

钢液固体电解质脱氧体脱氧时的二次氧化现象*

李福荣¹⁾ 金从进²⁾ 鲁雄刚³⁾ 周国治⁴⁾
朱立新²⁾ 胡晓军⁴⁾ 李泽亚²⁾ 王峰²⁾ 沈强²⁾

- 1) 北京科技大学无机非金属材料系, 北京 100083
2) 上海宝山钢铁股份有限公司技术中心, 上海 201900
3) 上海大学钢铁冶金重点实验室, 上海 200072
4) 北京科技大学理化系, 北京 100083

摘要 用改进的脱氧体在 20 kg 密封感应炉内进行钢水脱氧实验, 结果表明, 脱氧效果明显, 仍是一个快速有效的脱氧方法. 但由于钢水中没有残存的脱氧剂, 钢水的抗氧化能力较低, 含氧炉气、高氧炉渣、稳定性差的耐火材料等都有可能成为钢水二次氧化的氧源, 致使存在明显的回氧现象. 在进行脱氧操作时, 若不对钢水实现有效封闭, 将难以将氧含量降至 20×10^{-6} 以下.

关键词 钢液, 固体电解质, 脱氧, 无污染

中图法分类号 TF111.15

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)07-0673-04

OXYGEN RERISING PHENOMENON DURING DEOXIDATION WITH SOLID ELECTROLYTE DEOXIDATION UNITS IN STEEL MELTS

LI Fushen¹⁾, JIN Congjin²⁾, LU Xionggang³⁾, ZHOU Guozhi⁴⁾, ZHU Lixin²⁾, HU Xiaojun⁴⁾,
LI Zeya²⁾, WANG Feng²⁾, SHEN Qiang²⁾

- 1) Department of Inorganic and Non-metal Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083
2) Research and Development Center, Baoshan Iron and Steel Co., Ltd., Shanghai 201900
3) State Enhance Laboratory of Ferrometallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072
4) Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: LI Fushen, professor, Tel: (010)62332570, E-mail: lifsh@public.fhnet.cn.net

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.59874004, 50104002 and 50104007) and National Key Basic Research and Development Programme of China (No. G1998061506)

Manuscript received 2003-07-28, in revised form 2003-11-05

ABSTRACT Deoxidation experiments using improved deoxidation unit are carried out in 20 kg induction furnace. Experimental results prove that deoxidization process is fast and effective. But the oxygen in melt can not be decreased below 20×10^{-6} because oxygen in melt is recovered by some experimental conditions such as existing oxidizing slag and refractory or closed experimental system was destroyed while measuring oxygen in melts and replacing deoxidation unit.

KEY WORDS steel melt, solid electrolyte, deoxidization, unpolluted

文献 [1—3] 报道了在实验室条件下, 固体电解质脱氧体脱氧方法是一种快速、有效、无脱氧产物污染的脱氧新方法. 为了推进脱氧体无污染脱氧技术的产业化进程, 必须扩大至工业设备进行实验. 首先进行了较小规模的半

工业性感应炉实验, 它不仅可以在工业条件下实现这一新技术的经验, 也为了得到公斤级以上的试样, 以便获得其材料结构和性能方面的资料. 在实验室实验中, 尽管采用了氩气保护, 但多数实验在脱氧后仍有明显的回氧现象, 本文进一步分析了发生回氧的原因.

1 固体电解质脱氧体脱氧的感应炉扩大实验

固体电解质脱氧体脱氧的扩大实验在 20 kg 感应炉中进行, 由于其金属容量比实验室实验大 50 倍以上, 根据实验室实验得到的脱氧体脱氧能力进行估算, 若采用原

* 国家自然科学基金 59874004, 50104002 和 50104007, 国家重点基础研究发展规划 G1998061506 以及宝山钢铁股份有限公司资助项目

收到初稿日期: 2003-07-28, 收到修改稿日期: 2003-11-05

作者简介: 李福荣, 男, 1940 年生, 教授

尺寸的脱氧体, 要将钢水的氧含量降至 10×10^{-6} 以下, 大约需用 150 个脱氧体. 对于固定容器中的非流动钢水, 最有效的脱氧体加入方法仍是插入法. 而感应炉坩埚口径较小, 不可能同时插入 150 个脱氧体, 只能采用分批插入的办法, 频繁的脱氧操作势必会给熔炼系统的密封造成困难. 而且原来的脱氧体尺寸较小, 插入钢水的深度不够, 只可能使靠近炉口的局部钢水脱氧. 针对上述问题, 对脱氧实验进行了以下改进:

(1) 加大脱氧体长度. 大氧化锆管的材质与实验室实验使用的氧化锆管相同, 而其外形尺寸为: 外径 8.0 mm, 内径 6.0 mm, 长约 60 mm. 图 1 是改变后的脱氧体结构, 为避免电子导电材料在高温下因烧结收缩而脱落, 电荷短路封口改在氧化锆管的圆弧端, 封口直径约为 2 mm. 脱氧剂为约 3.5 g 的金属铝.

