

复吹转炉炼钢用耐火材料 基础研究论文集

王泽田 邵金顺 主编

Selected Papers of Basic Research
on Refractories for Combined Blowing Converters Steel Making

冶金工业出版社

9300324

76.2505

复吹转炉炼钢用 耐火材料基础论文集

Selected Papers of Basic Research on

Refractories

for Combined Blowing Converter Steel Making

王泽田 邵金顺 主编

冶金工业出版社

序

耐火材料界的学者、教授“七五”期间在复吹转炉用耐火材料基础研究方面取得了丰硕成果，并撰写出一批有一定学术水平的研究论文。这些论文现在编成文集出版。这本书凝聚着作者和编辑人员的辛勤劳动，我向他们表示热烈的祝贺！

一段时间，由于多种原因影响，基础理论研究工作有所削弱。冶金部科技司在组织“七五”科技攻关项目时，注意到了这个问题。在大多数项目中，围绕工艺技术攻关，开展相关应用理论基础研究。这方面虽然投资比例较少，但收效甚多。广大科技人员表现出很高的积极性。有一批研究成果达到了丰富理性认识、指导生产实践的目的；一些科研成果对促进耐火材料技术发展起到了重要作用。与此同时，通过基础理论研究，又培养了一批中青年优秀人材。实践证明，这是一种行之有效的做法。今后应继续坚持理论联系实际，加强基础研究，以进一步提高科研工作水平，增强技术进步的后劲。

耐火材料是为冶金和其他高温技术服务的基础材料，它的重要性日益成为各方人士、尤其是国家有关部门的共识。国家有关部门正在采取措施，加强和发展我国耐火材料工业技术。希望耐火材料生产、科研、设计、使用单位和管理部门的同志，团结协作，再接再厉，努力提高质量、扩大品种、满足使用要求，为发展我国冶金和其他高温工业生产作出新贡献！

冶金部科技司副司长 陶 晋

一九九一年七月

前 言

“七五”期间，在国家重点科技攻关课题——“转炉顶底复合吹炼用耐火材料研究开发”中，安排了相关耐火材料应用理论研究（基础研究）专题。1990年10月，冶金部科技司在武汉召开的专题成果验收会上指出，该专题研究密切联系实际，对复吹转炉乃至连铸用重要耐火材料品种的生产控制、性能改善、合理使用和开发新品种，提供了有益的启示，对生产实际具有指导意义。为了将这些基础研究成果系统地提供给相关耐火材料生产厂家和广大用户，服务生产、指导生产，使之尽可能转化为生产力；也为了介绍给耐火材料学术界，通过广泛交流、讨论和进一步的工作，得以深化、完善和提高，特选编出版本文集。

本文集共收入42篇论文。涉及的研究内容包括：含碳耐火材料的电化学侵蚀、炉渣渗透、添加剂的作用和热力学行为； MgO-C 、 MgO-CaO-C 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 等材料的组成、结构、若干工艺因素对其性能的影响；镁碳砖的断裂功与若干工艺因素对其断裂性能的影响；镁碳砖的脱碳动力学和损坏机理； MgO-CaO-C 材料在高温真空下的行为-高温力学性能； $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材料的渣蚀-氧化和工艺控制，高温时的物理化学变化；转炉底部供气元件蚀损分析，不同供气介质和不同加入物的影响和作用；供气元件工作区的热应力分析、温度场和“蘑菇头”生长研究；以及碳结合耐火材料用不同类型结合剂形成的结合碳的结构与性能研究等各个方面。研究内容相当广泛和丰富。本文集是洛阳耐火材料研究院、北京钢铁研究总院、武汉钢铁学院、天津大学、北京科技大学等单位的一大批从事耐火材料基础研究的科技工作者在四年多时间里的研究成果的总结。

书中论文的顺序大体上是按材质和研究内容排列的。

本书的编辑出版得到了冶金部科技司、中国金属学会耐火材料分会、洛阳耐火材料研究院以及《耐火材料》编辑部的热情关怀和大力支持。审稿工作是由耐火材料分会应用理论与测试学术委员会主任委员陈肇友教授和副组长汪厚植副教授负责，并邀请钟香崇教授和李楠教授共同完成的。《耐火材料》编辑部尹汝珊高级工程师负责全书的编辑工作，迟秀芳、罗晓春、徐国英、李荔寅等同志参加了版务工作。

