

鋼脫碳过程的理論

С.И. 費利波夫 著

丁培墉 冀春霖 譯

冶金工业出版社

76.173
568

鋼脫碳過程的理論

С.И. 費利波夫 著

丁培墉 冀春霖 譯

冶金工業出版社

本書概括炼鋼过程中碳氧反应的資料，探討鋼液脫碳过程的本性。根据实验数据考察鋼液中碳氧反应平衡的規律，用新的观点闡明平爐熔池中碳氧化的动力学及机理，提出研究脫碳过程的新方向，並用生产过程的例子說明理論对实践的意义。

本書供炼鋼研究人員、教学人員和工程技術人員之用，亦可供冶金学院研究生大学生之用。

С.И. Филиппов

ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ СТАЛИ

Металлургиздат (Москва—1956)

鋼脫碳过程的理論

丁培塘 龔春霖 譯

編輯：刘应妙 設計：赵苓、魯芝芳 責任校对：宋古

1953年7月第一版

1953年7月北京第一次印刷 3,000册

850×1168·1/32·91,900字·印張 $5\frac{2}{32}$ ·定价(10) 0.90元

冶金工業出版社印刷厂印

新华書店發行

書号 0869

冶金工业出版社出版(地址：北京市灯市口甲45号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号

序 言

深刻的理論研究和先进的实验是科学地闡明冶金过程的物理化学规律和采用更现代的工作方法的必要基础。

煉鋼生产中的鋼脫碳这个主要过程至今还未有足够的理論基础。这在很大程度上是与高溫下实验的困难和冶金体系的复杂有关。建立强化煉鋼过程的科学基础迄今尚存在問題。在这方面已經进行过很多的工作，这些工作揭露了熔融鉄中碳与氧相互作用的一些个别方面。

下面提供的材料概括所作研究的結果，並企图作这种尝试，即，根据在莫斯科鋼学院获得的新資料对液体鋼脫碳过程的表面现象、热力学及动力学作較全面的描述。

В.И. 雅沃依斯基 (Явойский) 和 Е.А. 卡扎奇科夫 (Казачков) 在評审及校閱稿子时提出了宝贵的意見，П. П. 阿尔逊捷夫 (Арсентьев) 和 В.В. 雅科弗列夫 (Яковлев) 帮助进行实验，作者对他們謹表謝忱。

目 录

序言	4
第一章 鋼脫碳过程的表面现象	5
1. 表面现象的基本規律	5
2. 鉄熔体表面张力的測定	12
3. 表面张力与鉄熔体的組成	17
4. 鋼液表面上的吸附現象	21
5. 溫度对熔体的表面組成和体积組成的影响	27
第二章 鋼液中碳的氧化反应平衡的規律	34
1. 据不同研究者的数据論反应平衡	34
2. 鋼液中碳氧化反应平衡的研究	44
3. 根据实验結果所得反应平衡的規律	48
4. 碳氧化反应的热效应	60
第三章 金屬熔池中碳的氧化动力学的理論基础	71
1. 关于过程的机理和速度的概念	71
2. 一般的动力学規律	79
3. 鋼液脫碳过程的动力学	84
4. 碳氧化过程动力学的实验研究	98
5. 在氧化气氛直接作用下碳氧化的动力学	99
6. 溶于金屬中的碳与氧交互作用时的过程动力学	113
第四章 鋼脫碳过程的理論及实践	127
1. 炼鋼过程的一般規律	127
2. 炼鋼时金屬熔池的組成	128
3. 熔炼时鋼中氧含量和鋼的氧化度	131
4. 鋼液中碳氧化的速度	141
5. 强化鋼液脫碳过程的基础	151
結語	155
参考文献	160

1468559

76.173
568

鋼脫碳過程的理論

С.И. 費利波夫 著

丁培墉 冀春霖 譯

冶 金 工 業 出 版 社

本書概括炼鋼过程中碳氧反应的資料，探討鋼液脫碳过程的本性。根据实验数据考察鋼液中碳氧反应平衡的規律，用新的观点闡明平爐熔池中碳氧化的动力学及机理，提出研究脫碳过程的新方向，並用生产过程的例子說明理論对实践的意义。

