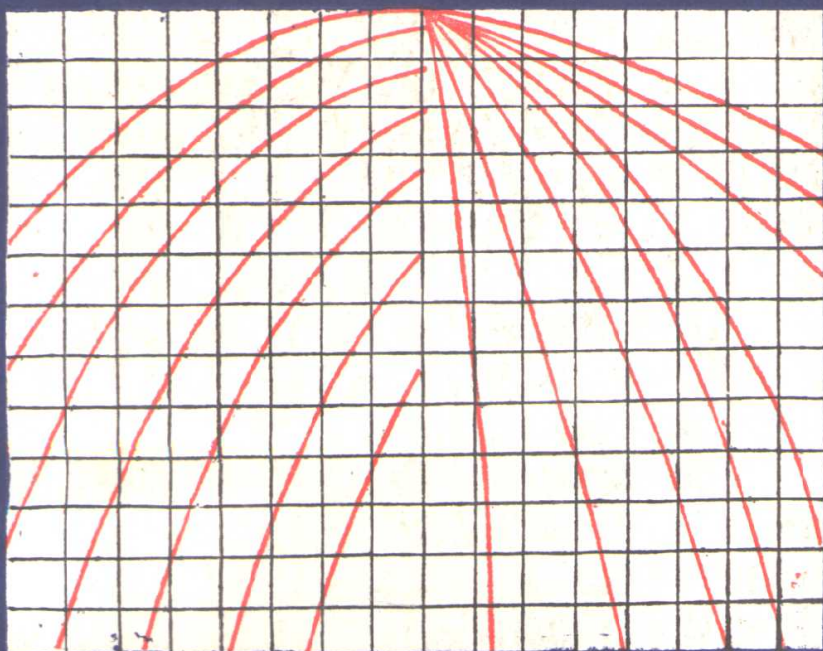




陈襄武 编著

炼钢过程的脱氧

冶金工业出版社

炼钢过程的脱氧

陈襄武 编著

冶金工业出版社

(京) 新登字036号

出版说明

近年来,随着科学技术水平的不断提高,炼钢工艺也在迅速发展,许多新的技术不断涌现,使炼钢工艺——脱碳、脱氧、脱磷、脱硫及各种外加元素的作用机理从理论到实践都增添了新的内容,达到了新的深度,为了向我国炼钢工作者介绍和提供有关资料,我们组织编写了一套炼钢工艺理论丛书。

这套丛书包括《钢铁生产中的脱磷》、《钢铁生产中的脱硫》、《炼钢过程的脱氧》、《炼钢过程的脱碳》等,将分册陆续出版。

本书是这套丛书中的一本。

全书共分七章,第一章首先简要介绍铁和钢液中的氧;第二、三章着重介绍炼钢过程中的脱氧反应热力学及脱氧过程动力学;第四、五章介绍了炼钢用铁合金脱氧及炉外精炼脱氧等常用脱氧方法;第六、七章分别介绍了钢液在出钢、浇注与凝固过程中的脱氧反应,以及沸腾钢、半镇静钢和镇静钢的脱氧。

本书内容全面,从理论到实践对现代炼钢生产的关键环节——炼钢过程的脱氧作了详尽介绍。本书可供广大冶金专业工程技术人员、科研工作者和大专院校师生参考,亦可作为冶金专业课部分内容的教材。

炼钢过程的脱氧

陈襄武 编著

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

河北省阜城县印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 $8\frac{7}{8}$ 字数233千字

1991年11月第一版 1991年11月第一次印刷

印数00,001~ 2,000册

ISBN 7-5024-0857-6

TF·201 定价7.40元

前 言

随着现代科学技术的发展，对钢质量的要求日益严格，与钢质量有密切关系的钢液脱氧技术也在不断地发展。炼钢过程中的脱氧，无论实践上还是理论上涉及的内容都非常广泛，与此有关的技术和科学研究非常丰富，可以说炼钢过程的脱氧是现代炼钢生产中的一个重要环节。