在本书的选编到出版的全过程中，虽然力求过细工作和认真把关，但是，难免有不够严谨和不够妥善、乃至差错之处，敬请广大读者不吝指正。

编 者

1991年7月

目 录

含碳耐火材料的电化学侵蚀·····	陈肇友 张 欣 (1)
炉渣在耐火材料中的等温渗透·····	蒋明学 陈肇友 (8)
含碳耐火材料中添加剂的热力学行为·····	陈肇友 (13)
我国镁碳砖的热机械性能·····	孙庚辰 钟香崇 (19)
Si、Al添加剂对镁碳砖高温力学性能的影响·····	孙庚辰 钟香崇 (26)
沥青/酚醛树脂系结合剂对镁碳砖热机械性能的影响 ·····	孙庚辰 钟香崇 (31)
镁碳砖在氧化气氛中的脱碳动力学研究·····	
·····	韦 远 刘玉成 董履仁 邓国昌 (38)
镁碳砖在炉气、炉渣和过氧化钢水中侵蚀速率的研究·····	
·····	种 杰 韦 远 董履仁 (46)
镁碳砖断裂功的研究·····	刘延伶 王润泽 (53)
结合剂对镁碳砖断裂性能的影响·····	刘延伶 王润泽 (60)
镁砂颗粒组成对镁碳砖断裂性能的影响·····	王润泽 刘延伶 (69)
含碳制品中 β -SiC与 Al_4C_3 的形成反应·····	田守信 陈肇友 (77)
Al和Si添加剂提高含碳材料强度机理的研究·····	田守信 陈肇友 (83)
复合吹炼底吹 CO_2 供气元件蚀损分析·····	崔淑贤 邓开文 钱国钧 杨怀林 (89)
不同供气介质对镁碳供气试样氧化镁致密层形成及试样损毁的影响	
·····	朱德智 崔淑贤 许胜西 杨怀林 (100)
添加剂对镁碳质供气试样性能及氧化镁致密层形成的影响	
·····	朱德智 崔淑贤 许胜西 杨怀林 (107)
喷吹 CO_2 时Al-Cr加入物在镁碳质供气试样中的作用	
·····	崔淑贤 朱德智 杨怀林 许胜西 (116)
喷吹 N_2 时Al-Cr加入物在镁碳质供气试样中的作用	
·····	崔淑贤 朱德智 杨怀林 许胜西 (125)
MgO-CaO-C系材料的高温力学性能·····	石 干 孙庚辰 钟香崇 (131)
镁白云石碳材料中沥青质结合相对其强度性能的影响	
·····	石 干 孙庚辰 钟香崇 (135)
MgO-CaO-C系材料在高温真空下的行为 ·····	蒋明学 陈肇友 (142)
铝碳耐火材料的渣蚀、氧化和工艺控制 ·····	徐延臻 焦鸿阁 沈继耀 (148)
铝碳材料在制造与使用中的物理化学变化	
·····	徐延臻 沈继耀 孙维华 李殿翌 吴仙高 (153)
烧成 Al_2O_3 -C 滑板砖的热机械性能 ·····	孙庚辰 张兰银 孙留栓 钟香崇 (160)
铝碳滑板材料的氧化过程与表面防氧化研究 ·····	沈继耀 徐延臻 (166)

涂层保护下铝碳滑板材料在大气中的烧成研究

..... 徐延臻 沈继耀 袁启明 王俊立 范汇超 (170)

涂层保护下铝碳水口材料在大气中的烧成研究

..... 徐延臻 沈继耀 谈家琪 孙世勇 (175)

Al与Si添加剂对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材料抗保护渣侵蚀的影响 陈肇友 田守信 (179)

添加剂在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 制品氧化过程中堵塞气孔的机理 田守信 陈肇友 (185)

炉渣对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 系材料的侵蚀 刘新或 孙庚辰 钟香崇 (191)

加入物对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 系耐火材料结构和性能的影响 杨修春 沈继耀 (198)

反应烧结合 ZrO_2 的刚玉-莫来石及其碳结合材料的显微结构和高温力学性能

..... 刘新或 孙庚辰 钟香崇 (202)

添加剂Al、Si、 B_4C 对碳结合刚玉-莫来石材料力学性能的影响

..... 黄文生 孙庚辰 钟香崇 (210)

添加剂Al、Si对碳结合刚玉-莫来石材料氧化行为的影响

..... 黄文生 孙庚辰 钟香崇 (218)

保护渣对 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 制品侵蚀机理的研究 田守信 陈肇友 (224)

复吹转炉中底吹喷嘴砖周围的热应力分析 韦 远 种 杰 董履仁 (229)

复吹转炉底枪附近温度场及“蘑菇头”生长的研究 韦 远 董履仁 (237)

酚醛树脂炭结构与抗氧化性研究 李 楠 朱伯铨 (246)

沥青和酚醛树脂复合炭的结构与性能研究 朱伯铨 黄 纯 李 楠 (254)

固液共混沥青树脂复合炭的结构与抗氧化性研究 李 楠 李亚伟 朱伯铨 (262)

溶剂对树脂炭结构及性能的影响 朱伯铨 李 楠 (268)

添加剂对高温真空下镁碳材料内反应的影响 蒋明学 陈肇友 (276)

CONTENTS

Electrochemical Corrosion of Carbon-Containing Refractories	Chen Zhaoyou, Zhang Xin, (7)
The Isothermal Penetration of Slags Into Refractories	Jiang Minxue, Chen Zhaoyou (12)
Thermodynamic Behavior of Additives in Carbon-Containing Refractories	Chen Zhaoyou (18)
Thermomechanical Properties of Magnesite-Carbon Brick	Sun Gengcheng, Zhong Xiangchong (25)
Effect of Si and Al Additive on Thermomechanical Properties of Magnesite-Carbon Brick	Sun Gengcheng, Zhong Xiangchong (30)
Effect of Pitch/Resin Binders on the Thermomechanical Properties of Magnesite-Carbon Brick	Sun Gengcheng, Zhong Xiangchong (37)
Carbon-Oxidation Kinetics of Carbon-Bonded Magnesia Brick in Oxidizing Atmosphere	Wei Yuan, Liu Yucheng, Dong Luren, Deng Guochang (45)
Investigation on the Wearing Rate of MgO-C Brick in Gases, Slags and Over-oxidized Molten Steels	Zhong Jie, Wei Yuan, Dong Luren (52)
Work of Fracture Study on MgO-C Brick	Liu Yanling, Wang Runze (59)
Effect of Binder on the Fracture Properties for MgO-C Brick	Liu Yanling, Wang Runze (68)
Effect of Composition of Magnesia on Fracture Properties of MgO-C Brick	Wang Runze, Liu Yanling (76)
Formation of β -SiC and Al_4C_3 in Carbon-containing Products	Tian Shouxin, Chen Zhaoyou (82)
Mechanism of Strengthening Carbon-Containing Refractories with Additives of Si and Al	Tian Shouxin, Chen Zhaoyou (88)
Analysis of the Erosion of the Permeable Elements in Combined Blowing Converter with CO_2 Blowing from Bottom	Cui Shuxian, Deng Kaiwen, Qian Guojun, Yang Huailin (99)
The Effect of Different Gas Supply Medium on the Formation of MgO Dense-Layer in MgO-C Permeable Samples and the Damage of the Samples	Zhu Dezhi, Cui Shuxian, Xu Shengxi, Yang Huailin (106)
The Effect of Additives to the property and the Formation of MgO Dense-Layer in MgO-C Permeable Samples	Zhu Dezhi, Cui Shuxian, Xu Shengxi, Yang Huailin (115)
Effect of Al-Cr Addition to MgO-C Tuzer with Blowing CO_2	Cui Shuxian, Zhu Dezhi, Yang Huailin, Xu Shengxi (124)
Effect of Al-Cr Addition to MgO-C Tuzer with Blowing N_2	Cui Shuxian, Zhu Dezhi, Yang Huailin, Xu Shengxi (130)
Thermomechanical Properties of MgO-CaO-C Materials	Shi Gan, Sun Gengchen, Zhong Xiangchong (134)
The Effect of Pitch Binder Phase on the Strength Behaviour of Magnesite-Dolomite-Carbon Material	

