



高等学校教材

材料工艺学

● 李树尘 陈长勇 许基清 编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

材料工艺学

李树尘 陈长勇 许基清 编

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

材料工艺学/李树尘等编. —北京: 化学工业出版社,
2000.9
高等学校教材
ISBN 7-5025-2948-9

I. 材… II. 李… III. 工程材料-生产工艺-高等
学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 65907 号

高等学校教材

材料工艺学

李树尘 陈长勇 许基清 编

责任编辑: 杨 青

责任校对: 陈 静

封面设计: 田彦文

化学工业出版社

教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 17 字数 421 千字

2000 年 9 月第 1 版 2000 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—3000

ISBN 7-5025-2948-9/G·751

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

现代新技术革命是由一群新技术所引起的改造物质世界的革命。其中，支撑起人类文明大厦的四大技术支柱为：材料、能源、信息和生物科学与工程。材料是人类物质文明的基础和支柱，它同时也支撑着其他新技术的前进。能源的开发、提炼、转化和贮运；信息的传播、贮存、利用和控制；生物工程及生命科学技术的发展都离不开材料。

历史学家曾用“材料”来划分时代，例如石器时代、陶器时代、铜器时代、铁器时代……原始的人类逐渐使用天然材料，如石头、骨骼、木材、兽皮等，来制造工具、武器、住所、衣服、用品等，这个时代叫石器时代。随后，人类发现可塑性好的粘土加热变硬，制备了陶器，进入陶器时代。在人类进化史上，这是一个里程碑，因为人类的智慧发展到将天然材料转化为人工材料。耗费更大的能量，人类将铜矿石和铁矿石分别还原为铜和铁，因而分别进入铜器时代和铁器时代。此外在人类社会，天然材料，如蚕丝、羊毛、皮革、棉花、木材以及天然橡胶等产量少，生产周期长，无法满足现代生活及生产需要，近代合成工业的发展使社会进入了崭新的合成材料的时代。

利用能源是人类与其他动物的重要区别之一。火的发现是人类利用能源的一个跃进，人类已不再仅仅直接地依赖太阳能，而且能将生物的化学能转变为热能。用火来加热燧石使之易于成型为工具；加热使粘土器皿变成陶器；加热及还原剂使矿石变为金属……能源的利用促进了材料及人类文明的发展。

另一方面，保存和利用能源也离不开材料。远古人类住在洞穴里，依赖天然材料，如木材和其他燃料贮存太阳能；现代的先进能源转换技术中，如发电机、汽轮机、燃气轮机、核反应堆、磁流体发电、煤的气化与液化、太阳能的转换、高能密度电池、燃料电池等，为了实现能量的转换，为了提高效率、安全性、经济性，都依赖于材料的改进和新材料的发现。显然现代社会中，材料与能源是相互依靠的。为了强调这种关系，也可将能源的开发、转换、运输、贮存所需的材料统称为能源材料。

信息的传播和保存是人类与其他动物的重要区别之一。远古的人类同其他动物相似，用姿势、表情和简单的语言来传递信息。随后，人类不仅发展了有别于其他动物的高级语言，更重要的是创造文字，并且发明了印刷术，使文化可以积累和保存，并在空间和时间上的多维坐标体系内广为传播。古代人类用简单的材料——石片、龟甲、芦苇叶、竹片、粘土板、布片等记录知识；中国的夏、商时代，在铜鼎、竹简上长期保存了文化；11世纪中期，中国毕昇发明了活字印刷术，即以陶土材料传播文化，这是信息技术的一个跃进。现代信息的贮存、处理和传播的先进技术，如电话、电报、收音机、电视机、照像机、录音机、录像机、计算机等的出现、改进和换代，都依赖于材料。为了强调今天的社会中信息与材料的这种互相依存的关系，也可将信息的接收、处理、贮存和传播所需的材料，统称为信息材料。

还应该指出，人类的生活和生存所依赖的衣食原料，依赖于生物科学技术，随着生物技术的发展，材料所起的作用越来越大。甚至人类延寿的一条途径也依赖于生物材料来更换器官，而遗传工程的实施也需要材料来保证。

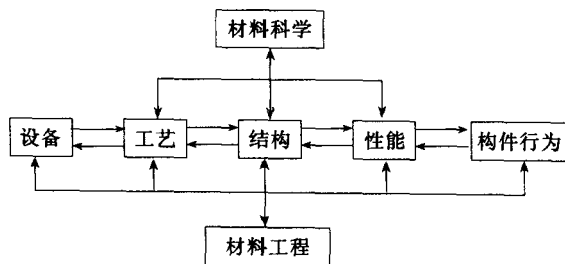
材料科学与技术在现代科学技术中起有十分重要的基础作用，同时它的发展也与其他相

关科学是相互协调、相互联系和共同发展的。

为了明确材料的内涵和外延，必须给材料一个明确的定义。根据材料在人类社会中所起的作用，以及社会经济对它的宏观限制，材料可定义为人类社会所能接受地、经济地制造有用器件的物质。从上述定义中看出，材料的用途在于制造器件，但它的内涵则延伸到它的社会性和经济性，显示出对材料发展的要求和竞争状况。

