

耐火材料与钢铁的反应 及对钢质量的影响

李楠 著

冶金工业出版社

耐火材料与钢铁的反应 及对钢质量的影响

李 楠 著

北 京
冶金工业出版社
2005

内 容 简 介

本书主要内容包括:耐火材料与熔融钢铁反应的基础知识,耐火材料与熔融钢铁的反应及对钢中氧、氮含量的影响,碳复合耐火材料与钢水的反应及对钢中碳、氧含量的影响,耐火材料与熔融钢铁中硫的反应及其脱硫作用,耐火材料与熔融钢铁中磷的反应及其脱磷作用等。

本书可供冶金工业、耐火材料行业的科研、生产、设计工作的技术人员阅读,也可供大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

耐火材料与钢铁的反应及对钢质量的影响/李楠著.
北京:冶金工业出版社,2005.4

ISBN 7-5024-3730-4

I. 耐… II. 李… III. 炼钢炉—耐火材料—反应—影响—炼钢—质量 IV. TF748

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 017505 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 李心

责任校对 刘倩 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2005 年 4 月第 1 版,2005 年 4 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 7.125 印张; 189 千字; 217 页; 1-3000 册

22.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

长期以来,长寿与低耗是耐火材料使用者与生产追求的目标。随着对钢铁质量要求的提高,特别是洁净钢生产的需要,耐火材料对钢质量的影响受到重视。为了减少耐火材料对钢质量的污染,首先应了解耐火材料与熔融钢铁之间的相互作用。为此作者进行了相关研究。作者先后完成了国家自然科学基金资助的“ MgO-CaO 系耐火材料组成及其对钢水净化作用的研究”(批准号 59874018)、国家自然科学基金与上海宝钢联合资助的基金项目“无间隙原子钢与耐火材料反应及其与氧化物夹杂的关系”(批准号 50174041)以及由湖北省高温陶瓷与耐火材料重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地资助的“ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火材料对钢水的增碳作用及其影响因素”等课题的研究。本书就是根据完成上述课题所取得的成果及相关文献资料完成的。我们在科研工作中有一个重要发现,即在熔融钢铁与耐火材料之间存在一液相隔离层。此层将熔融钢铁与耐火材料分隔开,阻断了耐火材料向熔融钢铁的直接溶解,耐火材料与熔融钢铁之间的反应只能通过这一隔离层进行。同时,我们还提出了一个新观点,即耐火材料中的液相的组成及结构与冶金渣相似,熔渣能起的作用,耐火材料液相也应能起到。因而,调整与控制液相组成,使其在一定程度与条件下参与冶金过程可能会对熔融钢铁的净化有一定好处。从而开发出耐火材料的新功能。本书将这些结果介绍给读者是为了得到大家的指正与帮助,也希望引起同行的注意,有更多的人投入到相关的研究工作中来。

本书共分五章:第1章介绍钢铁冶炼以及研究钢铁与耐火

· II · 前 言

材料反应所必需的基础知识。因为本书主要是供从事耐火材料生产与使用工作的研究人员、工程技术人员以及学生们使用的。他们中的许多人并不一定熟悉冶炼方面的知识,开设这一章是为了方便读者。第2、3、4、5章分别介绍耐火材料与熔融钢铁中相关元素的反应及对钢质量的影响。内容包括反应机制,有关热力学与动力学以及影响因素。

本书的完成是集体创作的结果。作者的一些学生参与了各课题的研究工作,许多实验都是由他们完成的。他们是魏耀武博士、阮国志博士、李会利博士、匡加才博士、龚楚清硕士以及其他一些研究生与本科生。没有他们的研究工作,本书是不可能完成的。此外,李淑静博士、李天清硕士、张业范硕士以及其他许多研究生都为本书的出版做了许多工作。上述国家自然科学基金与宝钢联合资助的基金项目是我们与宝钢技术中心共同完成的。宝钢专家田守信高级工程师,何平显工程师等人为项目及本书的完成做出了很大贡献。作者对他们深表谢意。