.....Shi Gan, Sun Gengchen, Zhong Xiangchong (141)	
Behavior of Magnesia-Calcia-Carbon Bricks Under Vacuum at High	
Temperature.....Jiang Mingxue, Chen Zhaoyou (147)	
Oxidation and Slag-Erosion of Alumina-Carbon Refractories	
.....Xu Yanzhen, Shen Jiyao, Jiao Hongge (152)	
Chemical and Physical Metamorphoses of Alumina-Carbon	
Refractories in Processing and Employment	
.....Xu Yanzhen, Shen Jiyao, Sun Weihua, Li Dianzhao, Wu Xiangao (159)	
Thermomechanical Properties of Al_2O_3 -C Slide Plate Brick	
.....Sun Gengchen, Zhang Lanyin, Sun Liushuan, Zhong Xiangchong (165)	
Oxidation Processes and Oxidation Prevention of Alumina-Carbon Slide	
Refractories.....Shen Jiyao, Xu Yanzhen (169)	
Firing of Alumina-Carbon Slides under the Protection of Coatings	
in Air.....Xu Yanzhen, Shen Jiyao, Yuan Qiming, Wang Junli, Fan Huichao (174)	
Firing of Alumina-Carbon Nozzle Refractories in Air Under Coating	
Protection.....Xu Yanzhen, Shen Jiyao, Tan Jiaqi, Sun Shiyong (178)	
Effect of Al and Si Additives on Corrosion Resistance of Al_2O_3 -C	
Refractories in Mold Cover Flux.....Chen Zhaoyou, Tian Shouxin (184)	
Mechanism of Blockage of Gas Hole By Additives in Al_2O_3 -C Products	
During Oxidation.....Tian Shouxin, Chen Zhaoyou (190)	
Slag Corrosion on Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 -C Materials	
.....Liu Xinyu, Sun Gengchen, Zhong Xiangchong (197)	
Influence of Additives on Microstructure and Properties of Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 -C	
System Refractories.....Yang Xiuchun, Shen Jiyao (201)	
Phase Composition, Microstructure and Thermomechanical Properties of	
Reaction-sintered Zirconia-Bearing Corundum-Mullite and Its Carbon-Bonded	
Materials.....Liu Xinyu, Sun Gengchen, Zhong Xiangchong (209)	
Effect of Al, Si and B_4C Additives on Mechanical Properties of	
Carbon-Bonded Corundum-Mullite Materials	
.....Huang Wensheng, Sun Gengchen, Zhong Xiangchong (217)	
Effect of Al and Si Additives on Oxidation Behavior of Carbon-Bonded	
Corundum-Mullite Materials	
.....Huang Wensheng, Sun Gengchen, Zhong Xiangchong (223)	
Research on Corrosion Mechanism of Graphite-Containing Zirconia	
Refractories by Mold Cover Flux.....Tian Shouxin, Chen Zhaoyou (228)	
Thermal Stress Analysis in the Bottom Blowing Nozzle Bricks for Combined	
Blowing Converter.....Wei Yuan, Chong Jie, Dong Luren (236)	
Investigation on the Temperature Field of Bottom Blowing Nozzle	
and the Growth of "Mushroom" for Combined Blowing	
Converter.....Wei Yuan, Dong Luren (245)	
A Study of Structure and Oxidation Resistance Properties of	
Resin-Based Carbon.....Li Nan, Zhu Boquan (253)	
Structure and Properties of Pitch and Phenolic Resin Composite	
Carbon.....Zhu Boquan, Huan Chun, Li Nan (261)	
Structure and Oxidation Resistance of Carbon Based on Mixtures of Pitch	
Powder and Liquid Resin.....Li Nan, Li Yawei, Zhu Boquan (267)	

The Influence of Solvents of Resin on Structure and Oxidation Resistance of Resin-Based Carbon.....	Zhu Boquan, Li Nan (275)
Influence of Additives on Reactions Mechanism of MgO-C Refractories at High Temperature Under Vacuum.....	Jiang Mingxue, Chen Zhaoyou (286)

含碳耐火材料的电化学侵蚀

陈肇友 张 欣

(冶金工业部洛阳耐火材料研究院)

摘 要

实验测定了不同熔渣与碳及纯铁电极构成的高温电池C|熔渣|Fe的电动势。当对此原电池外加一反电动势时,碳电极的侵蚀即被抑制。实验结果说明,含碳耐火材料在熔渣-金属熔体交界处被局部侵蚀的主要原因,可以用电化学侵蚀机理来解释。用电化学侵蚀机理还可以很好地解释其他研究者对含碳耐火材料在熔渣-金属交界处所观察的现象与结果。根据电化学侵蚀机理,提出了抑制和减轻含碳耐火材料局部侵蚀的措施。此外,根据实验测定出的电动势值和利用热力学数据对一些电化学反应计算出的电动势值,提出了可能发生的电化学反应。

