

纯净钢及高温合金 制备技术

牛建平 编著



CHUNJINGGANG JI
GAOWEN HEJIN ZHIBEI JISHU



冶金工业出版社

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

纯净钢及高温合金 制备技术

牛建平 编著

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 提 要

本书介绍了金属净化、纯净钢等相关概念,简述了高温合金的纯净化发展概况,论述了各种真空冶金方法的特点和应用范围;阐述了钢及高温合金中杂质元素去除过程的热力学及动力学,分析了杂质元素在金属及合金中的存在形态及其对性能的影响;通过采用氧化钙耐火材料真空感应熔炼镍基高温合金,分析了镍基高温合金中微量杂质元素的去除原理和工艺;分析了陶瓷过滤器的过滤机理及对镍基高温合金中微量杂质元素的过滤效果。

本书可供从事冶金、航空航天、动力机械、材料等领域的科研、生产、教学和管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纯净钢及高温合金制备技术/牛建平编著. —北京:
冶金工业出版社,2009.5

ISBN 978-7-5024-4926-1

I. 纯… II. 牛… III. ①钢—研究 ②耐热合金
—制备—研究 IV. TG142 TG132.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 072810 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 郭庚辰 美术编辑 李 新 版式设计 葛新霞

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4926-1

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 5 月第 1 版,2009 年 5 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;9 印张;239 千字;274 页;1-3000 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

材料的纯净化一直是人们努力追求的目标之一,本书从金属净化概念入手,介绍了金属纯净化及高温合金的相关概念,简述了微合金钢、高温合金的分类及其纯净化国内外的概况,包括陶瓷过滤器的过滤机理及过滤效果,讨论了各种真空冶金方法的特点和应用范围,分析了杂质元素在金属及合金中的存在形态及其对性能的影响,阐述了镍基高温合金中微量杂质元素的去除原理和工艺,为从事钢及高温合金纯净化的技术人员及相关院校的师生提供基础理论和生产实践知识。

在本书的写作过程中,得到了中国科学院金属研究所胡壮麒院士、管恒荣研究员、杨克努研究员、北京科技大学傅杰教授、沈阳大学才庆魁教授的悉心指导,得到了朱丽娟教授、任传富副教授、张正贵副教授、李朝阳副教授、刘岩博士、黄忠东博士的热情帮助,我的硕士研究生王飞、侯晶、赵国英、王丽、郭威威、王宝亮、范治博参与了与本书有关课题的研究工作,近几年本科毕业生韩正乾、阎爽、袁丽、石立鹏、孔祥磊、王耸、董达、赵国强、车乾铭、邓泉水等同学参加了部分研究工作,在此一并致谢。由于作者水平所限,书中不妥之处,敬请指正。

编 者

2008 年 10 月

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
电子背散射衍射技术及其应用	杨 平	59.00
材料的晶体结构原理	毛卫民	26.00
钒钛材料	杨绍利 等	35.00
有序金属间化合物结构材料物理金属学基础	陈国良(院士)等	28.00
材料的结构	余永宁 毛卫民	49.00
泡沫金属设计指南	刘培生 等译	25.00
多孔材料检测方法	刘培生 马晓明	45.00
金属材料的海洋腐蚀与防护	夏兰廷 等	29.00
超细晶钢——钢的组织细化理论与控制技术	翁宇庆 等	188.00
功能陶瓷显微结构、性能与制备技术	殷庆瑞 祝炳和	58.00
超强永磁体——稀土铁系永磁材料(第2版)	周寿增 董清飞	56.00
耐磨高锰钢	张增志	45.00
材料组织结构转变原理	刘宗昌 等	32.00
金属材料工程概论	刘宗昌 等	26.00
材料腐蚀与保护	孙秋霞	25.00
铝阳极氧化膜电解着色及其功能膜的应用	[日]川合 慧 著 朱祖芳 译	20.00
合金相与相变	肖纪美 主编	37.00
薄膜材料制备原理技术及应用(第2版)	唐伟忠	28.00
金属材料学	吴承建	32.00
现代材料表面技术科学	戴达煌	99.00
材料加工新技术与新工艺	谢建新 等	26.00
Ni-Ti 形状记忆合金在生物医学领域的应用	杨大智 等	33.00
金属固态相变教程	刘宗昌	30.00
新材料概论	谭 毅 李敬锋	89.00
氧化铍陶瓷	高陇桥	25.00
材料成形计算机模拟	辛啓斌	17.00
钢铁材料中的第二相	雍岐龙	75.00
钨材料及其加工	王发展 等	59.00
钼材料及其加工	王发展 等	49.00
钛材料及其应用	日本钛协会	29.00