现代炼钢脱氧理论，在热力学方面研究得更加充实、完善，如脱氧反应物的组成与钢液成分间定量的图解；各种条件下脱氧反应的热力学分析；碱土与稀土元素脱氧反应的热力学研究等等。这些理论对于解决生产实践中的问题，如碱土与稀土元素的应用，铝脱氧带来的大型夹杂物与水口堵塞问题，钢中非金属夹杂物形态控制等均起到了指导作用。在脱氧理论动力学方面的研究也取得了很大进步。如脱氧产物的生核、长大与排除的理论；各种搅拌方式的去夹杂作用；钢液二次氧化的机理；各种炉外精炼脱氧的动力学分析等。这些研究对于提高钢的清洁度，提高炉外精炼的效率等均起着重要作用。尤其是在固体电解质测氧活度方法和通过脱氧数学模型用计算机控制钢液最佳脱氧度方面，动力学理论更加实用化了。

现代炼钢脱氧技术在同炉外精炼相结合方面虽有了很大进展，但在钢包内用铁合金脱氧仍是基础的方法。本书以阐明炼钢用铁合金脱氧的理论、工艺，从出钢到钢液凝固过程中脱氧反应的发展以及脱氧程度与钢锭结构的关系等为基本内容。

炼钢过程脱氧涉及的面广且复杂，限于笔者学识水平和实践经验，书中可能会有错误和不妥之处，欢迎读者批评指正。

本书引用了一些资料，特向资料作者表示深切谢意。

陈襄武

1989年2月

目 录

1 铁和钢液中的氧	1
1.1 铁的氧化物及氧在铁中溶解度	1
1.1.1 铁的氧化物——Fe-O系相图	1
1.1.2 氧在铁液中溶解度	4
1.1.3 氧在固体铁中溶解度	5
1.2 氧在炼钢炉内的平衡关系	10
1.2.1 氧在铁液中存在的形式	10
1.2.2 氧化性气相同铁液的平衡	11
1.2.3 炉渣的氧化性	14
1.2.4 炼钢熔池内C-O平衡	16
1.2.5 钢液的氧化性	18
1.3 炼钢工艺因素对钢液氧化性的影响	18
1.3.1 各种炼钢方法钢液氧化性的比较	18
1.3.2 影响平炉钢液氧化性的因素	19
1.3.3 影响顶吹氧气转炉钢液氧化性的因素	24
1.3.4 影响顶底复吹转炉钢液氧化性的因素	27
1.4 钢液中氧含量的测定方法	31
1.4.1 钢液中总氧量测定——取样熔化法	31
1.4.2 钢液中自由氧量测定——用固体电解质测头法	33
2 脱氧反应热力学	40
2.1 铁液中氧和脱氧元素的活度	40
2.1.1 活度和活度系数的意义	40
2.1.2 活度系数与溶质相互作用系数	42
2.2 单元素的脱氧原理	50
2.2.1 单元素的脱氧常数	50
2.2.2 影响单元素脱氧力的因素	53
2.3 复合脱氧与非金属夹杂物形态控制原理	60

I

2.3.1	复合脱氧原理	60
2.3.2	非金属夹杂物形态控制原理	70
2.4	炼钢脱氧反应	73
2.4.1	常用脱氧元素Mn、Si、Al的脱氧反应	73
2.4.2	碱土元素脱氧反应	85
2.4.3	稀土元素脱氧反应	93
2.4.4	钢中微量及合金元素的脱氧反应	97
2.5	脱氧与合金元素生成硫化物、氮化物和碳化物 反应	103
2.5.1	硫化物	103
2.5.2	氮化物	104
2.5.3	碳化物	105
3	脱氧过程动力学	108
3.1	脱氧过程的机理	108
3.1.1	脱氧元素在钢液中溶解与均匀化	108
3.1.2	脱氧产物生核	110
3.1.3	脱氧产物核的成长	115
3.1.4	脱氧产物粒子的凝集长大	117
3.1.5	脱氧产物的上浮	119
3.1.6	脱氧产物为渣层吸收	122
3.2	脱氧速度	123
3.3	脱氧产物去除理论的发展	125
4	炼钢用铁合金脱氧	133
4.1	炼钢用铁合金	133
4.1.1	铁合金的种类	133
4.1.2	对炼钢用铁合金质量的要求	136
4.1.3	炼钢脱氧常用铁合金的性质	142
4.2	铁合金的加入量和回收率	149
4.2.1	铁合金的加入量计算	149
4.2.2	铁合金的回收率	150
4.3	铁合金的熔化及其对钢液温度的影响	153
4.3.1	铁合金的熔化时间	153