本書供炼鋼研究人員、教学人員和工程技術人員之用，亦可供冶金学院研究生大学生之用。

С.И. Филиппов

ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ СТАЛИ

Металлургиздат (Москва—1956)

鋼脫碳过程的理論

丁培塘 冀春霖 譯

編輯：刘应妙 設計：赵苓、魯芝芳 責任校对：宋古

1953年7月第一版

1953年7月北京第一次印刷 3,000册

850×1168·1/32·91,900字·印張 $5\frac{2}{32}$ ·定价(10) 0.90元

冶金工業出版社印刷厂印

新华書店發行

書号 0869

冶金工业出版社出版(地址：北京市灯市口甲45号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号

目 录

序言	4
第一章 鋼脫碳过程的表面现象	5
1. 表面现象的基本規律	5
2. 鉄熔体表面张力的測定	12
3. 表面张力与鉄熔体的組成	17
4. 鋼液表面上的吸附現象	21
5. 溫度对熔体的表面組成和体积組成的影响	27
第二章 鋼液中碳的氧化反应平衡的規律	34
1. 据不同研究者的数据論反应平衡	34
2. 鋼液中碳氧化反应平衡的研究	44
3. 根据实验結果所得反应平衡的規律	48
4. 碳氧化反应的热效应	60
第三章 金屬熔池中碳的氧化动力学的理論基础	71
1. 关于过程的机理和速度的概念	71
2. 一般的动力学規律	79
3. 鋼液脫碳过程的动力学	84
4. 碳氧化过程动力学的实验研究	98
5. 在氧化气氛直接作用下碳氧化的动力学	99
6. 溶于金屬中的碳与氧交互作用时的过程动力学	113
第四章 鋼脫碳过程的理論及实践	127
1. 炼鋼过程的一般規律	127
2. 炼鋼时金屬熔池的組成	128
3. 熔炼时鋼中氧含量和鋼的氧化度	131
4. 鋼液中碳氧化的速度	141
5. 强化鋼液脫碳过程的基础	151
結語	155
参考文献	160

序 言

深刻的理論研究和先进的实验是科学地闡明冶金过程的物理化学规律和采用更现代的工作方法的必要基础。

煉鋼生产中的鋼脫碳这个主要过程至今还未有足够的理論基础。这在很大程度上是与高溫下实验的困难和冶金体系的复杂有关。建立强化煉鋼过程的科学基础迄今尚存在問題。在这方面已經进行过很多的工作，这些工作揭露了熔融鉄中碳与氧相互作用的一些个别方面。

下面提供的材料概括所作研究的結果，並企图作这种尝试，即，根据在莫斯科鋼学院获得的新資料对液体鋼脫碳过程的表面现象、热力学及动力学作較全面的描述。

В.И. 雅沃依斯基 (Явойский) 和 Е.А. 卡扎奇科夫 (Казачков) 在評审及校閱稿子时提出了宝贵的意見，П. П. 阿尔逊捷夫 (Арсентьев) 和 В.В. 雅科弗列夫 (Яковлев) 帮助进行实验，作者对他們謹表謝忱。

第一章

鋼脫碳过程的表面現象

1. 表面現象的基本規律

炼鋼的最重要的冶金过程是在物理化学性質不同並互相接触的多相体系中进行的。用通常的方法炼鋼时，熔融金屬、爐渣和爐气相互作用。在这类多相体系中，相的分界面具有特殊的意义，因为在分界面上各个反应物質互相接触。交互接触的特殊性質在于表面层中成分質点受到指向相內的額外的引力，在相內，質点間的交互作用力具有較高的数值。因此增大液体表面需要作功来克服質点間的交互作用力。結果，新生成的单位表面带来了相应的自由能，称之为表面张力（尔格/厘米²）。