作者特别感谢钟香崇院士与李正邦院士对本书出版的支持。李正邦院士在百忙中抽空审阅了全书,提出许多宝贵意见。

研究耐火材料与钢水的反应不仅涉及耐火材料学科的知识,还涉及到冶金学科的知识。作者知识有限,书中不足之处敬请读者批评指正。

著 者

2005年1月18日

目 录

绪论	1
参考文献	3
1 耐火材料与熔融钢铁反应的基础知识	4
1.1 金属熔体及熔渣的结构	4
1.1.1 金属熔体的结构与组成	4
1.1.2 冶金熔渣的结构	6
1.2 熔渣的性质	9
1.2.1 熔渣的化学性质	9
1.2.2 熔渣的物理性质	15
1.2.3 金属熔体与熔渣间的电化学反应及电毛细现象	22
1.3 耐火材料与钢水反应机理	26
1.4 熔融金属对耐火材料的润湿	29
参考文献	31
2 耐火材料与熔融钢铁的反应及对钢中氧、氮含量的影响	32
2.1 钢中的氧含量及其与耐火材料的关系	32
2.2 耐火材料与熔融钢铁反应的热力学分析	34
2.2.1 耐火氧化物与熔融钢铁反应的热力学及对钢组成的影响	34
2.2.2 钢种与钢中元素对耐火材料增氧作用的影响	45
2.3 耐火材料与熔融钢铁之间反应的动力学及对钢组成的影响	54
2.4 耐火材料用结合剂对其增氧作用的影响	75
2.5 MgO 及 MgO-CaO 质材料对钢中总氧含量	

影响的工业试验	85
2.6 氧化物-氮化物复合耐火材料与熔融钢铁的反应 及对钢成分的影响	88
参考文献	95
3 碳复合耐火材料与钢水的反应及对碳、氧含量的影响	98
3.1 碳在钢水中的溶解及碳氧反应	98
3.2 MgO-C 耐火材料与钢水的反应及其影响因素	104
3.2.1 MgO-C 耐火材料向熔融钢铁中的增碳机理	110
3.2.2 碳复合耐火材料对熔融钢铁中碳、 氧含量的影响	118
3.2.3 镁炭耐火材料与钢中夹杂的关系	123
3.3 Al ₂ O ₃ -C 耐火材料与熔融钢铁的反应及其增碳作用	128
参考文献	137
4 耐火材料与熔融钢铁中硫的反应及其脱硫作用	139
4.1 钢铁生产中的脱硫原理	139
4.1.1 脱硫热力学	139
4.1.2 渣光学碱度对脱硫的影响	145
4.1.3 脱硫动力学	147
4.2 耐火材料氧化物与硫的反应及脱硫机理	147
4.2.1 碱性耐火材料中 MgO 与 CaO 脱硫作用的比较	148
4.2.2 耐火材料与熔融钢铁中硫作用机理	150
4.3 影响耐火材料脱硫作用的因素以及对熔融 钢铁脱硫过程的作用	155
4.3.1 耐火材料种类对钢水脱硫的影响	155
4.3.2 MgO-CaO 系耐火材料中 CaO 含量及来源 对其脱硫作用的影响	158
4.3.3 添加剂与杂质对碱性耐火材料脱硫作用的影响	165
4.3.4 处理时间对 MgO-CaO 材料脱硫作用的	