4.3.2	铁合金熔化对钢液温度的影响	156
4.4	炼钢用铁合金的脱氧方法	161
4.4.1	炼钢炉内脱氧	161
4.4.2	钢包脱氧	165
4.4.3	加铝和加合金方法的改进	169
5	炉外精炼脱氧	175
5.1	合成渣脱氧	175
5.1.1	合成渣的脱氧作用	175
5.1.2	合成还原渣的组成和用法	177
5.1.3	用合成渣的处理时间和渣量确定	178
5.2	钢包吹氩脱氧	181
5.2.1	钢包吹氩去非金属夹杂物的作用	181
5.2.2	钢包吹氩的脱氧作用	187
5.2.3	钢包吹氩工艺制度	190
5.3	真空处理脱氧	195
5.4	喷粉脱氧	199
5.5	实用炉外精炼法的脱氧特点	202
5.5.1	SAB和CAB法	202
5.5.2	TN法 (或CAB法)	203
5.5.3	DH, RH法	205
5.5.4	钢包炉 (LF炉)	207
5.5.5	ASEA-SKF法	207
5.5.6	VAD法	210
6	钢液在出钢、浇注与凝固过程中脱氧反应的发展	215
6.1	钢液二次氧化对炼钢脱氧的影响	215
6.1.1	出钢过程钢流与空气的作用	215
6.1.2	浇注时钢流的二次氧化	219
6.1.3	炉渣与耐火材料对脱氧的影响	221
6.2	钢液凝固过程中脱氧反应的发展	228
6.2.1	温度对脱氧过程的影响	229
6.2.2	元素偏析对脱氧过程的影响	233
6.2.3	脱氧与钢液凝固时生成气泡的关系	236

IV

6.2.4 脱氧与钢液凝固时生成夹杂物的关系	240
7 沸腾钢、半镇静钢和镇静钢的脱氧	245
7.1 沸腾钢的脱氧	245
7.1.1 钢液氧化性对坚壳带厚度的影响	246
7.1.2 沸腾钢钢锭凝固时的脱氧	252
7.2 半镇静钢的脱氧	256
7.2.1 半镇静钢脱氧与钢锭结构	257
7.2.2 半镇静钢脱氧度的控制	259
7.2.3 半镇静钢脱氧的实践	264
7.3 镇静钢的脱氧	265
7.3.1 镇静钢用铝脱氧的作用	266
7.3.2 加铝量的确定	270
7.3.3 钢中溶解铝量的控制	272
7.3.4 镇静钢脱氧的实践	274

1 铁和钢液中的氧

为了掌握炼钢过程中的脱氧技术，首先应了解氧在炼钢过程中的行为。本章介绍氧在铁和钢液中的溶解情况，确定氧在炼钢过程中行为的几个平衡关系，炼钢工艺操作和各种炼钢方法与钢液中氧含量的关系，以及如何测定钢液含氧量等问题。

1.1 铁的氧化物及氧在铁中溶解度

1.1.1 铁的氧化物——Fe-O系相图

为了说明 Fe 和 O 间的平衡关系，首先来了解 Fe-O 系相图。下面图 1-1 是早先 L.S. 达肯 (Darken) 和 R.W. 格尔瑞 (Gurry) 制出的 Fe-O 系相图。

氧是具有明显非金属性的元素。图 1-1 由左向右看，在 Fe-O 系中以固体状态存在的氧化物有：氧化亚铁 FeO (郁氏体)，四氧化三铁 Fe_3O_4 (磁铁矿) 和氧化铁 Fe_2O_3 (赤铁矿)。FeO 在 843 K 以上才是稳定的，在 843 K 以下将按照下式分解为 Fe_3O_4 和 Fe。



从图 1-1 可以看出，实际上不存在按化学计量比 (Fe:O=1:1) 的 FeO 化合物。郁氏体中铁原子数低于氧的原子数。郁氏体是溶解有百分之十几 Fe_3O_4 的 FeO 固溶体，可用 Fe_xO 表示。这里 x 是个变数，决定于同郁氏体平衡的气相中氧压及温度。郁氏体的结构是 NaCl 型的。因为在 Fe^{2+} 离子位置有空穴，为了保持电中性，每一个空穴要进入两个 Fe^{3+} 离子。1873 K 时， $\% \text{Fe}^{3+} / \% \text{Fe}^{2+} = 0.06$ 。在郁氏体中， Fe^{2+} 离子较 O^{2-} 离子更容易移动，可称得上是一种 P 型半导体。

