

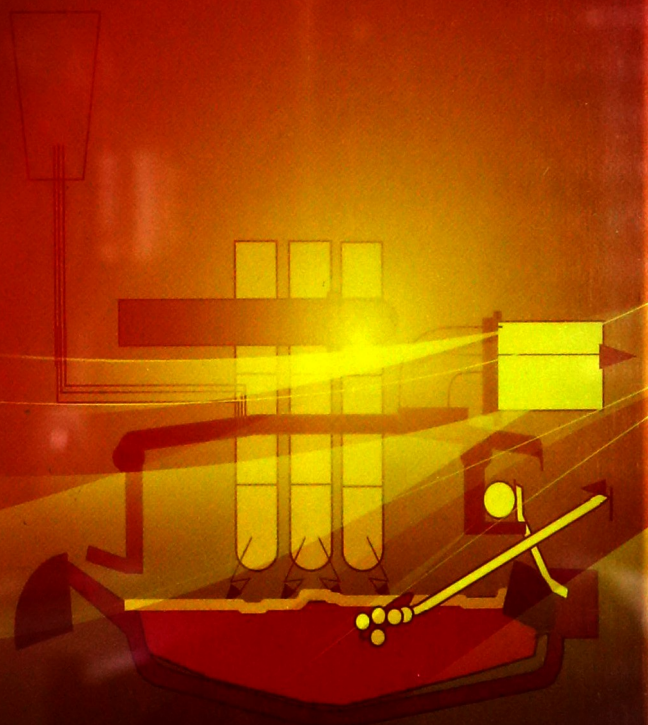
高等学校冶金工程专业“十二五”规划教材

# 现代合金钢冶炼

XIANDAI HEJINGANG YELIAN

陈 津 主 编

林万明 赵 晶 副主编



化学工业出版社

高等学校冶金工程专业“十二五”规划教材

# 现代合金钢冶炼

陈 津 主编

林万明 赵 晶 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书作为高等学校冶金工程系列教材之一,根据教学大纲要求,结合实际生产及其新工艺、新技术,全面介绍了合金钢的发展及生产理论,针对低合金钢、不锈钢、合金结构钢、高速钢、轴承钢、硅钢、高锰钢、高温合金钢等不同合金钢的特点,详细介绍了各种合金钢的冶炼方法及典型生产工艺。本书紧密结合合金钢的实际生产,注重理论联系实践,内容全面,工艺特点突出。

本书作为高等学校冶金工程专业本科生的教材,也可作为冶金工程专业技术人员和研究生的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

现代合金钢冶炼/陈津主编. —北京:化学工业出版社, 2015.7

高等学校冶金工程专业“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-24161-0

I. ①现… II. ①陈… III. ①合金钢-炼钢-高等学校-教材 IV. ①TF762

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第118426号

---

责任编辑:陶艳玲

文字编辑:向东

责任校对:边涛

装帧设计:张辉

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张18½ 字数459千字 2015年9月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:49.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

---

钢铁是社会和经济发展所需要的重要材料，是衡量一个国家综合国力和工业水平的重要指标。中国钢铁无论在产值、产品结构，还是工业技术水平方面都取得了前所未有的提升。根据国际钢铁协会最新统计数据显示，2014 年全球粗钢产量达到 16.62 亿吨，中国粗钢产量达到了 8.227 亿吨，占全球总产量的 49.5%。但是，随着经济的发展、市场供求关系的变化，中国钢铁企业面临着传统产品过剩、高附加值产品供不应求以及钢铁产品竞争力不足的问题。

中国钢铁业积极推动着钢铁产品的升级，不断进行着钢铁产品的结构调整，在合金钢的技术领域已取得了一系列的研究成果，并已成功应用于实际生产中。用性能较好的高强度低合金钢代替普碳钢，能够大大节约钢消耗量，也能减轻资源、能源和环境方面的压力。不断提高合金钢的性能、增加合金钢的品种、推广合金钢的应用是实现中国钢铁工业的可持续发展的重要途径。

本书作为高等学校冶金工程系列教材之一，根据教学大纲要求，结合实际生产及其新工艺、新技术，系统阐述了不同合金钢的冶炼方法及生产工艺。本书共分 9 章，主要包括：合金钢的发展及生产理论；低合金钢、不锈钢、合金结构钢、高速钢、轴承钢、硅钢、高锰钢、高温合金钢的特点及冶炼工艺。

本书由太原理工大学陈津主编，林万明、赵晶副主编。其中，第 1 章由陈津编写，第 2、3 章由张猛编写，第 4、5、6 章由赵晶编写，第 7、8、9 章由林万明编写。全书由陈津统稿，林万明校对。