影响及“回硫”现象	179
4.4 熔融钢铁组成对耐火材料脱硫作用的影响	182
4.4.1 铁样中原始硫含量对 MgO-CaO 耐火材料 脱硫作用的影响	182
4.4.2 熔融钢铁中的合金元素与耐火材料相互 作用及对脱硫作用的影响	184
4.4.3 熔融钢铁中铝含量及铝合金添加对 脱硫作用的影响	188
参考文献	191
5 耐火材料与熔融钢铁中磷的反应及其脱磷作用	193
5.1 熔融钢铁脱磷的基础知识	193
5.1.1 渣脱磷的热力学分析	193
5.1.2 渣的光学碱度对脱磷作用的影响	196
5.2 碱性耐火材料的脱磷作用机理	197
5.3 影响 MgO-CaO 系耐火材料脱磷作用的因素	201
5.3.1 MgO-CaO 耐火材料中 CaO 含量 对其脱磷作用的影响	201
5.3.2 MgO-CaO 耐火材料中的添加剂及结合剂 对其脱磷作用的影响	203
5.3.3 铁样中原始磷含量对 MgO-CaO 耐火材料 脱磷作用的影响	207
5.3.4 覆盖渣碱度对 MgO-CaO 系耐火材料 脱磷作用的影响	208
5.3.5 脱磷处理时间对 MgO-CaO 系耐火材料 脱磷作用的影响	209
5.4 MgO-CaO-Al ₂ O ₃ 系耐火材料的脱磷作用	212
5.5 碱性中间包涂料使用实例及脱磷效果	215
参考文献	217

绪 论

耐火材料的最大用户是钢铁工业,它也是钢铁工业不可缺少的重要基础材料之一。它对钢铁生产有很大影响。在一定条件下甚至可以成为阻碍某项冶炼新技术发展的关键。耐火材料与钢铁生产之间的关系表现为两方面:一方面是保证钢铁工业流程的稳定性与经济性;另一方面是满足钢铁质量与品种的需求。在对钢材品种与质量要求不高的情况下,为了保证生产过程的稳定性、降低成本,耐火材料的长寿及低成本是使用者追求的目标。在过去的数十年中,由于耐火材料生产与使用科学技术的进步,耐火材料的使用寿命有了很大的提高。其结果是耐火材料的使用寿命越来越长,产量越来越少。耐火材料工作者面临很大的困惑,继续将长寿作为唯一的追求目标已不能满足耐火材料自身及使用各方面的要求。耐火材料需要新的发展领域。

除了追求长寿这一目标以外,耐火材料的功能也比较单一,仅是作为高温容器的内衬或者部件的材料以抵抗高温与熔渣的侵蚀。目标与功能的单一使耐火材料的发展受到限制。开发新的功能,让材料在使用条件下发挥多方面的作用是应该重视的方向。近年来,由于对钢质量的要求愈来愈高,以及洁净钢等优质钢材生产的需要,耐火材料与熔融钢铁之间的反应以及对钢质量的影响受到人们的重视。首先,要求耐火材料不污染钢水;其次,研究开发耐火材料可能起到对钢水的净化作用。新功能的开发将给耐火材料发展提供新的机遇。

耐火材料与熔融钢铁之间的相互作用大致包括如下几个方面:

(1) 耐火材料受到侵蚀后引起结构的松弛,在熔融钢铁的冲刷下卷入熔融钢铁中,形成非金属夹杂。这类夹杂的尺寸较大,属

于外来夹杂。

(2) 耐火材料构成组分直接溶解到熔融钢铁中去,增加熔融钢铁中的氧及其他非铁元素的含量。在一定条件下,存在于熔融钢铁中的非铁元素可能相互反应生成夹杂。这类夹杂是在熔融钢铁内部生成的,属于自生成夹杂。这类夹杂的尺寸一般都很小。

(3) 耐火材料是在高温下使用的。在高温下,耐火材料内部或多或少有液相生成。生成的液相包围在耐火材料颗粒周围。同时,此液相将与熔融钢铁中生成的氧化物(如氧化铁)反应,在耐火材料与熔融钢铁之间形成一液相隔离层,将熔融金属与耐火材料隔离,阻止了耐火材料向熔融金属的直接溶解。耐火材料以及气孔中的气相与熔融金属之间的反应都要通过这一反应层来进行。熔融金属与液相层的结构不同,前者为金属结构,后者为离子结构,它们之间不可能互溶,它们之间的反应必定伴随着离子的电价的变化。介于熔融金属与耐火材料之间的液相层通常也是硅酸盐熔体,它们的组成、结构与熔渣十分相似。熔渣具有的作用与功能,此液相层也应具有。这些作用包括如下几个方面:

(1) 渣有氧化性与还原性,耐火材料与熔融金属之间的液相层也应具有氧化性与还原性,从而影响熔融金属中的氧含量及氧化物夹杂的生成。

(2) 渣具有脱磷及脱硫的作用,此液相层也应具有脱磷及脱硫作用。

(3) 渣可以吸附熔融金属中夹杂,此液相也应具有吸收夹杂的作用。20世纪70年代中期,Lindskog^[1]就曾提出钢水中的大部分夹杂是被耐火材料所吸收的。但后来的许多学者都将注意力集中到熔渣对夹杂的吸附,忽视了耐火材料的作用。按冶金原理,渣吸收夹杂应满足两个条件:其一是夹杂必须与熔渣接触。在钢水中,夹杂的密度比钢小,它们可上浮到渣-钢界面而与渣接触;其二是夹杂与钢水的黏附功大于它与熔渣的黏附功。耐火材料与钢水之间的液相层也应能满足上述两个条件。首先,在精炼过程中,熔融金属常被剧烈搅动,夹杂由于自身浮力作用而产生的上浮运动

已显得不重要。其运动轨迹变得非常复杂,它碰撞到耐火材料的概率很高。而且,在钢包等容器中钢水与耐火材料的接触面积大于钢水与渣的接触面积。因而,夹杂碰到耐火材料液相的概率应高于它碰到渣的概率。其次,由于液相的成分与渣相近,同属离子结构,它们的化学组成与夹杂接近。因而,与熔渣一样,夹杂与液相层的黏附功应小于其与钢水的黏附功。完全有可能吸附钢水中的夹杂。

综上所述,存在于耐火材料与钢水之间的液相层与冶金渣及钢水之间的关系可以用图 1 来描述。俗话说炼钢就是炼渣。调整渣的成分,通过钢-渣反应控制钢水中各种元素的含量达到冶炼目的。由于液相层的组成、结构与冶金渣相似,可以起到与渣相同的作用。也可以控制液相的成分,通过它与钢水的界面反应参与冶金过程,来调整钢水的成分,对冶炼做出一些贡献。这是对于冶金及耐火材料双方都是有利的,值得大家去努力。

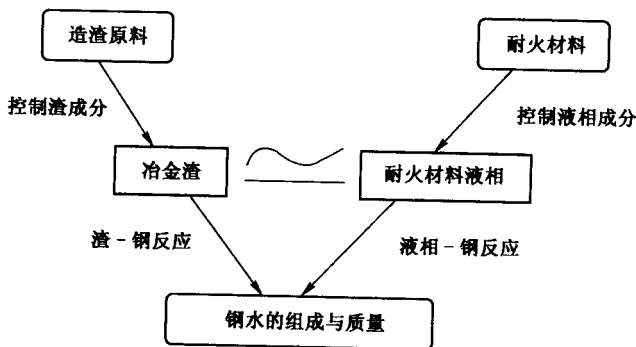


图 1 渣、液相层与钢水的关系

参 考 文 献

- 1 Nils Lindskog. Study on Al deoxidation in ASEA-3KF furnace using redioaction 977 Er. Scandinavian J. of Metallurgy, 1975, 5: 50

1 耐火材料与熔融钢铁反应的基础知识

研究耐火材料与熔融钢铁之间的反应需要了解必要的冶金及材料学方面的知识。耐火材料工作者不一定对冶金方面的知识有充分的了解。本章介绍耐火材料与熔融钢铁之间反应的有关基础知识。其中包括熔融钢铁与熔渣的结构与性质、熔融钢铁与耐火材料的反应机制、熔融金属对耐火材料的润湿等。