目 录

1 概述	1
1.1 金属净化概念及方法	1
1.1.1 金属净化概念和过滤净化过程的特点	1
1.1.2 金属净化方法的分类	2
1.2 纯净钢概念及研究概况	2
1.2.1 纯净钢概念	2
1.2.2 零夹杂钢概念	3
1.3 微合金高强钢概况	4
1.3.1 微合金钢定义及属性	4
1.3.2 微合金元素在微合金钢中的作用	5
1.3.3 国内外微合金钢发展现状、趋势及存在问题	13
1.4 薄板坯连铸连轧钢的冶金质量控制	24
1.4.1 冶金材料问题的研究思路及冶金质量控制	24
1.4.2 低碳钢薄板坯连铸连轧的纯净度控制	27
1.5 低碳钢中的沉淀强化	34
1.5.1 铁碳析出物及其强化作用	34
1.5.2 微合金元素对一种 HSLA 钢组织和性能的影响	40
1.6 高温合金及其纯净化研究概况	48
1.6.1 高温合金的定义、特点及分类	48
1.6.2 高温合金的化学成分及其所含微量元素的分类	50
1.6.3 高温合金的发展及替代材料	53
1.6.4 高温合金的熔炼方法	56
参考文献	61

2 真空冶金	66
2.1 真空冶金的定义、特点及发展	66
2.2 各种真空冶金方法及发展趋势	68
2.2.1 真空感应熔炼	68
2.2.2 真空电弧熔炼	70
2.2.3 电渣熔炼	70
2.2.4 电子束熔炼	71
2.2.5 等离子熔炼	72
2.2.6 熔炼工艺对合金性能的影响	73
2.2.7 真空冶金的发展趋势	74
2.3 冶金用耐火材料	76
2.3.1 熔炼用耐火材料的性能要求	76
2.3.2 耐火材料向熔渣中的溶解	78
2.3.3 CaO 耐火材料的性质和特点	80
2.3.4 CaO 耐火材料的应用	81
2.3.5 耐火材料对钢水质量的影响	85
2.4 在 MgO 坩埚内制作 CaO 涂层	88
2.4.1 制作 CaO 涂层坩埚的优点	88
2.4.2 CaO、熔剂及防水化剂的选择	88
2.4.3 CaO 涂层的制作及烧结工艺	89
2.5 洁净钢连铸用长寿无碳耐火材料	90
2.5.1 浸入式水口的研究进展	91
2.5.2 长水口的研究进展	93
2.5.3 滑动水口、滑板及塞棒的研究进展	93
2.5.4 中间包及挡渣堰材料的研究进展	94
2.5.5 钢包材料的研究进展	95
2.6 一种 HSLA 钢的真空感应熔炼工艺	96
2.7 镍基高温合金真空感应熔炼工艺的研究	97
2.7.1 熔炼设备	98

