

材料工程基础

主编 邵潭华

编者 方其先 周根树 浩宏奇



西安交通大学出版社

591

783-1

材料工程基础

主编 邵潭华

编者 方其先 周根树 浩宏奇

西安交通大学出版社

内容简介

本书分为 5 篇共 11 章。第 1 篇(第 1,2 章)为钢铁生产与钢的冶金质量,内容包括铁的冶炼和钢的熔炼与质量控制;第 2 篇(第 3,4,5 章)为金属材料的成形加工基础,内容包括铸造、压力加工和焊接生产及其质量控制;第 3 篇(第 6,7 章)为金属热处理与表面技术,内容包括金属热处理和表面技术;第 4 篇(第 8,9 章)为粉末冶金,内容包括粉末的制取和成形、烧结和粉末冶金在材料制备中的应用;第 5 篇(第 10,11 章)为材料制备新技术,内容包括快速凝固技术和机械合金化、溶胶-凝胶技术和自蔓延高温合成技术。

本书可作为材料科学与工程专业、金属材料及热处理专业以及机械类热加工专业的教科书,也可供从事材料工程和机械制造的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料工程基础/邵潭华主编. — 西安:西安交通大学出版社,2000.2
ISBN 7-5605-1140-6

I. 材… II. 邵… III. 工程材料-高等学校-教材
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 14414 号

*

西安交通大学出版社出版发行
(西安市咸宁西路 28 号 邮政编码:710049 电话:(029)2668316)
西安向阳印刷厂印装
各地新华书店经销

*

开本:787 mm×1 092 mm 1/16 印张:21 字数:506 千字
2000 年 3 月第 1 版 2000 年 3 月第 1 次印刷
印数:0 001~1 000 定价:25.00 元

若发现本社图书有倒页、白页、少页及影响阅读的质量问题,请去当地销售部门调换或与我社发行科联系调换。发行科电话:(029)2668357,2667874

前 言

“材料工程基础”是材料科学与工程专业的四门专业核心课程之一,它是“材料科学基础”的后继课程。

本课程的主要任务是阐明材料的制备、加工、强化、改性的基本工艺原理、方法、质量控制,使学生学完本课程后能基本了解材料科学与工程领域内主要材料的制备方法、成形加工、强化工艺、改性技术及其质量控制的基础知识,以拓宽学生有关材料的知识面,为以后学习各类材料的有关知识和研制开发新材料奠定良好的基础。

本教材的主要特点是:在材料制备方面仍以当今在工业生产中应用占主导地位的钢铁材料为基础,着重介绍其熔炼基本原理、常用方法、应用范围、冶金质量控制以及为提高冶金质量所采取的特殊熔炼方法。同时包含了在近代工业中得到日益广泛应用的粉末冶金制备材料方法以及材料制备新技术的基础知识;在材料的成形加工方面突出金属的热加工工艺性能及其影响因素,以此作为基础,着重介绍铸造、压力加工和焊接生产的一般方法、特点、质量控制及其应用范围,同时对一些特殊的铸造、压力加工和焊接方法也作了适当的介绍;在材料的强化与改性方面从热处理工艺扩展到表面技术,着重介绍热处理和表面技术的基本工艺原理、方法、质量控制及其应用。

本教材每章末尾均附有习题与思考题,以帮助学生掌握重点内容,巩固所学知识,培养归纳总结、综合分析问题和解决问题的能力。

本书的第1篇第1和第2章、第2篇第3至第5章由邵潭华教授编写,第3篇第6和第7章由方其先教授编写,第4篇第8至第9章由浩宏奇副教授编写,第4篇的前言、8.1.4和9.2节以及第5篇第10和11章由周根树副教授编写。全书由邵潭华教授主编。