本书在编写过程中得到了太原理工大学冶金工程系老师们的大力帮助，在此对他们表示感谢。

本书作为高等学校冶金工程专业本科生的教材，也可作为工程技术人员和研究生的参考书。

由于时间紧张，加之作者水平有限，书中难免存在不足之处，恳请广大读者予以批评指正。

编者

2015.3

# 目 录

<b>1</b>	<b>绪论</b>	<b>1</b>
1.1	合金钢的产生和发展	1
1.2	合金元素在钢中的作用	1
1.3	合金钢生产理论	3
1.3.1	合金钢的冶炼方法	3
1.3.2	钢液合金化	4
1.3.3	合金的加入	5
1.3.4	合金元素在铁液中的溶解	8
1.3.5	合金元素在钢中存在的形式	10
1.4	合金钢的分类及编号简介	12
1.4.1	合金钢的分类	12
1.4.2	合金钢的编号	13
	参考文献	15
<b>2</b>	<b>低合金钢</b>	<b>16</b>
2.1	低合金钢的分类	16
2.1.1	普通质量低合金钢	16
2.1.2	优质低合金钢	17
2.1.3	特殊质量低合金钢	18
2.2	低合金钢的发展历程	18
2.3	现代低合金钢的研究进展	20
2.4	低合金高强度钢中合金元素的作用	22
2.5	IF 钢	23
2.5.1	IF 钢简介	23
2.5.2	IF 钢的分类及化学成分	25
2.5.3	IF 钢的冶炼	26
2.5.4	国内外部分钢厂 IF 钢冶炼工艺简介	30
2.5.5	我国 IF 钢研发生产情况	32
2.6	管线钢	34
2.6.1	管线钢简介	34
2.6.2	管线钢的分类及化学成分	35
2.6.3	管线钢的冶炼	41
2.6.4	国内外部分钢厂管线钢生产工艺简介	47
2.6.5	我国管线钢的发展及展望	49

2.7	低合金钢轨钢 .....	50
2.7.1	钢轨钢简介 .....	50
2.7.2	钢轨钢的分类 .....	50
2.7.3	合金轨道钢及化学成分 .....	51
2.7.4	高铁钢轨钢生产工艺 .....	52
2.7.5	轨道钢的发展 .....	53
2.8	低合金耐腐蚀钢 .....	54
2.8.1	低合金耐腐蚀钢分类 .....	54
2.8.2	耐候钢简介 .....	55
2.8.3	合金元素在耐候钢中的作用 .....	56
2.8.4	典型耐候钢 SPA-H 的冶炼工艺 .....	58
2.8.5	耐候钢发展展望 .....	60
	参考文献 .....	60
<b>3</b>	<b>不锈钢</b> .....	<b>62</b>
3.1	不锈钢发展简史 .....	62
3.2	不锈钢的分类及化学成分 .....	64
3.2.1	不锈钢的分类及用途 .....	64
3.2.2	不锈钢的牌号、化学成分 .....	69
3.3	不锈钢的性能 .....	78
3.3.1	金属腐蚀的发生及防止办法 .....	78
3.3.2	不锈钢的物理性能 .....	83
3.3.3	不锈钢的质量问题 .....	83
3.4	不锈钢的冶炼 .....	84
3.4.1	钢液中碳与铬选择性氧化的热力学 .....	84
3.4.2	钢液中碳与铬选择性氧化的动力学 .....	88
3.4.3	富铬渣的还原 .....	91
3.4.4	不锈钢的冶炼方法 .....	92
3.5	不锈钢的连铸 .....	106
3.5.1	不锈钢凝固特点 .....	106
3.5.2	不锈钢的连铸工艺过程 .....	107
3.5.3	不锈钢连铸坯质量控制 .....	108
3.5.4	不锈钢薄带连铸连轧工艺 .....	112
	参考文献 .....	113
<b>4</b>	<b>合金结构钢</b> .....	<b>114</b>
4.1	合金结构钢的类型及其性能 .....	114
4.1.1	合金结构钢的分类 .....	114
4.1.2	合金结构钢的性能 .....	128
4.2	合金结构钢中的合金元素 .....	130

4.3 合金结构钢的冶金工艺特点 .....	131
4.3.1 40Cr 的冶炼工艺 .....	132
4.3.2 20CrMnTi 齿轮钢的冶炼工艺 .....	135
4.3.3 65Mn 弹簧钢的冶炼工艺 .....	137
4.4 合金结构钢的连铸 .....	138
参考文献 .....	140

## 5 高速钢 141

5.1 高速工具钢的分类及用途 .....	141
5.1.1 高速钢发展简史 .....	141
5.1.2 高速工具钢的分类、化学成分及基本要求 .....	142
5.2 高速钢的性能和合金元素的作用 .....	146
5.2.1 高速钢的性能特点 .....	146
5.2.2 合金元素在高速钢中的作用 .....	147
5.3 高速钢的金相组织和热处理制度 .....	150
5.4 电弧炉冶炼高速钢 .....	154
5.4.1 高速钢电弧炉冶炼工艺流程 .....	154
5.4.2 电炉冶炼高速钢工艺过程 .....	155
5.5 粉末冶金高速钢 .....	159
5.5.1 粉末冶金高速钢的研发简史 .....	159
5.5.2 粉末冶金高速钢钢液制备和喷粉工艺技术变革 .....	161
5.5.3 粉末冶金高速钢的工艺流程 .....	163
5.5.4 粉末冶金高速钢的性能 .....	166
5.6 铸造高速钢 .....	167
参考文献 .....	169

## 6 轴承钢 170

6.1 轴承钢的类型及其性能 .....	170
6.1.1 轴承钢的类型 .....	170
6.1.2 对轴承钢的性能要求 .....	174
6.2 轴承钢中的合金元素 .....	177
6.3 轴承钢的冶金工艺特点 .....	179
6.3.1 电弧炉冶炼轴承钢 .....	179
6.3.2 转炉冶炼轴承钢 .....	181
6.3.3 电渣重熔轴承钢 .....	182
6.3.4 真空电弧炉熔炼 .....	185
6.4 轴承钢的炉外精炼 .....	187
6.5 轴承钢的连铸 .....	189
6.5.1 轴承钢连铸工艺 .....	189
6.5.2 轴承钢连铸坯质量 .....	191