依据不同的标准，可将材料划分为若干类，例如，依据材料的来源，材料可分为天然材料和人造材料两类。目前大量使用的天然材料只有石料、木材、橡胶等，并且用量也在减少。随着新材料品种的增加及加工技术的发展。越来越多的人造材料替代了天然材料，成为材料主体。另外，按照“有无”、“是非”等逻辑概念，材料可被划分为有机材料和无机材料，而后者则又细化分为金属材料 and 无机非金属材料。从材料科学的角度，材料通常都是按结合键标准进行划分的，其中以金属键结合的材料称为金属材料；以离子键及共价键结合的，则为陶瓷材料；而高分子材料则由特殊的长键键高分子所构成。随着近代电子信息高新技术的飞速发展，对材料性能的要求也产生了极大的变化，即从过去工程结构对材料的力学性能的要求，改变为适应电子、光器件对材料的电、光、磁、声……等物理性能的要求。因而在材料分类上又可划分为结构材料和功能材料两种。由于近代集成电路工业的发展，器件小型化、微型化对材料的尺度又提出了新的要求。从材料的三维尺度上，又将材料规划为三维材料、二维材料、一维材料和零维材料。其中三维材料大多指工程结构使用的钢铁、有色金属、合金、硅酸盐（玻璃、水泥）材料、陶瓷、塑料、橡胶……而二维材料是指采用新技术（如离子溅射、气相沉积……）制造的薄层或薄膜材料，这在集成电路、信息贮存及光技术等领域具有广泛的应用背景；一维材料通常是指长径比大，但直径在 μm 数量级的晶须和纤维材料，由于这类材料径向尺寸微小，材料的微观缺陷甚少，甚至接近理想晶体（如晶须），材料的力学强度和模量接近理论数值，这类材料在航空、航天工程中常用于轻质、高强复合材料的制造。零维材料是指三维尺度极小，仅为纳米数量级的超细微粉材料，由于其比表面积极大，粉体堆积密度程度很高等系列优点，其制备生产及应用研究正处于高潮之中。

材料科学与工程是人类对新材料的研制和工程材料生产与使用的各种微观行为的总括。对于材料科学与工程概念的整体可用下图来予以说明：



材料科学是一门科学，它从事于材料本质的发现、分析和了解方面的研究。它的目的在于提供材料结构的统一描绘或模型，以及解释这种结构与材料性能之间的关系。因此，材料科学的核心问题是研究材料的结构和性能，而材料制备与加工工艺则是结构、性能研究的先决条件。

而材料工程是工程的一个领域，其目的在于经济地、而又为社会所能接受地控制材料的结构、性能和形状，生产出一个安全而有效的构件。因而，对材料工程师来说，不仅要了解

材料的结构与性能,更重要的是要利用先进的设备和与之相应的工艺技术,达到构件批量化生产的目的。

显然,在充分了解材料的内涵与外延,并将材料科学与材料工程进行有机的结合,材料领域才能达到新材料(品种)层出不穷和由为社会所接受(被动)转为引导经济发展(主导)的目的。

过去材料学科的发展与工业经济联系薄弱。在材料学科中,材料科学与材料工程是两个既对立、又统一的方面。材料科学的主要方向是研究材料的组织结构与性能的关系,从而发展新型材料;但是材料要能商品化,即被社会所接受,则要经过一定经济合理的工艺流程,这就是材料工程。而材料科学和材料工程的共同之处则是有很强的应用目的和明确的应用背景。研究材料中的基本规律,目的在于为发展新型材料提供新的途径和新技术、新方法和新流程;或者为更好的使用已有材料,充分发挥其作用。材料的商品价值在于制造“器件”,其中最重要的一条是“经济性”和“有效性”。材料工艺则是将材料生产批量化、经济化的关键环节。在目前,国内由计划经济向市场经济转化的新形势下,材料教育也应摆脱过去“重科学”、“轻工程”的状况,重“论文”、“轻工业效益”的倾向。本教材则力求联系工业生产实际,突出材料加工工艺过程,例如在第一篇金属冶炼与加工中突出了炼钢工艺、炉外精炼、铸锭、加工(包括铸造)和质量检验问题;在第二篇重点讲述工业陶瓷原料与处理,坯体成型、坯体施釉、烧成及制品结构与性能;第三篇着重介绍了高聚物合成工艺;塑料成型及橡胶加工以及涂料树脂与配方;第四篇为复合材料,主要是增强相(晶须、纤维、颗粒)与金属、陶瓷、高聚物复合生产及加工原理。

本教材编写过程中得到中国科学院肖纪美院士、中国工程院涂铭旌院士的指导,在此特向上述院士及参考教材的各位编著者致以深切谢意!