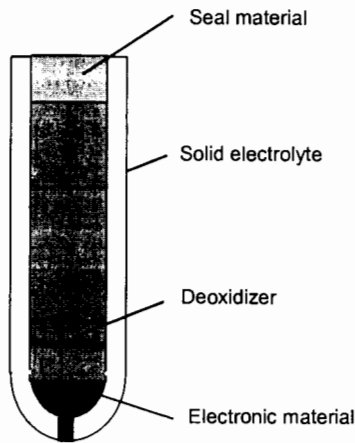


图 1 感应炉用脱氧体结构

Fig.1 Schematic diagram of deoxidation unit used in induction furnace

(2) 一般的感应炉封闭条件不好, 难以实现对钢水保护, 故而选用 20 kg 真空感应炉, 利用其密封条件, 在常压氩气气氛下进行实验.

尽管加大了脱氧体的尺寸, 但需用的脱氧体数量仍然较多 (约 50 支), 必须分批插入. 插入脱氧体前, 用贺力氏定氧测头 (参比电极为 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) 测定钢水的初始氧含量. 脱氧体插入钢水 4 min 后抽出, 立即测定脱氧后的钢水氧含量. 为确定是否存在回氧现象, 保持 9 min 左右再次测定钢水的终氧含量 (实验 1.1). 为了减轻钢水的二次氧化, 测定终氧量后停炉并待钢水凝固, 再行打开炉盖更换脱氧体 (实验 1.2). 插入脱氧体和插入定氧测头的操作分别通过炉盖上的两个操作孔进行 (图 2).

图 3 是采用上述操作条件的两次脱氧实验结果, 每次使用 10 支脱氧体. 实验温度范围为 $1583\text{--}1637\text{ }^\circ\text{C}$. 可以看出, 每批 (10 支) 脱氧体, 大约可脱除 20×10^{-6} 的氧. 实验 1.2 在取出脱氧体后出现了回氧现象.

第 2 次实验的每批 (10 支) 脱氧体脱氧 3 min 后取

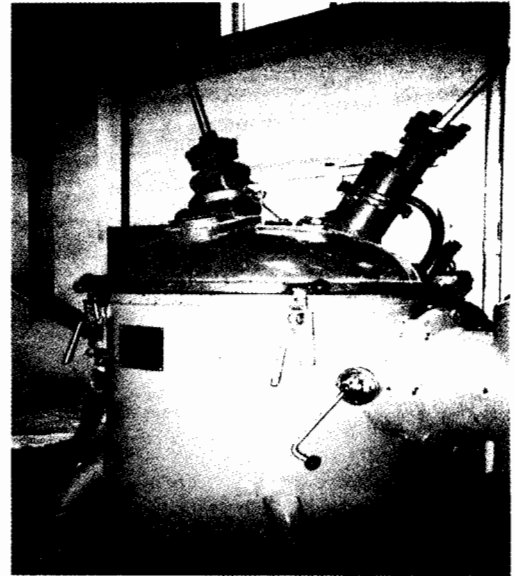


图 2 真空感应炉设备装置图

Fig.2 Induction furnace for experiment

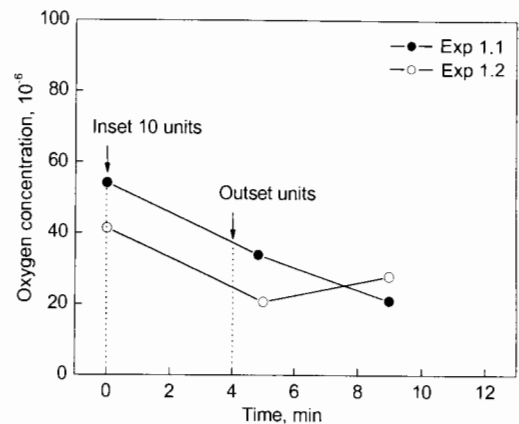


图 3 感应炉实验 1 的钢水氧含量变化

Fig.3 Change curves of oxygen concentration in steel melt in Exp.1 at $1583\text{--}1637\text{ }^\circ\text{C}$ (Exp.1.2 to be re-deoxidation after Exp.1.1)

出, 保温一定时间后用定氧测头测定钢水氧含量. 实验温度范围是 $1567\text{--}1647\text{ }^\circ\text{C}$, 定氧后更换脱氧体时没有停炉. 钢水氧含量随时间的变化示于图 4. 为了能够实现不停炉更换脱氧体, 这一次实验的操作窗口被加大. 可以看出, 由于操作过程中熔炼体系的密封条件较前一次差, 而且更换脱氧体时不停炉, 因而脱氧效果较前一次差, 整个过程的脱氧速度较慢, 甚至在实验过程中也出现氧回升的现象.

