

炼鋼的物理化学过程

A.И. 克拉馬洛夫 著

黃希祐 譯

冶金工業出版社

煉鋼的物理化学过程

A. Д. 克拉馬洛夫 著

黃希祐 譯

蔣導江 校

冶金工業出版社

本書系根据苏联黑色及有色冶金科学技术書籍出版社出版的技术科学博士克拉馬洛夫 (А.Д. Крамаров) 教授所著「煉鋼的物理化学过程」(Физико-химические процессы производства стали) 1954 年版譯出。書內除講述了平爐及電爐煉鋼上应用的最重要物理化学定律及其实验研究的結果外，並对煉鋼的主要問題，例如爐渣、碳的氧化、矽及錳的氧化及还原、去磷、去硫、脫氧及鋼中氫的排除等均作了比較詳細的分析。

本書可供煉鋼生产者及学习煉鋼理論的学生之用。

А.Д. Крамаров

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

Металлургиздат (Москва—1954)

煉鋼的物理化学过程

黃希祐 譯

蔣導江 校

1956年7月第一版 1957年5月北京第二次印刷 1,313 册 (累計 2,351册)

850×1168 • 1/32 • 160,000 字 • 印張 5 $\frac{24}{32}$ • 定價 (10) 1.00 元

冶金工業出版社印刷厂印

新华書店發行

書号 0461

冶金工業出版社出版 (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 錄

序言	5
第一章 最重要的物理化学定律	7
气相反应的平衡	7
平衡常数的間接确定法	8
異相反应的平衡	9
固体、液体或溶解物質的活度	9
溶解物質活度的确定方法	13
氧化物的分解	19
平衡常数与体系自由能的变化	23
平衡常数和溫度的关系	25
第二章 平爐熔煉最重要反应的实验研究	26
金屬与爐渣之間反应平衡的实验确定法	26
含錳液体鉄、固体二氧化矽及被二氧化矽所飽和的爐渣之間反应的研究	30
氧在鉄中的溶解度及碱性坩堝中熔鉄內氧与錳之間的作用	50
含碳鉄与固体二氧化矽之間反应的研究	55
用活度表示的前述諸反应的平衡常数	63
第三章 平爐熔煉的爐渣	68
酸性平爐渣	68
碱性平爐渣	71
第四章 鐵的氧化	78
鐵氧化反应的平衡条件	78
煉鋼爐內鐵氧化反应進行的条件	80
第五章 矽及錳的氧化及还原	89
酸性平爐內矽的氧化及还原	89
酸性平爐內錳的氧化及还原	100
碱性平爐內矽的氧化	102
碱性平爐熔煉过程中錳的氧化及还原	103
第六章 磷的氧化	105

磷氧化反应的平衡条件.....	105
碱性平爐煉鋼時磷的氧化.....	107
第七章 鋼的去硫	119
金屬與爐氣的作用.....	119
平爐渣的去硫作用.....	121
碱性平爐內金屬的去硫.....	122
電爐內金屬的去硫.....	124
第八章 鉻的氧化	126
酸性爐內鉻的氧化.....	126
碱性爐內鉻的氧化.....	127
高鉻鋼內碳及鉻的氧化.....	130
第九章 液体鋼中氫的排除	143
第十章 鋼的脫氧	149
工業純鐵內氧的放出.....	149
利用爐渣與鐵的作用減少鐵中的氧量.....	150
溫度不變時加入各種脫氧劑以降低鐵中的氧量.....	152
液体鐵在用矽及錳脫氧後溫度降低時爐渣夾雜的形成.....	158
鋁在用矽及錳脫氧的金屬中對夾雜形成過程的影響.....	163
鋼中爐渣夾雜的形成及放出.....	166
脫氧後鋼中爐渣夾雜的排除.....	171
熔煉過程中所取鋼試樣的夾雜.....	173
鋼錠的夾雜.....	176
参考文献	182

序 言

理論冶金學的成就，在於利用物理化學來解釋所觀察到的各種現象。最初的一些煉鋼文獻都是敘述性的，在於講述實際工作中的操作方法及對所觀察到的外表現象加以敘述。為了找出在生產上所觀察到的各種現象之間的關係，揭露冶金過程進行中的機構，必須利用物理化學。