西安交通大学材料科学与工程学院石德珂教授审阅了全书并提出了不少宝贵意见和建议,编者在此表示衷心感谢。

由于本教材是专业教学改革의初步尝试,目前国内还没有这样的教材,加上编者学识水平有限,书中难免存在缺点和错误,恳切希望广大师生提出批评和建议。

编者 2000年2月

第 1 篇

钢铁生产与钢的冶金质量

钢铁是工农业、交通运输业、建筑业和国防工业等部门用来制造机器零件最广泛的金属材料。因此,钢铁生产对国民经济各部门的发展具有极其重要的意义。

钢铁生产包括由铁矿石在高炉中熔炼成生铁,再由生铁在炼钢炉中熔炼成钢两大过程。生铁除作为炼钢的原料以外,也是生产铸铁的主要原料。铸铁是用生铁与其它原料适当配合后在冲天炉、电炉、反射炉及坩埚炉等设备里重新熔化而成的,它直接用于铸造具有一定成分、组织和性能要求的铸件。炼钢炉中所炼成的钢除少数直接铸成各种形状的铸钢件外,绝大多数都是先浇注成钢锭,然后再将钢锭轧制或锻压成各种钢材或锻件,以供进一步加工使用。

钢的冶金质量与其生产过程密切相关,其中钢的熔炼和浇注过程是决定钢的冶金质量的关键性环节。因此,严格控制炼钢过程,尽量采用先进的熔炼和浇注方法,对控制钢的冶金质量具有十分重要的意义。

本篇简要介绍生铁的冶炼过程,着重阐明钢熔炼的基本原理和方法以及各种炼钢方法、浇注工艺和熔炼时的成分控制对钢的冶金质量的影响。

第 1 章 铁的冶炼

1.1 高炉炼铁的原料和设备

1.1.1 炼铁的原料

高炉(Blast Furnace)炼铁的原料主要是铁矿石、焦炭和熔剂。

1. 铁矿石

在铁矿石中,铁以 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 FeCO_3 等化合物形式存在。此外,在铁矿石中还有大量的脉石,其主要成分是 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 和 MgO 等。高炉炼铁用的铁矿石是以含铁量(55%~60%)较高的赤铁矿(Hematite Fe_2O_3)和磁铁矿(Magnetite Fe_3O_4)为主,而褐铁矿(Limonite $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和菱铁矿(Siderite FeCO_3)使用较少,因为它们不仅含铁量较低,且褐铁矿含有结晶水,在高炉内会发生热裂而粉化,故大多不直接使用,而是先制成烧结矿或球团矿后再用。菱铁矿在炼铁时会放出 CO_2 ,消耗较多热量。

为了提高高炉的生产率,降低焦炭的消耗和改善生铁的质量,对铁矿石的质量要求品位高、酸性脉石低、有害杂质少、粒度均匀、强度较高、还原性好和成分波动小。此外,在冶炼前必须对矿石进行预处理,主要是通过选矿处理来提高矿石的品位,通过整粒处理以获得所需要的最佳矿石粒度(通常为 10~25mm),使矿石在高炉内具有快速反应条件和对煤气流保持良好的透气性。

2. 焦炭

焦炭是高炉炼铁的主要燃料,它是焦煤在焦炉内干馏得到的一种多孔碳质固体。焦炭在高炉中的主要作用是作为发热剂提供热量,从而获得必须的温度和形成把铁从矿石中还原出来的条件。此外,还可作为高炉料柱骨架,保证料柱的透气性和透液性。对焦炭的质量要求:含碳量高,硫等有害杂质要少,水分要稳定,强度好,粒度均匀。为了节约焦炭的消耗,近年来采用向高炉里喷燃重油、天然气和煤气,以代替部分焦炭。

3. 熔剂

高炉炼铁时所使用的熔剂是石灰石,其主要作用是在高炉内受热分解后形成 CaO 和 MgO ,当温度达到 1 100~1 200℃ 时,它们能与矿石中的杂质和焦炭中的灰分(其中的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3)组成低熔点的硅酸盐炉渣,这种炉渣在 1 400~1 500℃ 的温度下具有相当好的流动性,能顺利地流入炉缸,浮在铁水表面,并从渣口排出。对熔剂的质量要求:碱性氧化物含量高,酸性氧化物含量低,硫、磷等有害杂质少,强度好,粒度均匀。

1.1.2 高炉设备及其工作概况

高炉设备由炉体本身及其附属系统(主要有供料系统,加料装置、送风系统等)所组成,图 1-1 为其示意图。为了使矿石在炉内充分还原,现代高炉的炉体高达 30~40m 以上。世界上最大高炉的有效容积为 5 000 m^3 ,我国最大的是宝钢 1 号高炉,有效容积 4 063 m^3 。