6.6	国外轴承钢的生产技术 .....	192
	参考文献 .....	194
<b>7</b>	<b>硅钢</b> .....	<b>196</b>
7.1	硅钢的发展及分类 .....	196
7.1.1	硅钢的发展 .....	196
7.1.2	硅钢的分类 .....	197
7.1.3	硅钢的性能 .....	200
7.2	硅钢的化学成分 .....	206
7.3	硅钢的冶炼 .....	210
7.3.1	硅钢的冶金工艺特点 .....	210
7.3.2	转炉冶炼无取向硅钢 .....	212
7.3.3	电弧炉冶炼硅钢 .....	215
7.3.4	硅钢的炉外精炼 .....	216
7.4	硅钢的浇注 .....	217
7.4.1	硅钢的模铸工艺 .....	217
7.4.2	硅钢的连铸 .....	218
7.5	硅钢的轧制 .....	220
7.5.1	热轧 .....	220
7.5.2	冷轧 .....	221
7.5.3	退火 .....	221
7.6	硅钢连铸薄板(带)坯生产 .....	222
7.6.1	薄板坯连铸连轧工艺 .....	223
7.6.2	双辊连铸硅钢薄带 .....	224
	参考文献 .....	225
<b>8</b>	<b>高锰钢</b> .....	<b>227</b>
8.1	高锰钢的分类及性能 .....	227
8.1.1	高锰钢的分类 .....	227
8.1.2	高锰钢的性能 .....	227
8.2	高锰钢的化学成分 .....	230
8.2.1	高锰钢的成分及组织结构 .....	230
8.2.2	合金元素对组织及性能的影响 .....	233
8.3	高锰钢的冶金工艺特点 .....	239
8.3.1	碱性电炉氧化法工艺 .....	239
8.3.2	不氧化法 .....	244
8.3.3	高锰钢的炉外精炼 .....	245
8.3.4	冶炼因素对高锰钢质量的影响 .....	245
8.4	高锰钢的浇注 .....	250
8.4.1	浇注工艺参数 .....	250



8.4.2 高锰钢铸件的主要冶金质量问题 .....	251
参考文献 .....	256

## 9 高温合金钢 257

<b>9.1 高温合金概述</b> .....	257
9.1.1 高温合金的发展 .....	257
9.1.2 高温合金的分类 .....	258
9.1.3 高温合金元素及强化相的作用 .....	260
9.1.4 高温合金的组织 .....	266
<b>9.2 高温合金的性能</b> .....	267
9.2.1 高温合金的力学性能 .....	267
9.2.2 高温合金的腐蚀性能 .....	270
<b>9.3 高温合金的冶炼</b> .....	270
9.3.1 电弧炉冶炼 .....	271
9.3.2 感应炉熔炼 .....	272
9.3.3 真空感应熔炼 .....	273
9.3.4 电渣重熔 .....	277
<b>9.4 粉末高温合金</b> .....	279
9.4.1 粉末的制备 .....	279
9.4.2 粉末的固实 .....	282
9.4.3 粉末高温合金的组织与性能 .....	283
9.4.4 粉末高温合金的缺陷及其控制 .....	286
参考文献 .....	286

## 1.1 合金钢的产生和发展

工业用钢按化学成分分为碳素钢（简称碳钢）和合金钢两大类。碳钢是含碳量小于2.11%的铁碳合金。钢中除铁、碳之外，还含有少量的锰、硅、硫、磷等杂质。由于碳钢价格低廉、便于获得、容易加工、具有较好的力学性能，因此得到了极广泛的应用。但是，随着现代工业和科学技术的发展，人们对钢的力学性能和物理、化学性能提出了更高的要求。碳钢即使经过热处理也不能满足一些使用要求，从而就发展了合金钢。所谓合金钢就是为了改善和提高碳钢的性能或使之获得某些特殊性能，在碳钢中特意加入某些合金元素而得到的以铁为基的多元合金。由于合金钢具有比碳钢更为优良的特性，因而用量比率逐年增大。

合金钢已有一百多年的发展历史了。19世纪后期工业上已开始大量使用合金钢材。由于当时钢的生产量和使用量不断增大，机械制造业需要解决钢的加工切削问题，1868年英国人马希特（R. F. Mushet）发明了成分为2.5%Mn-7%W的自硬钢，将切削速度提高到5m/min。随着商业和运输业的发展，1870年人们在美国用铬钢（1.5%~2.0%Cr）在密西西比河上建造了跨度为158.5m的大桥。但由于加工构件时发生困难，改用镍钢（3.5%Ni）建造大跨度的桥梁。与此同时，镍钢还用于修造军舰。随着工程技术的发展，工业上要求加快机械的转动速度，1901年在西欧出现了高碳铬滚动轴承钢。1910年又发展了18W-4Cr-1V型的高速工具钢，进一步把切削速度提高到30m/min。可见合金钢的问世和发展，适应了社会生产力发展的要求，特别是和机械制造、交通运输及军事工业的需要分不开的。