科學院院士巴依科夫 (А.А.Байков)，格魯姆—格爾日邁洛 (В.Е.Грум-Гржимайло) 教授及科學院院士卡爾納烏荷夫 (М.М.Карнаухов) 的著作創立了煉鋼過程的理論基礎。利用動力學特別是化學反應平衡的學說來分析冶金過程，能夠發現發生於煉鋼上各種過程之間的關係，並闡明對各種冶金反應的進行有利或不利的條件。

煉鋼的過程是在四相體系——爐氣、爐渣、金屬及爐襯——內進行的，但整個體系始終不能達到平衡。同時，知道任一相內或多相內反應進行的平衡條件就容易了解煉鋼過程的個別階段。知道了這些知識，我們就能明了可能發生的反應的方向。存在於煉鋼爐內的一些條件決定了此體系各部分內不同反應進行的情況，而且，在煉鋼爐熔池某些部分內發生的過程可能和其他部分內進行的過程完全相反。知道煉鋼反應的平衡條件就能明了煉鋼熔池不同部分內反應進行的方向，並更深刻地了解煉鋼反應進行的機構。

在本書內，著者企圖根據某些冶金反應平衡條件實驗研究的結果，敘述煉鋼的物理化學過程，決定對這些反應進行有利的條件及在某些條件下可能達到的技術結果。

決定煉鋼反應各階段進行的速度是很重要的。這些問題尚未有足夠的研究，因此僅能從問題的性質方面來研討。

現在，尚不能根據煉鋼反應完成的條件決定各反應不同階段的速度值，因此，在本書中是不研究這些問題的。可是應該指出，近年來出現了某些煉鋼反應動力學的實驗研究，其中有科學院

士卡尔納烏荷夫，通訊院士沙馬林(А.М.Самарин)，易新(О. А.Есин)教授及他們同伴們的工作。由於最新研究方法的应用，特別是用放射性同位素來研究煉鋼反应的動力学，可以預料这一範圍內的研究工作將有成效的進展，並在不远的將來能从動力学的观点來研究煉鋼过程內的反应。

著者希望本書將有益於冶金生產者及學習煉鋼理論的學生。本書第二章所敘述的研究是著者和工程師列茲尼可娃(С.Я.Резникова)共同進行的。

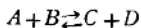
著者对卡尔納烏荷夫院士的寶貴意見表示感謝。在進行研究及整理原稿出版時都採用了他所提供的意見。

著者

第一章 最重要的物理化学定律

气相反应的平衡

气相中的反应和任何同相反应一样，是始終不能進行到終点的，即始終不能使参加化学反应的原始物質完全轉变，假如在溫度不变时，两个气相物質之間的反应按下列方程式



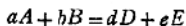
進行，則此反应將一直進行到化学反应物的分压力与反应生成物的分压力达到符合平衡状态时的一定比值为止。应了解平衡不是反应進行的完全停止，而是反应由左向右進行时，物質 A 及 B 消失的量与物質 C 及 D 生成的量和反应向相反方向，即由右向左進行时，物質 C 及 D 消失的量与物質 A 及 B 生成的量相等时的狀況。平衡时，气体分压力之間的比值可由質量作用定律确定。根据此定律，上述反应有下列的等式：

$$\frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} = K_p,$$

式中 p_A, p_B, p_C 及 p_D ——物質 A, B, C 及 D 的分压力；

K_p ——用分压力表示的平衡常数。

對於較复雜的反应：



用質量作用定律可將上方程式寫为下列的形式：

$$\frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p.$$

当参加反应的气体服从理想气体的定律时，我們就可利用上述形式的質量作用定律。冶金过程常在很高的溫度下進行，参加反应的气体並沒有很高的压力。在这些条件下，所有的气体均服从理想气体的定律。因此，在研究冶金爐內气体的反应时，能够

不受任何限制地应用質量作用定律。

平衡常数的間接確定法

在由 H_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 及 H_2O 組成的体系內，可能有下列反应發生：