1 前 言

近年来碳与含碳耐火材料广泛用于钢铁工业,作为高炉、出铁沟、氧气转炉、电炉、炉外精炼、盛钢桶等用耐火材料以及连续铸钢的保护管和浸入式水口的材质。含碳耐火材料大多为碳结合,并且碳在材料内形成了连续网络结构。碳与含碳耐火材料最大弱点是在高温使用中易被氧化。而且在含碳耐火材料例如 Al_2O_3 -C质浸入式水口与熔渣及钢液的交界处常呈现严重的局部侵蚀。

关于含碳耐火材料在钢液-熔渣交界处的局部侵蚀问题已有一些研究报告^[1~7]。归纳起来大致有以下三种观点或侵蚀机理:

(1) 布鲁顿 (Bruton) 认为主要是由于碳 (石墨) 易溶于金属,而耐火氧化物易溶于熔渣,熔渣-金属界面反复上升与下降,造成了局部侵蚀。

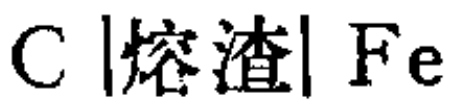
(2) 豪克 (Hauck) 等认为是由于Marangoni效应引起的;即耐火材料溶于渣中使熔渣表面张力或界面张力发生变化,造成了表面张力差或界面张力差,推动耐火材料表面的渣膜形成下降流与上升流,使耐火材料表面不断被新渣所冲刷,破坏了扩散层,造成了局部侵蚀。

(3) 向井楠宏 (Mukai) 等认为是由于上面两种机理的综合结果。

但是,在上述所有这些研究报告中,对高温熔渣是离子导体,是导电性良好的电解质,而碳又是良好的电子导体这些事实,没有加以叙述。因而对由腐蚀电池:碳|熔渣|金属熔体造成含碳耐火材料的电化学侵蚀,至今未能引起人们的注意与重视。作者虽曾在参考文献^[8]中提出过这一问题,进行过部分试验,但未进行以碳与纯铁为电极,以不同炉渣为电解质的研究。本文即进行这方面的研究。

2 熔渣、电极与实验装置及步骤

为了确定含碳耐火材料在铁水预处理、转炉炼钢、炉外精炼与连续铸钢中的侵蚀是否具有电化学侵蚀性质，本研究采用铁水预处理渣、转炉炼钢渣、炉外精炼渣与连续铸钢用保护渣作电解质，设计了下面腐蚀原电池：



铁电极采用纯Fe，长450mm，断面为14×5mm。碳电极为高纯碳，长500mm，断面为14×5mm。各种炉渣的配制组成与熔点示于表1。

实验所用装置如图1所示。

表 1 各种炉渣的配制组成与熔点
Table 1 Formulation and melting point of slags

渣	炉渣组成，%（质量）								熔点，℃
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ CO ₃	CaF ₂	
铁水预处理渣		36					64		~1070℃
保护渣	40	40					15	5	~1240℃
炉外精炼渣	36	38	3	17	6				~1320℃
氧气转炉渣	45	28	14	3	8	2			~1350℃

