护;
- 电极可很快而且容易地向炉内推进。
- 有足够的寿命,且在停电、断水等情况下,不会马上损坏。

国产电极水套经过二十多年的不断改进完善及制作工艺、质量的提高,使电极冷却保护套性能好、寿命长、运行可靠、操作方便。特别是针对国内设备条件、水质及操作管理特性,增加了一些特殊功能,为电熔炉的正常运行提供了有力保证,从而全面取代进口水套,不少类型的水套性能还超过进口水套(详见表5)。

表5 电极水冷却套吸热所耗功率(实测值)

部 位	电极水冷却带走热量(kW/h)	冷却水量(kg/min)
熔化部	2.2~3.0	6~12
其他部位	2.0~2.4	2~8

其热耗量达到国外水平,即每支电极水冷却套的吸热为 $2\sim 4\text{kW/h}$ 。

最近首次推出保温型节能水套,不仅节能,而且对耐火材料的影响降至最小。

从80年代引进德、英、日等国的水套运行来看,部分存在一些设计、制作、工艺等方面问题,有的寿命达不到1个炉龄,甚至造成重大事故。水冷套关键是头部耐热材料的选用、结构与及与玻璃液封接位置,以及它的安装方式(见图4)。

正确的安装旨在排出气体,使冷却水充满水套,避免产生“气泡”。此外,冷却水质较差时,由于硬度高、盐含量大导致水垢产生,或是堵塞水管,或是沉积在冷却套头部和钼棒间隙中,有时其厚度达几十毫米,形成绝热层,影响冷却效果,最终导致头部温度升高,甚至水套头部被熔化。还可能引起其膨胀差,聚集内应力,严重时导致晶格变形而产生腐蚀,即转变为晶间蚀或穿晶腐蚀,也会引起焊缝炸裂,即使结垢不厚,也难以将电极在水套中作周期性顺利推进。

在电极与水冷却套几毫米间隙中,一旦断水,钼的温度迅速上升,形成 MoO_2 和 MoO_3 的氧化层(见图5),厚度取决于钼电极的温度、断水时间以及断水频率,当温度重新变化时,都会导致氧化层破坏、剥落并形成新的氧化层。

含镍的耐热钢水套内表面与钼电极外表面之间所积聚的氧化层象铁锈一样,并随着温度改变而改变其性质。由14个原子构成立方体空间网络的镍向由9个原子构成的立方体网络的钼扩散,但镍原子难以同钼

原子结合在一起, 这样在该层产生了应力并使氧化层体积增大(见图5), 从而使钼电极难以移动。分析表明只要表面层含有15%以上的钼, 便导致 γ (Ni)立方体网络向 α (Mo)的转变, 使氧化层体积增加约1.2倍, 将钼电极卡死在水套之中, 电极在水套中的化学反应见图6。