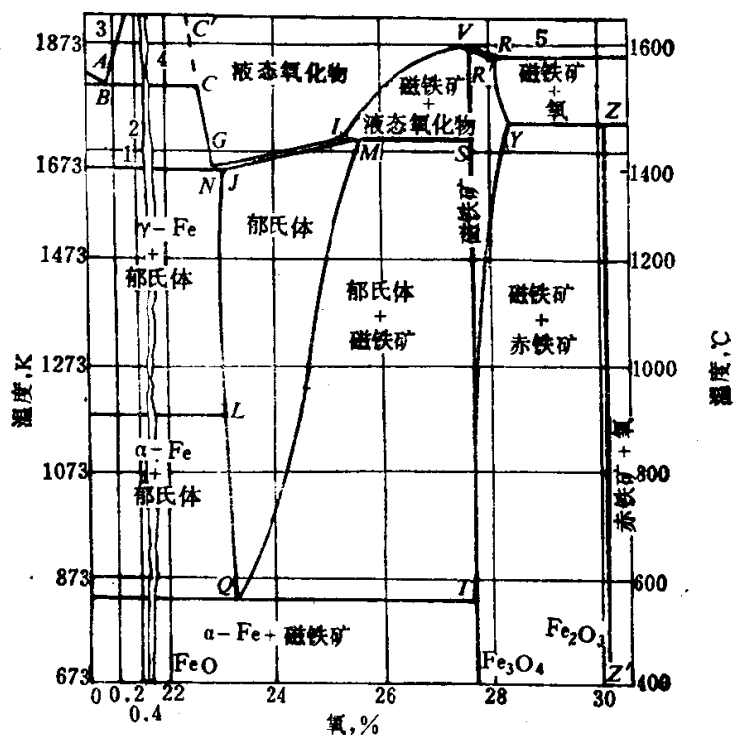


图 1-1 Fe-O 系相图^[1] (总压力为 0.1MPa)

1— γ -Fe+液体氧化物；2— δ -Fe+液体氧化物；3—液体铁；4—液体铁+液体氧化物 (L_1+L_2)；5—液体氧化物+氧

固定点	温度, K	[O], %	p_{CO_2}/p_{CO}	$p_{O_2}, \times 0.1MPa$
A	1810	0.16	0.209	
B	1800	22.60	0.209	
C	1800	22.84	0.263	
G	1665	25.60	16.2	
M	1697	25.31	16.2	
I	1697	23.16	0.282	
J	1644	23.10	0.447	
L	1184	22.91	0.282	
N	1644	23.26	1.05	
Q	833	28.30		1
R	1856	28.07		1
R'	1856	27.64	16.2	
S	1697	27.64		0.05942
V	1870	28.36		
Y	1730	30.04		1
Z	1730	30.06		1
Z'				

Fe_3O_4 为尖晶石型结构, 和 FeO 一样, 其中 Fe^{2+} 离子较 O^{2-} 离子有容易移动的趋势, 只是其组成范围较窄。 Fe_2O_3 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型斜六面体结构, 是 O^{2-} 离子不足型化合物。与 FeO 不同的是, 在 Fe_2O_3 中 O^{2-} 离子较 Fe^{3+} 离子更容易移动, 具有 N 型半导体的性质。该性质对铁的氧化、还原速度均有很大的影响。

图 1-1 的上部表示 Fe-O 系处于熔化状态的情况。在左侧靠近纯铁处有两相分离的范围。该范围表示被氧饱和的铁液同熔化的铁氧化物 Fe_xO 是相互平衡的。同氧饱和的铁液平衡的铁氧化物之组成, 可以从 Fe_xO 到 Fe_2O_3 , 为单一的液相。