20世纪20年代以后，电弧炉炼钢法被推广使用，为合金钢的大量生产创造了有利条件。随着化学工业和动力工业的发展，不锈钢和耐热钢的问世又促进了合金钢品种的扩大。1920年德国人毛雷尔（E. Maurer）发明了18-8型不锈钢耐酸钢，1929年在美国出现了Fe-Cr-Al电阻丝，1939年德国在动力工业上开始使用奥氏体耐热钢。第二次世界大战以后至60年代，主要是发展高强度钢和超高强度钢的时代，由于航空工业和火箭技术发展的需要，出现了许多高强度钢和超高强度钢新钢种，沉淀硬化型高强度不锈钢和各种低合金高强度钢等就是其代表性的钢种。60年代以后，许多冶金新技术，特别是炉外精炼技术被普遍采用，合金钢开始向高纯度、高精度和超低碳的方向发展，又出现了马氏体时效钢、超纯铁素体不锈钢等新钢种。国际上使用的有上千个合金钢钢号，数万个规格，合金钢的产量约占钢总产量的10%，是国民经济建设和国防建设大量使用的重要金属材料。

## 1.2 合金元素在钢中的作用

钢中加入合金元素改善了钢的组织结构，可提高钢的力学性能、热处理性能和获得一些

特殊的物理、化学性能。

### (1) 对力学性能的影响

① 固溶强化 合金元素可以溶入  $\alpha$ -Fe，形成含有合金元素的铁素体，溶入  $\gamma$ -Fe 可形成含有合金元素的奥氏体，均能起到固溶强化的作用。

图 1-1 为合金元素对铁素体性能的影响。图 1-1(a) 为合金元素含量对铁素体硬度的影响，图 1-1(b) 为合金元素含量对铁素体冲击韧性的影响。Si、Mn、Ni 等与  $\alpha$ -Fe 晶格不同，溶入铁素体后引起的晶格畸变大，强化作用显著。Cr、W、Mo 等与  $\alpha$ -Fe 晶格相同，溶入铁素体后引起的晶格畸变小，强化作用相对较弱。合金元素含量越多，引起铁素体晶格畸变越严重，其强度、硬度越高，塑性、韧性有所降低。但 Cr、Ni、Mn、Si 等含量不多时，能使铁素体的韧性提高，而 Mo、W 等则不管含量多少，均使铁素体的韧性降低。所以在合金钢中，对合金元素的含量要有一定的限制。

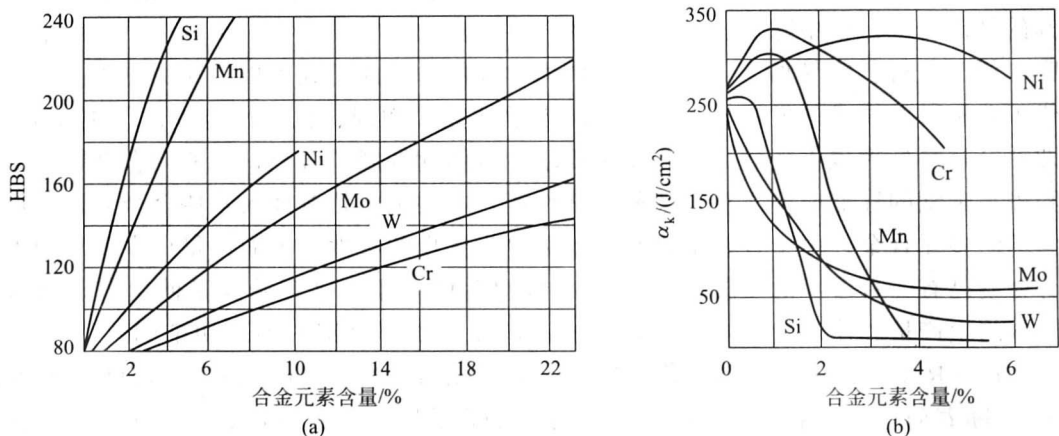


图 1-1 合金元素对铁素体性能的影响

② 弥散强化 某些强碳化物形成元素如 V、Ti、Nb 等，能在钢中形成极细小的碳化物及氮化物，起到弥散强化的作用。例如，在 16Mn 的基础上加入 0.015%~0.050% 的 Nb，可使屈服强度  $\sigma_s$  从 345MPa 增加到 390MPa。

③ 晶界强化 当合金元素形成难熔化合物，如 NbC、TiC、 $Al_2O_3$ 、AlN 等时，这些化合物存在于奥氏体晶界，能机械地阻止晶粒长大，使晶粒细化。当合金元素溶入奥氏体后，降低了铁原子的扩散能力，既减慢了晶粒的成长速度，也使晶粒细化，起到晶界强化的作用。

### (2) 对热处理性能的影响

① 增加淬透性 淬透性是指钢接受淬火的能力。淬透性的大小以一定条件下淬火时所得到的淬硬层深度来衡量。淬硬层深度为工件表面到半马氏体区的距离。淬硬层越深，则淬透性越好。除 Co 外，所有溶入奥氏体的合金元素都能降低原子的扩散能力，使钢的淬透性增加。因此，合金钢在比较缓和的冷却剂中冷却，就能淬硬，从而大大减小了工件的淬火应力、变形和裂纹。对大截面的工件，则可以在整个截面上获得较均匀的组织性能。