第 3 次实验的钢水量约为 23 kg. 操作方法与第 1 次相同, 脱氧体分批插入, 除第 3 批为 18 支脱氧体外, 其余每批为 10 支. 脱氧体插入 3 或 5 min 后取出. 实验

温度在 1543—1647 °C 之间. 实验的主要目的是考察脱氧体在低氧条件下的脱氧情况. 氧含量随时间的变化示于图 5. 图中的曲线 Exp 3.6 是加入 FeO 将钢液氧含量调高至 146×10^{-6} 后再插入脱氧体脱氧的结果.

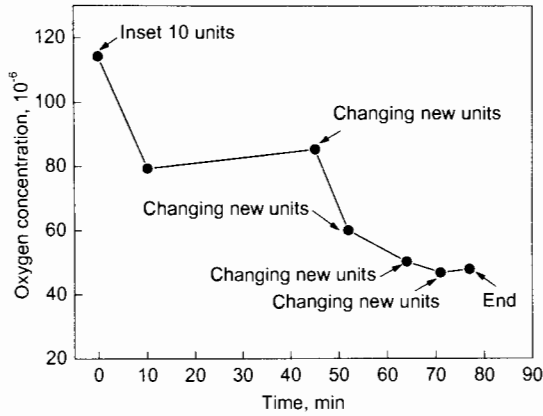


图 4 实验 2 的钢水氧含量变化

Fig.4 Change curve of oxygen concentration in steel melt in Exp.2 at 1567—1647 °C

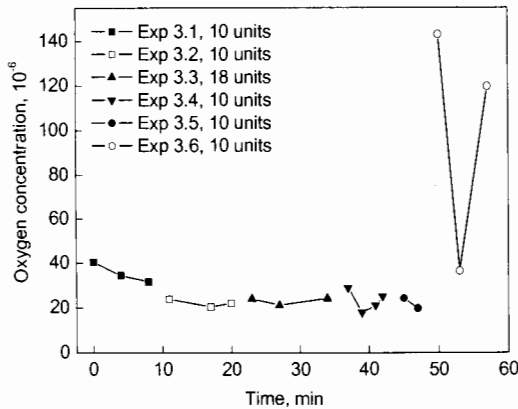


图 5 实验 3 的钢水氧含量变化

Fig.5 Change curves of oxygen concentration in steel melt in Exp.3 at 1543—1647 °C (Exp.3.6 to be an experiment after addition of FeO)

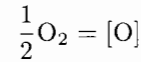
这些实验有一个共同现象, 每当氧含量降至 20×10^{-6} 左右时 (氧活度系数近似认为是 1), 氧含量便难以继续降低, 有时反会略有回升. 是否就意味着已经达到脱氧体脱氧能力的极限呢? 这显然与实验室的实验结果以及理论计算都是相矛盾的, 对此在下面进行讨论.

2 “回氧”现象的热力学分析

无论实验室实验还是感应炉实验, 用脱氧体脱氧时, 往往都有回氧现象发生. 具体分析其原因时, 对于不同的实验条件, 主要原因也各不相同.

如前所述, 由于需要更换脱氧体和进行快速定氧的反复操作, 很难对熔炼体系做到严格的封闭, 因此, 空气的

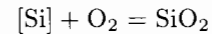
进入是造成熔体二次氧化而回氧的重要原因之一. 假定钢水中氧活度为 20×10^{-6} , 根据反应 [4]



$$\Delta G^\circ = -117150 - 2.89T \quad (\text{J/mol})$$

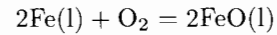
可计算出, 在 1600 °C 下, 炉气中氧分压只要大于 5.9×10^{-12} Pa, 就可使钢水氧化. 对需要进行频繁操作的体系, 这或许是难以实现的条件, 钢水氧含量不能继续下降, 甚至发生回氧也就不足为怪了.