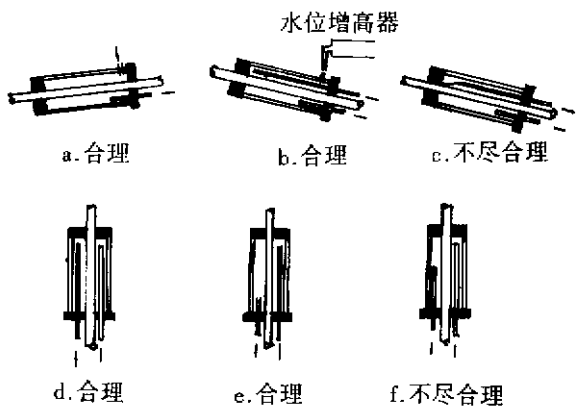


图4 冷却水套结构及安装方法比较

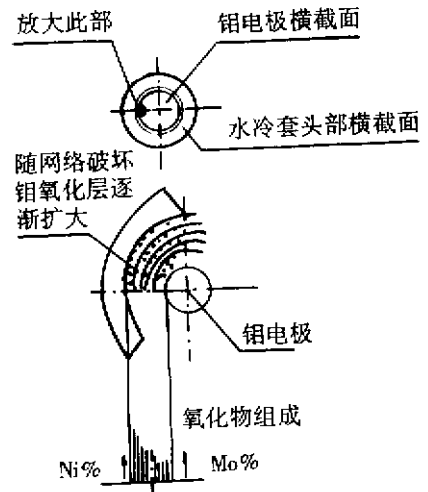


图5 钼电极与水冷套间隙上的氧化层分布

为了使断水后温度不至于升高过快而破坏 MoO 保护氧化层, 必须根据不同玻璃的熔化特点设计出相应的水套端部结构和安装最佳位置。

3 钼电极在水冷套中的侵蚀

如前所述, 为了使钼电极正常运行, 必须在水套和电极间建立一层稳定牢固的氧化层, 从图6二元相图来看, 约 700°C 时, 钼表面仍有氧化层覆盖, 与此同时, 低价态的钼氧化层 MoO_2 粘附在金属表面, 其厚度和比例取决于温度、时间以及氧的分压。

在 $760 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 温度区, 氧化层收缩加大而导致 $\text{MoO}_2 - \text{MoO}_3$ 氧化物的熔化, 临界状态的电极保护层破坏使钼氧化速度迅速加快, 生成淡黄色烟状的 MoO_3 填满间隙(见图5)。这种现象水平电极较垂直电极更为严重, 这是因为 MoO_3 的分压以及玻璃的封接效果受到限制的缘故。水平电极的工作状态见图7。

电极在水套中必须有一过渡保护的氧化层(见图9), 在不同玻璃品种和不同温度条件下, 要建立这样一种稳定的温度过渡保护层不是很容易的, 往往要采用倾斜安装或是伸拉电极几回及掌握通电通水时机等技术措施来实现。

不同水冷却作用下的效果见图8。从图中看出, 一旦停水时间过长, 不但环状保护层破坏, 而且水套头部也会因温度过高($1300 \sim 1500^{\circ}\text{C}$)而烧熔, 由于电极侵蚀环状层产生在 $760 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 之间, 因此尽量使这一温度区间在水套外部, 同时也应避免水套后端空气流入。当然对冷却水质要求的重要性是众所周知的。对循环水进行过滤、软化、极化等处理就是基于这一要求的。降温速率与水冷效果如图10。

