

鋼脫氧的 物理化学基础

A. M. 薩馬林 著

科学出版社

潤脫乳的 物理化學基礎

● ● ● ● ●

● ● ● ● ●

432
35
1

鋼脫氧的物理化学基础

A. M. 薩馬林著

鄒元熾 关安民 蔣新元 譯
孟宪智 莫培根

科 学 出 版 社

1958

A. M. САМАРИН
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ
Издательство Академии наук СССР
Москва • 1956

內 容 提 要

在本書中，敘述了鋼脫氧的理論和實踐的基本情況。在最新數據的基礎上，測定了氧在鐵液中的行為和脫氧元素對鋼液中氧的溶解度與熱力學活度的影響。對影響鋼中非金屬夾雜物的生成和去除的不同因素給予評價。特別指出了從爐內放鋼和澆注時鋼二次氧化的意義。考察了脫氧和脫硫的關係，及脫氧元素和氮之間的相互作用。敘述了鋼在真空中脫氧的理論，整理了關於鋼在盛鋼桶內真空處理和在真空爐中熔煉使鋼質量提高的研究結果。

本書是鋼冶金領域中的工程師和科學工作者所期望的。它對冶金學院的高年級生和研究生也可以適用。

鋼脫氧的物理化學基礎

A. M. 薩馬林著
鄒元熾等譯

科學出版社出版（北京朝陽門大街117號）
北京市書刊出版業營業許可証出字第061號

中國科學院印刷廠印刷 新華書店總經售

1958年3月第一版	書號：1065 字數：114,000
1959年11月第三次印刷	開本：850×1168 1/32
（重）：2,889—4,888	印張：4 1/4 插頁：8

定價：(10) 1.10 元

著者的話

在鋼生产的物理化学基础的第三次會議上，曾作了“鋼脫氧的物理化学基础”的一系列講演。这些講演的速記記錄就是本書的內容。在准备出版时，曾考虑了同志們的意見和會議后發表的新的工作，对速記原文加以某些补充和修正。

譯者的話

1956年6月，譯者之一参加了在莫斯科召开的“高温研究的实验技术及方法”會議，蒙本書作者 A. M. 薩馬林教授贈以是書。因于返国后組織力量譯出，以供我国科学工作者、工程师和高等学校学生参考之用，同时也作为参加該次會議的一个紀念。

本書所有金相照片，均蒙原作者 A. M. 薩馬林教授慨允借用，因此得以較為清晰，特此誌謝。在翻譯过程中，曾得到徐元森、彭瑞伍、童祐嵩等同志的帮助，又承廖增瑾同志謄写了大部分譯稿，我們在此一并誌謝。

目 录

著者的話

譯者的話

引言	1
第一章 鉄与氧	3
第二章 各元素の脱氧能力	12
第三章 脱氧元素对鉄液中氧活度的影响	37
第四章 脱氧反应产物颗粒的生成及其从金属液中的去除	59
第五章 鋼の二次氧化	85
第六章 脱氧元素与硫、氮間的相互作用	96
第七章 真空中鋼の脱氧	112
第八章 今后研究的方向和内容	135
参考文献	143

引 言

氧是现代钢铁冶炼过程的必不可少的参与者。铁液不经过脱碳就不可能在转炉、平炉和电炉中获得钢。脱碳不仅为精炼生铁而且也加速钢液熔池的均匀加热和为强化钢中清除氢、氮和其他有害杂质所必需。

在转炉和平炉中炼钢时，溶于铁液中的碳和氧间的平衡很少达到。这意味着当达到一定的含碳量以后，只要降低溶于金属中的氧的浓度，脱碳的停止是可能的。

如果碳和氧间相互作用的反应能够达到平衡状态，那末当钢凝固时就不可能避免一氧化碳从钢中放出。降低温度使溶解的碳的活度增加，也引起碳、氧放热反应平衡向生成一氧化碳的一边转移。随着温度的降低，碳和氧在铁内溶解度的减少也有利于脱碳反应的发展。因此，即使钢液从炉内放出以前，其中的氧含量达到了和碳平衡的状态，也不能够获得致密的钢锭和铸件。显然，钢从炉内放出后，假如溶解的氧的浓度在直至钢凝固为止的温度下低于相当于和碳平衡的浓度，那末在这个情况下避免碳和氧间的相互作用是可能的。