1.1 金属熔体及熔渣的结构

1.1.1 金属熔体的结构与组成

众所周知,金属晶体是由自由电子气与沉浸在其中的正离子组成^[1]。当其被加热时,金属离子的振动加强,内能与熵增大,同时离子间的距离也增大,密度减小。随离子间距离增大,原子间结合力减小,部分离子离开结点而形成空位。在接近金属的熔点时,空位浓度可达0.4%(摩尔分数)左右;达到熔点时,空位浓度可达到7.0%~8.0%(摩尔分数),形成由空位组成的聚集体^[2]。晶体熔化时,晶粒和形成的熔体之间存在分界面。金属熔化可看成是晶粒碎散或者将其看为包含有某种结构的小聚集体,即金属熔体是“近程有序”的。对熔融金属的物性测定及X射线衍射证明:在过热度不高的熔融金属中存在与晶体相似的结构,对某一个离子而言,在它附近的离子团是有一定排列顺序的。但就较远的离子而言,这种排列规律就不存在了。即所谓的“近程有序,远程无序”。某些文献认为在金属熔体中有分子存在^[3]。实际上近程有序结构与混乱的分子结构之间的区别有时很难完全区分。

总而言之,不管熔融金属的细微结构怎样,它与金属晶体一样是由正离子与自由电子构成的,在整体上保持电价平衡。所不同的是正离子的排列规整程度有很大差异。金属熔体与渣或耐火材料液相这样的熔体有本质上的差别,后两者是由正负离子所构成的熔体。金属熔体与离子熔体是不相溶的。离子熔体与金属熔体的组分要进入到对方中去都需要经过某种化学反应,伴随价态的变化。

钢是铁与其他化学元素的合金。氧、碳、硅、锰、镍、钴、铬、钼及铝等许多元素都可能溶解到铁水中。氧在铁水中的溶解度很小,在0.01%~0.23%范围内,服从稀溶液定律,可取活度系数 $f_o \approx 1$ 。气体氧在铁水中的溶解反应可表示为:



式中,方括号表示熔融钢铁中的物质。反应平衡常数:

$$K_o = \frac{w[O]}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (1-2)$$

铁水中溶解的氧量:

$$w[O] = K_o p_{O_2}^{1/2} \quad (1-3)$$

式中 K_o ——氧溶解反应的平衡常数,它是氧分压为101.325 kPa时的氧溶解度。

由式(1-3)可知,铁水中的氧含量与氧分压的平方根成正比。即气体溶解的平方根定律,也称西韦特(Sievert)定律。应该指出,在实际生产中,在熔融钢铁表面上常存在有由铁氧化生成的氧化铁渣,熔融钢铁中的氧是与氧化铁渣平衡,而不是与气相氧平衡。在这种情况下,熔融钢铁中的氧可能高于按式(1-3)计算得到的结果。

其他元素,锰、镍、钴、铬与钼等在高温下的晶型与Fe相似,它们的原子半径也与铁原子的半径相差很小。因此,几乎可以与铁无限互溶。它们在铁水中的溶解焓 $\Delta H \approx 0$ 。

硅在铁水中的溶解焓很大, $\Delta H_{\text{Si}}^0 = -75.5 \text{ kJ/mol}$ 。说明铁水中有很强的 Fe—Si 键。而硅的溶解对理想溶液形成较大的负偏差。硅在铁水中形成共价键分数很高的 FeSi 群聚体 Fe_3Si 、 FeSi 及 FeSi_2 等。