2.7.2	高温合金中杂质的来源、炉料的选择及处理	101
2.7.3	坩埚使用前的预处理	103
2.7.4	熔炼工艺中各阶段的确定	104
	参考文献	106
3	杂质元素去除过程热力学	109
3.1	熔体中的气体与杂质	109
3.1.1	气体和夹杂的来源	109
3.1.2	气体溶解度的表示方法	109
3.1.3	气体溶解热力学分析	110
3.2	氧化夹杂形成热力学	114
3.2.1	标准条件下金属氧化的热力学	114
3.2.2	非标准条件下金属氧化的热力学	115
3.2.3	影响氧化夹杂形成的因素	115
3.3	合金熔体的净化	117
3.3.1	非化学反应除气热力学	117
3.3.2	有化学反应的除气热力学	118
3.4	钢铁生产中脱硫热力学	118
3.4.1	钢铁生产中的脱硫原理	119
3.4.2	耐火材料氧化物与硫的反应及脱硫机理	119
3.4.3	熔融钢铁组成对耐火材料脱硫作用的影响	121
3.5	镍基高温合金真空感应熔炼脱氧	122
3.5.1	碳脱氧	122
3.5.2	铝脱氧	128
3.5.3	耐火材料与合金元素之间的反应	131
3.6	镍基高温合金的真空感应熔炼脱氮	135
3.6.1	熔化期的脱氮	136
3.6.2	精炼期的脱氮	136
3.6.3	铝对镍基高温合金脱氮的影响	137
3.6.4	钛对镍基高温合金脱氮的影响	138

3.6.5 氮在镍基高温合金溶液中溶解度的计算	139
3.6.6 真空度对脱氮的影响	141
3.7 镍基高温合金的真空感应熔炼脱硫	141
3.7.1 CaO 坩埚对镍基高温合金脱硫的影响	141
3.7.2 在 CaO 坩埚中加铝对脱硫的影响	142
3.7.3 CaO 坩埚脱硫机理分析	146
3.7.4 氧化钙坩埚脱硫反应的热力学计算与讨论	147
参考文献	150
4 杂质元素去除过程动力学	152
4.1 气体溶解及脱氧过程动力学	152
4.1.1 气体溶解过程	152
4.1.2 脱氧过程动力学	152
4.2 钢铁材料脱硫动力学	158
4.2.1 钢液的脱硫	158
4.3 影响氧化夹杂形成的因素及氧化夹杂形成动力学	160
4.3.1 影响氧化夹杂形成的因素	160
4.3.2 氧化夹杂形成动力学	162
4.4 有化学反应的除气动力学及混合除气动力学	163
4.4.1 有化学反应时的除气动力学	163
4.4.2 混合除气动力学	163
4.5 镍基高温合金真空感应熔炼脱氮机理研究	163
4.5.1 超纯净真空感应熔炼工艺	163
4.5.2 镍基高温合金中氧含量和硫含量对脱氮的影响	173
4.5.3 镍基高温合金中不同氮含量时氮的存在形态	173
4.5.4 氧化钙坩埚和氧化镁坩埚对脱氮影响的比较	173
4.5.5 氧化钙坩埚对镍基高温合金中磷含量的影响	176
4.5.6 氮含量小于 5×10^{-4} (质量分数, %) 时的脱氮机理	176
4.5.7 镍基高温合金中钛与氮相互作用系数的计算	180
4.6 脱氮反应平衡常数计算程序	182

参考文献	185
5 杂质元素的存在形态及其对金属性能的影响	187
5.1 钢及合金中杂质元素的存在形态	187
5.1.1 金属中气体元素的行为和对性能的影响	187
5.1.2 钢中的磷和硫	195
5.1.3 钢中的气体	196
5.1.4 钢中的非金属夹杂	197
5.2 夹杂物分类及其对性能的影响	197
5.2.1 非金属夹杂物的分类及测定	198
5.2.2 夹杂物对金属力学性能及耐腐蚀性能的影响	200
5.3 夹杂对高强钢疲劳性能的影响	203
5.3.1 金属中非金属夹杂物	204
5.3.2 夹杂物对钢铁性能的影响	206
5.3.3 其他金属中的非金属夹杂物	208
5.3.4 非金属夹杂物的鉴定方法	208
5.4 钢中非金属夹杂物的分析	209
5.4.1 钢中非金属夹杂物的来源	209
5.4.2 夹杂物对钢性能的影响	210
5.5 高温合金中杂质元素的存在形态及其对高温合金性能的影响	211
5.5.1 氧在高温合金中的存在形态及其对高温合金性能的影响	211
5.5.2 氮在高温合金中的存在形态及其对高温合金性能的影响	213
5.5.3 硫在高温合金中的存在形态及其对高温合金性能的影响	215
5.6 钢铁工业的发展展望及先进技术	218
5.6.1 无焦钢铁生产技术	219
5.6.2 钢铁生产先进技术	222