$$\Delta f = \sigma, \quad (\text{I-1})$$

式中 Δf ——每单位表面面积的自由能变化；

σ ——表面张力。

与此同时，在等溫形成新表面时消耗热能以保持該溫度。其值与表面张力的溫度系数或表面熵密切联系。

$$q = -T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (\text{I-2})$$

q ——每单位表面面积所消耗的热。

这样，与相的体积內比較，表面层是处于另一能量状态。这个状态由自由能与束縛能所构成的全部表面能来决定。

$$E = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (\text{I-3})$$

对相界面性質的特征特別有意义的是自由能大小，这可用实

驗測定。體系中自由能變化的數值可作為表面現象發展的強度和它在相的交互作用上所占地位的標志。對此適用下面的關係：

$$\Delta F = \sigma \Delta S = S \Delta \sigma, \quad (I-4)$$

式中 ΔF ——體系表面自由能的變化；

$\Delta \sigma$ ——表面張力的變化；

S ——表面的大小；

ΔS ——體系表面大小的變化。

熱力學關係預示表面自由能變化里的兩個不同方面。自由能變化可由於體系總表面的變化或表面張力的變化而引起。

體系走向最小自由能的總趨勢是由減少總的表面和降低表面張力數值來實現。金屬熔池中氣泡以及爐渣質點合併以減少相面的自發過程就是這種趨勢的表現。表面張力的降低與吸附現象有密切聯繫。表面自由能最小的溶解成分聚集在相界面，改變了表面層的組成。

熱力學的等溫吸附式建立了表面張力變化與在溶液中吸附的組分的濃度間的定量關係。

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \dots, \quad (I-5)$$

式中 Γ_1, Γ_2 ——吸附量，克分子/厘米²；

μ_1, μ_2 ——溶液組分的化學位。

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a, \quad (I-5)$$

式中 μ° ——純組分的化學位；

a ——溶液中組分的熱力學活度。

吸附量表示表面膜單位面積上較接觸相體積內多出的組分的克分子數。

表面膜的性質可當作是相界面的，其位置相應於溶劑的零吸附。

$$\Gamma_1 = 0.$$

聯系到化學位的表示式，我們獲得著名的二元溶液的吸附等

溫式

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2} \quad (I-7)$$

对于稀溶液，热力学活度 a_2 可用浓度 c_2 来代替。

吸附方程式表出表面现象最重要的规律。实验测定的表面张力数值是表面膜状态和性质的表现。表面膜组成的变化反应在表面张力数值的变化上面。应当指出这种重要的情况，即吸附导致表面与体积内浓度的实质上的差异。

可以假定在溶液浓度变化时表面的充满按照兰格缪尔的等温式进行

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{c+a}, \quad (I-8)$$

式中 Γ_{∞} ——极限充满量；
 c ——被吸附成分的浓度；
 a ——常数。

将这关系引入式 (I-7) 而积分，即得下式：

$$\sigma = \sigma_0 - b \ln \left(\frac{c}{a} + 1 \right), \quad (I-9)$$

式中 a 和 b ——常数；
 σ_0 ——溶剂的表面张力。

式 (I-9) 称为希什科夫斯基经验式，它表示表面张力与稀溶液中成分浓度间的关系。

表面现象的规律已屡经实验验证。在许多情况下，吸附式 I-7 和表面张力式子 I-9 对于低浓度的溶液是与实验数据符合的。

曾有引入必要的校正到方程式中而将上述关系用于浓溶液的尝试。对于二元溶液的广泛的组成范围提出了许多表示溶液的表面张力与其成分的表面张力关系的经验公式 [1]。其中绝大多数价值有限，且仅对个别体系适用。

适用于真实溶液的則有較复杂的理論依存关系，它們表示表面张力、表面层組成与不同成分的質点所占表面大小之間的規律性联系。

实际应用此等关系时需要知道組成溶液的各个成分的个别性質。

茹何維茨基[2, 3]根据溶液的表面层和体积內成分的質量和能量的热力学关系，建立了溶液表面张力与溶液組成間的一般性的依存关系。真实溶液的这种依存关系可用如下方程式体系表示：

$$1. \quad \sigma = \sigma_1 + n_{01} RT \ln \frac{b_1}{a_1},$$

$$2. \quad \frac{b_1}{a_1} = \left(\frac{b_2}{a_2} \right)^r c,$$

$$3. \quad c = \exp \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{n_{01} RT},$$