如所周知，钢液中溶解的氧的存在决定着不仅是碳，而且还有磷、硫从钢中清除的程度和速度，也决定着合金元素的氧化程度。

获得最低含氧量的钢是钢脱氧过程的基本的而不是唯一的任务。必须注意到，由于保证获得致密的钢锭和铸件，脱氧对铁和钢的基本性质起着重要的影响，因为，第一，由于溶解的氧浓度的降低，在相当大的程度上消除了它对于钢尤其是软钢的有害影响；第二，提高钢液的脱硫程度，俾钢内硫化物夹杂物组成的变化，以及

与之相对应的形狀、大小和分布的变化可以減輕硫对鋼性質的有害影响;第三,不溶于鋼液的氧化物、硫化物和氮化物的存在,使晶核的数目和鋼的結晶速度有所增加,或者,換句話說,对初品的大小和它們在高温时的生長發生影响,而所有这些都能使鋼对热处理的敏感性有所改变,后者的結果决定着鋼的力学、电气、抗腐蝕和其他性質。

作为初步近似,可以認為脫氧的目的是从鋼液中清除氧。这个目的可以用降低溶于鋼液中氧的濃度和从鋼中除去脫氧反应产物的顆粒来达到,假使这些顆粒不溶于鋼液的話。

要确定氧对煉鋼过程的影响、闡明鋼液中清除氧的最适宜条件和測定氧对鋼性質的影响都需要:

- 1) 研究不同因素对氧在鉄液中溶解度的影响;
- 2) 測定各个元素的脫氧能力;
- 3) 研究脫氧反应产物的顆粒的生成过程和这些氧化物与首先是硫化物間的相互作用;
- 4) 評价不同因素对脫氧反应产物从鋼液中清除的影响。

到目前为止,已完成了相当可观的研究工作,这些研究的結果更清楚地描述了鋼脫氧过程的各个阶段,并允許对获得最低量非金属夾杂物的鋼的可能性作出估計。

在講演中簡短地敘述了已完成的研究結果,并确定了鋼脫氧过程的某些一般規律。这些規律大多以苏联研究工作者获得的实验結果为根据,这些研究足够完全地得出了冶金熔渣的結構理論,測定了許多脫氧反应的平衡状态,确定了从鋼中分离脫氧反应产物的顆粒和分析顆粒的方法,作了揭露鋼液中脫氧反应产物的顆粒的生成和变化机理的試驗,并研究了脫氧对鋼性質的影响。

毫無疑問,这些实验研究的結果以后將更为准确,但这些更高的准确度不会影响到基本規律,这些規律現在就应当在鋼的脫氧實踐中加以研究。

第一章

鉄 与 氧

氧是具有非常显著的非金属性质的元素，它对鉄有很强的亲和力。

鉄的氧化物包括 FeO (浮士体)、 Fe_3O_4 (磁鉄矿) 和 Fe_2O_3 (赤鉄矿) 的生成，視与鉄接触的气相的氧化势而定，而这些氧化物的稳定性則随温度而变化。

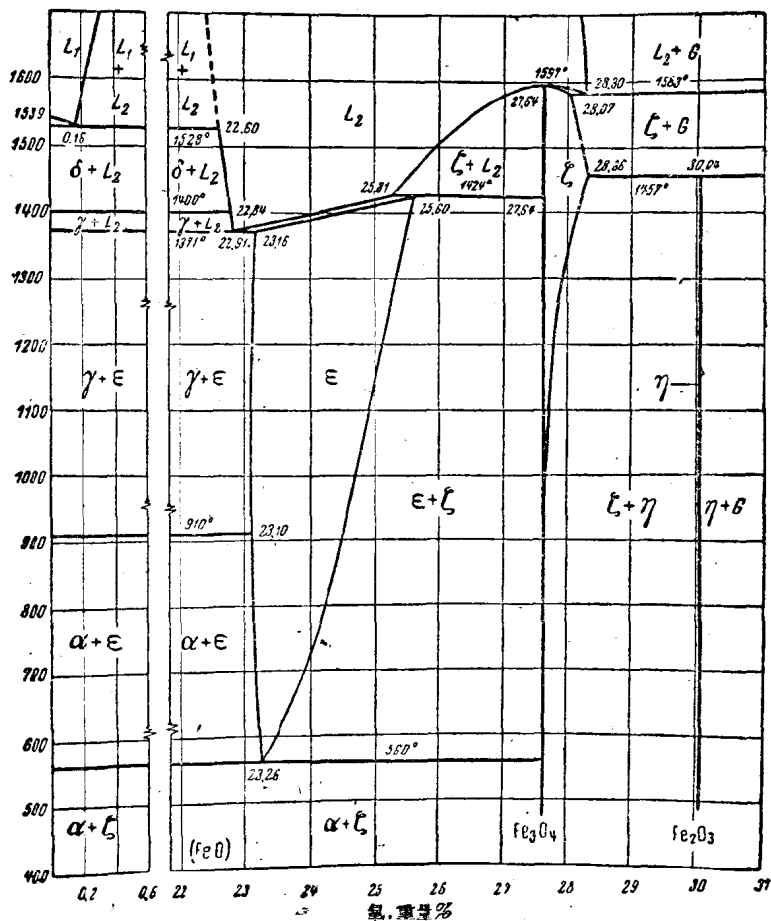
$\text{Fe}-\text{O}$ 系統的相圖示于圖 1。在高氧濃度区域内，赤鉄矿和磁鉄矿是鉄的稳定氧化物，它們在相当大的氧濃度变化范围内組成溶液。低价氧化鉄 (浮士体) 在高温区域是稳定的，低于 572° 时，这个氧化物分解成磁鉄矿，同时析出鉄。