1.1.2 冶金熔渣的结构

冶金熔渣在冶炼工艺上起重要作用。冶炼过程中与熔融金属及炉气发生一系列的反应,对钢等金属的质量产生很大影响。冶金熔渣主要是由氧化物构成。其成分与耐火材料液相十分相似,可以认为耐火材料液相有可能起到与熔渣相似的作用。实际上,在高温下一旦有一定数量的液相存在,耐火氧化物颗粒被液相所包裹,与熔融钢铁直接接触的是液相而不是耐火氧化物。熔融钢铁与耐火材料中液相的相互作用与熔融钢铁与熔渣之间的作用类似。冶金原理中许多有关熔融钢铁与熔渣之间相互作用理论可以被借鉴用来研究耐火材料与熔融钢铁之间的作用。因此,了解熔渣的结构以及其与熔融金属之间的相互作用对研究耐火材料与熔融金属之间的相互作用是很有意义的。本节简要介绍熔渣结构理论及一些重要性能。冶金熔渣是一种高温溶液,其结构很复杂,至今仍未完全研究清楚。主要理论包括下面两种。

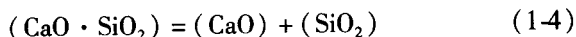
1.1.2.1 分子结构假说

分子结构假说将熔渣看成是由各组成物质分子构成的理想溶液。其要点如下:

(1) 熔渣是由各种电中性的单一的氧化物分子(如 FeO 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等)以及它们之间形成的复杂化合物分子(如 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 等)组成的理想溶液。前者称为自由氧化物,后者称为结合氧化物,自由氧化物的反应能力很强。由于假定熔渣是理想溶液,自由氧化物的浓度(以摩尔分数表示)等于其活度。

(2) 在熔渣中,自由氧化物与结合氧化物之间存在生成与分

解的平衡。例如：



式中，圆括号表示在渣中的成分。反应中各物质的平衡浓度是由上式的平衡常数来决定的。

$$K = \frac{x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{SiO}_2}}{x_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}} \quad (1-5)$$

式中， x 分别表示相应下标的化合物的摩尔分数，%。

分子结构假说是根据对固体渣的化学分析、物相分析及相图理论提出来的。并不符合熔渣在高温下的实际状况。但它能简单说明熔渣组成及对反应平衡移动的影响，并表示出各反应物及产物之间的计量关系。因此，在热力学计算中仍广泛使用。

1.1.2.2 熔渣的离子结构理论

熔渣的离子结构理论是由 Herasymenko 提出来的。其主要要点如下^[3]：

(1) 熔渣是由带电质点，即离子构成的。其中包括简单离子（如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 O^{2-} 、 S^{2-} 、 F^{-1} 等）和由两个以上原子或离子结合而成的复合阴离子（如 SiO_4^{4-} 、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 FeO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 AlO_2^- 等）。这些复合阴离子常具有较强的共价键结合。因此能在熔渣中稳定存在，成为参加反应的结构单元。它们会因炉渣组成的改变而变化。

(2) 熔渣是由离子构成的，因此可以通过离子迁移而导电。同时也可以被电解。当向熔渣—金属界面通电时，界面张力将发生变化，并可能影响界面上的物理化学反应。

(3) 与金属熔体相似，熔渣结构也是近程有序的，存在结构上的微观不均匀性。正负离子之间根据其作用的强弱不同可形成强离子对或离子团，或者弱离子对或离子团。

离子间的作用力与每个离子形成的静电场有关。离子的静电场强度可以用静电矩 M 来表示。

$$M = \frac{Ze}{r} \quad (1-6)$$

式中 Z ——离子的电荷数；

e ——电子的电荷, $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ；

r ——离子半径, 10^{-10}m 。

为了简便,常用离子的电荷数与其半径之比(Z/r)来表示离子的静电矩,称为静电势。常见离子的静电势见表 1-1。离子的静电势越大,离子形成的静电场就越强。离子的静电场越强,对其周边离子的极化作用就越大。由于阴离子半径一般较大,其外层电子和原子核的结合较弱,容易被极化。而阳离子的半径较小,不易被极化。阳离子的电荷愈大,半径愈小,对阴离子的极化作用愈强。