式中 σ 和 σ_1 —— 溶液和純成分的表面张力；

n_{01} —— 表面层中純成分的平均克分子数；

a_1 和 a_2 —— 溶液中成分的活度；

b_1 和 b_2 —— 表面层中成分的活度；

r —— 取代系数，与表面层內成分所占据的部分面积

A_1 和 A_2 有关

$$r = \frac{A_1}{A_2}.$$

在溶液的或表面层的状态有另加的限制条件时，可以得到較简单的关系式，它們可以在一定近似程度內表示各成分的表面张力、相界面上質点所占据的面积等的加和規律，並驗證关于表面层內活度本性的假說。

所得到的定量关系建立表面张力、表面組成和不同成分質点所占表面大小之間的直接联系。假定体积內部和表面的溶液为理

想溶液，就导出希什科夫斯基的简化方程式。

表面现象的分子理论是根据謝門欽科 [12] 所提出的理论关系发展出来的。根据体积内与表面相中质点的有效体积和位能，得到成分的表面浓度和吸附量的方程式。

$$\Gamma_1 = \delta \frac{(e^{\Delta} - 1) (1 - V c_1) c_1}{1 + (e^{\Delta} - 1) V c_1},$$

式中 Γ_1 ——单位面积上成分的过剩量；

δ ——表面层的厚度；

c_1 ——溶解成分的体积和浓度；

V ——溶液中质点的有效体积。

$$\Delta = \frac{\gamma}{kT} (m_2 - m_1)$$

γ ——常数；

m_1 和 m_2 ——成分的总力矩。

按謝門欽科的意见，所获关系中最重要因素是总力矩，它可作为金属体系中质点的能量特征。对离子而言，其式如下：

$$m = \frac{\epsilon z}{r},$$

式中 ϵ ——单元电荷；

z ——离子价数；

r ——离子半径。

总力矩的数值反映金属在液体状态和在固体状态的性质。金属溶液成分的表面活度以及表面层被占据的多少必然随溶剂与溶质的总力矩之差的增加而加大。

理论的概念业经实验验证，并证明了与从各种汞齐所获数据相符。

研究金属体系时，最方便的是表示通常等温吸附的最简单的关系式。它们足够完善地反映表面现象的基本规律，而且所需原

始实验数据最少。这种情况是应当着重指出的，因为液体金属及合金实验的困难限制了实验材料以及测定纯成分的个别特征的可能性。

上面已经指出，在估计表面现象的作用时比表面能 σ 和它与溶液成分浓度关系具有很大意义。

对于液体有色金属及合金，已获得足资说明金属液体有别于普通液体的某些特点的大量实验资料〔4，5，6〕。液体金属体系的特点是表面张力较大，超过普通液体的相应数值的十倍以上。研究有机液体结构时适用的“常数”用于金属体系便失掉其固定的意义〔7〕。例如，从爱特维什定则得出的克分子表面能的温度系数就非常小〔4，8〕。这个系数应当是表示液体分子结构的复杂程度。假定，质点的复杂相应于低的系数值。可是，这种定则有許多例外〔7〕，不能作为熔融金属中质点聚合的证据。

根据表示克分子体积与表面张力的等张比容本身的意义，其值应该只是液体分子组成与分子结构的加和函数。但是在熔融金属就显出它和温度有依存关系〔4，8〕。

犹如普通液体一样，絕大多数液体金属的表面张力的温度系数是负的。接近临界温度时液体轉化为蒸气而相界面消失，表面张力之值也变为零。

在远离临界温度的范围内，金属的表面张力是温度的直线函数并由下式决定

$$\sigma_t = \sigma (1 - bt), \quad (1-10)$$

式中 σ ——某一温度下已知的表面张力之值；

b ——温度系数；

σ_t ——在温度 t 时表面张力之值。

少数金属——其中如铜、铁及其合金——明显地呈现表面张力的正的温度系数。表面张力 σ 随温度升高而增大的可能性至今

尚未获得应有的解释。高温下作实验的困难限制了用铁及其合金作此种工作的数目。测得的表面张力之值互有差异，且在一些情况下差异很大。克温克 (Квинк) 最早的数据是，铁在其熔点时粗略数值 $\sigma = 950 \sim 1000$ 尔格/厘米²。