像許多研究工作者所确定的那样，氧化亞鉄中氧的含量并不符合于这个氧化物中鉄和氧的原子比例关系。如將 FeO_{1+x} 代表浮士体的分子式，我們就可以看出过剩氧的存在，而且 x 的数值决定于温度及和氧化鉄平衡的气相中氧的压力。

O. A. 易新 (Есин) 和 И. В. 格尔德 (Гельд) ^[2] 用氧代替一个 FeO 群存在于浮士体晶格中来解释低价氧化鉄中不存在原子比例关系的事实。与此相对应地，应当承認在氧化亞鉄中，显然存在着二价和三价鉄，換句話說，在浮士体中，除了氧化亞鉄外，在某些部分总有氧化高鉄存在。

鉄-氧相圖的左边部分，对于煉鋼过程和关于确定氧对鉄和鋼的性质的影响問題的研究有直接的关系。

L_1 和 $L_1 + L_2$ 区域的分界綫代表氧在鉄液中的溶解度与温度的关系。在鉄的熔化温度时，氧在鉄液中的最高溶解度为 0.21%。

圖 1. 鐵-氧系統相圖^[1]

鐵內溶解氧的存在能引起金屬晶格的歪曲，鐵的力學、磁、電和其他性質的變化即由於此。

應該指出，與以前發表的數據（[4]與圖1）不同，氧在 γ -鐵內的溶解度比在 α -鐵內低許多倍，溫度對氧在 α -和 γ -鐵內溶解度

的影响示于圖 2, 温度的降低引起 γ -鉄轉变成 α -鉄时氧溶解度的突变, 也很快地降低氧在 α -鉄內的溶解度。这个溶解度的变化伴随着氧从溶液中的析出, 也是鉄陈化的基本原因, 由于陈化, 金屬的性質变化很大。因此, 如果氧可以留在 α -鉄內, 而由于某些原因溶液不發生分解, 則当 α -鉄轉变成 γ -鉄时, 由于氧溶解度的突然降低, 鉄的陈化將無法避免。当选择拟在高温使用的軟鋼如鍋爐鋼板时, 必須考虑到这个情况。

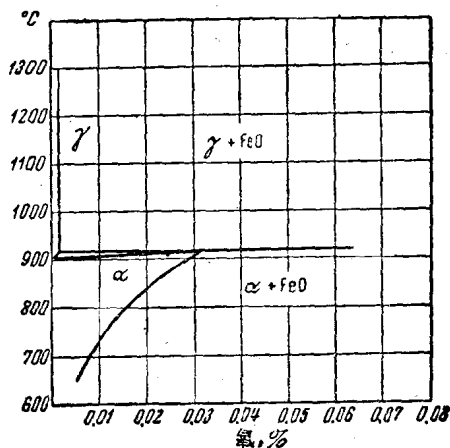


圖 2. 氧在 α -及 γ -鉄內的溶解度^[3]

关于温度对氧在鉄液中溶解度的影响和熔渣組成对氧在鉄液与熔渣間分配的影响的研究, 現在已获得可靠的数据。由于用浸入式热电偶测量温度、金屬与熔渣取样技术的改进和用更完善的装置来测定金屬中的氧, 使实验結果的准确度得到提高。