5.6.3 炼钢先进技术	223
5.6.4 轧钢先进技术	224
5.6.5 钢铁生产短流程	226
5.6.6 自动控制技术及经营管理	227
参考文献	229
6 过滤技术	231
6.1 过滤净化技术发展概况	233
6.1.1 过滤技术的发展	233
6.1.2 过滤过程的分类	235
6.1.3 金属净化技术发展展望	235
6.1.4 泡沫陶瓷过滤器的发展趋势	237
6.2 泡沫陶瓷过滤器的制备技术及技术指标	239
6.2.1 陶瓷过滤器的结构与材质	239
6.2.2 制备技术	241
6.2.3 陶瓷泡沫过滤器的技术指标	243
6.3 过滤理论基础	244
6.3.1 基本理论	244
6.3.2 陶瓷过滤器过滤夹杂物的机理	247
6.4 过滤效果及其对合金性能的影响	249
6.4.1 泡沫陶瓷的应用	249
6.4.2 耐高温纤维铸造过滤网的应用	250
6.4.3 陶瓷过滤器的过滤效果	252
6.4.4 CaO 及 Al_2O_3 陶瓷过滤网的过滤效果	255
6.5 铝熔体净化用新型泡沫陶瓷过滤板	256
6.5.1 新一代泡沫陶瓷材料的特性	258
6.5.2 泡沫陶质材料过滤净化机理	259
6.5.3 正确选择过滤板,提高铝熔体的洁净度	260
6.6 多孔陶瓷材料引领国内过滤技术发展	261
6.6.1 国内外发展现状	262

6.6.2 市场应用	263
6.7 液态铸造合金用过滤器的发展和性能	268
6.8 多孔陶瓷过滤元件的主要特点、过滤机理， 陶瓷过滤器的组装结构及应用	270
6.8.1 多孔陶瓷过滤材料性能	270
6.8.2 多孔陶瓷过滤材料的主要特点	271
6.8.3 多孔陶瓷过滤元件过滤机理	272
6.8.4 多孔陶瓷过滤器	272
参考文献	273

1 概 述

金属材料的纯净化是金属材料发展的最重要方向之一。近年来,随着科学技术和工业生产的不断进步,特别是宇航、航空、导弹、电子和舰船等工业的快速发展,对金属材料的质量要求越来越高,不仅要求有合格的质量,而且要求有合格的化学成分、物理化学性能和力学性能。然而采用传统的制备工艺往往不能完全满足这些要求,其原因是由于金属中非金属夹杂物的含量超过了允许的范围。为了减少非金属夹杂物的有害影响,人们一方面对原材料提出了严格的要求,另一方面改革传统的制备工艺及采取辅助工艺措施,使获得的金属材料更加纯净。

1.1 金属净化概念及方法

1.1.1 金属净化概念和过滤净化过程的特点

金属净化是利用冶金物理化学和流体力学原理,采取相应的工艺措施,除去金属熔体中非金属夹杂物、有害元素和气体的过程。它不仅包含精炼过程,还包括后期的净化等过程。

金属净化是从金属熔体中分离夹杂物、有害元素和气体的过程。

金属后期净化主要是指采取过滤净化的方法。过滤净化的基本原理是金属熔体在压强差的作用下,迫使液固两相混合物通过净化介质,使固相(包括液相)夹杂物截流在介质上,达到从金属液体中分离夹杂物和有害元素的目的。

从物理学的观点来看,金属净化属于金属液体流动过程,它有两个特点:

一是流体通过过滤介质属于滞流运动,影响这种流动的有宏观的流体力学和微观的物理化学两种因素;二是悬浮于金属熔体

中的固体粒子连续不断地沉积在介质表面上或内部孔隙中,因此,随着净化过程的进行,净化物连续沉积,使金属液体的流动阻力不断增加。

1.1.2 金属净化方法的分类

金属熔体净化有多种方法,按净化机理的不同,可以分为以下四大类。

(1) 吸附净化法。吸附净化是指在金属熔炼过程中,向金属液体中通入气体、加入溶剂,或加入某种能与金属液体反应产生气泡的物质,依靠吸附剂与金属液体中的夹杂物和气体发生物理化学的、物理的或机械的相互作用,并把它们从熔体中清除出去。熔体的净化程度取决于接触条件,即由熔体与吸附剂的接触面积、接触时间和表面状态等因素决定。

(2) 物理净化法。此方法是借助某种物理过程对金属熔体进行净化处理,例如对合金液体进行超声波处理、电磁处理及真空处理等。

(3) 区域精炼净化法。根据溶质再分配定律,合金凝固时所产生的非金属夹杂物会产生偏析,因此可采用区域精炼净化法去除。

(4) 过滤净化法。过滤净化法是使金属熔体流经某种介质,该介质按某种机理俘获夹杂物或悬浮物,从而达到纯净金属的目的。

国外近期发展起来的主要净化方法有:静止净化、吹入活性或惰性气体净化、溶剂净化、真空净化、不同过滤介质的过滤净化等。

1.2 纯净钢概念及研究概况

1.2.1 纯净钢概念

傅杰教授归纳了关于纯净钢的概念,“clean steel”在我国有多种译法,其含义也不同。超纯钢指钢中硫、磷、氧、氮、氢等杂

质元素含量极低;清洁钢或洁净钢指钢被非金属夹杂物污染的程度低;纯净钢指钢中的硫、磷、氧、氮、氢等杂质元素含量低,且钢中的非金属夹杂物含量少、尺寸小、分布均匀,纯是看不见的,洁净是看得见的(通过显微镜),纯洁度是纯净钢纯和洁净的程度。

钢及合金纯洁度的高低意味着含杂质元素的多少,以及杂质元素形成的夹杂物的特征和控制程度。杂质元素包括非金属杂质、气体、非金属夹杂物及金属夹杂。

1.2.2 零夹杂钢概念

李正邦院士分析了制备“零夹杂钢”的理论依据,指出其工艺措施,目前国内外大规模生产的洁净钢中 C、N、S、H、P、O 含量之和不大于 100×10^{-6} ,不少冶金学家将超洁净钢定义为 C、N、S、H、P、O 含量之和小于 40×10^{-6} 。他们认为,针对不同的钢种和性能要求,采取不同的措施和精炼手段,各个突破,可以达到上述洁净要求。

Kiedssling 提出了夹杂物临界尺寸的概念,指出了钢材的断裂韧性 K_{IC} 与夹杂物的临界尺寸的关系,夹杂物的临界尺寸为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$,当夹杂物的尺寸小于 $5 \mu\text{m}$ 时,钢材在负荷条件下,不再发生裂纹扩展,可将此定义为超洁净钢标准之一。

当材料的洁净度达到一定程度时,其性能会发生某些突变,如超纯铁的耐腐蚀能力和金或铂相当。 $18\text{Cr}2\text{NiMo}$ 不锈钢的 P 含量从 0.026% 降低到 0.002%,耐硝酸腐蚀能力有很大提高,金属材料的加工性能、疲劳性能和韧性主要取决于钢中非金属夹杂物的性质、尺寸、数量及分布,只有当非金属夹杂物的尺寸小于 $1 \mu\text{m}$ 、且其数量小到彼此间距离大于 $10 \mu\text{m}$ 时,它们对材料的宏观性能才不会产生影响。

为了研究钢在极限条件下各项理化性能和力学性能,日本科技厅金属研究所用冷坩埚悬浮熔炼技术,通过去除夹杂物形成元素和钢中夹杂物,生产出超高洁净钢,加拿大 Mitchell 和新日铁