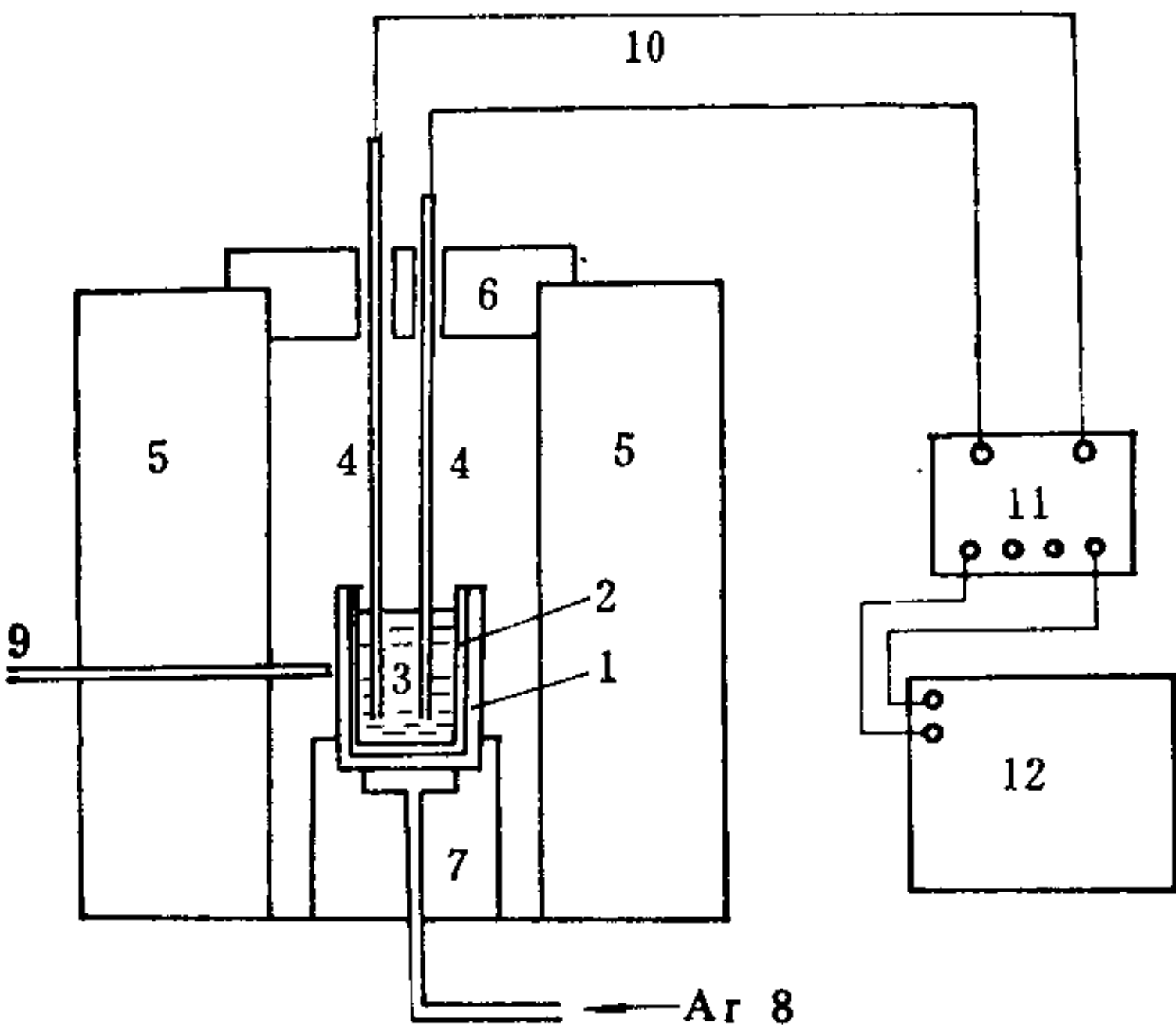


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental apparatus

1—石墨坩埚；2—刚玉坩埚；3—熔渣；4—电极(C、Fe)；5—电炉；6—轻质Al₂O₃盖；7—Al₂O₃底座；8—氩气入口；9—热电偶；10—粗铜线；11—KJ10；12—UJ-33电位计

实验步骤如下：将炉渣装入外套有石墨坩埚的刚玉坩埚（直径为75mm，深90mm）内。外面的石墨坩埚是为了避免Al₂O₃坩埚炸裂或蚀穿时，熔渣损坏电炉用的。然后将坩埚放入电炉中，升温使炉渣熔化。当温度达到实验要求温度后，将纯碳与纯Fe电极插入炉内至熔渣液面上，保持约5min，然后再插进熔渣中。用数字显示万用电表确定电极的正、负；测定熔渣的大致电阻值。再将高温电池的正、负极分别与电位计线路相联，测定高温电池的电动势。

3 实验结果

3.1 不同熔渣构成的高温电池的内阻与电动势

由碳与纯Fe电极和各种熔渣构成的高温电池，碳电极皆为阳极（负极），Fe 电极 为阴 极（正极）。高温熔渣电池的内阻与电动势的测定结果列于表 2。

表 2 高温熔渣电池的内阻与电动势

Table 2 Electromotive force and resistance of cells with different molten slag (C |molten slag | Fe) at elevated temperature

熔 渣	实验温度，℃	电动势，mV	内阻，Ω
铁水预处理渣	1200	258~280	2.2
连续保护渣	1300	324~348	2.1
炉外精炼渣	1400	320~352	1.8
氧气转炉渣	1450	420~458	1.4

在进行电动势测定时，在碳电极处有气泡逸出，而Fe电极处则未观察到有气泡逸出，熔渣表面平静。气泡在电极处逸出，虽然电动势值有一定波动，但其值始终比较稳定。用转炉渣时，碳电极逸出气泡较剧烈，可能与转炉渣中含氧化铁较高有关。

3.2 外加反电动势对碳电极侵蚀的影响

为了进一步确定含碳耐火材料在熔渣-钢液三相界面处存在的电化学侵蚀，进行了外加电压对碳电极侵蚀情况影响的试验。试验是在Ar气气氛下进行的，以保证 在加 反电动势与不加反电动势情况下，碳电极不会因为受到气氛中氧气的氧化而造成化学侵蚀，影响试验的对比可靠性。

采用转炉渣做电解质，在Ar气气氛下，当温度达 1450℃后，将碳电 极与Fe电极插入熔渣中，并用粗的铜线将 两 电极相联。在熔渣中碳电极处不断有气泡冒出，而在 Fe 电极处却十分平静。经10min后，浸入熔渣中的石墨电极侵蚀严重，但铁电极无变化。

同样采用转炉渣，在Ar气气氛下进行实验，但Fe 电极与碳电极分别与一外加约1.0V的干电池组的正、负极相联。当熔渣温度达1450℃后，再将上面加有反电动势的碳电极与铁电极插入到熔渣中。发现碳电极与铁电极处熔渣表面都比较平静，并无气泡逸出。试验后碳电极外观与试验前几乎一样，未变细，也未呈现出表面疏松粗糙化现象（见图 2）。图中上部为碳电极侵入熔渣部分。