本教材编写工作属山东省高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革项目(1998 年)。

鉴于编者专业水平及知识面所限,书中疏忽与谬误之处,敬请读者予以批评指正。

编者

1999 年 12 月

内 容 提 要

本书内容包括金属的冶炼与加工（钢冶金过程热力学、炼钢工艺和炉外精炼、铸锭、加工与质量检验、金属铸造原理与工艺）；陶瓷工艺原理（陶瓷原料与处理、坯体成型、施釉与烧成、陶瓷结构与性质）；高聚物合成与加工（高聚物合成工艺、塑料成型工艺、橡胶工艺原理、涂料树脂合成与配方原理）；复合材料（增强相材料、金属基材料的复合、陶瓷基复合材料、聚合物基复合材料）。

本书可作为材料专业学生的教材，对相关专业的工程、科技人员也有参考价值。

0002/24

目 录

第一篇 金属冶炼与加工

第一章 钢冶金过程热力学	1
一、钢冶金概论	1
二、脱碳反应	5
三、硅、锰氧化和还原	6
四、磷、硫脱出反应	8
五、脱氧反应	10
第二章 炼钢工艺和炉外精炼	13
一、氧气顶吹转炉炼钢	13
二、电弧炉炼钢方法	15
三、喷粉冶金技术	19
四、钢液真空处理和炉外精炼	22
五、钢的特种冶炼技术	26
第三章 铸锭、加工与质量检验	29
一、铸锭与凝固	29
二、锭坯结构和质量控制	32
三、轧钢工艺原理	35
四、钢的锻压及其他加工	38
五、钢质量分析	41
第四章 金属铸造原理与工艺	44
一、造型材料	44
二、浇注工艺原理	48
三、铸件凝固与补缩	52
四、特种铸造	54

第二篇 陶瓷工艺原理

第五章 陶瓷原料与处理	59
一、氧化物原料	59
二、硅酸铝原料	63
三、其他类型原料	66
四、原料的处理	69
第六章 坯体成型	74
一、坯体组成配方	74
二、坯料深加工处理	78

三、坯体成型	81
四、生坯的干燥	86
第七章 施釉与烧成	91
一、釉料的分类和组成	91
二、釉料的配方计算	95
三、施釉工艺	99
四、釉层的形成	103
第八章 陶瓷结构与性质	107
一、陶瓷的烧成	107
二、陶瓷的显微结构	111
三、陶瓷强度与控制	115
四、陶瓷功能特性与控制	119

第三篇 高聚物合成与加工

第九章 高聚物合成工艺学	123
一、自由基聚合工艺	125
二、离子聚合与配位聚合	129
三、高聚物缩聚生产工艺	132
四、逐步加成聚合物生产	135
第十章 塑料成型工艺	139
一、塑料原料与加工助剂	139
二、层压与压缩模塑	144
三、挤出与注射模塑	146
四、静态铸塑	150
五、塑料发泡成型	153
六、压延成型	156
第十一章 橡胶工艺原理	159
一、生胶原料	159
二、橡胶的硫化剂	162
三、胶料的塑炼与混炼	164
四、橡胶成型工艺	167
五、硫化	170
第十二章 涂料树脂合成与配方原理	174
一、醇酸树脂	174
二、氨基树脂	176
三、环氧树脂	178
四、聚丙烯酸酯	180
五、涂料的基本组成与配方原理	183

第四篇 复合材料

第十三章 增强相材料	187
一、碳纤维.....	188
二、陶瓷纤维与金属丝.....	193
三、Kevlar 纤维与玻璃纤维.....	197
四、晶须与颗粒增强体.....	202
第十四章 金属基材料的复合	207
一、材料的复合准则.....	207
二、金属/增强物界面.....	210
三、金属基材料的复合工艺.....	216
四、金属基复合材料性能与应用.....	221
第十五章 陶瓷基复合材料	226
一、补强增韧复合材料.....	226
二、碳-碳复合材料.....	230
三、陶瓷-金属复合材料.....	234
第十六章 聚合物基复合材料	239
一、纤维的表面性质与处理.....	239
二、手糊与层模压.....	243
三、缠绕与挤拉成型.....	247
四、复合材料固化工艺.....	251
附录 I 金属液凝固均质与非均质形核	255
附录 II 聚合物的加工流变基础	258
附录 III 塑料挤出生产率与消耗功率计算	260
参考文献	263

第一篇 金属冶炼与加工

金属的冶炼与加工对人类社会的经济发展具有十分重要的作用。早在公元前 3000 年左右,生活在黄河流域上游、两河流域乌拉尔地区和尼罗河下游的人们同时开始使用含锡青铜,脱离了石器时代,人类社会进入了新时代。

中国古代冶金技术具有相当发展。夏代(公元前 21~16 世纪),进入了青铜器时代,商周时达到鼎盛时期,创造了世界上水平最高的青铜文化。春秋中叶(公元前 7 世纪),开始使用由海绵铁锻成的铁和可能是利用渗碳得到的钢。公元前 6 世纪末,中国在上世界上首先掌握了生铁铸造方法,使生铁得到利用,这一重大成就比西欧约早 1800 年。公元前 2 世纪,中国利用铸铁退火脱碳并热加工锻造,发明了生铁制钢的方法。公元前 1 世纪,进一步发明了炒钢的炼钢方法,即将生铁在炉内熔化搅拌,氧化脱碳成为熟铁(高碳钢或低碳钢),然后锻造除渣成型。这一工艺方法也比西欧约早 1800 年。中国炼铁和炼钢术在汉代时居于世界领先地位,出土的汉代河南郡高炉的椭圆形炉缸,长径达 4m,短径 2.7m,炉容估计达 50m³。

