



# 土法治炼不銹鋼

张倬礼 編 著

冶金工业出版社

# 土法冶炼不銹鋼

張倬礼 編著

冶金工业出版社

## 出版者的話

我国工业的迅速发展，要求大量生产鋼鉄，因此各地在土洋並举的方針下，土法炼鋼得到很大的发展。

不銹鋼是高級合金鋼，用来制造重要的机器零件。这种鋼一般都在电爐中冶炼，但是目前的产量远远满足不了日益增长的需要。现在有许多单位为了满足本身的需要，都用土法在坩埚中炼出了不銹鋼，而且質量很好。

土法炼不銹鋼比較簡單，用簡單的設備就能炼出不銹鋼来，这对我国全民办鋼鉄工业是有很大意义的，因此，出版此書对各中小型厂是有实际参考作用的。

本書的內容包括一般原理、原料准备及熔炼操作，适合于工人閱讀。

土法冶炼不銹鋼

张倬礼 編著

編輯：张煥光 設計：魯芝芳、童應龍 責任校對：王坤一

1958 年 9 月第一版

1958 年 9 月北京第一次印刷 51,000 册

787×1092·1/32·39,000 字·印张  $1\frac{30}{32}$ ·定价 0.23 元

冶金工业出版社印刷厂印

新华書店发行

書号 1204

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲 45 号）

北京市書刊出版业营业許可証出字第093号

# 目 录

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 前言                             | 5  |
| <b>第一章 熔炼 18—8 镍铬不锈钢的基本理论</b>  | 6  |
| 一、不锈钢的耐腐蚀性能                    | 6  |
| 二、各种元素对不锈钢性能的影响                | 7  |
| (1) 主要元素(铬、镍、碳)对不锈钢性能的影响       | 7  |
| (2) 补充合金元素(矽、锰、钼、钛、铌)对不锈钢性能的影响 | 11 |
| 三、高矽耐酸钢的性能                     | 13 |
| 四、18—8 镍铬不锈钢的物理性质              | 14 |
| 五、不锈钢的化学成份                     | 15 |
| 六、不锈钢的应用范围                     | 23 |
| <b>第二章 熔炼不锈钢用原材料的选择和处理</b>     | 25 |
| 一、金属料的来源及分类                    | 25 |
| 二、各种不锈钢废钢的鉴别法                  | 25 |
| 三、熔炼用原材料的处理                    | 26 |
| 四、熔炼不锈钢所用的各种合金铁                | 29 |
| 五、各种牌号不锈钢的配料                   | 33 |
| <b>第三章 不锈钢的熔炼和浇注</b>           | 39 |
| I 熔炼设备                         | 39 |
| 一、坩埚的选择和使用前的处理                 | 39 |
| 二、坩埚加热爐                        | 42 |
| 三、熔化操作工具                       | 46 |

|                         |    |
|-------------------------|----|
| <b>I 熔炼工作</b>           | 47 |
| 一、装料                    | 47 |
| 二、熔炼操作                  | 48 |
| 三、各阶段坩埚在坑式爐内的情形         | 50 |
| 四、坩爐内不銹鋼在熔化过程中的内部物理化学变化 | 51 |
| 五、浇注前的准备工作及熔炼程度的确定      | 52 |
| 六、不銹鋼液的脱氧               | 53 |
| 七、浇注工作                  | 54 |
| 八、造型(芯)用砂               | 55 |
| 九、鑄件工艺的設计               | 56 |
| 十、熔炼 18—8 不銹鋼的原材料消耗     | 59 |
| 十一、不銹鋼的加工               | 59 |

## 前 言

随着我国工农业大跃进，化工事业也在空前的向前发展。化工事业需要用耐各种化学药品的耐腐合金器材，这样也就给冶金和机械制造者提出了大量生产耐酸钢的要求。

耐酸不锈钢目前在我国还是比较缺乏的，需要我们通过各种办法来解决这一问题。熔炼不锈钢的方法，可以用电炉或坩埚炉。电炉的设备投资较大，要想普遍推广就受到了一定的限制，而坩埚熔炼不锈钢，投资很小，即可炼出实用的不锈钢，来满足那些化工企业的需要。