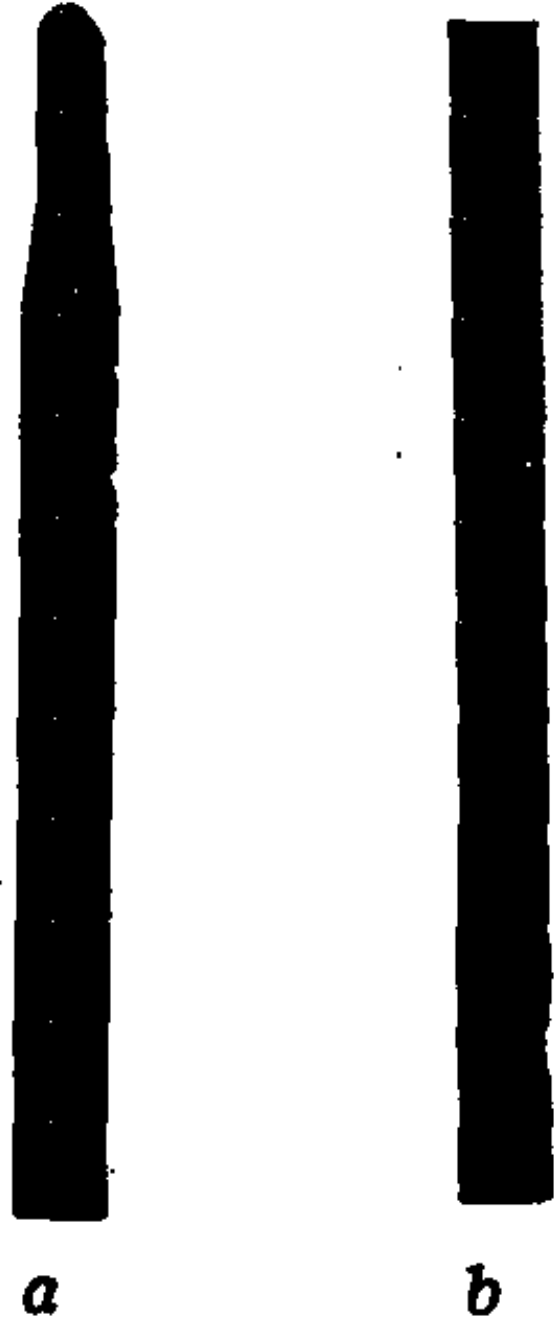


图 2 未外加与外加反电动势后碳电极侵蚀情况
a—未外加反电动势；b—外加反电动势后

Fig. 2 Corrosion of carbon electrodes when an external back e.m.f. was applied (a) and when an external back e.m.f was applied (b).

4 讨 论

4.1 含碳耐火材料在熔渣-金属液交界处以电化学侵蚀机理为主的实验依据

（1）由碳与纯铁和熔渣构成的腐蚀电池，碳极为阳极（即负极），Fe为 阴极（即正

极)。其电动势虽然因熔渣和试验温度不同而有些差异,但都在250~450mV之间。电池的内阻不大,大致在1.4~2.2Ω之间。

为了避免Fe电极不致在试验中熔化,造成实验困难,本研究进行的试验温度均较实际冶炼温度低200~300℃。因此,在实际冶炼中,由C|熔渣|Fe液构成的腐蚀电池的电动势应比我们测得的电动势值要高得多。在铁水预处理装置、连续铸钢结晶器、炉外精炼与炼钢炉内,温度比本实验高,含碳耐火材料与铁液(或钢液)以及熔渣三相交界处,实际上一直是处于短路状态。即实际的电阻值比测得的电阻值还要低不少。如以 E 为0.6V, R 为0.1Ω计算,测得腐蚀电流 I 为6A,说明腐蚀速率是比较大的。

在实际冶炼中,在三相交界处不只是一个C|熔渣|金属液腐蚀电池,而是由许许多多腐蚀微电池构成的。因此,含碳耐火材料在三相交界处,由这些微电池造成的侵蚀速率与侵蚀量是不可忽视的。

(2) 当外加反电动势大于高温腐蚀电池。C|熔渣|Fe的电动势时,试验证实碳电极的侵蚀与气泡的逸出即被抑制。外加反电动势可以阻止碳的侵蚀,这有力地证明含碳耐火材料在钢液-熔渣三相交界处,碳的侵蚀主要是由电化学侵蚀造成的。

4.2 产生高温电池电动势的电化学反应

(1) 对于氧气转炉渣构成的高温电池:

若阳极(负极)反应为: $C + O^{2-} \longrightarrow CO + 2e$

阴极(正极)反应为: $Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe_{固}$

总的电化学反应为: $C + Fe^{2+} + O^{2-} \longrightarrow CO + Fe_{固}$ (1)

或 $C + (FeO) \longrightarrow CO + Fe_{固}$ (1)

根据已有的热力学数据可算得上述反应的 ΔG^0 为:

$$\Delta G^0 = 129280 - 141.0T$$

$$\text{而 } \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{CO}}{a_{FeO}}$$

由前面转炉渣的质量百分组成,可换算为克分子分数组成。按参考文献[9], a_{FeO} 可近似设为0.15。 p_{CO} 可近似设为0.01MPa,代入 $T=1723K$,可计算出上面电化学反应的 $\Delta G = -119300J$ 。

电化学反应的电动势与反应自由能的关系为: $\Delta G = -n\tilde{F}E$ (2)

式中 $\tilde{F}$ 为法拉第常数,即96500C; n 为反应物发生变化的当量数,在此 $n=2$ 。

由此,算得在1450℃时电池的电动势 E 为610mV。

考虑到计算的近似性与高温实验的误差,计算值与实际测得的电动势是较为符合的。

(2) 对于铁水预处理渣构成的高温电池:

若阳极反应为: $C + O^{2-} \longrightarrow CO + 2e$

阴极反应为: $2Na^+ + 2e \longrightarrow 2Na$

总的电化学反应为: $C + 2Na^+ + O^{2-} \longrightarrow CO + 2Na$ (3)

即 $C + (Na_2O) \longrightarrow CO + 2Na$

该反应的标准自由能变化为:

$$\Delta G^0 = 486800 - 380.5T$$

由式 $\Delta G = -n\tilde{F}E$,可算得 $T=1473K$ 时,电池的电动势为380mV。这一电动势值是

根据 $p_{\text{CO}}=0.01\text{MPa}$ 以及 Na_2O 与 Na 的活度皆为 1 计算得出的。在硅酸钠熔体中, Na_2O 的活度远远低于 1。因此实际电动势值低于 380mV , 约 $250\sim 280\text{mV}$ 是合理的。

(3) 对于炉外精炼渣构成的高温电池:

考虑到氧化铁含量比较低, SiO_2 含量比较高,

设阳极反应: $\text{C} + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{CO} + 2\text{e}$

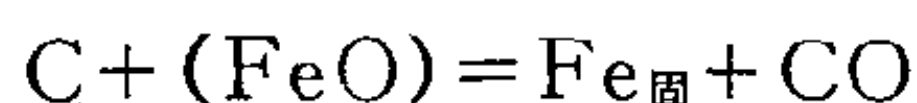
阴极反应: $(\text{SiO}_2) + 2\text{e} \longrightarrow \text{SiO} + \text{O}^{2-}$

总的电化学反应为: $\text{C} + (\text{SiO}_2) \longrightarrow \text{SiO} + \text{CO}$ (4)