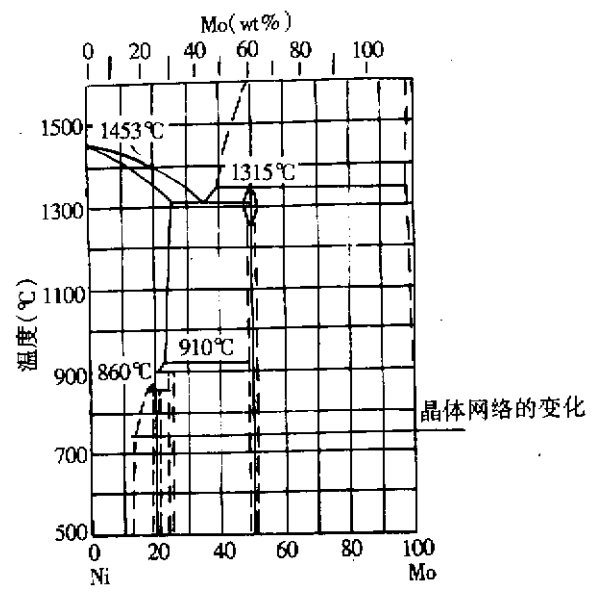


图6 Ni - Mo 相平衡曲线

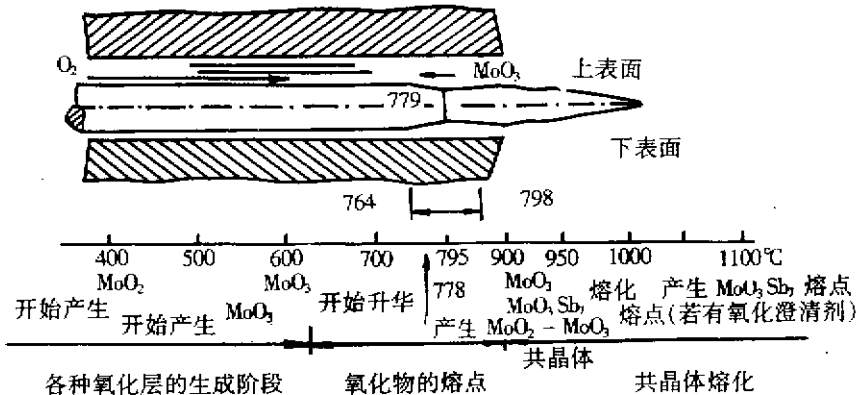


图7 沿钼长度方向温度变化所引起的化学反应

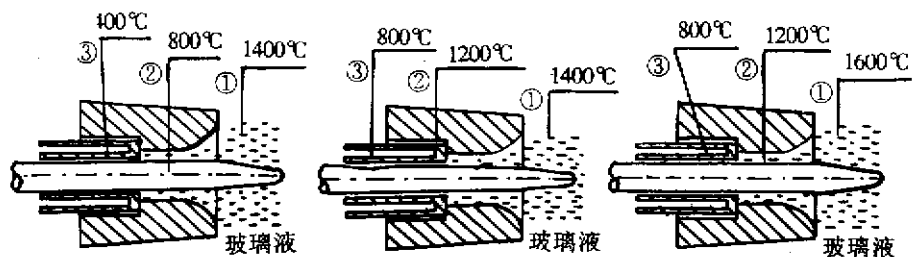


图8 钼电极的各种工况

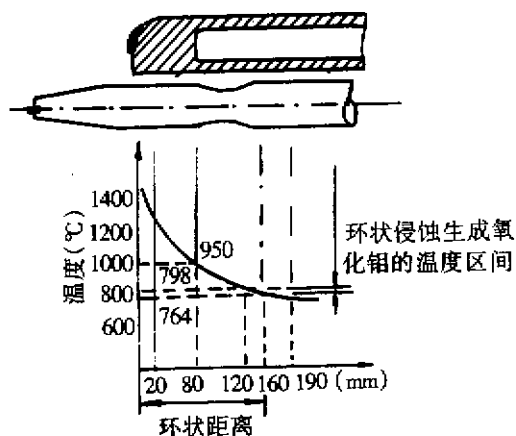


图9 在发生事故的水套中的温度场分布

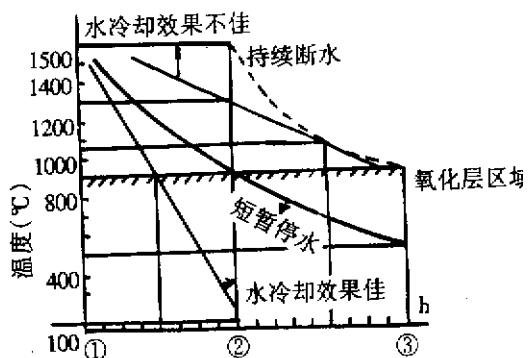


图10 不同水冷效果下的电极温度变化



图11 车削部分水套端部的电极侵蚀情况



图12 下表面侵蚀的电极截面及再结晶情况

4 结论

- (1) 钼作为玻璃电熔的电极材料与其它材料相比其综合性能最好,用量最大,用途最广。
- (2) 用水冷却套保护钼电极是目前最佳的方法,但要处理得当。
- (3) 确保冷却水的质量和可靠供水方式是水冷套正常工作的基本条件。

(下转第63页)

(上接第 60 页)

参考文献：

[1] Schumacher R. Stabilitätsprobleme beim Widerstandsheizen von Glasschmelzer[J]. *Glastech. Ber.* , 1982 55 : 243 – 248 .

[2] Jaroslav VALENTA. NOVE POZNATKY O OCHRANE MO ELEKTROD V JEJICH DRZACICH[J]. *SKLAR A KERAMIK* , 1998 48(6 – 7) : 133 – 137 .

[3] Stanek J. *Electrical Melting of Glass*[M]. AMSTERDAM – OXFORD – NEW YORK : Elsevier Scientific Publishing Company , 1977 .