

耐火材料对钢中氧含量影响的实验研究

刘家占, 于景坤

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 通过实验研究 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 和 $\text{MgO}-\text{C}$ 系耐火材料对钢中氧含量和夹杂物的影响, 以及采用热力学原理分析耐火材料向钢中的传氧机理. 结果表明: 在 1600°C 下, 上述 4 种耐火材料向钢中的传氧能力依次为 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}-\text{C}$; 耐火材料中闭口气孔内氧化物组分分解所产生的平衡氧分压大于钢中的平衡氧分压, 是耐火材料向钢中传氧的根本原因; $\text{MgO}-\text{C}$ 系耐火材料内部生成的 CO 在钢水界面处发生分解反应并溶入到钢中.

关 键 词: 耐火材料; 闭口气孔; 钢水; 氧含量; 夹杂

中图分类号: TF 769.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)01-0064-04

Experimental Study of Effects of Refractory on Oxygen Content in Molten Steel

LIU Jia-zhan, YU Jing-kun

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YU Jing-kun, E-mail: jingkunyu@yahoo.com)

Abstract: The effects of $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 and $\text{MgO}-\text{C}$ refractories on the oxygen content and inclusions of the molten steel were investigated. Based on the thermodynamic theory, the mechanism of oxygen transfer from the refractory to the molten steel was also researched. The results showed that the ability of oxygen transfer of the refractories ranks in a descending order as $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 and $\text{MgO}-\text{C}$ refractories at 1600°C . The main reason of the oxygen transferred from the refractory to the molten steel was that the equilibrium partial pressure of O_2 in closed pores of the refractory produced by the decomposition of the oxide contents was much higher than that of in the molten steel. The CO formed inside $\text{MgO}-\text{C}$ refractory decomposed at the interface and dissolved in the molten steel.

Key words: refractory; closed pores; molten steel; oxygen contents; inclusions

随着洁净钢技术的发展, 对钢中杂质含量的要求亦越来越高^[1-2]. 影响钢中杂质含量的因素很多, 其中, 耐火材料对钢中氧含量具有重要影响.

关于耐火材料与钢水反应, 并向钢中传氧及其机理已有诸多研究^[3-4]. Yuasa 等^[5]通过实验研究了耐火材料种类对钢中氧含量的影响, 结果表明, 酸性或中性耐火材料比碱性耐火材料更容易向钢中传氧. Jouko 等^[6-7]通过热力学分析, 从理论上证实了上述实验结果的正确性, 并认为影响钢中氧含量的本质是耐火材料中氧化物组分在高温下的热稳定性. 因此, 可以将耐火材料向钢中

的传氧能力与耐火材料各氧化物组分的标准吉布斯生成自由能相联系, 并用氧势能指数 IOP (index of oxygen potential) 来定量表示^[5]. 国内学者也对耐火材料与钢水间的反应进行了大量研究^[8-10].

上述研究多采用单一组分的耐火材料或实验室制备的耐火材料试样进行, 而对实际应用的复合耐火材料的影响却少有研究. 为了研究实际应用的耐火材料对钢中氧含量的影响, 进一步分析耐火材料向钢中的传氧机理, 本文选用目前常用的 4 种耐火材料进行了实验研究.

1 实 验

1.1 原 料

实验用耐火材料为镁铬尖晶石质 (MgO - Cr₂O₃)、镁铝尖晶石质 (MgO - Al₂O₃)、刚玉质 (Al₂O₃)及镁碳质 (MgO - C),均为目前广泛应用于钢包精炼的耐火材料,其化学组成如表 1 所示.实验用钢为低碳钢,其主要化学组成(质量分数/%)为:C 0.079, S 0.041, P 0.029, Mn 0.51, Al 0.002, Si 0.217.脱氧剂为铝粉,铝质量分数大于 99.9% .

表 1 实验用耐火材料的化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of the refractories (mass fraction) %

耐火材料	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	C
MgO - Cr ₂ O ₃	82.3	—	1.7	2.6	12.4	0.5	—
MgO - Al ₂ O ₃	83.1	14.1	0.8	0.6	—	1.4	—
Al ₂ O ₃	—	99.0	—	—	—	—	—
MgO - C	82.4	—	1.9	0.5	—	—	13.6

1.2 实验过程

利用上述耐火材料制备实验用坩埚,坩埚尺寸为 $\phi 50\text{ mm} \times 55\text{ mm}$.

向坩埚内各装入 270 g 钢样和 1.0 g 铝粉,然后将坩埚置于真空碳管炉中,并外套石墨坩埚保护.将炉内抽真空,然后充氩气至 0.1 MPa,加热升温至 1 600 ℃并保温.保温结束后,试样随炉自然冷却至室温.钻取坩埚内的钢样,通过酸溶解的化学分析方法测定钢样中的酸溶铝含量,并近似认为其与钢样中的溶解铝含量相等;对钢样中的夹杂及其分布进行电子显微镜 (SEM) 观察和能谱 (EDS) 分析.