② 提高回火稳定性 回火稳定性是指淬火钢在回火过程中抵抗硬度降低的能力。由于合金元素阻碍原子扩散，使回火的硬度降低得比较缓慢，从而提高回火稳定性。例如，欲达到硬度为 HRC40~45，40 钢的回火温度为 360℃ 左右，40Cr 钢的回火温度为 420℃，这样

就使 40Cr 钢比 40 钢具有更高的塑性和韧性。

③ 产生回火脆性 某些合金元素如 Cr、Ni、Mn、Si 等，会引起淬火钢在 500~650℃ 回火后，出现脆性的现象。为防止回火脆性，可采用回火后快速冷却（油冷或水冷），或在合金钢中加入防止回火脆性的合金元素如 Mo、W 等。

(3) 对物理、化学性能的影响

Al、Cr、Si 等元素在钢的表面形成  $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $SiO_2$  等致密氧化膜，提高钢的耐热性。钢中加入 Cr、Ni 等元素能获得单一的均匀固溶体组织，提高钢的耐蚀性。当钢中  $Mn > 13\%$ ，在有巨大压力或冲击条件下，表现出很高的抗磨性。

合金元素在钢中的作用很复杂，特别是多种合金元素在钢中的综合作用就更为复杂。下面简单介绍一些合金元素在钢中的主要作用。

Al：强烈的抗氧化元素，提高耐热性；形成稳定的 AlN 硬质点，起弥散强化作用；少量添加可阻止晶粒的长大。

B：微量硼可显著提高淬透性；在耐热钢中提高高温强度。

Cr：提高强度、硬度；增加淬透性、抗氧化及耐蚀性。

Cu：提高强度；提高钢对大气的耐蚀性。

Mn：具有较强的固溶强化作用；良好的脱氧剂和脱硫剂；增加淬透性； $Mn > 13\%$  时，提高耐磨性；产生回火脆性。

Mo：提高热硬性和高温强度；增加淬透性；提高耐蚀性；防止回火脆性。

Nb：细化晶粒，提高韧性，并降低脆性转变温度；弥散强化；增加回火稳定性；提高耐热性和耐蚀性。

Ni：改善韧性，特别是低温冲击韧性；增加淬透性、提高耐蚀性。

RE：脱气、脱硫和消除其他有害杂质；在铸钢中增加流动性，改善铸态组织；提高耐热性和耐蚀性。

Si：具有强烈的固溶强化作用；增加淬透性和回火稳定性；提高磁导率。

Ti：细化晶粒；在低淬透性钢中作为变质剂；防止不锈钢晶间腐蚀；在耐热合金中形成强化相。

V：提高强度、硬度，特别是钢的热硬性；细化晶粒；增加淬透性；提高耐热性和耐蚀性。

W：提高回火稳定性，并产生二次硬化作用，使高速钢具有高的热硬性；提高耐热钢的高温强度。

Zr：强碳化形成元素，其在钢中的作用与 Nb、Ti、V 相似。少量的 Zr 有脱气、净化和细化晶粒的作用，提高钢的低温性能。锆是贵重元素，常用于超高强度钢和镍基高温合金中。

## 1.3 合金钢生产理论

### 1.3.1 合金钢的冶炼方法

根据合金钢钢种及质量要求的不同，不同合金钢钢种的冶炼方法如表 1-1 所示。合金钢典型的冶炼工艺如图 1-2 所示。

表 1-1 不同合金钢钢种的冶炼方法

钢类	质量特点及要求	冶炼方法
碳结钢	保证常规力学性能	转炉(电炉)+吹氩 电炉+LF
碳工钢	气体敏感性强,钢锭易出现针状气孔中心裂纹,要保证硬度、耐腐蚀性及均匀性	电炉(转炉)+吹氩
合金结构钢	提高淬透性,降低气体及夹杂物含量,具有良好的力学性能	转炉、电炉+钢包吹氩 电炉+LF
轴承钢	夹杂物含量低,碳化物偏析严重	电炉+LF+VD+MC/CC 电炉+VOD/VAD 电炉+ASEA-SKF 转炉+LF+VD
不锈钢	降碳保铬,良好的焊接性、耐腐蚀性、延展性、耐高温及表面质量	电炉返回吹氧法 电炉/转炉+AOD/VOD 转炉+RH-OB 电炉+转炉(AOD)+VOD
高速钢	高硬度、热硬性、耐磨性	电炉白渣工艺 电炉+ESR/VAR
合金工具钢	高强度、耐磨性和一定的韧性	感应炉+ESR 电炉+LF
模具钢	较高的耐磨性、洁净度,组织和成分均匀	电炉+LF(VD) 电炉+ESR
电工硅钢	碳、硫、气体及夹杂物含量低,电磁性能好	转炉+RH 电炉+真空处理
超级合金	要精确控制成分、组织,高纯度、高均匀性	VIM+VAR VIM+ESR 等离子精炼