反应的 ΔG° 为: $\Delta G^\circ = 727800 - 330.5T$

若 $p_{\text{CO}}=0.01\text{MPa}$, $p_{\text{SiO}}=1 \times 10^{-4}\text{MPa}$, $a_{\text{SiO}_2}=0.3$, $T=1673\text{K}$, 得 $\Delta G = -30500\text{J}$ 。由此求得: $E=150\text{mV}$ 。

此值只有实测值的一半。若电极反应与转炉渣时一样, 即电池反应仍为反应 (1):



按 $a_{\text{FeO}}=0.03$, $p_{\text{CO}}=0.01\text{MPa}$, $T=1673\text{K}$, 计算反应 (1) 的 $\Delta G = -89830\text{J}$, 由此求得 $E=0.46\text{V}=460\text{mV}$ 。与实际测得的电动势值比较接近。因此由炉外精炼渣构成的高温电池, 其电化学反应可能仍然是以反应 (1) 为主。

(4) 对于由连铸保护渣构成的高温电池

该熔渣中含有大量 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 F^- 和 O^{2-} 离子。从热力学计算可知, 由电化学反应生成 Ca 、 SiF_4 或 CF_4 几乎是不可能的。因此, 其电极反应可能与铁水预处理渣的反应 (即反应 (3)) 相同。由于保护渣构成的电池的实验温度高于铁水预处理渣构成的电池的实验温度, 而保护渣中 Na^+ 离子浓度又低于铁水预处理渣中 Na^+ 离子浓度, 因此, 该高温电池的电动势比由铁水预处理渣构成的电池的电动势高一些是合理的。

4.3 用电化学侵蚀机理解释其他研究者所观察到的现象与结果

豪克 (Hauck) 与向井楠宏等认为: (1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材料在熔渣-钢 (铁) 液交界处的局部侵蚀程度以及气泡逸出情况是随钢 (铁) 液中碳的含量增加而减轻的。向井楠宏还明确地指出, 连铸时钢液中碳含量低是造成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 浸入式水口在交界处局部侵蚀严重的原因。(2) 当金属液中碳浓度达饱和时, 交界处的局部侵蚀就大大减轻或消失了。

上述这些现象与结果可以很好地用下面电极浓差电池造成的电化学侵蚀来解释。

电极浓差电池:



的电动势为:

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a'_{\text{C}}}$$

从上式可以明显看出, 随着铁液中碳浓度的增加, 铁液中碳活度的增大, 电动势随之减小, 自然电化学侵蚀就减弱, 因而在金属液-熔渣交界处的局部侵蚀减轻。相反, 当钢液中碳含量低时, a'_{C} 值就小, 自然交界处的局部侵蚀就加剧。当铁液中碳浓度达到饱和时, 由于此时 $a'_{\text{C}}=a_{\text{C}}=1$, 因此浓差电池的电动势为零。由电极浓差造成的电化学局部侵蚀也就消失了。这样, 我们就用电化学侵蚀机理较好地解释了豪克与向井楠宏等所观察到的上述现象和得到的结果。

此外,向井楠宏等还认为,用氮化硼代替石墨加入到浸入式水口,水口在钢液-保护渣交界处局部侵蚀减轻,正是他们所提出的侵蚀机理有力验证。因为他们认为加入氮化硼之所以能减轻局部侵蚀主要是由于氮化硼不易溶于钢液,延缓了钢液-熔渣界面上升的时间所致。

其实,加入大量氮化硼到 Al_2O_3 -C浸入式水口可以减轻局部侵蚀的事实,也可以用电化学侵蚀机理来解释。氮化硼在高温下是优良的电绝缘材料,电阻很大。把大量氮化硼加入到 Al_2O_3 -C质浸入式水口,增加了腐蚀电池的内阻,减轻了腐蚀电流,电化学侵蚀速率降低了,自然电化学侵蚀引起的局部侵蚀也就减轻了。

4.4 防止含碳耐火材料局部侵蚀的措施

既然含碳耐火材料在金属-熔渣交界处碳的侵蚀主要是由电化学侵蚀机理引起的,因此减轻或防止局部侵蚀的措施就应从减轻电化学侵蚀的途径来考虑。从电化学侵蚀方面考虑,减轻含碳耐火材料的局部侵蚀可采取如下措施

(1) 在含碳耐火材料中加入比碳电极电位更低(或更负)的金属,例如Si、Al、Mg、Ca等,以保护碳。这也是目前常采用的有效办法,只不过一般都不是从电化学腐蚀角度来考虑,而仅从其对氧的亲合力大小来考虑罢了。

(2) 将碳或含碳耐火材料直接接到直流电源的负极上,进行阴极保护。

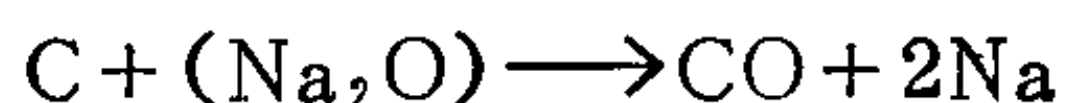
(3) 加入能使腐蚀电池内阻增大的物质,以减小腐蚀电流。例如在 Al_2O_3 -C中加入高电阻的氮化硼,在熔渣中加入导电性不良的造渣剂等。

最后还要指出的是,我们虽然强调了含碳耐火材料在熔渣-金属交界处的电化学侵蚀机理,但并未否认在局部侵蚀中,Marangoni效应也可能起的部分作用。

5 结 语

(1) 由实验测定了不同炉渣与碳及纯铁电极构成的高温电池的电动势与内阻。确定了碳电极为阳极。

(2) 根据实验测定出的和由热力学数据计算出的电动势值,由铁水预处理渣或连铸保护渣构成的电池,其电化学反应可能为:



由炉外精炼渣或氧气转炉渣构成的电池,其电化学反应可能为:



(3) 根据高温腐蚀电池: $\text{C}|\text{熔渣}|\text{Fe}$ 测得的电动势与内阻值以及该原电池加一外电动势可以抑制碳电极的侵蚀的情况,可以说明含碳耐火材料在熔渣-金属交界处局部侵蚀的主要原因是由于电化学侵蚀机理造成的。用电化学侵蚀机理还可以很好地解释其他研究者所观察的现象和得到的结果。

(4) 由于电化学侵蚀对含碳耐火材料在熔渣-金属交界处的局部侵蚀起着主要作用,因此建议采取下面措施来抑制与减轻其侵蚀:1) 在含碳耐火材料中加入比碳电极电位更低的金属元素。2) 将含碳耐火材料直接接在直流电源的负极上。3) 加入能在高温下使含碳耐火材料电阻增加的物质。4) 加入能增加熔渣电阻的造渣剂。

参 考 文 献

- [1] Timothy, M.B., et al. Amer. Ceram. Soc. Bulletin, 60(1981), №7, 709.