2 结果与讨论

2.1 钢中铝含量的变化

图 1 示出了钢样中铝消耗量与保温时间的关系.由图可见,随着保温时间的增加,钢中铝的消耗量随之增加.但当保温时间超过 50 min 后,铝的消耗速率减小.4 种耐火材料中,使用 MgO - Cr₂O₃ 系耐火材料时铝消耗量最高,其后依次为 MgO - Al₂O₃ 系、Al₂O₃ 系和 MgO - C 系耐火材料.

由于钢样中加有铝粉,因此,熔化后钢中的自由氧含量可以通过式(1)表示.

$$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}). \tag{1}$$

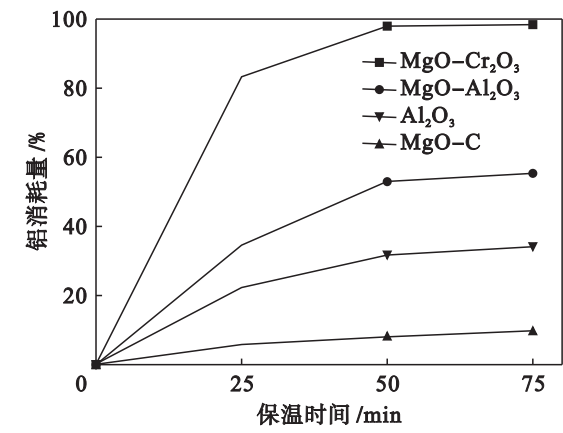


图 1 保温时间与不同材质坩埚中钢样的铝消耗量的关系
Fig. 1 Relationship between Al loss of the steel in different crucibles and holding time

即,上述耐火材料对钢中铝含量的影响,实际上就是耐火材料对钢中氧含量的影响.如果假设钢中的铝氧反应处于平衡状态,则可通过式(1)和钢中的铝含量计算出钢中的溶解氧含量.如图 2 所示.

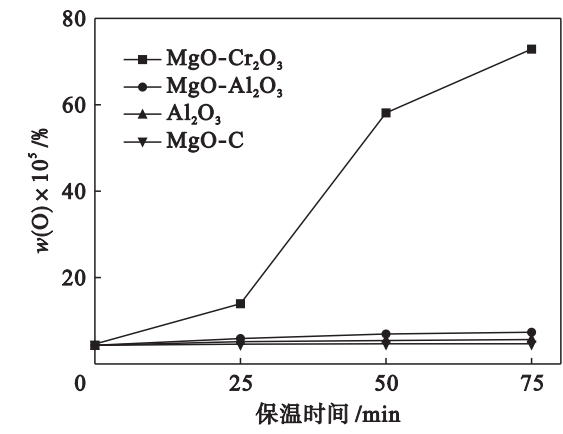


图 2 保温时间与不同材质坩埚中钢样的氧含量的关系
Fig. 2 Relationship between oxygen contents of the steel in different crucibles and holding time

可见,在本研究的氧化物系耐火材料中,氧化物组分对钢中氧含量的影响顺序为 Cr₂O₃ > MgO > Al₂O₃ (s).

文献[5]所定义的表征耐火材料向钢中传氧能力的氧势指数 IOP 如下式所示:

$$\text{IOP} = \frac{\sum \left(\frac{M_i \alpha_i}{\rho_i} \right)^{2/3} \Delta G_i^\ominus}{\sum \left(\frac{M_i \alpha_i}{\rho_i} \right)^{2/3}}. \tag{2}$$

式中: ΔG_i^\ominus 是耐火材料中氧化物 i 的标准吉布斯生成自由能; M_i 是氧化物 i 的相对分子质量; ρ_i 是氧化物 i 的密度; α_i 是氧化物 i 在耐火材料中的摩尔分数.

利用式(2)并引用相关热力学数据,可以计

算表 1 所示 3 种氧化物系耐火材料的氧势指数. 图 3 示出了保温时间为 75 min 时, Al_2O_3 , $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料的氧势指数 (IOP) 与钢中铝消耗量间的关系. 由图可见, IOP 值越大, 钢中的铝消耗量越大, 即氧化物的标准吉布斯生成自由能越大, 其向钢中的传氧能力亦越强.

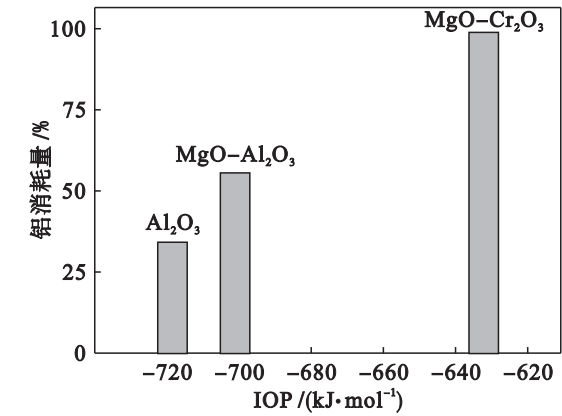


图 3 IOP 和铝消耗量的对应关系
Fig. 3 Relationship between IOP and Al loss

2.2 钢中夹杂物的分布及种类

对切断的钢样沿截面进行了 SEM 观察与 EDS 分析, 结果如图 4 所示.