若将上述铁氧化物间平衡关系用温度 (T)—压力 (p) 的坐标图表示, 如图 1-2 所示。

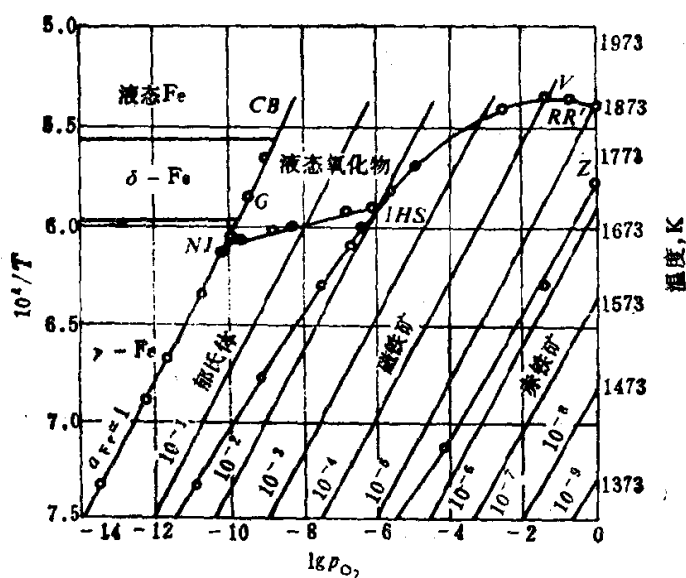
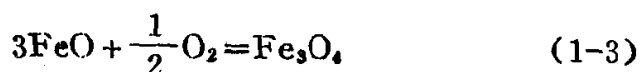
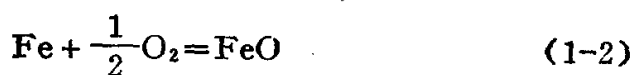
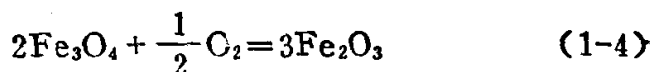


图 1-2 Fe-O 系三相平衡^[1]

在 843K 以上, 铁的氧化反应按照下列各式进行:





用相律来分析Fe-O系三相平衡关系如下：在Fe-O系中独立的组分为2，自由度 f 将等于：

$$f = 2 + 2 - c = 4 - c$$

所以，在四相共存时（1个气相，3个凝聚相）， $f=0$ （不变系），在图1-2上由一个点来表示，在三相共存时（1个气相，2个凝聚相）， $f=1$ （单变系），在图1-2上由一条曲线表示（由温度确定压力）；在两相共存时（1个气相，1个凝聚相）， $f=2$ （双变系），在图1-2上用曲面表示。

1.1.2 氧在铁液中溶解度

氧在液体和固体铁中的溶解度是很有限的，而且氧在固体铁中的溶解度比在液体铁中低得多。

图1-1的左上角高温的部分表示氧在铁液中溶解的情况“氧在铁液中溶解情况与氢或氮在铁液中溶解的情况有很大差别”从图1-2可以看出，在1873K当氧在铁液中溶解并达到 $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{MPa}$ 左右的分压时（相当于溶解0.08%氧），就能生成液体氧化物相。因此，通常所指的氧在铁液中的溶解度，系指同液体氧化物平衡的铁液中氧的含量。图1-1左上角AB和BB'线表示氧在铁液中溶解度随温度而变化的情况。由AB线可以看出，在铁中溶解氧时纯铁的熔点下降（从1812K降到1801K）。在共晶温度1800K时氧的最大溶解度是0.16%。由BB'线可以看出，当铁液中氧含量高于0.16%及温度高于1800K时，因氧在铁液中饱和而析出第二个液体过剩相，它是饱和铁的郁氏体（在 $L_1 + L_2$ 范围内）。BB'线为铁液同液体铁氧化物的平衡。温度升高时将增加氧在铁液中溶解度，这一点与启普曼和他的同事所测定的结果是一致的^[1]。图1-3示出他们由实验测定的结果，可以看出氧的溶解度随温度而变化的情况。由图1-3得出氧溶解度随温度变化的关系式如下：