Fukumoto 提出“零夹杂钢”的概念,所谓“零夹杂钢”的概念并非钢中无夹杂物,而是指钢液在凝固以前不析出任何非金属夹杂物,在固态下析出的非金属夹杂物是高度弥散分布的,尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$,在光学显微镜下是观察不到的,预示其抗疲劳性能会有大幅度提高,因此“零夹杂钢”实际上是含亚微米夹杂物的钢。可能存在的亚微米夹杂物来自两部分,一部分是原始合金或初炼炉带来的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 等夹杂物,另一部分是钢凝固过程中析出的氧化物、硫化物和氮化物等。

钢液中析出硫化物和氮化物的溶度积远比析出氧化物的溶度积高,在一般情况下液相中不可能析出硫化物和氮化物,因此所谓“零夹杂钢”实际上就是“零氧化物”钢,要获得真正的零夹杂钢,除了控制钢中氧含量以及脱氧元素含量及其偏析,使它们的溶度积低于固相线温度时的平衡溶度积,以防止在固相线温度以前析出氧化物夹杂以外,还在于如何去掉原始合金中带来的氧化物夹杂。

当夹杂物的尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的时候,夹杂物将发挥以下有益的影响:

- (1) 微细析出对晶界有钉扎作用;
- (2) 固溶夹杂拖拽晶界移动的效果;
- (3) 可抑制再结晶和晶粒长大。

1.3 微合金高强钢概况

1.3.1 微合金钢定义及属性

微合金高强度低合金钢 (Microalloy High Strength Low Alloy Steel) 简称微合金钢 (Microalloy Steel), 是近 30 年来在普碳软钢和普通低合金高强度钢的基础上迅速发展起来的工程结构用钢, 是采用 Nb、V、Ti 等元素进行微合金化、具有高性能的新型低合金高强度钢。国外早已将微合金化和控制轧制技术反映到低合金高强度钢标准里, 使这项重要和关键的技术得到推广应用, 对低合金高

强度钢的发展起到了推动作用。

从广义来说,凡是在基体化学成分中添加了微量(不大于0.20%)合金元素,从而使钢的一种或几种性能具有明显变化的钢都可称为微合金钢。通常所说的微合金钢系指微合金高强度低合金钢,它是在软钢或高强度低合金钢基体中添加了微量合金元素(主要是强烈的碳化物形成元素,如Nb、V、Ti、Al等)的钢。显然,这类微合金钢仍属高强度低合金钢。

微合金钢具有以下属性:

(1) 在低碳含量和超低碳含量下,具有良好的冷热成形性和焊接性。

(2) 介于合金钢和非合金钢之间,添加少量(一般含量(质量分数) $\leq 0.01\%$)的C、N化合物形成元素Nb、V、Ti、Al、B等,并以晶粒细化和析出强化为钢的主要强韧化机制。

(3) 钢的屈服强度不低于275 MPa。

(4) 在非热处理状态(控轧、控冷等)下使用。

微合金化元素有Ti、V、Nb、B、Al、Zr、Ta等,它们与钢中的C、N、O及S等元素可形成多种化合物,从而对钢的性能产生多种影响。钢的微合金化技术现在正被用于更加广泛的领域,如中碳非调质钢、钢筋钢、高碳轨钢、耐热工具钢、不锈钢等。这些钢可以在相当低的成本下达到良好的强度、韧性、成形性及焊接性相结合的综合使用性能。微合金钢目前可用的强度范围是400~600 MPa(屈服强度),广泛应用于桥梁、建筑、船舶、车辆、压力容器、采油平台、输油管道等各种工程结构。由于上述用途钢材一般占社会对钢材总需求量的60%左右,所以微合金钢的应用前景广阔,是现代钢铁工业中的主力产品。

1.3.2 微合金元素在微合金钢中的作用

1.3.2.1 合金元素在不同金相组织中的溶解度

钢一般是由几种不同晶体结构的金相组织(例如奥氏体、铁素体、碳化物、金属间化合物、夹杂物以及不能够在钢中溶解的较