

## 含石灰石的镁钙质中间包衬对锰钢中合金元素及总氧含量的影响

王艳龙<sup>1)</sup> 魏耀武<sup>1)</sup> 李楠<sup>1)</sup> 李丹丹<sup>1)</sup> 赵保华<sup>2)</sup>

1) 武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地 湖北武汉 430081

2) 武汉钢铁股份有限公司炼钢总厂二分厂 湖北武汉 430082

**摘要:**利用中频感应炉研究了高温下镁钙质耐火材料中石灰石分解生成的  $\text{CO}_2$  与锰合金钢中合金元素之间的反应。将钢样置于加入 20% ( $w$ ) 石灰石制成的不烧镁钙质坩埚内,在中频感应炉中氩气气氛下熔炼。待钢样熔化后加入钢渣,然后将温度保持在 1 600  $^{\circ}\text{C}$  继续熔炼,每间隔一段时间用石英管从钢水中取钢样,然后将钢水从坩埚内倒出。对所取钢样进行合金元素和总氧含量分析,对熔炼后坩埚进行 XRD 分析及化学分析,同时对对比了不含石灰石的镁质材料对钢水相关元素和总氧含量的影响。结果表明,高温下镁钙质耐火材料中的石灰石分解产生的  $\text{CO}_2$  会与锰合金钢中合金元素发生反应,降低钢中合金元素的含量,增加钢中的总氧含量。

**关键词:**石灰石;镁钙质耐火材料;二氧化碳;钢液;合金元素;总氧含量

中图分类号:TQ175.7

文献标识码:A

文章编号:1001-1935(2012)06-0432-04

随着对钢产品性能要求的提高,在冶炼过程中需要严格控制钢水质量。中间包是钢水成材前最后一个盛钢水的容器,其工作衬耐火材料的性能对钢水质量有直接影响。 $\text{CaO}$  能够吸附钢中的夹杂物和 S、P 等有害元素,具有很好的净化钢水能力,同时在已知的氧化物中, $\text{CaO}$  的高温稳定性最好,它向钢中的增氧也很少<sup>[1-5]</sup>。但  $\text{CaO}$  极易水化,不宜直接在中间包工作衬中引入。在中间包工作衬制备过程中直接引入石灰石,不但可以避免材料的水化,而且石灰石分解生成的  $\text{CaO}$  活性高,对钢水的净化有利<sup>[6]</sup>。但由于动力学和耐火材料衬厚度对传热的影响,石灰石在中间包烘烤过程中并未完全分解,在连铸过程中会继续分解出  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  气体进入钢水后,将会对钢中合金元素及氧化物夹杂数量产生影响(其中,总氧含量是反映钢材中氧化物夹杂数量的一个重要指标),目前相关研究报道很少。本试验中,选取锰合金钢为研究对象,研究含石灰石的耐火材料在使用过程中释放出的  $\text{CO}_2$  对钢中合金元素及总氧含量所产生的影响。

## 1 试验

### 1.1 原料

制备耐火坩埚的原料采用粒度分别为 5~3、3~1、 $\leq 1$  mm 及 0.09 mm (180 目) 的电熔镁砂,其  $w(\text{MgO}) \geq 97\%$ ; 粒度为 1~0.5 mm 的石灰石,其

$w(\text{CaO}) = 55.65\%$ , 灼减 41.67% ( $w$ ); 以及  $\text{SiO}_2$  微粉 ( $\leq 3 \mu\text{m}$ ) 为结合剂。所用钢样为锰合金钢,合金元素含量 ( $w$ ) 为: C 0.146%, Si 0.364%, Mn 1.424%, Al 0.0404%; 总氧含量为 0.0018% ( $w$ )。

### 1.2 试验过程

将原料按表 1 的配比浇注成  $\phi 180 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$  的圆柱形坩埚试样,坩埚内孔直径为 105 mm,深度为 145 mm。试样在 110  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 24 h 后砌筑于中频感应炉中,将质量为 5.6 kg 的锰合金钢钢样放入坩埚中。盖上感应炉盖,炉内抽真空,并充入氩气作为保护气氛,然后开始升温,升温至 1 100  $^{\circ}\text{C}$  时保温 2 h,然后至钢样完全熔融后加入钢渣保护,将温度保持在 1 600  $^{\circ}\text{C}$  并继续熔炼,待钢渣熔融后,开启炉盖准备取样。熔炼过程中间隔一定时间用石英管取钢样(为了便于试验记录和分析,第一次取样的时间被定为 0),