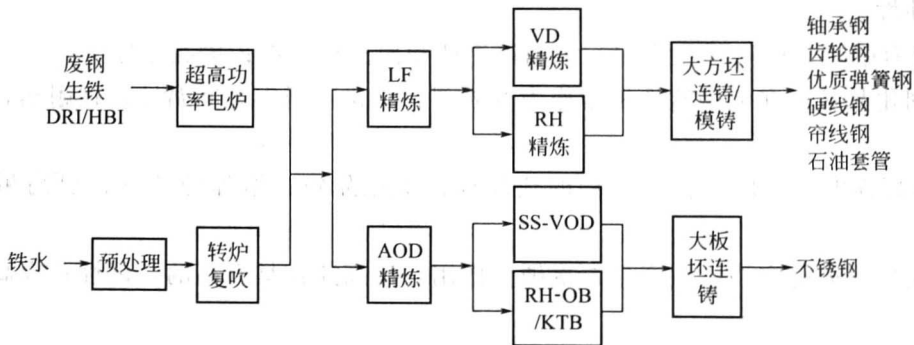


图 1-2 合金钢典型的冶炼工艺流程

### 1.3.2 钢液合金化

为了冶炼出具有所需性能的成品合金钢,在冶炼过程中加入各种合金,使钢液的化学成分符合钢种规格要求的工艺操作叫做钢液合金化。出钢前及出钢过程中的合金化操作,常称为调整成分。

钢液的合金化是炼钢生产的主要任务之一,合金化操作的好坏将直接关系到生产成本和钢的质量,甚至成品钢是否合格。因此,操作者必须了解钢液合金化的具体任务、基本原则,合金元素在钢中的作用,以及对合金剂的一般要求等内容。

### 1.3.2.1 钢液合金化的任务及原则

简单地讲，钢液合金化的任务是，依据钢种的要求精确计算合金的加入量，根据合金元素的性质选择适当的加入时机和合适的加入方法，使加入的合金尽量少烧损并均匀地熔入钢液之中，以获得较高且稳定的收得率，节省合金，降低成本，并准确控制钢液的成分。

钢的合金化过程是一个十分复杂的物理化学过程，包括升温与熔化、氧化与溶解等环节。钢液成分控制的准确与否，取决于合金的加入量和合金元素的收得率；而合金元素的收得率的高低又与钢液的脱氧程度、温度的高低、合金的加入方法以及合金元素本身的性质等因素有关。因此，钢液合金化的基本原则有：

- ① 在不影响钢材性能的前提下，按中、下限控制钢的成分以减少合金的用量；
- ② 合金的收得率要高；
- ③ 熔于钢中的合金元素要均匀分布；
- ④ 不能因为合金的加入使熔池温度产生大的波动。

钢的合金化过程又称为成分控制，由于各合金元素的性质存在较大的差异，成分控制贯穿于从配料到出钢的各个冶炼阶段。但是大多数合金元素的精确控制，主要是在还原精炼阶段进行的。

### 1.3.2.2 对合金剂的一般要求

为了保证钢的质量，入炉的合金材料应满足以下要求：

① 合金元素含量高，有害元素含量低。合金元素含量高时，可以减少合金的加入量而不使熔池降温过多，这对于高合金钢冶炼尤为重要；硫、磷等有害元素的含量低，可以减轻冶炼中去除硫、磷的任务。

② 成分明确稳定。明确可靠的化学成分是准确计算合金用量的重要依据，成分稳定则是准确控制钢液成分的必要前提。

③ 块度适当。块度的大小由合金种类、熔点、密度、加入方法和炉容量等因素综合而定，一般说来，熔点高、密度大、用量多和炉子容量小时，合金的块度应小些，但除了作为扩散脱氧剂或喷吹材料外，块度过小或呈粉末状的合金不宜加入，否则合金元素的收得率不易控制。

④ 充分烘烤。加入炉内，尤其是在还原期使用的铁合金必须进行烘烤，以去除其中的水分和气体，同时，又使合金易于熔化，吸收的热量少，从而缩短冶炼时间，减少电能的消耗。

烘烤的温度和时间，应根据合金的熔点、化学性质、用量以及气体含量等具体因素而定，大致可分为退火处理、高温烘烤和低温烘烤三种情况：

- a. 含氢量较高的合金如电解镍、电解锰等，应进行退火处理；
- b. 对于熔点较高又不易氧化的合金如钨铁、钼铁、铬铁、硅铁等，必须在 800℃ 以上的高温下烘烤 2h 以上，
- c. 熔点较低或易氧化的合金如铝块、钒铁、硼铁、钛铁、稀土等，则应在 200℃ 左右的低温下烘烤，但时间应延长到 4h 以上。

### 1.3.3 合金的加入

#### (1) 合金的氧化性

加入钢中的各种合金或多或少要氧化掉一部分，这将会影响到合金元素的收得率。各种

合金元素与氧反应能力的大小，可依据其氧化物的标准生成自由能  $\Delta G$  的大小来判断。通常  $\Delta G$  的负绝对值越大，元素氧化后生成的氧化物越稳定，该元素和氧的亲合力就越大。在 1600℃ 的炼钢温度下，元素在钢中的含量为 0.1% 时，钢液中一些元素与氧的亲合力由强到弱的顺序为：

$RE > Zr > Ca > Al > Ti > B > Si > C > P > Nb > V > Mn > Cr > W, Fe, Mo > Co > Ni > Cu$