表 1-1 阳离子半径与静电势(Z/r)

离子	K^+	Na^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Cr^{2+}	Fe^{3+}
离子半径	1.39	0.95	1.43	1.06	0.91	0.75	0.65	0.64	0.60
静电势	0.72	1.05	1.40	1.89	2.20	2.67	3.08	4.69	5.00
离子	Al^{3+}	Ti^{4+}	Si^{4+}	P^{5+}	O^{2-}	S^{2-}	F^-	PO_4^{3-}	SiO_4^{4-}
离子半径	0.50	0.68	0.41	0.34	1.32	1.74	1.36	2.76	2.79
静电势	6.00	5.88	9.76	14.71	1.52	1.15	0.74	1.09	1.44

离子静电势的强弱对熔渣的影响可以从两方面来说明:一方面影响氧化物向熔渣中供 O^{2-} 的能力,即熔渣的氧化还原性。静电势小的阳离子,例如 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等,它们的极化能力较弱,它们与 O^{2-} 之间结合的离子键的程度很高。熔化后,它们能向熔渣中供 O^{2-} 。相反, SiO_2 中的 Si^{4+} 、 P_2O_5 中的 P^{5+} 与 Al_2O_3 中的 Al^{3+} 都有很高的静电势。它们与 O^{2-} 之间结合的共价键的程度很高,在熔渣中形成复合阴离子。因而向熔渣中供氧的作用弱。另一方面,静电势强弱不同的阳离子会与阴离子形成强弱不同的离子团,从而影响熔渣结构。例如,在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 系熔渣中,静电势较强的 Fe^{2+} 与 O^{2-} 会结合成 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 离子团,而将静电势较弱的

Ca^{2+} 推向 SiO_4^{4-} 或 $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$ 周围形成 $\text{Ca}^{2+}-\text{SiO}_4^{4-}$ 离子团,对 $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$ 的结构起稳定作用。此外,静电势大的阳离子对其周围的阴离子或离子团有较大的极化作用。如当熔渣中的 O^{2-} 数量不多时, Fe^{2+} 可以和 $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$ 作用,使后者变形极化。甚至从后者中夺取 O^{2-} 形成 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 离子团而改变原来的 $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$ 阴离子团。如 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{SiO}_4^{4-} = \text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} + \text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 。在熔渣的微观不均匀性很大时,就可能出现熔渣分层现象。从微观不均匀性扩散到宏观不均匀性。在 $\text{RO}-\text{SiO}_2$ 二元系统相图中出现的液相分层现象就与阳离子的静电势有关系。 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系的分层区最宽, $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系次之, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系再次。其顺序正好与阳离子静电势的变化顺序相同,分别为 Mg^{2+} 3.08, Fe^{2+} 2.67, Ca^{2+} 1.89。

为了利用熔渣的离子理论来定量处理熔渣与熔融金属之间反应的热力学问题,需要计算熔渣中各组分的活度。为此,提出各种熔渣的离子溶液结构模型,并以它们为依据进行了许多熔渣与金属间反应的热力学计算。内容十分丰富,本书中不可能详细介绍。遇到这方面问题时可以参考有关文献[4~6]。

1.2 熔渣的性质

熔渣的性质对其与熔融金属之间的反应以及通过熔渣的传质过程有很大影响。熔渣性质包括两大方面:化学性质与物理性质。下面分别进行讨论。

1.2.1 熔渣的化学性质

1.2.1.1 碱度

这是熔渣最重要的,也是最常用的性质。绝大多数熔渣的化学性质与其构成氧化物化学性质有关。按提供 O^{2-} 的能力,可将氧化物分为三大类。能提供 O^{2-} 的为碱性氧化物,如 CaO 、 MgO 、 FeO 等,能吸收 O^{2-} 的氧化物为酸性氧化物,如 SiO_2 、 P_2O_5 等。