反应 (I, 3) 的方程式是反应 (I, 1) 及 (I, 2) 方程式的差。假如体系內反应 (I, 1) 及 (I, 2) 处在平衡状态，那么反应 (I, 3) 也將保持在平衡状态中。平衡时，起反应的气体的分压力之間的关系可用确定平衡常数的下列方程式來表示：

$$\frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = K_{p1}; \quad (I, 4)$$

$$\frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}} = K_{p2}; \quad (I, 5)$$

$$\frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{CO}} = K_{p3}. \quad (I, 6)$$

用方程式 (I, 5) 去除 (I, 4)，得

$$\frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{CO}} = \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = K_{p3},$$

由此，决定了三个平衡常数之間的关系：

$$K_{p3} = \sqrt{\frac{K_{p1}}{K_{p2}}}.$$

因此，知道两个反应的平衡常数时，就能算出第三个反应的平衡常数。利用这个方法可以决定用实验方法直接测定有困难的某些

反应的平衡常数。

異相反应的平衡

当参加反应的物質位於不同相內时，此反应就称为異相反应。下列反应就是異相反应的例子：



除气体外，此反应中尚有固体——石墨或無定形碳参加。可以假定，碳以蒸气狀出現於气相中，它的分压力用 P_C ① 表示。因此，可以研究气相中反应 (I, 7) 的平衡条件。在这种情况下，平衡常数的方程式如下：

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_C \cdot p_{\text{CO}_2}} \quad (\text{I}, 8)$$

饱和蒸气的压力僅是溫度的函数。当溫度不变而且石墨存在时，碳蒸气的分压力是一常数：

$$p_C = a.$$

由此可得

$$K_p' = K_p \cdot p_C = K_p \cdot a = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad (\text{I}, 9)$$

因此，在成分不变的② 固体或液体物質的異相反应內，僅起反应的气体的分压力才包含在平衡常数的方程式內。

固体、液体或溶解物質的活度

碳与二氧化碳反应的平衡常数值是和碳存在的狀況有关的。

① 碳的蒸气压力是很小的数值。例如，在 3200°C 时，約为 4 公厘水銀柱 (1)，而在 1600°C 时約为 10⁻¹⁰ 公厘水銀柱。因此，碳蒸气和二氧化碳只有在很高的溫度下，例如在制鉄合金或电煉鋼爐內电弧的作用帶內，才能大量地起作用。在煉鋼的溫度下，二氧化碳直接和固体碳起作用。二氧化碳和气相碳作用的程度大概是極其小的。但是平衡的条件和反应的機構無關。因此，假定上述反应在气相中進行而作出的關於平衡条件的結論，在反应進行的機構不相同，也是正确的。

② 由於此反应之結果，固体或液体物質的量發生变化，但其成分保持不变。

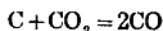
假如溶解於鐵中的碳和二氧化碳起作用，則其反應式可寫成下列的形式：



下標「鐵」表示碳溶解於鐵中。假定在反應進行的整個時間內，鐵中的碳量為 1% 或者為與 1% 相差極其微小可以不計的數值。因為碳的蒸氣壓力在溫度及其在溶液中的濃度均不變時是一常數，所以反應 (I, 10) 的平衡常數將用和 (I, 9) 式相似的方程式來表示：

$$K_p^* = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

但是 K_p^* 的數值和 K_p 的數值不相同，這是由於決定於碳蒸氣壓力的碳的活度和碳存在的狀態有關。假如選擇石墨作為標準狀態，則在這種狀態下，碳的活度將等於一。碳在其他狀態下的活度則等於不同的數值。未計入碳活度差別的平衡常數 K_p 及 K_p^* 有不同的數值。假如質量作用定律的方程式內引入了代表碳活度（活度的測定在下段內講到）的數值，則平衡常數的數值就不和碳存在的狀態有關了。對於下反應

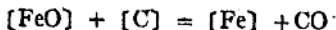


的平衡常數，可用下式表出：

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} \cdot p_{\text{CO}_2}}$$

式中 a_{C} ——碳的活度值。

假如幾個反應物位於溶液中或是處在固體或液體的狀態，則質量作用定律的方程式內應包含所有這些物質的活度。例如，對於下反應①



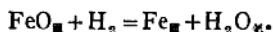
的平衡常數，用下式表出：

$$K = \frac{p_{\text{CO}} \cdot a_{(\text{Fe})}}{a_{(\text{FeO})} \cdot a_{(\text{C})}},$$