第 3 次实验使用的是高硅炉料, 在氧化调整钢水初始氧含量的过程中, 必然产生难以清除的高硅高氧炉渣, 根据反应 [4]



$$\Delta G^\circ = -883590 + 229.02T \quad (\text{J/mol})$$

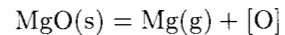
可以得知, 若渣中 SiO_2 的活度 $a_{\text{SiO}_2} = 0.1$, 钢水中 $[\text{Si}]$ 的活度 $a_{\text{Si}} = 1.0$, 在 1600 °C 下, 其平衡氧分压为 2.12×10^{-9} Pa, 仍比氧含量为 20×10^{-6} 的钢水之平衡氧分压 5.9×10^{-12} Pa 大 2 个数量级以上. 换言之, 只要渣中 SiO_2 的活度 $a_{\text{SiO}_2} > 0.1$, 同时钢水中的硅活度 $a_{\text{Si}} < 1.0$, 仍会发生钢水回氧. 所以, 在钢水氧含量脱至 20×10^{-6} 时便难以继续下降也就不难解释了. 第 3 次实验插入最后一批脱氧体前, 曾加入氧化铁把钢水氧含量调高至 146×10^{-6} , 实验的结果再次证明, 脱氧体具有很强脱氧能力, 3 min 内, 氧含量便降至 36×10^{-6} . 但根据反应 [4]



$$\Delta G^\circ = -512120 + 107.36T \quad (\text{J/mol})$$

同样不难得知, 只要钢液面上存有氧化铁活度 $a_{\text{FeO}} > 1.7 \times 10^{-4}$ 的炉渣, 在 1600 °C 下, 其平衡氧分压便大于 5.9×10^{-12} Pa, 就有可能发生回氧. 加之形成的 FeO-SiO_2 炉渣熔点很低, 流动性好, 在有较强搅拌的感应炉熔炼条件下, 极易混入钢水中, 所以, 取出脱氧体后, 调氧时残存的强氧化性炉渣就必然会使钢水氧含量快速回升.

此外还应该注意到, 实验使用的感应炉炉衬材料主要是镁砂, 根据反应 [4]



$$\Delta G^\circ = 615550 - 208.88 T \quad (\text{J/mol})$$

可知, 当系统中镁的蒸气压等于 2809 Pa 时, 在 1600 °C 下, 与之平衡的金属熔体中氧含量为 20×10^{-6} . 而在本文的实验条件下, 镁的蒸气压远远小于 2809 Pa, 因此与之平衡的氧浓度必定大于 20×10^{-6} . 可见, 当熔池中的氧含量被脱氧体脱到很低时, 炉衬材料中的某些氧化物, 例如 MgO , 就要发生分解, 也会使金属熔体的氧含量重新上升 [5].

总而言之,脱氧体脱氧的特点是脱氧剂和脱氧产物都不会残留在钢水中.没有残留的脱氧剂固然是一个优点,但同时也必然带来钢水抗氧化能力低下的问题,尤其在钢水氧含量被脱至很低时,就更容易发生回氧现象.为此,寻找一种好的脱氧体加入方法,使得能够在全封闭的条件下处理钢水,或者能保持脱氧体对钢水的持续脱氧作用是十分必要的.

3 结论

感应炉扩大实验表明,脱氧体脱氧效果仍然明显,但也存在明显的二次氧化现象.研究分析说明,只要熔炼体系有较好的密封性,能够有效阻断外来氧源,而且脱氧体数量足够,即保证一次性的脱氧强度,使脱氧效果不至为二次氧化所遮盖,就有可能把钢水的氧含量降到所要求的水平.实验同时表明,由于钢水中没有残留的脱氧剂,钢水的抗氧化能力较差,尤其当氧含量降到较低水平时,钢水很容易发生二次氧化,出现回氧现象.含氧的炉气、炉渣和炉衬都有可能成为钢水发生回氧的氧源.

参考文献

- [1] Hu X J, Xiao L, Li F S, Li L F, Zhou G Z. *Acta Metall Sin*, 1999; 35(3): 316
(胡晓军,肖莉,李福桑,鲁雄刚,李丽芬,周国治.金属学报, 1999; 35(3): 316)
- [2] Li F S, Lu X G, Li L F, Ou T, Zhou G Z. *J Chin Rare Earth Soc*, 2000; 18(Spec. Issue): 258
(李福桑,鲁雄刚,李丽芬,区铁,周国治.中国稀土学报, 2000; 18(专辑): 258)
- [3] Li F S, Lu X G, Jin C J, Zhou G Z, Zhu L X, Hu X J, Li Z Y, Wang F, Shen Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39(3): 287
(李福桑,鲁雄刚,金从进,周国治,朱立新,胡晓军,李泽亚,王峰,沈强.金属学报, 2003; 39(3): 287)
- [4] Liang Y J, Che Y C. *Thermodynamic Data Handbook of Inorganic Compounds*. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 506, 507, 459, 464
(梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册.沈阳:东北大学出版社, 1993: 506, 507, 459, 464)
- [5] Qu Y. *Principle of Steelmaking*, Beijing: Metallurgy Industry Press, 1980: 250
(曲英.炼钢学原理.北京:冶金工业出版社, 1980: 250)