由此可以得知：

① 在炼钢温度范围内，铜、镍、钴、钼与氧的亲合力小于铁和氧的亲合力，所以这些元素在炼钢过程中基本不被氧化，称为不氧化元素。

② 钨和氧的亲合力与铁和氧的亲合力差不多，所以当钢中含钨高或渣中氧化铁含量高时，可能发生钨的氧化反应。

③ 铬和锰与氧的亲合力略大于铁，在炼钢过程中是弱氧化元素。钒、铌、硅是强氧化元素，而硼、钛、铝、钙、稀土等与氧亲合力极大，是易氧化元素。

④ 氧化反应都是放热反应，钢液温度降低，有利于氧化反应进行。

#### (2) 合金的加入时间与加入方法

确定合金元素的加入时间，首先，要考虑合金元素的化学稳定性，即元素与氧亲合力的大小。其次，还要考虑合金的熔点、密度、加入量等因素。通常，与氧亲合力小、熔点高或加入量多的合金，应在熔炼前期加入；与氧亲合力较大的合金元素，一般在还原期加入，加入的早晚视加入量及合金的熔点而定；而易氧化元素，则需在钢液脱氧良好条件下加入或出钢时加入钢包内。

转炉冶炼低合金钢种大多在钢包内完成脱氧合金化。这种方法简便，大大缩短冶炼周期，而且能提高合金元素的吸收率。合金加入时间，一般在钢水流出总量的 1/4 时开始加入，流出 3/4 时加完。为保证合金熔化和搅拌均匀，合金应加在钢流冲击的部位或同时吹氩搅拌。

电弧炉冶炼合金钢时，由于合金元素种类多、含量大，根据合金化的原则在冶炼的不同阶段添加。

镍和氧的亲合力比铁小，也就是说铁比镍易氧化。因此，镍可以在装料时或氧化期加入，不会造成镍氧化而损失掉。但镍在电弧下会挥发造成损失，所以装料时要装在炉坡上，不要装在电弧正下方。另外，电解镍板中含有大量的氢气，在装料或氧化期加入，经过沸腾，可以由钢液中排出，不影响钢的质量。

钼和镍一样，实际上是不氧化的，不会造成损失，因此可以在氧化期或熔化期加入。钼铁是一个难熔的合金，一定要在精炼初期以前加入，这样可以保证熔化完全，成分均匀。如果在后期加入，离出钢时间较短，钼铁来不及完全熔化，可能造成其在钢液中分布不均匀。

钨铁特点是密度大，熔点高。含 75% 钨的钨铁，熔点高于 2000℃，密度约为 16.5 t/m<sup>3</sup>，加入后沉入炉底，很不容易熔化，因此加入的钨铁块度要小，而且必须烤红，以利于熔化。要在精炼初期加入，不能在熔化期或精炼后期加入，因为钨与镍、钼相比，与氧的亲合力较大，如在熔化期加入，钨会氧化，以钨酸钙 (CaWO<sub>4</sub>) 的形式存在于渣中，造成钨的损失，使钨的收得率降低。又因钨铁难熔化，精炼后期大量加入会影响冶炼时间，同时在钢水中分布也不均匀。因此，大部分钨铁应在精炼初期加入，只留少量的在精炼后期作调整。

在冶炼硅钢如弹簧钢 (60Si2Mn) 或耐热钢 (4Cr9Si2) 时，需加入大量硅铁进行合金

化, 所加入的硅铁必须长时间烘烤。其主要原因是, 硅铁中有较多的氢气, 烤红后可去除。但去气要有时间, 所以要长时间烘烤, 以保证钢的质量。另外, 预热硅铁也可加速熔化。又因为硅铁较轻, 大量加入炉内时, 必然有一部分硅与炉渣起脱氧作用, 生成酸性产物  $\text{SiO}_2$ , 降低了局部炉渣的碱度, 这样对钢的质量是不利的。为了防止这种情况的发生, 在加硅铁的前后要加入适量的石灰, 以保持炉渣碱度, 并用大电压烧几分钟, 使炉渣熔化和反应良好, 成为均匀的白渣。

铬与氧的亲合力比铁与氧的亲合力大, 也就是铬比铁容易氧化。如果在熔化期、氧化期加入, 铬会被氧化, 不仅造成合金元素的损失, 而且使炉渣变稠影响去磷和冶炼操作, 所以铬铁要在精炼期加入。加入后如渣子变成绿色, 说明渣子脱氧不良, 必须加强还原, 把渣中的氧化铬还原。还原良好后, 渣子仍变成白色。

钒和氧的亲合力很大, 很易氧化, 故不能在氧化期加入, 只能在还原期炉渣和钢液脱氧良好后加入。又因钒铁加入使钢水极易吸收空气中的氮气, 影响钢的质量, 所以不能过早加入, 只能在出钢前加入。但是钒铁熔化需要一定时间, 所以应在出钢前 10~20min 加入。如加入量多, 时间就应再长一些 (15~30min)。

钛与氧、氮的亲合力很大, 极易氧化和氮化而成为钢中夹杂物, 因此, 一般在加入并完全熔化之后就出钢, 即通常加入后 15min 以内就要出钢 (一般在 5~10min), 不宜在炉内停留过长时间。另外, 由于钛铁密度较小, 加入炉内就浮在渣钢面上, 再逐渐熔化进入钢水, 因此回收率波动较大, 影响因素也较复杂。