表 1 坩埚试样的配比  
Table 1 Formulations of crucible specimens

项目	w/%					
	电熔镁砂		$\text{SiO}_2$ 微粉		石灰石	
	5~3 mm	3~1 mm	$\leq 1$ mm	0.09 mm	( $\leq 3 \mu\text{m}$ )	(1~0.5 mm)
镁质	30	20	20	30	2	0
镁钙质	30	14	6	30	2	20

\* 2012 年度湖北省教育厅重点科研项目(D20121107)。

王艳龙:男,1988 年生,硕士研究生。

E-mail: wy466038438@163.com

收稿日期:2012-04-18

编辑:张子英

试验后将钢水从坩埚内倒出。分别按 GB/T 223.5—1997 和 GB/T 11261—2006 对所取钢样进行合金元素分析和总氧含量分析。

## 2 结果与讨论

图1为熔炼后坩埚的截面图,从图中可以看出反应后钢液渗入耐火材料中,并可清晰地发现反应层(被钢液侵蚀部分,颜色较深的部分)和原质层(未被侵蚀部分,颜色较浅的部分)。在坩埚的内壁附着一层钢,这是由于钢水渗透进入耐火材料气孔并残留在其中所致。

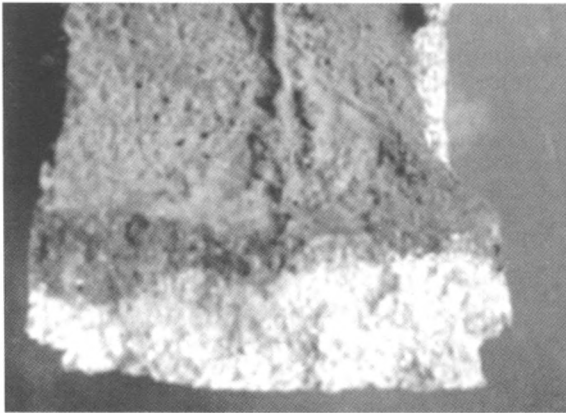


图1 熔炼后坩埚截面图

Fig. 1 Section view of crucible after experiment

钢样总氧含量分析结果如图2所示。镁钙质坩埚中的钢样在取样时间为30 min前,其总氧含量急剧增加,然后趋于稳定。镁质坩埚中钢样的总氧含量在取样时间为90 min前一直在增加,但幅度明显小于镁钙质坩埚中的钢样,超过90 min后,总氧含量变化不大。另外,如图2中两条虚线所示,取样时间超过90 min后,不同坩埚中钢样总氧含量值的差值减小。

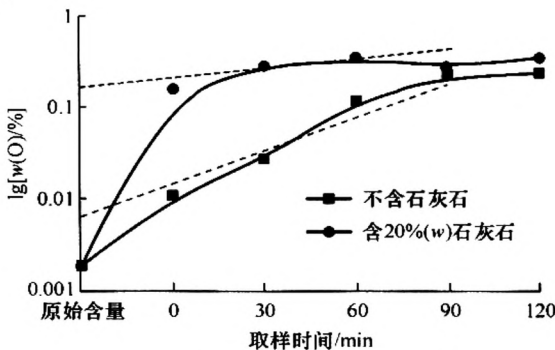
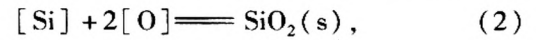


图2 钢中总氧含量随取样时间变化图

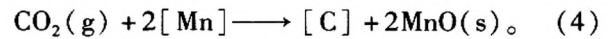
Fig. 2 Content of total oxygen in steels vs sampling time

钢样熔化后,钢中的合金元素会与钢中的氧发生反应:



通过热力学计算可求得反应式(1)、(2)、(3)在1600℃即1873K下的吉布斯自由能分别为  $\Delta G_{(1)} = -478\,871.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{(2)} = -166\,560.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{(3)} = -51\,271.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。即在本试验条件下钢中合金元素被氧氧化的优先顺序依次为 Al、Si、Mn。

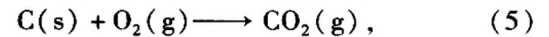
当耐火材料中分解生成的  $\text{CO}_2$  进入钢液后,潜在的反应之一为:



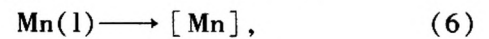
(4)式的吉布斯自由能为:

$$\Delta G_{(4)} = \Delta G_{(4)}^\ominus + RT \ln \frac{a_{[\text{C}]}}{a_{[\text{Mn}]^2} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}},$$

其中,  $\Delta G_{(4)}^\ominus$  可根据如下反应方程式的相关热力学数据计算:



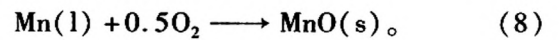
$$\Delta_f G_{\text{CO}_2}^\ominus = -395\,350 - 0.54T;$$



$$\Delta G_{\text{Mn}}^\ominus = 4\,080 - 38.16T;$$



$$\Delta G_{\text{C}}^\ominus = 22\,590 - 42.26T;$$



$$\Delta_f G_{\text{MnO}}^\ominus = -401\,875 + 85.77T.$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{(4)}^\ominus &= \Delta G_{\text{C}}^\ominus + 2\Delta_f G_{\text{MnO}}^\ominus - \Delta_f G_{\text{CO}_2}^\ominus - 2\Delta G_{\text{Mn}}^\ominus \\ &= -393\,970 + 206.14T. \end{aligned}$$

同时,当钢样熔化后可将其看作一个多元稀溶液系统,各溶质的溶度都不大,稀溶液中某一溶质  $i$  的活度系数  $f$  满足下式:

$$\begin{aligned} \lg f_i &= e_i^j [\%i] + e_i^A [\%A] + e_i^B [\%B] \\ &+ e_i^C [\%C] + \dots \end{aligned}$$

其中,  $e_i^j$  为溶质  $j$  对溶质  $i$  的一级相互作用系数。根据文献[7]可查得在1600℃下:

$$e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} = 0, e_{\text{Mn}}^{\text{C}} = -0.07, e_{\text{Mn}}^{\text{Si}} = -0.0002$$

$$\text{故 } \lg f_{\text{Mn}} = 0 \times 1.424 + (-0.07) \times 0.146$$

$$+ (-0.0002) \times 0.364 = -0.0103,$$

可求得  $f_{\text{Mn}} = 0.98$ ,

$$\text{所以 } a_{[\text{Mn}]} = f_{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] = 0.98 \times 1.424 = 1.396.$$

同理可求得  $a_{[\text{C}]} = 0.158$ 。

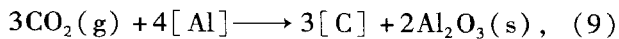
根据气-液反应动力学理论<sup>[8]</sup>有:

$$P_{(\text{CO}_2)} = p_g + \rho_l gh + \frac{2\sigma \sin \theta}{r}$$

式中:  $p_g$  为液面上方气相压力, 通过感应炉上气压阀观测可知试验时  $p_g$  为 0.101 3 MPa;  $h$  为熔池深度, 根据坩埚深度在本试验中可恒定为 0.1 m;  $\rho_l$  为钢液密度,  $7.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\sigma$  为钢液表面张力, 约为  $1.5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\theta$  为钢液和耐火材料间的润湿角约为  $150^\circ$ ;  $r$  为  $\text{CO}_2$  成孔临界直径, 0.074 mm。

可算出在理论条件下  $\text{CO}_2$  在钢液中能够形成气泡的临界压力  $p_{(\text{CO}_2)} = 0.240 \text{ MPa}$ 。

综合上述条件算得反应式(4)的吉布斯自由能为  $\Delta G_{(4)} = -60\,470.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 即通过热力学计算表明反应式(4)能够进行。同理, 通过热力学计算可以求得在本试验条件下  $\text{CO}_2$  与钢中的 Al、Si 元素反应的吉布斯自由能, 相关反应式如下:



反应式(9)、(10)的吉布斯自由能分别为  $\Delta G_{(9)} = -602\,899.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{(10)} = -100\,811.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。比较反应(4)、(9)、(10)的吉布斯自由能可知, 在本试验条件下  $\text{CO}_2$  与钢中合金元素反应的优先顺序依次为 Al、Si、Mn。

本试验条件下, 钢中的总氧含量增加源自两方面, 其一是耐火材料中的  $\text{SiO}_2$  微粉导致的增氧<sup>[9-10]</sup>, 用  $\text{MgO}$  坩埚冶炼时, 钢中的氧含量增加并随着冶炼时间的延长不断提高, 但其增氧量比用含石灰石的坩埚冶炼时的增氧小。因为, 含石灰石的坩埚中的钢样增氧较大是因为除了  $\text{SiO}_2$  微粉增氧外, 还有其中释放出的  $\text{CO}_2$  所致的增氧作用。其二是当熔炼时间达到 90 min 以后, 由  $\text{SiO}_2$  导致的增氧已接近平衡, 而含石灰石坩埚中的石灰石分解也基本结束, 钢中的氧含量基本保持不变。但含石灰石坩埚中钢的总氧量仍高于镁质坩埚中钢的总氧量。