高炉工作时,炉料通过加料装置倒入料斗,当小料钟和大料钟依次下降时,炉料便进入炉腔。在高炉底部的炉缸和炉腹内装的全是焦炭,在炉身中装的是层层相间的铁矿石、焦炭和石灰石,一直到炉喉。

炉缸上部的进风装置的作用是向炉内送入燃烧焦炭所需的预热空气。预热空气由热风炉提供:高炉排出的煤气经除尘净化后通入热风炉的燃烧室里燃烧,所产生的热气流加热热风炉中的砖格子,当鼓入的压缩空气通过砖格子时,便被加热到 1 000~1 200℃。一座高炉配有几座热风炉交替工作,这样既可减少高炉的热损失,又可降低焦炭的消耗。

在冶炼过程中,底部焦炭燃烧所产生的高温炉气向上运动,使风口以上一定高度处的温度达到 2 000℃ 以上,热气流上升时把热传递给炉料,从而将炉料加热,而气流本身则被冷却,到达炉喉时,热气流的温度降至 300~400℃,最后从炉顶的排气管排出。炉料则迎着上升的炉气而下降,经过一系列的物理化学过程,形成铁水和炉渣滴入炉缸。每隔 3~4h 从炉中放一次铁水,每隔 1~1.5h 从炉中放一次炉渣。高炉一旦点火后,通常可持续工作 10 年以上才停炉大修。