$$\lg[\%O] = -\frac{6320}{T} + 2.734 \quad (1-5)$$

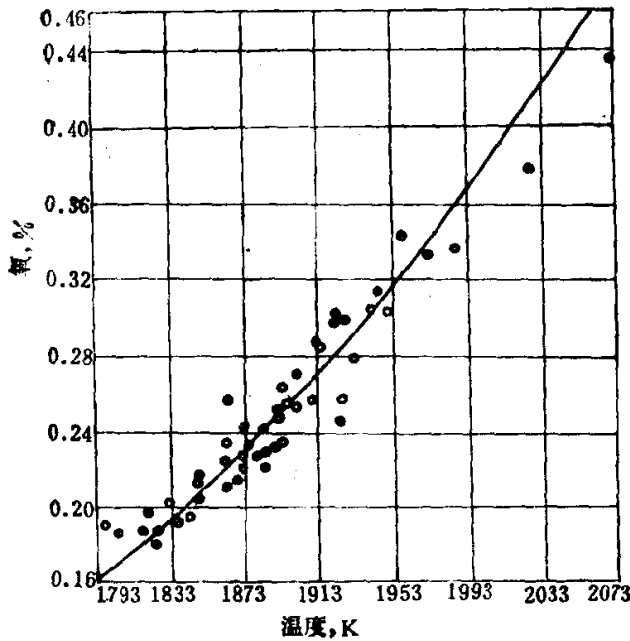


图 1-3 氧在与几乎是纯的液态氧化铁平衡的
液体铁中的溶解度^[1]

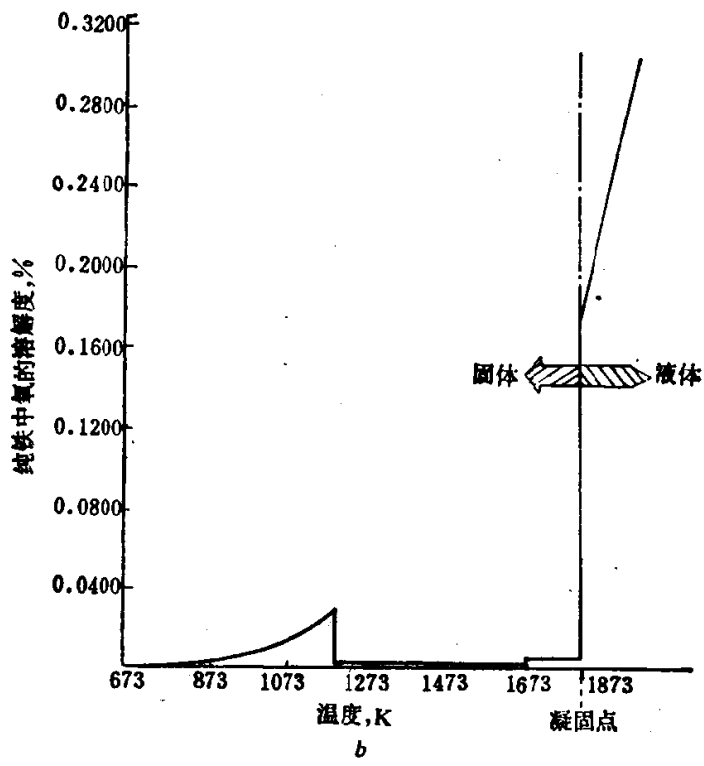
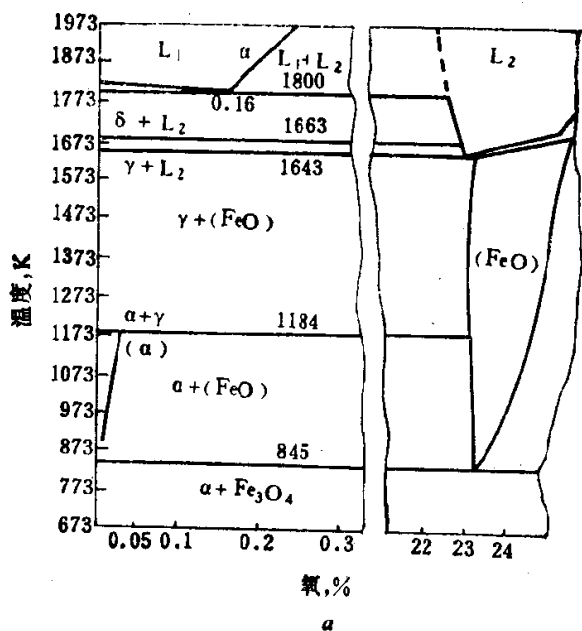
氧在铁液中溶解度还与气相压力、渣相成分等有关，直接影响到炼钢反应。这些将在本章下一节研讨。下面先来看看图 1-1 左侧，氧在固体铁中的溶解情况。