对所取钢样中的 Mn、Al、Si、C 元素进行检测分析, 结果如图 3 所示。可以看出, 含石灰石坩埚冶炼出钢的 Al、Si、Mn 含量要低于镁质坩埚冶炼出钢的 Al、Si、Mn 含量, 但碳含量比镁质坩埚冶炼出钢的碳含量要高。一方面是由于在试验过程中钢水的再脱氧消耗了合金元素(氧的来源有如下途径: 钢中的残留氧, 在冶炼过程中通过耐火材料气孔进入的氧, 耐火材料的再供氧等); 另一方面是由于石灰石分解产生的  $\text{CO}_2$  和钢中合金元素反应, 导致合金元素含量的进一步降低和钢中碳含量的增加。

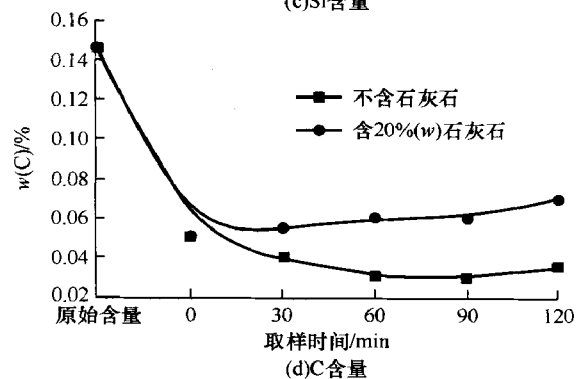
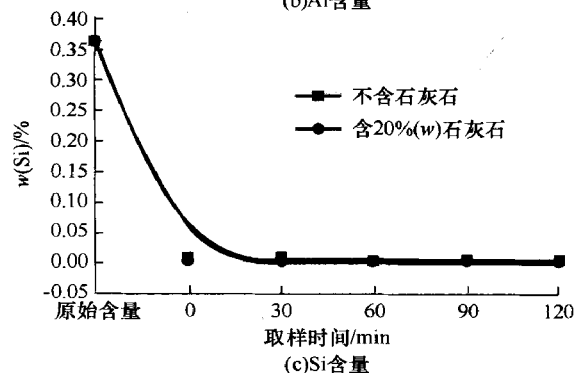
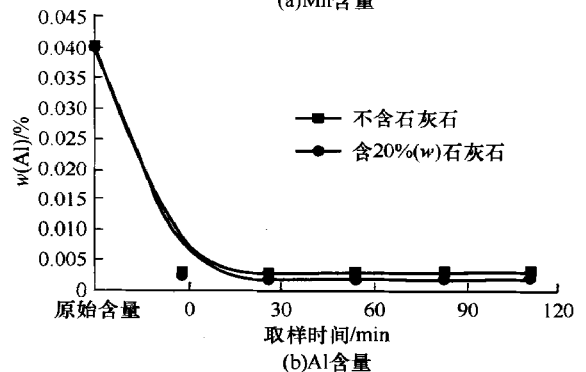
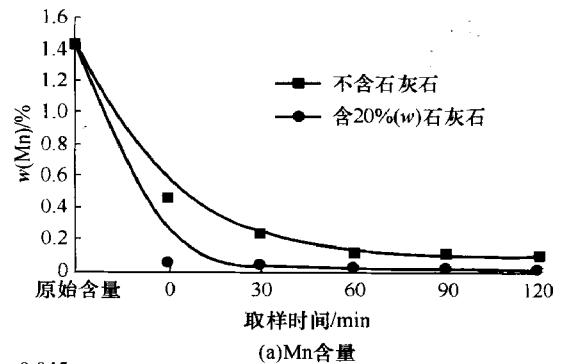


图3 钢中 Mn、Al、Si 和 C 含量随取样时间变化图  
Fig. 3 Mn, Al, Si and C contents in steel vs sampling time

### 3 结论

耐火材料中的石灰石在炼钢过程中所释放出来的  $\text{CO}_2$  会与钢液中的合金元素反应生成碳和相应的氧化物, 降低了钢中 Al、Si、Mn 等合金元素含量, 并增加了钢中的总氧含量和碳含量。