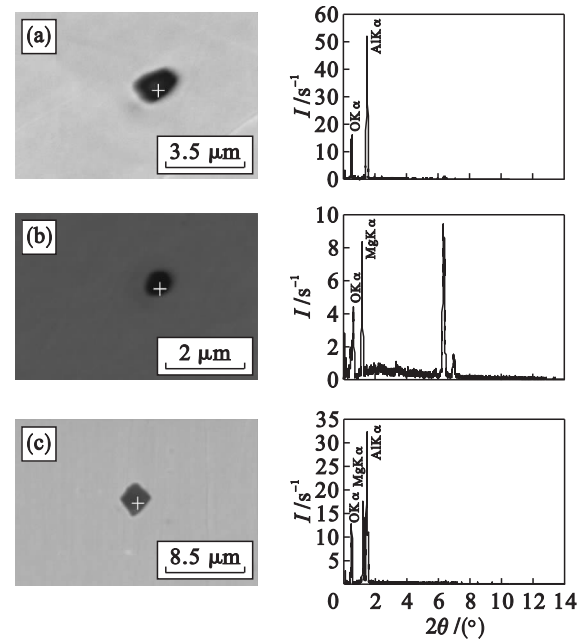


图 4 典型夹杂物的 SEM 照片及 EDS 分析结果
Fig. 4 SEM photographs and EDS results of typical inclusions

(a)— Al_2O_3 ; (b)— MgO ; (c)— $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

观察结果表明, 夹杂物的统计数量由钢样边缘至中心逐渐减少, 且颗粒细小, 尺寸多小于 $5\text{ }\mu\text{m}$. 夹杂物的种类主要有 3 种, 分别是 MgO ,

Al_2O_3 和 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. 可见, 除了氧之外, 亦有 Mg 向钢中扩散现象产生.

2.3 耐火材料向钢中传氧的热力学分析

耐火材料内部一般含有较多气孔, 这些气孔分为开口气孔和闭口气孔两种. 在耐火材料的使用过程中, 与钢水接触的开口气孔内的气相平衡分压与钢水中的相等. 对于闭口气孔, 其中的气相分压则与使用温度以及氧化物的种类和组分有关.

在一定温度下, 氧化物组分 Me_xO_y 将按式 (3) 发生分解反应^[11].

$$\text{Me}_x\text{O}_y(\text{s}) = x\text{Me}(\text{l}, \text{g}) + y/2\text{O}_2(\text{g}). \quad (3)$$

假设 Me 为气态, 在平衡条件下, 由式 (3) 得

$$x\lg(p_{\text{Me}}/p^\ominus) + y/2\lg(p_{\text{O}_2}/p^\ominus) = \lg K_p. \quad (4)$$

式中: p_{Me} 和 p_{O_2} 分别为由气孔内氧化物组分 $\text{Me}_x\text{O}_y(\text{s})$ 分解后所产生的 $\text{Me}(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的平衡分压; K_p 为反应 (3) 的平衡常数.

假设气孔内不含其他物质, 且通过氧化物晶体向气孔内外没有任何物质扩散产生, 那么由式 (3) 可知, Me_xO_y 分解将产生 x 摩尔的 Me 和 $y/2$ 摩尔的 O_2 , 即

$$p_{\text{Me}} = (2x/y)p_{\text{O}_2}. \quad (5)$$

将式 (5) 代入式 (4), 即可求得不同温度下闭口气孔内由各氧化物组分分解所产生的平衡氧分压. 当耐火材料由多种氧化物组成时, 其气孔内的氧分压由其中的最高值所控制.

当耐火材料闭口气孔内的平衡氧分压大于钢水的平衡氧分压时, 耐火材料便向钢水中传氧. 而钢水中的氧分压则由脱氧剂和溶解氧之间的平衡反应所决定^[3]. 根据上述机理, 在忽略耐火材料中 SiO_2 , CaO 和 Fe_2O_3 等微量组分分解反应的情况下, 通过图 2 计算求得本实验条件下 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3 系耐火材料闭口气孔内的平衡氧分压 ($\lg(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)$) 分别为 -6.649 , -6.649 和 -8.656 , 均显著高于钢中的氧分压.

关于镁碳系耐火材料, 其在使用条件下将发生如下反应^[12]:

$$\text{MgO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Mg}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}). \quad (6)$$

假设反应开始时, 体系内没有其他气体存在, 则反应生成的 $\text{Mg}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 的摩尔比为 1:1. 采用与氧化物分解反应相类似的方法进行热力学计算, 即求得上述反应平衡时的 $\text{Mg}(\text{g})$ 和 CO 气体分压. $1\text{ }600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Mg}(\text{g})$ 和 CO 的气体平衡分压均为 $9\text{ }638\text{ Pa}$.

通过计算可知, 本实验条件下与钢中 C 和 O 平衡的 CO 气体的平衡分压为 202 Pa , 远低于镁 (下转第 70 页)