泰勒 (Taylor) 与丘普曼 (Chipman)^[5] 曾测定了氧在与氧化亞鉄相接触的鉄液中的溶解度。依照这些研究工作者的报告, 使用旋轉感应爐避免了熔渣与坩埚壁的接触, 因此避免了熔渣中其他氧化物的混入。

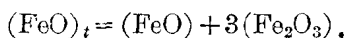
关于温度对氧在鉄液中溶解度的影响, 或者, 用不同的說法, 下列反应平衡常数与温度的关系:

$$(\text{FeO}) = [\text{O}]; \quad K_0 = \frac{[\% \text{O}]}{(\text{FeO})_t} \quad (1)$$

泰勒与丘普曼用下式表示:

$$\lg [\% \text{O}] = -\frac{6320}{T} + 2.734. \quad (2)$$

在式(1)中,熔渣中氧的濃度用 $(\text{FeO})_t$ ——总氧化亞鉄的濃度来表示,因为与鉄平衡时,氧化亞鉄和氧化高鉄同时存在。假定后者在渣鉄分界面轉变成氧化亞鉄,則



熔渣当然是多組分的溶液,因此只有当熔渣是理想溶液而氧化亞鉄的活度系数等于1时,氧在这些熔渣与鉄液間的分配才能决定于熔渣中的氧化亞鉄含量。

任何熔渣中氧化亞鉄的活度可以用 $[\%O]_x$ 除以 $[\%O]_{\text{最大}}$ 的比来表示,前者代表与該熔渣相平衡的鉄液中的氧含量,后者代表在相同温度下与純氧化亞鉄相平衡的鉄液中的氧含量;或

$$a_{(\text{FeO})} = \frac{[\%O]_x}{[\%O]_{\text{最大}}}. \quad (3)$$

很难想像熔渣是理想溶液,也很难想像熔渣中的氧化亞鉄的活度等于它在熔渣中的克分子分数。从煉鋼实践得知,熔渣对于液体金屬的氧化力,不仅依靠熔渣中氧化亞鉄的含量,而且也視其中某些氧化物如二氧化硅、氧化鈣等的存在而定。

丘普曼及其共同工作者泰勒与范脫斯(Fetters)^[5, 6]所完成的实验測定結果,曾被用来計算不同組成的熔渣中氧化亞鉄的活度。曾經証明,由氧化亞鉄和氧化鈣或由氧化亞鉄、氧化鈣和二氧化硅組成的熔渣与理想溶液間存在着偏差。

因此,反应(1)的平衡常数,应该用鉄內氧濃度与渣內氧化亞鉄活度之比来表示,即

$$K_0 = \frac{[\%O]}{a_{(\text{FeO})}}. \quad (4)$$

純氧化亞鉄与溶于鉄液內的氧的活度系数都等于1。除氧化亞鉄外尚含有其他氧化物的熔渣中,氧化亞鉄的活度可以認為等于它的有效濃度,即能够使氧从熔渣轉移到金屬中去的那部分氧化亞鉄的濃度。

如果 $a_{(\text{FeO})} = \frac{[\% \text{O}]}{K_0}$, 又對純氧化亞鐵熔渣來說 $\gamma_{(\text{FeO})} = 1$, 而與這個熔渣相平衡的鐵液的氧含量相當於氧的最高溶解度 $[\% \text{O}] = [\% \text{O}]_{\text{最大}}$, 則 $K_0 = [\% \text{O}]_{\text{最大}}$, 即熔渣內氧化亞鐵的活度確可被式 (3) 決定。

例如在 1600° 時, 處於純氧化亞鐵之下的鐵液中, 氧的最高溶解度等於 0.23%, 則在組成與純氧化亞鐵不同的任何一種熔渣中, 在相同溫度下氧化亞鐵的活度為

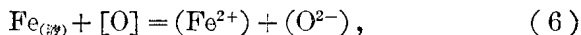
$$a_{(\text{FeO})} = \frac{[\% \text{O}]}{0.23} \quad (5)$$

假如處於一個含 26.1% FeO, 5.2% Fe_2O_3 , 19% CaO, 38.38% SiO_2 , 10.76% MgO 和 0.55% Al_2O_3 的熔渣之下的鐵液在 1600° 時溶有 0.093% 氧, 則此熔渣中氧化亞鐵的活度為 $a_{(\text{FeO})} = 0.093 : 0.23 = 0.4$ 。