- [2] Hauk, F., J Potschke, Arch, Eiseuhutteuvies, 53(1982), №4, 133.
- [3] Naruse, Y. et al. Taikabutsu Overseas, 4(1984), №2, 49.
- [4] Mukai, K. et al. Canadian Metallurgical Quarterly, 25 (1986), №4, 165.
- [5] Hiragushi, K. et al. Taikabutsu Overseas, 7(1987), №3, 4.
- [6] Yoshitomi, J. et al. Taikabutsu Overseas, 7(1987), №3, 20.
- [7] 向井楠宏, 日本金属学会会报, 26(1987), №1, 16.
- [8] 陈肇友, 耐火材料, (1972), №9, 15.
- [9] Schlackenatlas, Verlag Stahleilen M.B.H. Düsseldorf, (1981), 134.

Electrochemical Corrosion of Carbon-containing Refractories

Chen Zhaoyou, Zhang Xin

(Luoyang Institute of Refractories Research,
Ministry of Metallurgical Industry)

ABSTRACT

In this paper, the electrochemical examination on the corrosion of carbon or carbon-containing refractories at the molten slag-liquid metal interface has been carried out, in order to elucidate the mechanism of their local corrosion. The electromotive forces (e.m.f.) of cells with different molten slags: C| molten| slag| Fe at elevated temperatures has been measured by means of potentiometer and it is in the range from 250 to 458 mV. It is found that the carbon electrode in these cells is anode and when the external back e.m.f. is applied to the cell, the corrosion of carbon electrode will be suppressed entirely. Based on these metal results, we believe the view that the local corrosion of carbon-containing refractories at slag interface is mainly caused by the mechanism of electrochemical corrosion.

Some experimental results and phenomena about the corrosion of carbon-containing refractories at slag-metal interface observed by other investigators can also be explained further by the mechanism of electrochemical corrosion.

According to the values of e.m.f. obtained in measurement and estimated from the thermochemical data on cell reaction presumed in corrosion cell, the electrochemical reaction probably to be occurred in corrosion cell is presented.

Since the local corrosion of carbon-containing refractories at slag-metal interface is mainly caused by the mechanism of electrochemical corrosion, the following countermeasures can be used to prevent and reduce the corrosion:

(1) Adding some element more active than carbon in electrode potential, such as Mg, Ca, Al or Si (sacrificial anode), to carbon-containing refractories.

(2) Directly to Connect the carbon-containing refractories.

(3) Adding of a low conductivity flux to slag increases the electrical resistance of corrosive medium.

(4) Adding of a refractory having poor conductivity such as BN to carbon-containing refractories increases the electrical resistance of cell at high temperature.

炉渣在耐火材料中的等温渗透

蒋明学 陈肇友

(冶金工业部洛阳耐火材料研究院)

摘 要

本文提出了用旋转圆柱体法定量确定炉渣在耐火材料中等温渗透的方法, 导出了炉渣渗入量和尺寸变化与重量变化的关系。从理论上和实验上考察了转速对炉渣渗入量的影响, 并得出在200~500r/min的范围内这一影响可以忽略不计的结论。

1 前言

炉渣或玻璃等高温熔体在耐火材料中渗透, 引起耐火材料变质或结构剥落, 是造成耐火材料损毁的主要机理之一。不少作者^[2~4]利用W.D.金格瑞(W.D.Kingery)等^[1]提出的在熔体中旋转试样方法, 对固体在渣中的溶解动力学进行了较广泛的研究。但是, 用重量法测定溶解速度, 特别是多孔材料的溶解速度有一定的困难。作者之一在进行同样研究时发现, 多孔材料试样重量变化必须考虑试样的溶解和炉渣的渗透两个过程, 炉渣渗透与溶解中尺寸变化和重量变化都有联系。本文力图分析这些关系以提供一种研究炉渣渗透和结构剥落的新途径。

这种方法的主要思想是在进行旋转圆柱体测溶解速度的同时, 测定试样在试验期间的尺寸变化和重量变化, 并通过一定关系求得炉渣在耐火材料中的渗透程度, 以此定量研究炉渣在耐火材料中的渗透。这里将讨论在耐火材料中炉渣的等温渗入量的计算及旋转速度的影响, 并给出必要的实验证明。

2 炉渣渗透与试样尺寸、重量变化的关系

如图1所示, 假定材料有均匀的径向气孔率分布。考虑某一段时间 Δt 内炉渣渗透与试样重量及尺寸变化的关系, 设试验前试样重量为 W_1 , Δt 时间后重量为 W_2 , 则此期间试样重量的变化为:

$$\Delta W = W_1 - W_2$$

这是可以由实验测得的。在旋转中, 试样一方面要溶解, 一方面炉渣又在不断地向试样中渗透。

考虑试样两端用钼片等保护的情况, 这时可以认为试样高度 h 不变。试样原来的体积密度为 $\rho(\text{g/cm}^3)$, 试验前试样半径为 $R_1(\text{cm})$, 试验后为 $R_2(\text{cm})$, Δt 时间内试样的半径减少了:

$$\Delta R = R_1 - R_2$$