① 在此式及今后的方程式中，方括號代表溶解在金屬中的物質，圓括號代表溶解在鹽法中的物質。

式中 $a(\text{Fe})$, $a(\text{FeO})$ 及 $a(\text{C})$ —— 鉄、FeO 及碳的活度。

氫还原一氧化鉄的反应



可作为異相反应的另一例子。它的平衡常数为

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{H_2\text{O}_{\text{气}}}{H_2}$$

式中 H_2 及 $H_2\text{O}_{\text{气}}$ —— 气体中氫及水蒸气的量，用容積%表之。

因为气体的分压力正比例於其相对容積，所以用分压力、容積濃度或容積百分数表示的平衡常数有相同的数值。在巴依科夫实验室内，及其后的苏德龍（Шодрон）〔2〕都研究了此反应的平衡条件。表 1 为他們所测定的与反应帶内成独立相的一氧化鉄及鉄保持平衡的混合气体的成分。

表 1

Fe—FeO—H₂—H₂O 体系内相当於平衡条件的气体混合物的成分

溫度, °C	气体混合物的成分, %			
	巴依科夫实验室 在 1914 年测定		苏德龍在 1924 年测定	
	H ₂	H ₂ O	H ₂	H ₂ O
600	—	—	71.1	28.9
650	69.5	30.5	69.2	30.8
700	—	—	67.3	32.7
800	64.5	35.5	63.4	36.6
900	—	—	60.6	39.4
950	60.2	39.8	59.7	40.3
1000	—	—	57.7	42.3
1050	—	—	56.7	43.3

假如气体混合物中的氫量及水蒸气量相当於表 1 所載之值，那么此混合物既不使鉄氧化也不使一氧化鉄还原，这种混合物称为中性的。当气体混合物中的水汽量較高时，鉄發生氧化，而在水汽量較低时，則一氧化鉄發生还原。

僅当一氧化鉄及鉄是純物質的状态时，氫还原一氧化鉄反应

的平衡才決定於氫及水汽的濃度或分壓力的比值。但如不是純的一氧化鐵而是處於溶液中的一氧化鐵被還原，則氣體混合物的平衡成分和溶液中的一氧化鐵的活度有關。沙馬林及啓普滿（П. Чипмен）[3] 曾作了這個反應的實驗研究。表 2 是他們研究的結果。由表中可見，各實驗內氣體平衡混合物的水汽量對氫量的比值甚至當實驗進行的溫度相同或相近似時也是不相同的。這是由

表 2

當 FeO 溶解於鐵中時，體系 $\text{Fe}-\text{FeO}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的平衡條件

熔煉爐號	溫度, °C	$\frac{\text{H}_2\text{O}\%}{\text{H}_2\%}$	金屬中的氧量 %	$\frac{\text{H}_2\text{O}^*}{\text{H}_2 [\text{FeO}]}$
1	1703	0.337	0.155	0.485
2	1698	0.165	0.079	0.466
3	1750	0.319	0.203	0.350
4	1696	0.215	0.100	0.478
5	1625	0.168	0.051	0.734
6	1713	0.165	0.085	0.431
7	1700	0.129	0.096	0.435
8	1700	0.125	0.660	0.464
9	1669	0.180	0.071	0.565
10	1665	0.315	0.110	0.635
11	1767	0.293	0.208	0.316
12	1723	0.278	0.152	0.408
13	1687	0.257	0.112	0.510
14	1705	0.222	0.107	0.462
15	1768	0.247	0.175	0.315
16	1705	0.240	0.120	0.445
17	1687	0.230	0.108	0.474
18	1705	0.220	0.107	0.457
19	1700	0.231	0.110	0.468