安德列夫 [14] 应用测气泡中气体的最大压力法来测定表面张力数值，得到氧化过的工业铁在 1650° 时表面张力等于 1020 ~ 1040 尔格/厘米²。此值系依据以石英毛细管的外径为准的实验数据而确定的。列文 [17] 用石墨电阻炉作实验，所用工作气体是纯氮。作者有适当的根据，计及外缘润湿角而作出关于毛细管内径的实验数据，并得到工业铁在 1550—1600° 温度范围内的数值 $\sigma = 1300$ 尔格/厘米²。对羰铁（碳化物分解所得的纯铁）所得数值为 $\sigma = 1360$ ，而对光谱纯铁则为 1380 尔格/厘米²。已有文献中关于铁合金的数据测定得较少。在表面张力数值上的差异，特别是对含碳的铁合金而言，通常是以所用方法和其实际实施的条件的不完善来解释。此外还须计及表面张力在少量活性杂质的影响下是要改变的。铁合金的这种天然的杂质是溶于金属中的氧 [9]，其含量在多数情况下没有受到控制。在这里我们引入了使实验数值互不相符的重要原因。

所获数据总起来可以表明铁及其合金的表面张力的数值高。从比自由能大，可以得到结论：相界面和表面现象在熔融铁中进行的反应过程里具有重要意义。为了解释表面张力数值高，有提出关于熔融金属表面物质密度大的概念。如果不是比较表面张力而是比较克分子表面张力，则金属和普通液体的同类数值是可以比较的。

表面现象的规律应用在研究和论证重要的工艺过程上很有成效。据此观点应当提到关于金属熔池沸腾 [45, 60, 61] 和熔体结晶时新相的产生和成长的研究。建立合金的液体状态的特征与其凝固后的性质之间的对应性的研究具有重要的实际价值。基

于鋼脫氧過程的表面現象規律的研究也很有意義。爐渣起泡的研究和理論的論證對於改進平爐煉鋼技術是很需要的。

表面現象的規律對於研究鐵碳熔體狀態和研究鋼脫碳過程的本性具有重要的意義。

2. 鐵熔體表面張力的測定

研究鐵碳熔體所採用的方法是基於合金的組成與表面能之間的規律聯繫。在鋼的脫碳過程中鐵熔體的以及結合於其中的雜質的狀態起了變化。這種變化的定量標志必然是表面張力數值及其與熔煉基本因素的依存關係。

在已知的測定金屬熔體的這個數值的實驗方法中，最有價值的是測定氣泡中氣體最大壓力的方法。此法要點在於，借毛細管之助吹惰性氣體通過所試驗的液體。從氣泡自毛細管脫離的最大壓力就可獲得所欲求的表面張力之值。此法的理論處理 [8, 15, 16] 要求對氣泡與球形差異作校正。在下面關係式中考慮到了類此性質的補充：

$$\sigma = \frac{P_m r}{2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\rho_m r}{P_m} - \frac{1}{6} \frac{\rho_m^2 r^2}{P_m^2} \right), \quad (\text{I-11})$$

式中 P_m ——氣泡脫離的最大壓力（達因/厘米²），毛細管浸入深度，業經校正；

r ——毛細管半徑，厘米；

ρ_m ——金屬密度，克/厘米³。

式中第二項和第三項的校正數是如此小，以致其在用金屬實驗的情況下失去了意義。略去校正項即得到適用於測定金屬表面張力的簡化關係式：

$$\sigma = \frac{P_m r}{2}. \quad (\text{I-12})$$

和其他方法相較，測定氣泡中氣體最大壓力的方法有其優點