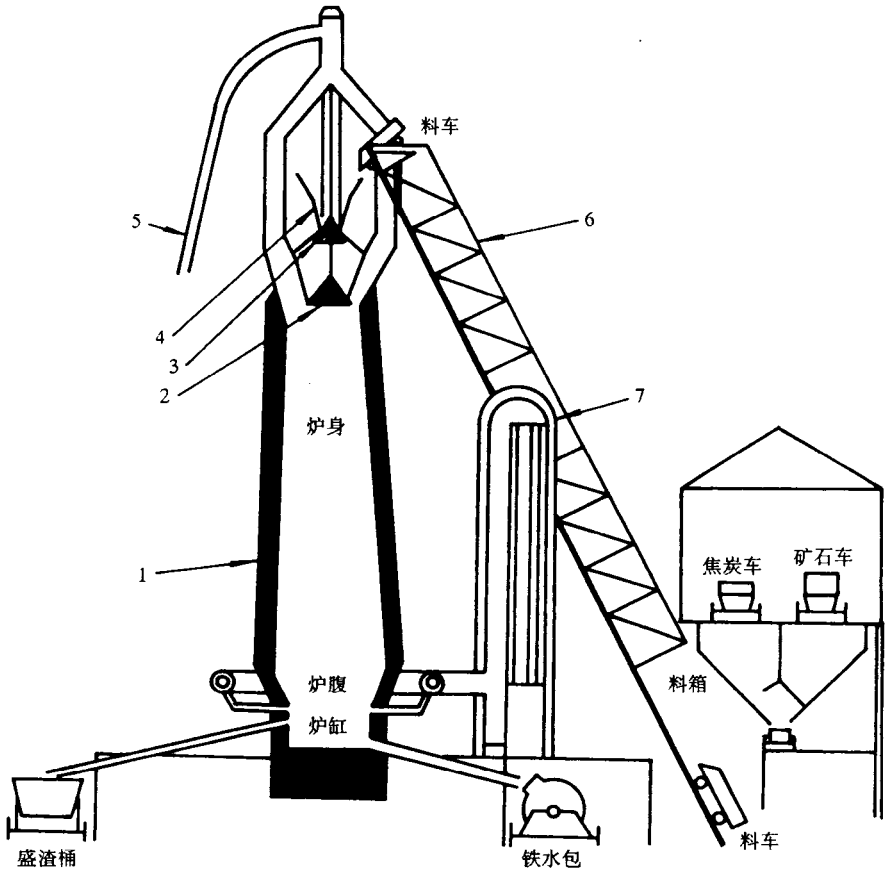


图 1-1 高炉设备示意图

1-高炉;2-大料钟;3-小料钟;4-料斗;5-煤气排气管;6-加料装置;7-热风炉

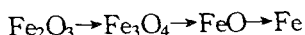
1.2 高炉内发生的基本反应

高炉内铁的冶炼过程实质上就是将铁矿石中的各种氧化铁还原成铁,以及将部分锰和硅的氧化物、磷酸盐和矿石、焦炭中的硫化物还原出锰、硅、磷和硫,并和碳一起溶于铁中的一系

列物理化学过程,于是便形成了生铁。在上述过程中,高炉内将发生如下所述的一系列基本反应。

1.2.1 铁的氧化物的还原反应

铁矿石中铁的氧化物以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 为主,其还原过程是从高价氧化物向低价氧化物的转化来实现的,即



由于铁的氧化物的分解压很低,为使其还原,必须使用还原剂。高炉中所用的还原剂为一氧化碳、固体碳和氢。一氧化碳是由高炉底部很厚的焦炭层在高温(1 800℃左右)不完全燃烧所产生的。固体碳是由于高炉使用燃料主要是焦炭,故有过剩固体碳存在。氢是由燃料和鼓风带入的水分解产生的,特别是当向高炉内喷燃重油等碳氢化合物燃料来代替部分焦炭时,炉气中的氢含量会明显增加。在高炉内铁的氧化物几乎 100% 的还原成铁。用一氧化碳、固体碳和氢还原铁的氧化物的基本反应如下:

1. 一氧化碳还原铁的氧化物

一氧化碳的还原能力并不很大,但由于它易向矿石气孔内扩散,能与矿石界面充分接触,在 1 000℃ 以上,有固体碳存在时,一氧化碳的还原能力可大大提高,故一氧化碳是炼铁过程中的主要还原剂。当温度大于 570℃ 时,用一氧化碳还原时存在下列反应



一氧化碳还原铁的氧化物主要在高炉上部 800℃ 以下的低温区进行,由于气体产物为 CO_2 ,故常称为间接还原。

2. 固体碳还原铁的氧化物

高炉内固体碳的还原作用主要是经一氧化碳的还原和碳的气化反应共同完成的,碳对氧化铁的还原可看成以下反应的组合。



CO 还原 FeO 生成的 CO_2 与碳反应形成的 CO 又去还原 FeO 。上述反应的结果是消耗碳而不是 CO , CO 仅起了把 FeO 的氧传给固体碳的作用,相当于碳对氧化铁的直接还原,即



这是一个吸热反应,在 800~1 000℃ 以上才能迅速进行,所以消耗固体碳还原铁的氧化物主要在高炉下部 1 000℃ 以上的高温区内进行。由于气体产物是 CO ,故常称为直接还原。

3. 氢还原铁的氧化物

当温度高于 570℃ 时,氢还原铁的氧化物反应如下:



当温度低于 570℃ 时, $3\text{Fe}_3\text{O}_4$ 将直接被氢还原成金属铁。



在上述用氢还原铁的氧化物中,除 Fe_2O_3 外,其余铁的氧化物还原反应都是吸热反应。由于氢的扩散速度比一氧化碳高得多,所以氢还原铁氧化物的速度较快。此外,氢的存在还强化了一氧化碳和碳的还原作用,这是因为一氧化碳和碳能把水蒸汽还原释放出氢,又充当还原剂之故。

1.2.2 锰的氧化物的还原反应

铁矿石中锰的氧化物以 MnO_2 , Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的形式存在。在高炉内锰的氧化物的还原过程也是从高价氧化物到低价氧化物的转化来实现的,即



锰的高价氧化物易被一氧化碳依次还原成低价锰的氧化物 MnO ,然后由固体碳直接还原成锰。但是 MnO 较 FeO 难还原,所以绝大部分锰都是在炉缸内从炉渣还原出来的。当含有 MnO 的炉渣滴落时,受到被铁水中的碳(或焦炭)还原,其反应式为