上海某些耐酸不锈钢器料厂即采用各种不锈钢废料配合一部分铁合金，用石墨坩埚熔炼不锈钢的。炼出的耐酸钢直接浇注成各种不同的耐酸铸件，而且质量良好。

今年五月份我曾到该厂学习用坩埚熔炼不锈钢。在学习期间，根据蒐集的和现场观察的一些记录编成本书。在学习期间蒙该厂工程师和工人同志的大力帮助，特此向他们表示感谢。由于学习期间较短，资料中可能有不妥之处希参阅者能随时给予指正。

张 倬 礼

1958.8. 北京

# 第一章 熔炼 18—8 镍铬不锈钢 的基本理论

## 一、不锈钢的耐腐蚀性能

铬镍钢所以能够耐腐蚀主要是因为其中的铬在不锈钢的表面生成一种很薄的铬氧化物保护膜。当钢内含铬18%时，此保护膜对合金的保护能力是非常稳定的。

铬镍钢中主要组成元素是碳(C)、铬(Cr)、镍(Ni)和铁(Fe)。淬火后的不锈钢(或是冷却速度快的铸件)，其中C和Cr是固溶在 $\gamma$ 体内的。当这种钢在高温下进行工作时(尤其在500°C以上)其中碳就逐渐的扩散到 $\gamma$ 体的晶界上。这碳是碳化物的强烈生成剂。这时析出的碳就与最易形成碳化物的元素铬化合起来，形成 $Cr_7C_3$ 、 $Cr_3C$ 等碳化物，其中碳和铬的化合量相差很大。据化学分析，这种碳化物含碳仅10~30%，含铬70~90%。由此可以看出，形成 $Cr_7C_3$ 和 $Cr_3C$ 等碳化物只需少量的碳，但化合所需的铬却是大量的。

在碳的扩散速度范围内，铬的扩散速度是很小的，此时晶界要形成碳化铬。其中铬的析出量是供不应求的，结果晶界附近发生了缺铬现象，这样就破坏了不锈钢正常的含铬量——18%。这样不锈钢就在这些缺铬的区域内(晶界)开始被腐蚀剂所腐蚀，失去了抗腐蚀作用。

消除腐蚀的途径是：

- i. 把合金加热到SE碳化物在 $\gamma$ 体中极限溶解度以

上,然后急冷,使碳化物来不及析出,这对含碳0.5%以下的18—8不銹鋼还可以应用。但某厂不銹鋼含碳量均在0.5%以上,从鉄-鉻-鎳-碳截面二元相图可以看出,如把碳化鉻加热到溶解温度以上(1400°C),合金已经出现液体所以这种方法行不通。

ii. 降低合金的碳量在0.06%以下,用坩埚熔炼达到这个要求是很困难的。

iii. 加入鈦、鎳、鉬等比鉻易于形成碳化物的元素,来保证 $\gamma$ 体中的鉻不被扩散出的碳化合,保证了鉻在 $\gamma$ 体中的均一性,这种方法是值得采用的。

## 二、各种元素对不銹鋼性能的影响

組成不銹鋼的主要元素是鉻(Cr)、鎳(Ni)、碳(C)和鉄(Fe);补充加入的合金元素是鈦(Ti)、鉬(Nb)、鉬(Mo)、錳(Mn)、矽(Si)、銅(Cu)这些元素可以分成促使 $\alpha$ 体形成的元素和促使 $\gamma$ 体形成的元素

属于 $\alpha$ 体形成元素有:鈦、鉬、鉬,矽,鉻;。

属于 $\gamma$ 体形成元素有:錳,鎳,碳,銅。

### (1) 主要元素(鉻、鎳、碳)对不銹鋼性能的影响

#### 鉻(Cr)的影响:

i. 含鉻低于12%的合金,实际与純鉄一样,会受到腐蚀。加入鉻后,鋼的抗腐性能并不是随着鉻的增加逐渐增加的,而是突然增加的。这是因为鉻的加入量只有大于12%时才能与貴金屬(例,金、鉑、銀、汞等)一样具有正电位(图1),以致在許多介质中是不会发生变化的。

ii. 铬的加入会使钢的晶粒细化，所以能提高钢的韧性、展性和硬度。大量的铬可使钢的表面形成一层很薄但很坚固的薄膜（铬的氧化物）。此薄膜能提高钢的抗腐蚀性能。不锈钢的耐蚀性完全是因铬生成氧化薄膜。欲生成有效的保护膜，铬量不应少于12%（试验得出）。