1.1.3 氧在固体铁中溶解度

氧在固体铁中溶解情况，如图 1-4 所示。

图 1-4a 表示 Fe-O 系状态图靠近铁的部分，说明含氧的铁液凝固时氧的溶解度发生急剧的降低情况。图 1-4b 为图 1-4a 中左侧虚线部分，表示氧在铁中溶解度随温度的变化。图 1-4c 表示氧在 γ -Fe 及 δ -Fe 中溶解度的变化。图 1-4d 表示氧在 α -Fe 及 γ -Fe 中溶解度的变化。

从图 1-4c 可以看出，在温度低于 1800K 时从金属相 (Fe-O 系) 析出过剩的氧化物相，存在饱和氧的 δ -Fe 固相和饱和铁的郁氏体液相间平衡 (δ -Fe + L_2 区)。在包晶点 (1663K)，含 28 ppm 氧的 γ -Fe 与 δ -Fe 和液体氧化铁相平衡。在与液体氧化铁平衡的 δ -Fe 中，氧含量从 1663K 的 54 ppm 增加到共晶温度 1800K 的



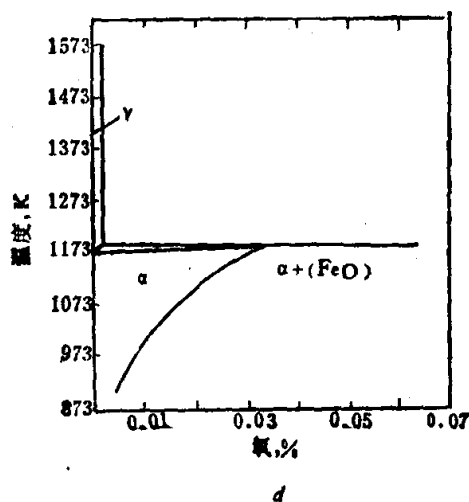
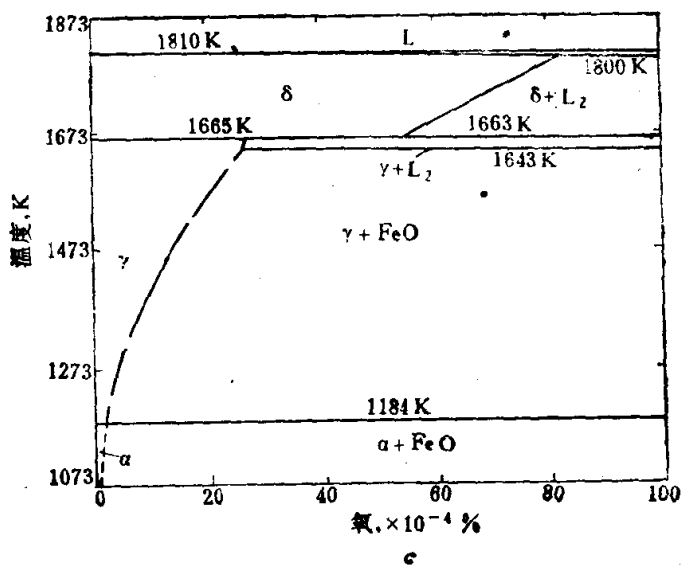


图 1-4 氧在固体铁中溶解度

a —Fe-O系相图左侧⁽¹⁾； b —氧在铁中溶解度随温度的变化⁽²⁾；
 c —氧在 γ -Fe及 δ -Fe中的溶解度⁽¹⁾， d —氧在 α -Fe及 γ -Fe中的溶解度⁽²⁾

82ppm。

人们对氧在 δ -Fe 中溶解度的研究还不够充分，以往的研究结果中不一致的地方较多。虽然如此，但毫无疑问的是氧在 δ -Fe 中溶解度要比其在铁液中低得多。因为在不同形态的固体铁中氧的溶解度值很小，往往在各种测定方法的误差范围以内。如文献〔2〕介绍，早先用金相法测出的氧在 δ -Fe 中极限溶解度 1801K 时只有 0.003~0.007%，并且未见到温度降低时氧溶解度降低的情况；只有在 1673K Fe 发生由 δ -Fe 向 γ -Fe 转变时，氧的溶解度方明显地减小。

从相律分析，一个固溶体转变到另一个固溶体要经过两相区，在这里两个溶体彼此平衡。因此，在转变温度 1663K 时应存在氧饱和的 δ -Fe 和氧饱和的 γ -Fe 间平衡。但是在实验上未发现这个两相区的存在。