这是一个强吸热反应,因此高温有利于锰的还原。由于 MnO 在炉渣中呈弱碱性,故提高炉渣碱度(渣中碱性氧化物和酸性氧化物浓度之比,常用 (CaO) 与 (SiO_2) 摩尔分数之比表示,比值大于 1 的称碱性渣,小于 1 的称酸性渣)有利于 MnO 的还原,约有 $1/3$ 的 MnO 能被还原,被还原的锰大约有 $40\% \sim 60\%$ 进入生铁。

1.2.3 硅的氧化物的还原反应

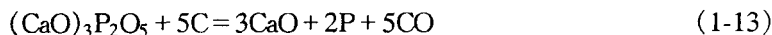
铁矿石中硅的氧化物以 SiO_2 的形式存在,由于 SiO_2 很稳定,所以绝大部分都进入炉渣,只有少量的 SiO_2 在 1450°C 以上的高温下被焦炭还原后进入生铁。因此,在高炉内二氧化硅的还原过程是以固体碳为还原剂进行的直接还原反应。因为硅的氧化物比二氧化碳和水稳定,所以根据化学反应的平衡理论不能用一氧化碳或氢作还原剂。用碳还原 SiO_2 是吸热反应,其反应式为



二氧化硅被还原的程度与炉温有关,炉温愈高,硅被还原的数量愈多。因此在硅的氧化物的还原过程中,仅一部分硅从其氧化物中被还原出来,并溶于铁中。若要得到含硅较高的生铁,必须提高炉温,这就要消耗较多的燃料,而且还会降低生产率,所以冶炼铸造生铁和高硅生铁的成本较高。

1.2.4 磷酸盐的还原反应

矿石中的磷主要以磷酸钙 $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ 的形式存在,磷酸钙在 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ 以固体碳为还原剂发生直接还原反应,其反应式为



而 SiO_2 的存在,又能与磷酸钙中的 CaO 相结合,使 P_2O_5 游离出来,从而加速磷酸钙的还原,其反应式为



由于 P_2O_5 易挥发,且与焦炭有良好的接触条件,因此有利于 P_2O_5 的还原,其反应式为

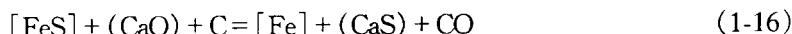


被还原出来的磷除小部分挥发外都溶入铁中。由于磷在高炉内有很好的还原条件,所以在冶炼普通生铁时,炉料中的磷几乎全部被还原后进入生铁,仅在冶炼高磷生铁时,才有大约

5%~10%的磷进入炉渣。因此,控制生铁含磷量的唯一办法是控制炉料的含磷量。

1.2.5 脱硫反应

在矿石和焦炭等燃料中的硫主要以硫化铁的形式存在,它与石灰石中的CaO(或MgO)以及固体碳作用,发生的炉渣脱硫主要是在铁水滴入炉缸穿过渣层时进行的,其反应式如下:



由于这是一个吸热反应,因此当(CaO)的数量愈多,还原剂碳的量愈充足,炉缸的温度愈高时,则脱硫效果愈好。由炉料带入高炉中的硫大部分进入炉渣,一部分硫因挥发而随炉气排出炉外,其余溶于铁中。由于高炉是强还原性气氛,而且铁水中碳、硅含量高,硫的活性大,故脱硫条件好。

硫是钢铁材料中最有害的元素之一。为了降低生铁中的含硫量,应尽量采用优质炉料,这是降低生铁含硫量,获得优质生铁的基本措施。而炉料中的硫主要由焦炭带入,其量约占60%~80%,它是生铁中硫的主要来源。因此降低焦比(每炼1t铁消耗的焦炭量),有利于减少入炉硫量,其关键是洗煤,它可除去其中的无机硫。另一措施是提高炉渣的脱硫能力,即提高硫在渣和铁中的分配系数($L_s = (S)/[S]$), (S) 、 $[S]$ 分别表示硫在渣和铁中的百分含量)。因为炉渣脱硫是在渣、铁界面进行的,所以要使更多的硫转入渣中,就要求有高的炉温和炉渣碱度。这是由于脱硫反应是吸热反应,温度高不仅有利于脱硫反应的进行,而且还可降低炉渣的粘度,有利于脱硫组元的扩散。碱度高,表明渣中CaO含量高,也有利于脱硫反应的进行。