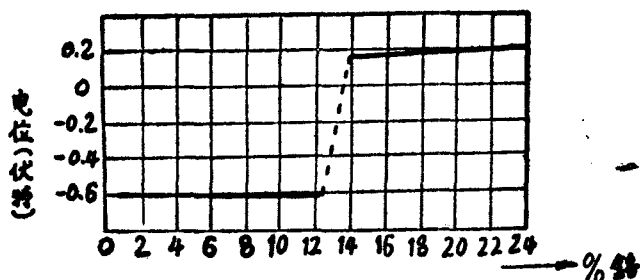


图1 铁铬合金的电位

镍 (Ni) 的影响:

i. 不锈钢中的含镍量最少不能低于8%（指在含铬18%的情况下）。

由图2看出，铬量变动不大时，是不会引起晶体组织变化的。由于铬是促使形成 $\alpha$ 体的元素，所以铬加入量过多不但增加的消耗量同时会使钢出现 $\alpha$ 体组织降低了钢的抗腐蚀性。上图在含镍8%时，含铬量如超过19%或降低到14%，将产生 $\gamma$ 体和 $\alpha$ 体双相组织。当铬量小于11%时就会全部变成 $\alpha$ 组织，使——钢失去了抗腐蚀性。Ni能扩大 $\gamma$ 区，所以含Ni越高，抗腐性能越稳定。

ii. 镍可以使钢的磁性发生变化。含镍高于25%的钢在室温下是有磁性的（一般的含铬18含镍8的不锈钢是无磁

性的)。

iii. 鎳能細化晶粒，增加鋼的韌性和強度，

iv. 鉻鎳鋼的耐蝕性能符合于 $m/8$ 定律。當兩種主要的合金組成（鉻及鎳）的總含量不少於26%時，穩定性能即開始。這相當於8個原子中有兩個貴金屬的原子。

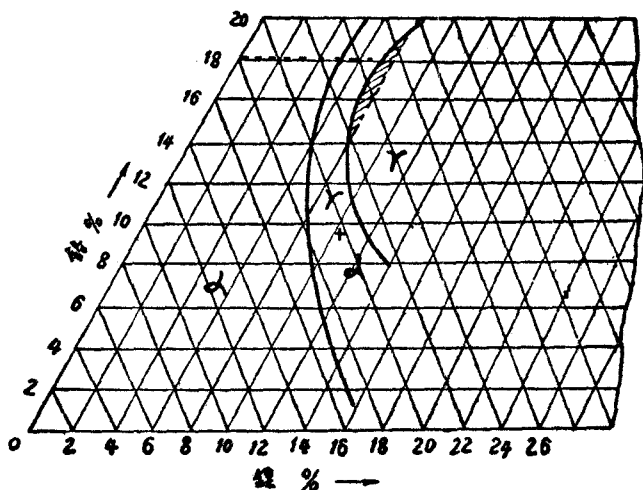


图2 鉄-鉻-鎳系三角形状态图

碳(C)的影响:

含碳量對不銹鋼的組織變化有着很大影響。一般的不銹鋼含碳量都是很低的(C 0.01~0.25%)。為了研究碳對不銹鋼組織狀態的影響，下面以18~8不銹鋼鉄-鉻-鎳-碳系二元截面圖(圖3)進行分析。

i. 室溫下碳在 $\gamma$ 體中的溶解度非常小(僅0.02%~

0.04%)。碳量超过 0.04% 时, 剩余的碳即全部固溶于  $\gamma$  体中以碳化物形态存在 (如复杂碳化物  $(\text{CrFe})_{2.8}\text{C}_6$  或写成  $\text{Fe}_3\text{C}$ ;  $\text{Cr}_4\text{C}$ ;  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) (图 3 的 SE 是碳化物的溶解度线)