近代炼铁炼钢技术可起溯于 1740 年霍茨曼(Huntsman)的坩埚炼钢法,但作为工业技术,还是 1856 年贝塞曼(Bessemer)酸性转炉法及 1864 年西门子(Siemens)兄弟、马丁(Martin)父子等创立的平炉炼钢法。1878 年托马斯(Thomas)开创了碱性转炉炼钢法,使得在炼钢过程中脱除磷和硫。1899 年,赫劳特(Heroult)等人发明了电弧炉炼钢法,不仅改换了能源类型,而且使特种钢冶炼技术在工业上得到发展。

20 世纪 50 年代,钢铁冶炼技术得到飞速发展。首先出现了高炉容量大型化,有效容积达到了 5000m³。炉料预处理、鼓风技术改善、检测技术和计算机动态控制……显著提高了生铁冶炼的稳定操作和生产率。炼钢方面,1952 年奥地利发明了纯氧顶吹转炉炼钢(LD)法,设备、操作费用低,冶炼周期短,成为现代炼钢的主流。

另外,炼钢及炉外处理新技术,如真空熔炼法、炉外真空精炼、电渣重熔法、等离子精炼法……投入工业应用后,特种钢的生产与产品质量得到进一步提高。

第一章 钢冶金过程热力学

冶金是将原料,包括金属原料(生铁、废钢及合金)和非金属原料(如石灰石等)在熔池中进行一系列氧化、还原冶金反应,将金属原料中杂质减少到允许的程度,以获得符合成分(Fe、C、S)要求的钢液的生产过程。掌握炼钢过程中熔池内各类物质的反应规律,对指导炼钢工艺操作具有重要的意义。

一、钢冶金概论

(一) 铁、钢基本成分与结构

钢、铁是以 Fe、C 为基本元素的合金。Fe-C 系统的平衡图(图 1-1)中标识出自 0~6.67% 含碳量;600~1600℃ 温度范围内钢、铁的基本组织与状态。从图 1-1 中看出,含碳

1108003

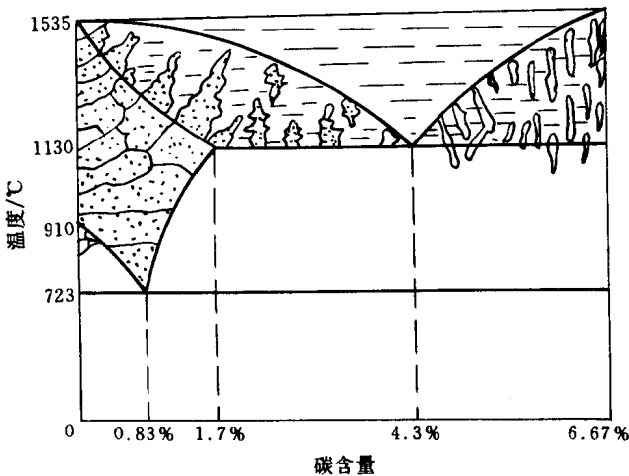


图 1-1 Fe-C系统平衡图

1.7%以上的合金称为生铁，其中含碳4.3%的生铁称为共晶生铁，含碳小于4.3%的为亚共晶生铁，而大于4.3%的为过共晶生铁。生铁中含有较多的Si、Mn、P、S等元素，因而其力学性能较差，一般不用于制造重要的机械部件。生铁根据不同用途可分为铸造生铁和炼钢生铁两种。由于其化学成分对于炼钢操作和产品质量有较大影响，因而对生铁中其他元素含量也作了规定，一般炼钢生铁中含碳量在4.0%左右，不同炼钢方法对炼钢生铁的不同要求被综合列入表1-1中。

含碳低于1.7%的Fe、C合金称为钢，含碳0.83%则为共析钢，小于0.83%为亚共析钢，大于0.83%为过共析钢。实际应用上，亚共析钢可分为三种：含C小于0.4%的低碳钢，0.4%~0.6%的中碳钢以及大于0.6%的高碳钢。而钢中杂质或残余元素的存在对钢的性能往往产生不良影响。所以在优质碳素钢中，往往规定出它们的最高许可含量（表1-2）。

表 1-1 中国炼钢生铁规格

铁 种		碱性平炉炼钢生铁		氧气顶吹转炉炼钢生铁		碱性转炉炼钢生铁	
铁号	牌号	碱平 08	碱平 10	氧顶转 08	氧顶转 10	碱转 08	碱转 13
	代号	P08	P10	D08	D10	J08	J13
Si		≤0.85	>0.85~1.25	≤0.80	0.80~1.25	0.60~1.10	1.10~1.60
Mn	1 级	不规定		≤0.60		. >0.50~1.50	
	2 级			>0.60		≤0.50	
P	1 级	≤0.15				—	≤0.40
	2 级	≤0.20				>0.40~0.80	>0.40~0.80
	3 级	≤0.40				>0.80~1.60	—
S	1 级	≤0.03				≤0.04	
	2 级	≤0.05				≤0.06	
	3 级	≤0.07				≤0.07	