铝极易氧化, 故一般都在临出钢前加入。对于不同含铝量的钢种, 其加入方法也略有不同:

① 含铝量低的钢种 (例如 0.2% 以下), 一般可采用不扒渣, 在出钢前 2~3min 把铝插入炉内的方法。此时, 插铝方法极为重要, 必须严格防止铝在炉渣中氧化燃烧。

② 含铝量较高的钢种, 例如 38CrMoAlA 等, 为了防止大量加铝后炉渣回硅, 使成品硅高脱格就采用全部除渣方法, 再加入铝块, 这时必须把炉渣彻底扒净, 否则就会影响铝的回收 (这时仍有回硅约 0.10%)。另外, 铝块加入后, 必须有足够时间, 让它充分熔化, 再加入料重 2%~3% 的小块石灰和精选萤石, 采用第二级电压, 化渣均匀后再摇炉出钢 (一般从加铝到出钢约为 5~12min), 这样铝的回收率约在 70%~85%。

硼极易与钢中的氧、氮化合, 通常都在临出钢时加入, 加硼前还必须向钢中配加适量的铝和钛 (例如 0.05%~0.2%), 以稳定氮、氧。

硼的加入方法:

① 在出钢过程中把硼加入盛钢桶, 这时炉前挡渣还必须良好, 必须让钢水先流入盛钢桶, 待盛钢桶有 1/3 左右钢水时加入硼铁 (投入或插入), 然后再让炉渣流出。

② 加铝或加钛后, 在炉前插入硼铁, 再进行搅拌后, 随即出钢。这时硼铁应扎牢在铁条上, 外面用铝皮或马粪纸包好, 插入钢水时应尽量迅速, 避免硼在渣中氧化损失。以上两个方法的回收率差不多, 一般为 50%~70%, 也有近 100% 的。从钢中硼的均匀性和钢的内在质量来看, 后一种加入方法较好。

稀土元素是指镧、铈系的一些元素, 共有 17 个, 由于它们性质很相似, 极不易分离, 所以生产中常用其混合物, 即用混合稀土金属或混合稀土氧化物。

稀土的作用主要有:

① 良好的去氢、氧、氮作用, 降低合金结构钢的白点敏感性;



- ② 细化铸态组织、对锋钢来讲有利于碳化物的均匀分布；
- ③ 改善钢的热加工性；
- ④ 改善钢的力学性能，提高合金结构钢的冲击韧性。

稀土金属极易氧化，一般在出钢前插入钢水中，也可在出钢中途加入钢水中，稀土氧化物须与硝酸钠和硅钙粉等混拌均匀后，装入铁管，在出钢前插入钢水中。

### 1.3.4 合金元素在铁液中的溶解

#### 1.3.4.1 元素在铁液中的溶解度

铁液能溶解大量的金属元素和少量的非金属元素，炼钢温度下各元素在铁液中的溶解情况见表 1-2。

表 1-2 元素在铁液中的溶解情况

完全溶于铁液中的合金元素	部分溶解的金属元素	实际不溶解的金属元素	部分溶解的非金属元素	炼钢温度下汽化的金属元素
Al, Cu, Si	Mo	Bi	As, Se	Cu, Zn
Sb, Au, Sn	W	Pb	B, O	Ca
Be, Mn, Ti		Ag	C, S	Li
Ce, Ni, V			H	Mg
Cr, Pb, Zr			N	Hg
Co, Pt			P	Na

由表 1-2 可见，各元素在铁液中的溶解度差别很大，有的能完全溶解，有的则只能部分溶解甚至是微量溶解。元素在铁液中的溶解度的大小与其原子半径、晶格类型以及与铁原子的相互作用力有关。通常，晶格类型与铁的晶格越相似、原子半径与铁原子半径越相近、性质与铁原子越相似的元素，它们与铁原子的作用力同铁原子之间的作用力越相近，溶解时就越容易。

#### 1.3.4.2 溶解元素与铁形成的溶液

根据溶入后与铁形成溶液的类型不同，钢中常见元素大致可以分为如下五类。

##### (1) 与铁形成近似理想溶液的元素

锰、镍、钴、铬、钒、钼、钨和铌等金属元素能与铁形成近似理想溶液。其中锰、钴、镍在 1600℃ 时能完全溶解，而铬、钼、钒、铌、钨在该温度下只能部分溶解，因为它们的熔点高于 1600℃，在更高的温度下能够完全溶解。

上述这些元素在周期表中的位置距铁较近，它们的性质与铁相似，原子半径与铁原子相近（锰的原子半径为 0.127nm，钴为 0.125nm，铬为 0.130nm，钒为 0.136nm，而铁为 0.136nm），晶格类型也相似。习惯上认为这些元素与铁形成的溶液近似于理想溶液，可以应用理想溶液定律。

##### (2) 与铁形成近似规则溶液的元素

铜和铝也是金属元素，在 1600℃ 时能完全溶解于铁液。但由于它们在周期表中的位置距铁较远，其性质和原子半径也和铁原子有一定的差别，Fe-Cu 系熔体对拉乌尔定律有较大的正偏差，Fe-Al 系熔体有较大的负偏差，所以它们与熔铁形成的溶液不是理想溶液，而近似于规则溶液。因此，可以用规则溶液的诸公式来计算它们形成溶液时的热力学函数的变化。