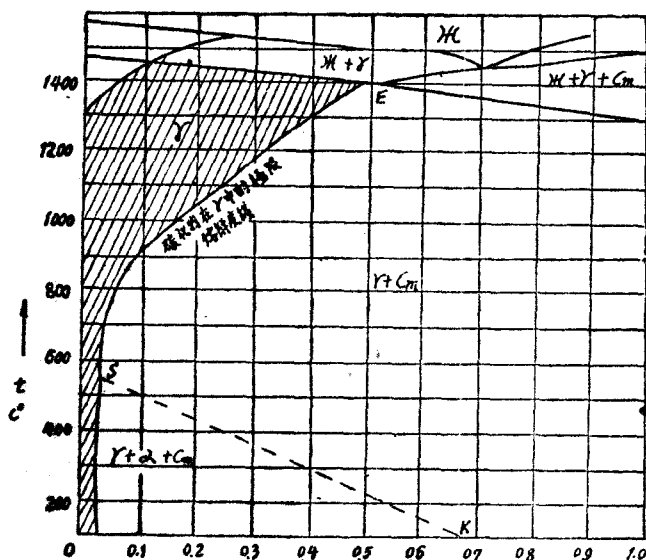


图 3 铁-铬-镍-碳伪二元截面线图

析出的碳化物主要是沿着  $\gamma$  相晶界上分布。它们呈现出不同尺寸的短片或圆粒形状。这种在晶界析出的碳化物降低了不锈钢的塑性和冲击韧性, 但提高了硬度和强度。当碳化物都处于固溶体内时, 对钢的机械性能影响不大。继续冷却下降到 SK 以下时即有  $\alpha$  体出现, 当时钢的组织为  $\gamma + \alpha + \text{cm}$ 。

ii. 如果采用快速冷却的方法（淬火）使温度迅速的超过 SE—SK 区域，使碳化物来不及析出，则最后能得出过饱和的  $\gamma$  固溶体。由于在室温下碳和铬的扩散速度很小，所以，这种过饱和  $\gamma$  固溶体较稳定。如温度上升超过 SK 线则碳化物仍然会析出。

iii. 碳是属于促使  $\gamma$  体形成的元素，由图中可以看出，碳量的增加可以扩大  $\gamma$  区。

iv.  $\gamma$  体无磁性，但冷态变形时  $\gamma$  体是不稳定的，它将分解为  $\gamma$  体和  $\alpha$  体。钢中存在着  $\alpha$  体就会使钢的强度降低，并使钢带有磁性，冷态变形  $\alpha$  体的形成是由于钢内有内应力的结果，在变形过程中钢的塑性延伸率显著下降而强度极限却大大提高。

## （2）补充合金元素（矽、锰、钼、钛、铌）

### 对不锈钢性能的影响

矽 (Si) 的影响:

i. 矽的加入有利于防止晶间腐蚀，并能提高不锈钢对盐酸的抗蚀性。

ii. 矽能提高钢的高氧化性能，含矽 1.5% 的 18—8 钢具有高的抗氧化性能，含矽 2~3% 的钢具有高的抗氧化皮生成性，因此可做耐热钢。

矽超过 2% 将产生  $\alpha$  组织，使钢机械性能变坏，塑性降低。

锰 (Mn) 的影响:

Mn 是促使  $\gamma$  体形成的元素，它能提高  $\gamma$  体的稳定性，因而提高了钢的耐腐性能。

因为锰比镍便宜得多，可以考虑用锰代替镍制造不锈钢（这已由中国科学院金属研究所试制成功）。

钼（Mo）的影响：

i. 钼的特点是不论在氧化性或还原性介质中都有钝化的倾向，所以钼能提高合金对含有氯离子的溶液及对于非氧化性介质（热的硫酸，沸腾的磷酸，醋酸，亚硫酸盐溶液，氯化铵溶液，草酸，蚁酸等）的耐蚀性能。

ii. 高硅耐酸钢是耐不起盐酸腐蚀的，如果加3.5~4%的钼，则这种的合金在所有的浓度的盐酸（100℃以下）都不腐蚀（抗腐道理尚不清楚）。

iii. 钼（Mo）是形成 $\alpha$ 体的元素，为了防止 $\alpha$ 体的出现，加钼时应配合加入镍，所以所有含钼的不锈钢都具有较高的含镍量，钼的加入量一般为2~3%。

钛（Ti）的影响：

i. 钛比铬对于碳有更大的亲和力，所以钛会比铬更早的结合成碳化钛（TiC）。

在钢中如果钛的加入量足以使钢中的游离碳素全部化合成碳化钛，那么铬就不会从 $\gamma$ 固溶体中析出。 $\gamma$ 体的晶界附近也就不会有缺铬的现象发生，这就保证了钢的抗腐性能。