表 1-2 优质碳素钢中残余元素的最高许可含量

S	P	Mn	Cr	Ni
≤0.040%	≤0.040%	≤0.25%	≤0.25%	≤0.25%

(二) 铁、钢生产流程与原料

铁、钢及其制品的生产分为炼铁、炼钢及钢的成型加工三个阶段，其流程如图1-2所示。

生铁冶炼是在高炉中进行的，主要原料为铁矿、燃料（焦炭）和熔剂（石灰石）。铁矿石种类很多，包括赤铁矿、褐铁矿、磁铁矿及菱铁矿等。其中赤铁矿主要成分为无

水氧化铁 Fe_2O_3 ，最大含铁量达 70%；褐铁矿为含水氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，最大含铁量为 60%；磁铁矿主要由 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 构成，最大含铁量为 60%；菱铁矿是碳酸铁 FeCO_3 ，含铁量为 48%。

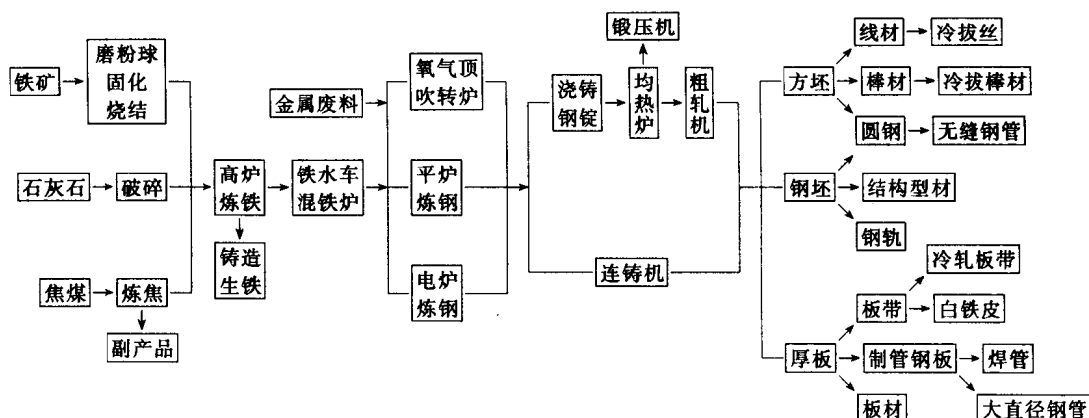


图 1-2 铁、钢及其制品的生产流程图

高炉冶炼的基本燃料是焦炭，它是在不通空气的状况下，高温（1000~1100℃）干馏制成的。焦炭的平均发热量为 $2.5 \times 10^4 \sim 2.9 \times 10^4 \text{ J/kg}$ ，在高炉熔炼中，焦炭不仅提供了各种原料的熔化热，而且产生的气体（CO）也是铁矿石还原反应的重要还原剂。

熔剂（石灰石）在高炉中与矿石废料中的 SiO_2 、 Al_2O_3 及焦炭灰分等熔合，形成液体渣，是保证高炉正常运行及控制生铁成分均匀性的重要原料。当渣的各种化学成分的比例为：

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}} \approx 1 \quad (1-1)$$

时，可得到渣的最大流动性。

生铁冶炼可由物质平衡和热平衡的统计计算来作出高炉运转特性的结论。一般炉况下，炼 1t 生铁约需 2t 矿石、0.8~0.9t 焦炭和 0.25~0.4t 熔剂；热平衡统计计算得出，炼 1kg 生铁，热量消耗不超过 $1.25 \times 10^4 \text{ J}$ 时，高炉运转及经济指标即属良好。高炉熔炼最主要的工作指标是有效容积利用系数和焦炭消耗量。一昼夜炼 1t 生铁所需的炉子容积称为高炉容积利用系数。可用高炉的有效容积 V (m^3) 和每昼夜的生产率 T (t) 的比例来计算，即：

$$K = \frac{V}{T} \quad (\text{m}^3/\text{t}) \quad (1-2)$$

对不同炉子及所炼生铁品种，高炉有效利用系数变化范围较大，约 $0.65 \sim 1.35 \text{ m}^3/\text{t}$ 。

炼钢的主要原料可分为金属原料和非金属原料两大类，金属原料主要是炼钢生铁，不同炼钢工艺方法对其成分要求见表 1-1。对于电弧炉等冶炼特种钢，使用的原料主要是废钢，转炉炼钢时也可部分（<30%）加入废钢。

炼钢过程中，炉渣是必不可少的物质。炼钢过程中使用的非金属原料主要是为了造渣，并根据熔池内情况随时调整炉渣成分，以便有效去除金属原料中的杂质元素，有利于炼钢熔池内液态金属原料之间进行一系列物理化学反应的过程顺利进行。

炼钢常用的非金属原料包括石灰、萤石、铁矾土、粘土及氧化剂等。石灰是由石灰石经 800~1000℃ 焙烧而成，是碱性炼钢炉渣中 CaO 的主要来源；萤石的主要成分是 CaF_2 ，熔点为 935℃，向碱性渣中加入萤石可降低炉渣的熔点，改善渣的流动性；铁矾土的化学成分大

致为 Al_2O_3 40% ~ 57%、 SiO_2 10% ~ 17%、 Fe_2O_3 12% ~ 36%，其作用是调节碱性渣中 Al_2O_3 浓度以及降低石灰熔点，尽快形成高碱度炉渣。炼钢主要表现为碳的氧化过程，为了完成并加速炼钢过程中的氧化精炼任务，炼钢操作必须使用各种氧化剂。常用的氧化剂为氧气、铁矿石、氧化铁皮等，而在现代炼钢法中（如顶吹氧气转炉）已全部或部分使用工业纯氧作为氧化剂。