### 参考文献

- [1] Lehmann J, Boher M, Soulard H. Metal/Refractory Interactions: A

- Thermodynamic Approach[C]//Proc of UNITECR'2001, Cancun, Mexico, 2001; 23-27.
- [2] Voicu Brable. A study on the mechanism of reaction between refractory materials and aluminium deoxidised molten steel[J]. Steel Research, 1997, 68(2): 54-59.
- [3] Härkki J, Palander M. Theoretical consideration about reoxidation of the steel melt by refractory materials[J]. Interceramic, 1991(40): 412-416.
- [4] Kuchar L, Härkki J. Refractory materials—source of reoxidation in tundish[C]//Proc of UNITECR'93, Saopaulo, Brazil, 1993: 1398-1402.
- [5] Härkki J, Ryttilä R, Plander M. Reoxidation caused by refractory materials[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1990(19): 116-126.
- [6] 王学达, 陈树江, 张红鹰. 镁钙质耐火材料对钢水的净化作用[J]. 耐火材料, 2004, 38(2): 88-90.
- [7] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 106-107.
- [8] 李文超. 冶金与材料物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 271-273.
- [9] Li Nan, Wei Yaowu. Effects of microsilica in MgO based castables on oxygen content of iron[C]//Proc of UNITECR'2001, Cancun, Mexico, 2001: 308-317.
- [10] 魏耀武, 李楠. 镁质耐火材料与钢中镁铝尖晶石夹杂形成的热力学关系[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(6): 34-37.

Influence of limestone-containing MgO-CaO tundish lining on alloying elements content and total oxygen content in manganese steel/Wang Yanlong, Wei Yaowu, Li Nan, Li Dandan, Zhao Baohua//Naihuo Cailiao. -2012, 46(6): 432

**Abstract:** Reactions among alloying elements in manganese steel and CO<sub>2</sub> decomposed from the limestone in MgO-CaO refractories at high temperatures were studied *via* medium frequency induction furnace. The steel sample was placed in an unfired MgO-CaO refractory crucible added by 20 mass% limestone, and melted in Ar atmosphere in a medium frequency induction furnace. After the steel sample was melted, steel slag was put into the crucible and then continuously melted at 1 600 °C. The steel samples were taken out at regular intervals with quartz tube during the experiment, and then the molten steel was poured out from the crucible. The alloying elements content and total oxygen content of steel samples were determined and the crucible after experiment was studied by XRD and chemical analysis. Influence of MgO refractories without limestone on alloying elements and total oxygen content of molten steel was also investigated for comparison. The result shows that CO<sub>2</sub> decomposed from limestone in the MgO-CaO refractories at high temperatures can react with the alloying elements, resulting in the decrease of alloying elements content and the increase of total oxygen content.

**Key words:** limestone; magnesia-calcia refractories; carbon dioxide; molten steel; alloying element; total oxygen content

**First author's address:** The Key State Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China

## · 征订启事 ·

### 欢迎订阅《河南冶金》

《河南冶金》杂志是经国家批准、国内外公开发行的冶金科技期刊。国际标准连续出版物号:ISSN 1006-3129,国内统一连续出版物号:CN 41-1199/TF。《河南冶金》由河南省金属学会、安阳钢铁集团有限责任公司联合主办,双月刊。《河南冶金》是一本侧重于应用技术的杂志,刊登冶金工业方面的综述评论、试验研究、问题探讨、技术创新,新工艺、新设备、新技术应用等技术论文,同时也报道有关学术动态、冶金技术信息以及省内外冶金行业的科技成果和管理经验。为冶金行业的决策、规划、设计、科研、生产、使用和教学服务。读者对象为冶金行业从事管理、研发、生产、使用、销售、教学等工作的工程技术人员及教师、学生。期刊主要发往全国冶金企事业单位、科研院所、大专院校、政府有关部门和信息单位。

《河南冶金》每册定价 10.00 元,全年定价 72.00 元(含邮寄费)。欢迎单位和个人订阅。

本刊辟有广告业务,愿竭诚为您提供服务。

联系电话:0372-3121484

传真:0372-3120177

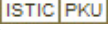
通信地址:河南省安阳市殷都区梅元庄 安阳钢铁集团有限责任公司 《河南冶金》编辑部

邮政编码:455004

# 含石灰石的镁钙质中间包衬对锰钢中合金元素及总氧含量的影响

作者: [王艳龙](#), [魏耀武](#), [李楠](#), [李丹丹](#), [赵保华](#), [Wang Yanlong](#), [Wei Yaowu](#), [Li Nan](#), [Li Dandan](#),  
[Zhao Baohua](#)

作者单位: [王艳龙, 魏耀武, 李楠, 李丹丹, Wang Yanlong, Wei Yaowu, Li Nan, Li Dandan \(武汉大学 耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地 湖北武汉430081\)](#), [赵保华, Zhao Baohua \(武汉钢铁股份有限公司炼钢总厂二分厂 湖北武汉430082\)](#)

刊名: [耐火材料](#) 

英文刊名: [Refractories](#)

年, 卷(期): 2012, 46(6)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_nhcl201206009.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl201206009.aspx)