为了防止碳化铬的析出，钛的加入量应附合下式的要求  
 $\text{钛}\% \geq 5(\text{碳}-0.03)\%$

因为钛是属于形成 $\alpha$ 体的元素，所以钛的加入量如超过规定范围，钢内会出现 $\alpha$ 组织以致降低了钢的塑性。

ii. 含有钛的不锈钢，在加热的条件下亦能出现 $\alpha$ 组织。为了保证钢有均一的 $\gamma$ 组织，所以在加入钛的同时，应补充加入镍、锰，镍的补加量为2%。

iii. 在鋼內加入鈦，其总的化学稳定性是要降低的，所以凡是不把鋼加热到碳化物的析出溫度范围使用的鋼最好不加鈦。加鈦的鋼最适于焊接件的鋼上，这是因为焊接时，焊縫处溫度很高，焊接完毕焊縫冷却时，不銹鋼中如果不含鈦，那么鋼中的碳很容易以碳化物析出存在于晶界上，因此大大的降低了不銹鋼的抗腐性能。

銱 (Nb) 的影响：

銱和鈦的性能一样。加入量为含碳量的 10 倍。

銅 (Cu) 的影响：

加銅有利于减小腐蝕作用 (加 2% 时)，銅量过高会产生热脆性。在不銹鋼中加銅是会改善不銹鋼加工性能的。

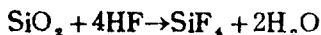
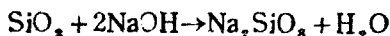
### 三、高矽耐酸鋼的性能

因为高矽耐酸鋼在許多腐蝕性介质內都具有化学耐腐性能，所以在化工机械制造中应用很广。

某厂耐酸鋼主要化学成份：鉻 18%，鎳 8%，矽 8~10%

合金內矽在 0.4~0.8% 变动，矽越多，碳量就越少，这是因为碳在  $\gamma$ -鐵內的溶解度极小。由于矽和鐵的亲合力很大，所以当有矽存在时，碳就不能生成碳化物。

高矽耐酸鋼所以耐酸是因它的表面能生成一层二氧化矽薄膜。薄膜对一些氧化性的介质是非常耐蝕的，但在还原性介质中是不耐腐的，这一点可由矽鐵合金可能被苛性鈉及氢氟酸所破坏来証实：



高矽耐酸鋼因其内部有矽化物存在所以硬度高，脆性，所

以它的制成品根本不能进行压力加工只能用磨料进行加工。此外，由此种钢铸出的铸件内应力很高使用时更經不起忽冷忽热有些铸件在存放时就会自行裂开。

合金的耐腐性能决定于其表面生成的二氧化矽膜，所以氧化性介质（硝酸、硫酸、铬酸等）不仅不破坏合金反而更加强了膜的保护性。

对任何浓度的硝酸及硫酸，甚至在它们的沸点，此合金仍是耐蚀的。

但对以下介质本合金是不耐蚀的：

- i. 温度高于  $30^{\circ}\text{C}$  的盐酸，
- ii. 在氢氟酸和苛性硷中非常不耐腐，
- iii. 在还原性介质——草酸、蚁酸、酒石酸中不耐蚀，
- iv. 在亚硫酸中是不耐蚀的，
- v. 对以下气体——溴、碘、液氮、氯化氢、气、二硫化硫不耐蚀。

此种合金钢适用于制造那些遭受浓度变化不定的硝酸及硫酸作用的器械，如管子，离心泵、喷射器、旋塞、锅、槽、甑、混合器等。

对于这种铸件应特别注意铸件之接外的圆滑（圆角），壁厚的均一，以防止铸件内应力的产生。不允许有大的内应力之铸件，（如离心泵的激动轮）应进行退火处理。

#### 四、18—8 镍铬不锈钢的物理性质

|    |                        |
|----|------------------------|
| 比重 | 7.9克/厘米 <sup>3</sup>   |
| 熔点 | $1400^{\circ}\text{C}$ |
| 比热 | 0.12卡/克·度              |