在 1600° 時熔渣中氧化亞鐵的活度值, 曾予以計算並發表^[7]。

許多作者用熔渣中存在着各種氧化物(熔渣組分)間的化合物來解釋氧化亞鐵在熔渣中的活度隨後者組成的變化。在絕大多數的情況下, 這些化合物的存在是任意假定的, 只是為了在相應的計算中得到必需的修正, 而這些修正系屬於形式上的性質, 不能反映現象的實質。

像主要由於蘇聯研究工作者的實驗所確定的那樣, 液態渣是離子溶液。如果是這樣, 那末和純氧化亞鐵相接觸的鐵的氧化應以下式表示:



即鐵液中溶解的氧原子系從熔渣中的氧陰離子轉移入金屬而來。

反應 (6) 的平衡常數

$$K_0^{\text{II}} = \frac{a_{(\text{Fe}^{2+})} a_{(\text{O}^{2-})}}{[\% \text{O}]} \quad (7)$$

與溫度的關係由下式決定:

$$\lg K_0^{\text{II}} = -\frac{6000}{T'} - 2.57. \quad (8)$$

实际熔渣的氧化力視其中复合陰离子的濃度而定，亦即决定于液态渣，作为溶液，与理想溶液間的偏差程度。例如含 10% 以上二氧化硅的熔渣已經不是理想溶液了。

反应 (6) 的平衡常数，以計算所得的工業熔渣的組成来表示，应如下式：

$$K_0^{\text{II}} = \frac{f_{(\text{Fe}^{2+})} N_{(\text{Fe}^{2+})} f_{(\text{O}^{2-})} N_{(\text{O}^{2-})}}{[\% \text{O}]}, \quad (9)$$

式中 N 代表熔渣中鉄离子和氧离子的离子分数。

不含二氧化硅的熔渣中，氧化亞鉄的活度等于其克分子分数，即在此情况下鉄陽离子的活度等于其克分子分数： $a_{(\text{Fe}^{2+})} = N_{(\text{Fe}^{2+})}$ 而鉄陽离子的活度系数 $\gamma_{(\text{Fe}^{2+})} = 1$ 。

仅由氧化亞鉄組成的熔渣中， $N_{(\text{Fe}^{2+})} = N_{(\text{O}^{2-})} = 1$ ，在这种情况下，式 (7) 和式 (9) 成下列形式：

$$K_0^{\text{II}} = \frac{1}{[\% \text{O}]}.$$

在实际熔渣中，可以將鉄陽离子的活度系数視為等于 1，而將这些熔渣溶液与理想溶液間的偏差归之于熔渣中除鉄陽离子以外的其他离子的存在所引起的氧陰离子活度的变化。在这种情况下

$$K_0^{\text{II}} = \frac{N_{(\text{Fe}^{2+})} f_{(\text{O}^{2-})} N_{(\text{O}^{2-})}}{[\% \text{O}]}. \quad (10)$$

氧化性熔渣中对理想行为的偏差，主要是由二氧化硅的存在所引起的。不同研究工作者的数据，曾被用来确定碱性渣中 SiO_4^{4-} 陰离子对氧陰离子活度系数的影响^[8]。

氧陰离子活度系数与熔渣中硅酸鹽陰离子濃度的关系，可用下列經驗公式表示：

$$\lg f_{(\text{O}^{2-})} = 1.53 N_{(\text{SiO}_4^{4-})} - 0.17, \quad (11)$$

上式决定了圖 3 中直線的位置。在上述研究^[8]中，曾經确定复合磷陰离子对于熔渣中氧陰离子的活度系数有类似的影响；我們可以認為复合鋁陰离子也有类似的影响。

因此，熔渣的氧化力决定于其中氧陰离子和硅、磷、鋁的复合陰离子的濃度。

假如我們这样来决定熔渣的氧化力，那么就是承認金屬氧化物 CaO ， FeO ， MnO ， MgO 在产生熔渣的氧化势，即其中氧陰离子的濃度上，是彼此相同的，因为上列任一个金屬氧化物的解离都会导致熔渣中氧陰离子的發生。