(三) 冶金反应原理

炼钢过程中炼钢熔池中炉渣或高速喷入的工业纯氧与金属液体间发生氧化反应，可有效去除金属原料中杂质（包括 C），以获得化学成分和温度均符合要求的钢液。因而，研究炼钢熔池中的各种氧化物稳定性（或分解压力），可控制熔池中的反应，使其按要求方向进行。

任何氧化物在一定温度和压力下都可以发生分解反应，纯氧化物的分解反应通式可以写为：



Me 是被氧化（或分解）的元素。当反应达到平衡时，其平衡常数为：

$$k = \frac{a^{2x/y}(\text{Me}) p(\text{O}_2)}{a^{2/y}(\text{Me}_x \text{O}_y)} \quad (1-4)$$

由于 $\text{Me}_x \text{O}_y$ 和 Me 均为纯物质，即它们既不相溶又不化合，故 $a(\text{Me})$ 和 $a(\text{Me}_x \text{O}_y)$ 都等于 1。因而，纯氧化物分解反应达到平衡时，该反应的平衡常数在数值上等于其分解压力 $p(\text{O}_2)$ ，即式 (1-4) 可以写为：

$$k = p(\text{O}_2) \quad (1-5)$$

纯氧化物分解反应达到平衡时，其标准分解自由能 $\Delta F_{\text{分}}^0$ 可以写成：

$$\Delta F_{\text{分}}^0 = -RT \ln k = -RT \ln p(\text{O}_2) \quad (1-6)$$

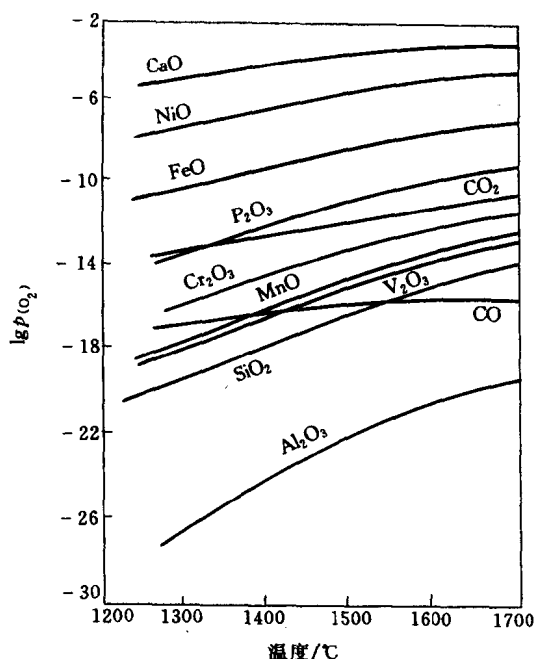


图 1-3 各元素氧化物分解压力与温度关系

从式 (1-6) 中看出，氧化物分解压力 $p(\text{O}_2)$ 愈高，其标准分解自由能 $\Delta F_{\text{分}}^0$ 就愈低，该氧化物不稳定程度愈大，愈易分解；反之，则氧化物稳定，元素易被氧化。

炼钢熔池是一个多相系统，氧化物分解自由能 ΔF 应写为：

$$\Delta F = -RT \ln p(\text{O}_2) + RT \ln p(\text{O}_2)_{\text{系}} \quad (1-7)$$

式中 $p(\text{O}_2)_{\text{系}}$ ——多相系统的氧分压。

在不同温度条件下，常见各元素的纯氧化物的分解压力与温度间的关系见图 1-3。

由图 1-3 及式 (1-7) 看出，金属原料中的一些杂质元素（如 C、Si、Mn、P 等）分解压力低于 FeO，即形成的氧化物比较稳定，所以可通过向熔池中供氧或增大炉渣中 FeO 含量的方法，使原料中的杂质元素被去除。另外，图 1-3 也可作为炼钢时对确定合金材料加入次序、保证其收得率提供依据。

二、脱碳反应

脱碳反应是贯穿于炼钢全过程的一个重要反应，因为炼钢的主要目的之一就是要将金属原料中的碳氧化去除至所炼钢种允许的范围之内。

(一) 脱碳反应的热力学条件

炼钢时，钢液中的碳可同气体氧接触而直接氧化，反应式是：



碳也与溶解于钢液中的氧进行反应，反应式是：



在炼钢熔池中，碳大多按 (1-9) 式发生氧化反应，其反应的平衡常数为：

$$K_c = \frac{p(\text{CO})}{a_{[\text{C}]} \cdot a_{[\text{O}]}} = \frac{p(\text{CO})}{f_{\text{C}}[\text{C}] \cdot f_{\text{O}}[\text{O}]} \quad (1-10)$$