* $[\text{FeO}]$ 代表一氧化鐵的重量百分數。一氧化鐵的濃度等於金屬中的量乘

上 $\frac{72}{16}$ 。

於各實驗內鐵中一氧化鐵（氧）^①的濃度不相同所致。因此不能像還原純一氧化鐵時那樣認為溶液上面一氧化鐵的蒸汽壓力在各實驗中都有相同的數值。當參加反應的固體或液體物質能處在不同狀態及不同比值下時（例如，不同濃度的溶液），則質量作用定律的方程式中應包含此物質的蒸汽壓力的數值。活度就是這樣的數值，而且當溶液服從於理想溶液的定律時，可以用濃度來代替活度。一氧化鐵在鐵中的溶液和理想溶液很少差別，因此，溶液中一氧化鐵的活度能用其濃度來代表，而把濃度代入質量作用定律的方程式中去。由表 2 可見，計入金屬中一氧化鐵濃度計算而得的平衡常數對於相同的溫度有近似的數值。

溶解物質活度的確定方法

物質的活度常用此種狀態下物質的蒸汽壓力對被選定作為標準狀態的該物質的蒸汽壓力的比值來表示。對於溶解在鐵中的碳，其活度為

$$a_{[C]} = \frac{p_C}{p_{C\text{標}}},$$

式中 $a_{[C]}$ ——溶解於鐵中的碳的活度；

p_C ——溶液上面碳的蒸汽壓力；

$p_{C\text{標}}$ ——在被選定的標準狀態下，溶液上面碳的蒸汽壓力。

當溶液為理想溶液時，溶解物質在溶液上面的蒸汽壓力和其在溶液中的濃度成正比，能用下列公式決定：

$$p_C = \alpha [C],$$

式中 p_C ——溶液上面碳的蒸汽壓力；

α ——比例系數；

C ——溶液中碳的濃度。

碳在鐵中的溶解度是有限的。

^① 用化學分析法測定鐵中的氧量，最可能的情況是差不多全部之氧在鐵中都以一氧化鐵狀出現。因此，根據鐵中之氧量可以推測鐵中的一氧化鐵量。

假如鉄为碲所饱和，則

$$p_{C_{\text{飽}}} = \alpha [C]_{\text{飽}}.$$

我們取石墨作为碲的标准状态。在与石墨保持平衡条件的任何其他状态的碲的蒸气压力等於石墨的蒸气压力。碲在鉄中的飽和溶液和石墨保持平衡状态，因此，飽和溶液上碲的蒸气压力等於石墨上面的蒸气压力 $p_{C_{\text{標}}}$ ：

$$p_{C_{\text{飽}}} = p_{C_{\text{標}}}.$$

由此可得

$$a_{(C)} = \frac{p_C}{p_{C_{\text{飽}}}} = \frac{\alpha [C]}{\alpha [C]_{\text{飽}}} = \frac{[C]}{[C]_{\text{飽}}}.$$

因此，在所討論的情况下（溶解物質的蒸气压力和其在溶液中的濃度成正比），溶液中物質的活度能用物質的濃度对飽和濃度的比值來表示。

当溶解的物質和溶剂能以任何比值混合时，飽和濃度（表示为克分子分数的或重量分数）等於一，物質的活度等於濃度：

$$a = [C].$$

假如被溶解物質的蒸气压力不与其濃度成正比，則被溶解物質的活度就不能用上述方法确定。在这些情形下，物質的活度应由实验方法測定。确定被溶解物質活度的一个方法是比較此物質在溶液中的濃度为该值时的蒸气压力与该物質在标准状态下的蒸气压力。

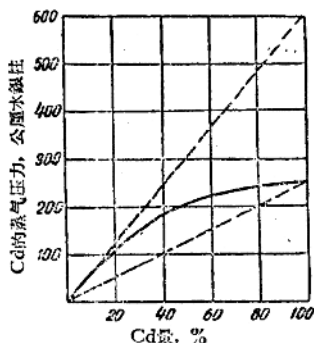


圖 1 在682°时錫的蒸气压力及其在錫內的含量的关系

由实验方法測定。确定被溶解物質活度的一个方法是比較此物質在溶液中的濃度为该值时的蒸气压力与该物質在标准状态下的蒸气压力。圖 1 为682°时錫的蒸气压力与其在錫溶液中濃度的关系 [4]。在含錫 60% 的溶液中，錫的活度等於錫在此濃度下的蒸气压力对标准状态下錫的蒸气压力的比值。假如选定純錫作为标准状态，則在含錫 60% 的溶液中，錫的活度將等於：