1.2.6 铁的溶碳过程

炉料在高炉内的下降过程中,当进入1000~1100℃温区时,从铁矿石中还原出来的铁与一氧化碳、焦炭相互作用会溶进大量碳,使铁的熔点降低,铁在炉身下部和炉腹处开始熔化,熔滴顺焦炭块流向炉缸,在此过程中碳还会大量进入铁的熔滴,并达到饱和程度,其含碳量可达到4%或更高。

综上所述,高炉内所发生的冶金反应主要是还原反应,在铁从铁矿石中被还原的同时,其它一些非铁元素锰、硅、磷和硫等也分别从它们的化合物中被还原出来,并与碳一起溶于铁中,使生铁中含有较高的碳和一定量的锰、硅、磷和硫,其中磷和硫是有害元素,它们的存在会增加钢铁的脆性。由于高炉中无法除磷,除硫作用也很有限,因此要得到低磷、低硫生铁,必须采用优质炉料。

1.3 高炉冶炼产品

1.3.1 生铁和铁合金

生铁是高炉冶炼的主要产品,根据使用要求的不同,在高炉中可以生产出两类不同成分的生铁:一类是炼钢生铁,约占生铁总产量的80%~90%,它专供转炉或平炉炼钢之用,其含碳量一般为4.0%~4.4%,含硅量较低,通常低于1.5%,有利于缩短炼钢吹炼时间。不同炼钢法对生铁的其它元素的含量也有不同的要求。另一类是铸造生铁,约占生铁总产量的10%~20%,它是供机械制造厂用于生产成形铸件的,与炼钢生铁相比,其成分的最大特点是含硅量较高,一般为2.75%~3.25%,因为硅能促进生铁中碳的石墨化,使铁水有良好的填充性能,并有利于抗震减磨。

高炉中还可冶炼铁与其它元素的合金,如硅铁、锰铁等,用作炼钢时的脱氧剂和合金元素添加剂。

1.3.2 炉渣和高炉煤气

炉渣和高炉煤气是高炉冶炼的副产品,每炼 100t 生铁,大约有 60t 炉渣,并产生 500t 高炉煤气。炉渣成分与水泥相近,其中含有 50% 的 CaO ,可用来制造水泥、渣砖和高温陶瓷等材料。高炉煤气中含有大量的 CO 、 CH_4 和 H_2 等,可作为燃料,用于炼焦、炼钢和各种加热炉,具有很高的经济价值。

1.4 非高炉炼铁法

1.4.1 概述

高炉炼铁过程需要消耗大量焦炭和熔剂,为生产鼓风用的压缩空气,还需要消耗大量电能。因此,在应用高炉炼铁的同时,正越来越广泛地采用各种更经济的非高炉炼铁法。所谓非高炉炼铁法是指不采用高炉而将铁矿石直接还原成铁的方法,所以相对于高炉炼铁的间接法而言,此法可称为直接炼铁法或直接还原法。

非高炉炼铁法所用矿石可以是块矿和粉矿,粉矿一般制成烧结矿或球团矿使用,亦可直接应用。还原剂可用煤、焦炭、木炭、重油和天然气等。大多数还原装置是采用各种重整还原气体的方法,即把还原剂变成还原气体后再使用的方法,但有些还原装置也可以直接使用原来的还原剂。直接还原法所需的热量除可利用上述还原剂作为燃料外,还可利用电能和核能。

非高炉炼铁法由瑞典在 20 世纪初首先用于工业生产,随后在美国、日本、联邦德国和墨西哥等国家得到了应用,虽工业化生产的规模均很小,但其产量却在逐年增加,预计在不久的将来非高炉炼铁法的生产能力将有相当大的增加。

1.4.2 非高炉炼铁的生产方法

非高炉炼铁法根据所用原料、还原装置形式和产品用途等的不同,其生产方法有百余种之多,但最近在固定床、竖炉和流化床等还原装置中,使用经过重整的天然气作为还原剂还原矿石的方法已成为主流,而采用固体还原剂的回转炉法在回收钢铁厂所产生的粉尘方面也正在引起人们的注意。上述各种生产方法中以竖炉法生产的产量最多,因为此法的生产率高,冶炼工艺也较成熟,所以已成为小型钢厂的主要设备,故以下仅以竖炉法生产作一简介,其它一些生产方法可参阅有关参考文献。