分析炼钢过程中 $[\text{C}]$ 和 $[\text{O}]$ 的关系时，常将 $p(\text{CO})$ 取为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ (1atm)；在 $[\text{C}]$ 较低时， f_{C} 和 f_{O} 均接近于 1，则上式可简化为：

$$K_c = \frac{1}{[\text{C}] \cdot [\text{O}]} \quad (1-11)$$

平衡常数与温度之间的关系式很多，常用的公式是：

$$\lg K_c = \frac{1160}{T} + 2.003 \quad (1-12)$$

计算表明，在 $1500 \sim 2000^\circ\text{C}$ 温度范围内，平衡常数值随温度升高略有下降，但一般视为定值。

炼钢分析时，定义 $m = [\text{C}] \cdot [\text{O}]$ ， m 称为碳氧积，与平衡常数是倒数关系，在炼钢温度范围内，随温度变化不大，因而钢液中 $[\text{C}]$ 和 $[\text{O}]$ 之间具有等边双曲线的函数关系，如图 1-4 所示。另外，根据实验结果，在 $p(\text{CO}) = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ (1atm) 时， $m = 0.0025$ ，这是炼钢文献上常用的理论碳氧积值。

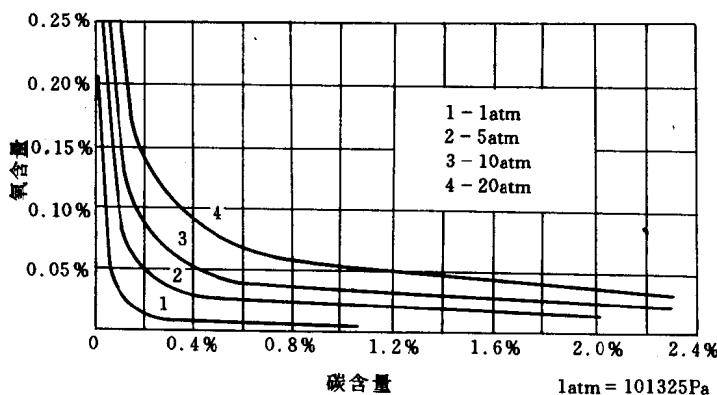


图 1-4 不同 $p(\text{CO})$ 下液体铁中碳和氧含量的平衡关系

以上讨论的是平衡状态下的关系，炼钢熔池中实际的 $[\text{C}]$ 和 $[\text{O}]$ 的关系与平衡碳氧积有一定差别，而且不同炼钢工艺也存在一定差异（见图 1-5）。

(二) 脱碳反应动力学

炼钢熔池中的脱碳反应是一个复杂的多相反应动力学过程，包括扩散、化学反应及气泡生成和排出等环节，具体环节分划为：

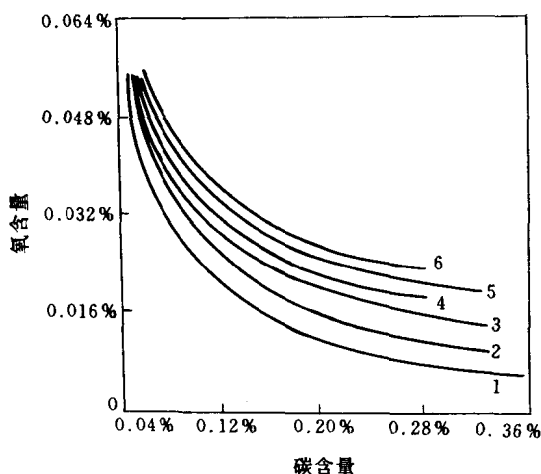


图 1-5 碳和氧浓度之间关系

1—平衡值；2~5 之间范围—140t 不用氧平炉熔炼实测；
2~6 之间范围—100t 氧气转炉熔炼实测；
3—平炉熔炼平均值；4—氧气转炉熔炼平均值

(1) 反应物 C 和 O 向反应区扩散；

(2) [C] 和 [O] 进行化学反应；

(3) 反应产物 CO 或 CO + CO₂ 混合物从熔池中上浮排出。

高温下，金属液体中的 [C] 和 [O] 在已存在的气泡界面上进行反应，生成的 CO 气体分子立即转入气相，反应速度十分快，所以在气泡和金属液体相界面上，[C] 和 [O] 的浓度基本上接近平衡。而在远离相界面处，二者的浓度远比界面上的浓度大得多，因而形成一个浓度梯度，使碳和氧不断向反应区扩散。

金属液体中若无现存的气液相界面时，要产生新的 CO 气泡需要极大的能量，而且新生成的气泡愈小，需要的能量愈大。生成 CO 气泡所受到的压力 $p(\text{CO})$ 包括炉气压力

p_g ，金属液体、炉渣的静压力以及金属液表面张力 ($2\sigma/r_g$)，它们间的关系式为：

$$p(\text{CO}) = p_g + \rho_m h_m + \rho_s h_s + 2\sigma/r_g \quad (1-13)$$

式中 ρ_s 、 ρ_m ——分别为炉渣和金属液的密度；

h_s 、 h_m ——分别为炉渣和金属液体层的厚度。

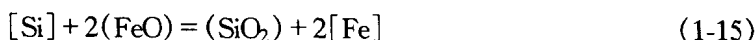
设金属液的表面张力 σ 为 1.5N/m，新生成的 CO 气泡核心半径 r_g 为 10^{-9}m ，则气泡所受到的压力将达 $3 \times 10^{11}\text{N/m}^2$ ，约合 $2.63 \times 10^9\text{Pa}$ ($2.96 \times 10^4\text{atm}$)，因而实际上不可能生成，只有当金属液中已经存在气液界面时，才能以此为核心，迅速进行碳氧反应。