$$a + \frac{p}{p_{\text{标}}} = \frac{230}{250} = 0.$$

式中 250——純錫在 682°C 时的蒸汽压力，公厘。

230——在相同溫度下，含錫 60% 溶液上面錫的蒸汽压力，公厘。

假如錫与錳形成理想溶液，那么錳的蒸汽压力將正比例於其濃度，其值由圖 1 中的下面一根虛線決定。在这种情形下，当合金中的錳量为 60% 时，錳的活度將等於：

$$a' = \frac{p'}{p_{\text{标}}} = \frac{150}{250} = 0.60,$$

式中 150——溶液上面錳的蒸汽压力，公厘。

因此，假如錫与錳形成理想溶液，錳的活度將等於其濃度。

此物質的活度对其濃度的比值称为活度系数 r ，它表示此物質在溶液中的行为与理想溶液定律相差的程度。

当錫中含有 60% 的錳时，其活度系数为

$$r_{\text{Cd}} = \frac{a}{[\text{Cd}]} = \frac{0.92}{0.60} = 1.53.$$

並不一定选純物質作标准状态，物質的任一其他状态也可以被选定作标准状态。性質接近於理想溶液的、稀釋程度很大的溶液常常被选作溶解物質的标准状态，因此在强烈稀釋的溶液中，溶解物質的活度和其濃度很少有差別。在这种情况下，活度系数可假定等於一。例如，也可选定錳濃度为 1% 的錫溶液作标准状态。錳在这种状态下的蒸汽压力等於 6 公厘水銀柱。此种溶液中錳的活度取为一。假如溶液內有高濃度的錳时仍能保持理想溶液的状态，則当合金中的錳为 60% 时，它的蒸汽压力將等於 360 公厘水銀柱（圖 1 的上面一根虛線）^①，而活度將等於：

$$a'_{\text{Cd}} = \frac{360}{6} = 60.$$

事实上（圖 1），錳的蒸汽压力小於上述值，等於 230 公厘水銀

① 假定在所有情形下溫度均等於 682°，因此可利用圖 1。

柱，因而，它在含銅 60% 溶液中的活度將是：

$$a_{\text{Cd}} = \frac{230}{6} \approx 38.$$

活度系数等於

$$r_{\text{Cd}} = \frac{38}{60} = 0.64.$$

因此，活度及活度系数能有不同的数值，和採用作标准状态的物質的状态有关。

用於煉鋼上的極大多數物質的蒸氣压力是很小的，不能直接測定。因此，上述能說明問題本質的、決定物質活度的方法不適用於煉鋼过程的实际研究。

活度也能由研究物質在不同相間的分配來決定。

假如有兩個相和第三个相位於平衡状态下，則它們彼此也是平衡的。假設物質 A 分配於与同一气相位於平衡状态的兩溶液中，气相中物質 A 的蒸氣压力等於 P_A 。这些溶液同时彼此保持着平衡。採用純物質 A 作为标准状态，它的蒸氣压力等於 P_A ，于是物質 A 在 I 相及 II 相中的活度都等於 $\frac{p_A}{P_A}$ 。彼此平衡的不同溶液中的物質的活度有相同的数值。假如已知此物質在任一相中的活度，則由此可決定此物質在所有其余各相中的活度（当接触的各相彼此位於平衡时，这是正确的）。假如各相不保持平衡，則各相內物質的活度有不同的值。在这种情形下，物質应由活度較高的相內轉变到其他相內去，此过程一直進行到各相中物質的活度达到相同数值，即平衡状态建立时才完成。假如溶液是理想的，則在平衡状态建立后，兩個不同相內被溶解物質的濃度的比值是一常数：

$$\frac{c_1}{c_2} = L,$$

式中 L ——常数值。

能決定煉鋼时形成的溶液中物質活度的研究工作是不多的。

因此，在研究冶金过程时，在許多場合下假設活度等於濃度，在