如 O. A. 易新^[9]所指出，对金屬氧化物这样估价是不够的。氧陰离子从熔渣到金屬的迁移伴随着两个接触相的电中性的破坏。这两相的分界面上电位势突变的存在是可以避免的，假如氧陰离子的轉移入鉄伴随着一些陰离子轉移入渣或一些陽离子轉移入鉄；在这些情况下，电的中性就可以保持。很可能鉄陽离子和氧陰离子同时从熔渣迁移出去；鈣和鎂陽离子实际上不可能从熔渣轉移到鉄里去。因此，存在于熔渣內的金屬氧化物，在这方面是不等价的。那末，什么决定熔渣的氧化力呢？

假使我們認為液态渣是离子溶液，熔渣的脫氧力便决定于溶于鉄液內的氧和鉄的离子分数的乘积 $N_{(\text{O}^{2-})} N_{(\text{Fe}^{2+})}$ ，或更准确地

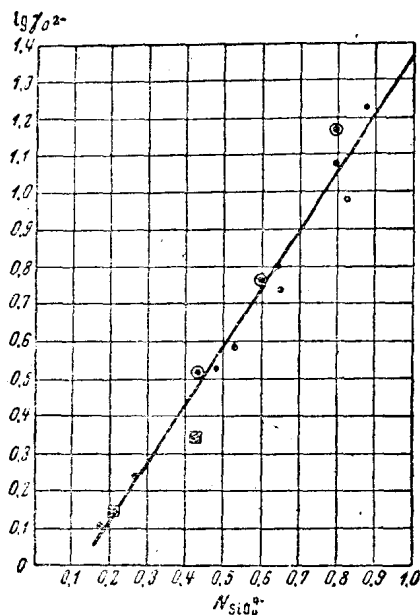


圖 3. 氧陰离子活度系数与硅酸离子濃度的关系^[8]

說, $N_{(\text{Fe}^{2+})} \times f_{(\text{O}^{2-})} N_{(\text{O}^{2-})}$.

和以前接受的看法主要的区别是什么呢? 从前认为熔渣的氧化势取决于其中氧化铁的浓度, 或者, 考虑了熔渣中键的离子性质, 认为取决于铁阳离子和氧阴离子浓度的乘积. 而在这个情形下, 氧阴离子只可从氧化铁解离的结果而生成. 现在我们认为由所有金属氧化物的解离的结果而生成的氧阴离子都能产生熔渣的氧化势. 对于氧阴离子的活度系数则考虑了在熔渣中和铁阳离子与氧阴离子一起存在着较复杂的阴离子的事实, 后者的存在导致氧阴离子活度的降低.

从炼钢的实践得知, 熔渣的高氧化力, 可以由提高其中氧化铁的浓度和有效氧阴离子的浓度来保证; 后者在几乎相等的情况下, 可以用降低熔渣中二氧化硅的浓度来达到.

熔渣粘度的降低和熔渣中氧浓度陡度的减小, 有助于增加氧从熔渣进入金属的速度, 前者可由变化它的组成或加热程度来达到, 后者主要由于搅拌所致.

在平炉或电炉中炼钢时, 在熔炼的氧化期末熔于液态金属中的氧的含量的限度, 或氧在液态金属中的活度, 不仅视熔渣组成与温度而定, 而且也 and 金属中其他元素, 首先是碳的浓度有关.

假使在一定温度下, 溶于铁液内的氧浓度 $[\%O]_{\phi}$, 超过与碳平衡所要求的 $[\%O]_c$, 脱碳过程的实现就成为可能; 假使金属中的实际氧浓度—— $[\%O]_{\phi}$ 低于由氧在熔渣与金属间的分配系数值所决定的浓度—— $[\%O]_m$, 氧从熔渣进入金属也就成为可能, 换句话说, 当下列不等式成立时, 脱碳过程是可能的,

$$[\%O]_m > [\%O]_{\phi} > [\%O]_c. \quad (12)$$

結 論

溶于和不同组成的熔渣相接触的铁液中的氧的浓度可以由熔渣中铁阳离子的浓度和氧阴离子的活度来决定, 因为熔渣的氧化

勢主要視这些数值而定。

在煉鋼的實踐中，增加熔渣中氧化鉄的濃度和減少熔渣中复合陰离子的濃度，提高温度和降低熔渣的粘度都可以提高熔渣的氧化勢和加速氧从熔渣向金屬迁移。

在熔煉的氧化期終了时，液态金屬中氧的濃度主要視金屬中的碳含量而定。