当温度在 1663~1643K 区间内，按 Fe-O 系相图氧在 γ -Fe 中已达到过饱和，应存在饱和氧的 γ -Fe（固溶体）和液体饱和 Fe 的 FeO 间平衡（ $\gamma + L_2$ 区）。

温度在 1643K 时 FeO 开始凝固，温度降低到 1184K 以前存在饱和氧的 γ -Fe（固溶体）和饱和 Fe 的 郁氏体平衡（ $\gamma + \text{FeO}$ 区）。

文献〔2〕介绍了早先比较准确的测定结果，用高纯度铁测出的氧在 γ -Fe 中极限溶解度为 $0.003 \pm 0.003\%$ （1548K），用完全洁净的铁测出的结果为 0.001%，可见杂质对氧的溶解度有很大影响。

从图 1-4d 可以看出，温度为 1184K 时 γ -铁转变为 α -铁，同时氧的溶解度也发生变化。 γ -Fe 转变为 α -Fe 时经过两相区，它是由氧在 γ -Fe 和 α -Fe 中的固溶体所构成。

用高纯度铁在真空下研究氧在 α -Fe 中溶解度已确定这个两相区的存在。在低氧压气氛下用直接氧化的方法测出氧在 α -Fe 中溶解度，结果是：1184K 时为 0.03%，293K 时为 $3 \times 10^{-11}\%$ 。由此可见，在常温下氧在 α -Fe 中溶解度是非常小的。

氧在 α -Fe 中的固溶区以临界溶解度线为界限。它表示在 1184

K 以下饱和固溶体中氧的含量。当氧含量超过极限溶解度并且温度低于1184K时，在Fe-O系相图上有一氧在 α -Fe中的饱和固溶体及FeO两相区。因为在845K以下FeO不稳定而转变为 Fe_3O_4 并同时析出Fe，如Fe-O系相图上845K水平线所示。

以上对氧在固体铁相变过程中溶解度变化情况作了说明。下面介绍氧在 α -Fe、 γ -Fe和 δ -Fe中溶解度的一些数值。

据亚尼克^[3]等提供的数据，列表1-1。

表 1-1 氧在 α -Fe、 γ -Fe及 δ -Fe中溶解度^[3]

铁的相	δ -Fe	γ -Fe	α -Fe		
温度, K			>1173K	973K	773K
溶解度, %	0.004	0.002~0.003	0.030	0.007	<0.001

雅沃依斯基^[4]提供的数据是：在熔化温度时 δ -Fe只能溶解0.034%氧，在 δ -Fe区(1803~1693K)氧的溶解度符合下式：

$$\lg[\text{O}] = -12630/T + 5.51 \quad (1-6)$$

在 γ -Fe和 α -Fe中氧的溶解度因测定困难尚未有准确的数值。在 γ -Fe $\rightarrow$ α -Fe转变时氧的溶解度不超过0.003~0.002%，温度降低到室温时氧的溶解度也降低到趋近于零。

斯威金^[5]提供的数据如下：

$$\lg[\% \text{O}]_{\gamma\text{-Fe}} = 1/2 \lg p - 3.16 + 9150/T \quad (1-7)$$

$$\lg[\% \text{O}]_{\delta\text{-Fe}}, \lg[\% \text{O}]_{\alpha\text{-Fe}} = 1/2 \lg p - 2.23 + 8130/T \quad (1-8)$$

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe(l)}} = 1/2 \lg p + 0.15 + 6120/T \quad [1823 \sim 1923\text{K}] \quad (1-9)$$

由不同作者提供的极限溶解度数据如下：

$$\lg[\% \text{O}]_{\delta\text{-Fe}}^{\text{max}} = -0.86 - 2500/T^{[5]} \quad (1663 \sim 1793\text{K}) \quad (1-10)$$

$$\lg[\% \text{O}]_{\gamma\text{-Fe}}^{\text{max}} = 0.11 - 4500/T^{[5]} \quad (1183 \sim 1673\text{K}) \quad (1-11)$$

$$\lg[\% \text{O}]_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{max}} = 1.64 - 6700/T^{[6]} \quad (1123\text{K}) \quad (1-12)$$

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe(l)}}^{\text{max}} = 2.7 - 624/T^{[7]} \quad (1823 \sim 1973\text{K}) \quad (1-13)$$