导热量 (100°C 时) .....0.04卡/厘米·°C·秒

线膨胀系数 (100°以内) ..... $16.0 \times 10^6$

20°C时的比电阻 .....0.73欧姆

氧化皮强烈形成时的温度 .....850°C

## 五、不銹鋼的化学成分

用坩埚熔炼的不銹鋼，計有鎳鉻不銹鋼 (18—8、18—12、18—15) 和鎳鉻矽耐酸鋼等。其中最多的也可以說主要的是生产 18—8 鎳鉻不銹鋼，这种 18—8 鎳鉻不銹鋼由于其含碳量較高，是不能进行軋制的。下面举出了一些最常见的 18—8 不銹鋼的化学成份。并列出各国标准的不銹鋼的化学成份供我們熔炼耐酸不銹鋼的参考。

i 某厂不銹鋼要求的化学成分

| 化学成份<br>种类     | C    | Si   | Mn   | S     | P     | Cr   | Ni   | Mo  | Cu |
|----------------|------|------|------|-------|-------|------|------|-----|----|
| 18—8 不銹鋼       | ≤0.5 | ≤1.0 | ≤2.0 | ≤0.04 | ≤0.04 | 18.0 | 8.0  | 0.5 |    |
| 18—12不銹鋼       | ≤0.5 | ≤1.0 | ≤2.0 | ≤0.04 | ≤0.04 | 18.0 | 12.0 | 3.0 |    |
| 高矽耐酸鋼          | ≤0.5 | 8~10 | ≤2.0 | ≤0.04 | ≤0.04 | 18.0 | 8.0  | 0.5 |    |
| 18—12<br>(加Cu) | ≤0.5 | ≤1.0 | ≤2.0 | ≤0.04 | ≤0.04 | 18.0 | 12.0 |     | 3  |
| 18—15不銹鋼       | ≤0.5 | ≤1.0 | ≤2.0 | ≤0.04 | ≤0.04 | 18.0 | 15.0 |     |    |

ii. 不銹鋼实际化驗成分

| 化学成份<br>种类 | C     | Si    | Mn    | S     | P     | Cr     | Ni   | 备 注          |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|--------------|
| 18—8       | 1.544 | 0.094 | 1.854 | 0.037 | --    | 15.90  | 9.5  | 坩埚內掉入了大批煤炭   |
| 18—8       | 0.834 | 1.08  | 2.910 | 0.03  | 0.028 | 15.595 | 8.3  | 全部用廢不銹鋼未加Cr鉄 |
| 18—8       | 0.705 | 1.1   | 3.18  | 0.027 | 0.023 | 14.68  | 8.97 | 同上           |
| 18—8       | 0.96  | 0.70  | 0.95  | 0.049 | 0.025 | 14.80  | 9.68 |              |

## iii 苏联高合金不锈钢、耐酸、耐热钢

——代表 18—8 类型的不锈钢

——苏联制造耐热钢

——苏联制造不锈钢及耐酸钢  
化学成分(所有钢  $S \leq 0.030$ ) $P \leq 0.035$ )

| 钢 号                                | 成 分, %      |            |            |       | 其 它 | 用 途 性 能                                                  |
|------------------------------------|-------------|------------|------------|-------|-----|----------------------------------------------------------|
|                                    | 碳           | 矽          | 锰          | 铬     |     |                                                          |
| 1. 铬钢                              |             |            |            |       |     |                                                          |
| <u>1X13 (3XK1)</u> 組織: M           | $\leq 0.15$ | $\leq 0.7$ | $\leq 0.5$ | 12~14 |     | 具有高塑性和受冲击载荷的零件(透平叶輪、水压机閘、家常用具)                           |
| <u>2X13 (3XK2)</u> 組織: M 0.15~0.20 |             | $\leq 0.7$ | $\leq 0.5$ | 12~14 |     | 同上面的零件, 但硬度較高                                            |
| <u>3X13 (3XK3)</u> 組織: M 0.25~0.35 |             | $\leq 0.7$ | $\leq 0.5$ | 12~14 |     | " "                                                      |
| <u>4X13 (3XK4)</u> 組織: M 0.25~0.35 |             | $\leq 0.7$ | $\leq 0.7$ | 12~14 |     | 切削工具, 量具, 外科器械, 彈簧, 汽化器針塞, 滾動軸承                          |
| <u>X17 (3XK17)</u> 組織:             | $\leq 0.12$ | $\leq 0.9$ | $\leq 0.7$ | 16~18 |     | 硝酸厂设备(吸收塔, 用来吸收热的氯化氢气体和热硝酸的热交换器、酸槽、导管等)厨房及罐头工厂的设备, 家常用具。 |