氧气顶吹转炉炼钢时，氧气流股在反应区和金属液体直接接触，产生大量气泡弥散于金属熔池中，所以能顺利生成 CO，脱碳速度相当大，最高可达 $0.20\% \sim 0.25\% \text{C/min}$ ，生产效率极高。而在平炉、电弧炉和钢液真空处理时，金属液体被渣层所覆盖，最可能生成 CO 气相的地点是在炉底和炉壁的耐火材料表面，它在钢液内上浮过程中，在界面上继续发生碳氧反应，使气泡体积增加，上浮速度加快。CO 气泡的上浮运动是平炉和电弧炉炼钢熔池搅拌的主要动力。平炉炼钢时，一般向熔池内加入铁矿石以促进碳氧反应和熔池沸腾，但与氧气顶吹转炉相比，生产率仅为后者的十分之一。近年来，技术改造平炉使用氧气后，生产率有较大提高，但其生产率也只有氧气顶吹转炉的五分之一。

三、硅、锰氧化和还原

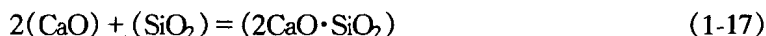
(一) 硅的氧化与还原

在炼钢过程中，熔炼初期金属原料中的硅将迅速氧化，放出大量的热，其反应式为：

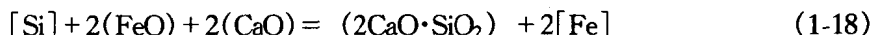


用酸性平炉冶炼时，渣中过量的 SiO_2 能与氧化铁 (FeO) 结合，生成 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ；当渣中 CaO 较多时， $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 将进一步向 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 转变，反应式为：





因而钢液中的 $[\text{Si}]$ 与炉渣中的 (FeO) 和 (CaO) 反应的总方程式可写为:



其平衡常数为:

$$K[\text{Si}] = \frac{a(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)}{a[\text{Si}] \cdot a^2(\text{FeO}) \cdot a^2(\text{CaO})} \quad (1-19)$$

钢液中的 Si 含量为

$$[\text{Si}] = \frac{a(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)}{K[\text{Si}] \cdot f[\text{Si}] \cdot a^2(\text{FeO}) \cdot a^2(\text{CaO})} \quad (1-20)$$

在炼钢熔炼初期, 由于熔池温度较低, $K[\text{Si}]$ 值较大, 而且此时金属原料液体中碳含量较高, $[\text{Si}]$ 的活度系数 $f[\text{Si}]$ 增大, 故 $[\text{Si}]$ 易于首先发生氧化。

与上述金属液体中 $[\text{Si}]$ 氧化过程相反, 在酸性钢渣及高温条件下, 硅可从炉渣或炉衬中被还原进入金属液体中。酸性炼钢渣主要是 FeO-MnO-SiO_2 系炉渣, 其中 SiO_2 含量约为 50%, 处于饱和程度。酸性平炉加入矿石时, 炉渣与金属液体界面上存在未熔化的颗粒, 它们上面的孔隙可作为 CO 气泡核心, 则将发生硅的还原反应:



另外, 酸性炼钢炉炉底上也有许多小孔隙, 故炉衬中的 (SiO_2) 也能发生上述还原反应, 则金属液体的含硅量增加。

冶炼过程中, 钢液中的含硅量取决于两个相反过程的速度差。

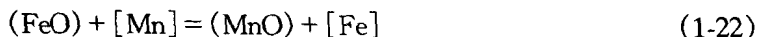
1. 金属液体中 $[\text{Si}]$ 被 $[\text{O}]$ 或渣中 $[\text{FeO}]$ 氧化速度。

2. 硅从炉渣或炉衬中被还原进入金属液体中速度。

(二) 锰的氧化和还原

与硅相似, 炼钢原料及炉渣中也总含有一定数量的锰, 而在炼钢过程中, 锰能在金属和炉渣界面上发生氧化或还原反应。

由于锰和氧具有很强的亲和力, 所以熔炼初期, 锰就开始被氧化, 放出热量, 反应式如下:



其平衡常数为:

$$K(\text{Mn}) = \frac{a(\text{MnO})}{a(\text{Mn}) \cdot a(\text{FeO})} = \frac{(\text{MnO}) \cdot \gamma(\text{MnO})}{[\text{Mn}] \cdot f(\text{Mn}) \cdot (\text{FeO}) \cdot \gamma(\text{FeO})} \quad (1-23)$$

在碱性渣和酸性渣的冶炼条件下, 平衡常数与温度间的关系相差很大,

$$\text{碱性渣冶炼时: } \lg K(\text{Mn}) = \frac{6440}{T} - 2.95 \quad (1-24)$$

$$\text{酸性渣冶炼时: } \lg K(\text{Mn}) = \frac{5550}{T} - 1.86 \quad (1-25)$$

由式 (1-24) 和式 (1-25) 计算的不同温度下的 $K(\text{Mn})$ 值列于表 1-3 中。

表 1-3 不同温度下的 $K(\text{Mn})$ 值

炉渣种类	温 度 / $^{\circ}\text{C}$			
	1500	1600	1700	1800
碱性渣	4.81	3.08	2.00	1.43
酸性渣	18.53	12.68	8.37	6.57