竖炉法生产所用的原料为球团矿,它是由经富集处理的精矿粉、熔剂和燃料等炉料加水湿润后,在制粒机上制成直径为 30mm 的小球,经烘干和 $1\ 200\sim 1\ 350^\circ\text{C}$ 焙烧后,即可得到坚实而又多孔的球团矿。以氢和一氧化碳为主要成分的还原气是由煤气或天然气经重整装置转化处理后获得。在竖炉中炉料与还原气体逆向运动,下降的炉料逐步被还原气加热和还原,有较高的热传输效率。

竖炉法以 Midrex 法为代表,其生产流程示于图 1-2,由图可见,球团矿由料斗 1 经筛粉机 2 进入装料机构的提斗 10 中,然后送入竖炉 9 内。筛粉机筛下的碎球团矿落到漏斗内,经团压机压成

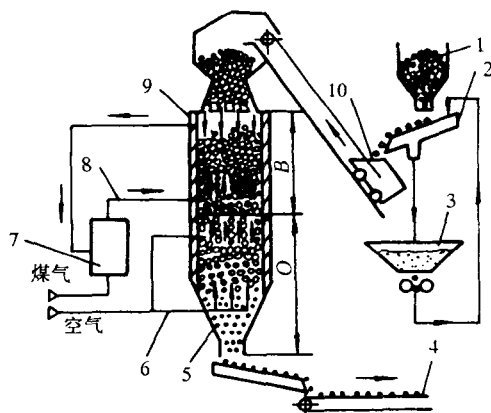


图 1-2 竖炉法生产流程示意图

球团矿后,再重新经筛粉机 2 送入装料机构。为了把铁从球团矿中还原出来,将竖炉的炉顶废气和高炉煤气(或天然气)送入重整装置 7 中,产生出以氢和一氧化碳为主要成分的高温还原气体,经通风管道 8 在还原区 B 的下部送入竖炉内,穿过料层上升,供给炉料升温 and 进行还原反应所需热量,使竖炉还原区的温度达到 $1\,000\sim 1\,100^{\circ}\text{C}$,在该温度下氢和一氧化碳把球团矿中的氧化铁还原成固态海绵铁,从而使球团矿中的含铁量达到 $90\%\sim 95\%$ 。为了冷却这种金属化球团矿,将空气经管道 6 送入竖炉的冷却区 O。冷却后的金属化球团矿 5 落在传送带 4 上,供电炉炼钢使用。温度降低了的还原废气,从炉顶排出。由于废气中含有大量未参加反应的氢和一氧化碳,因此可将它再送入重整装置 7 中循环使用。

为了提高生产率,要求炉料粉末少,炉内热裂和还原粉化以及还原膨胀少,并且易于还原。还原气中氢和一氧化碳含量要高,还原气的温度应在不使炉料熔融粘结的范围内尽量提高。

1.4.3 还原铁的用途

由于非高炉炼铁法的还原度和温度都较低,故得到的还原铁中硅、锰、碳的含量低,不能用于转炉炼钢,而主要适合于作电弧炉炼钢的原料,以代替部分废钢,这样可以形成直接还原炉——电炉的钢铁生产新流程,从而可降低能耗,简化作业程序。还原铁粉可用于粉末冶金或用作电焊条的原料。

在此还要附带指出,经预还原的铁矿石还可作为高炉炉料,从而可降低焦比,增加高炉产量。

习题与思考题

1. 高炉炼铁的原料有哪些?有何质量要求?它们在炼铁过程中分别起什么作用?
2. 高炉炼铁过程的实质是什么?在高炉内发生哪些基本冶金反应?
3. 能否采用增加渣量的办法来降低高炉生铁的含硫量?在实际生产中降低高炉生铁中硫含量的基本措施是什么?
4. 炼钢生铁和铸造生铁有何主要不同点?
5. 为什么非高炉炼铁所得到的直接还原铁不能用于转炉炼钢,而主要适合于电弧炉炼钢?

主要参考文献

1. 日本钢铁协会. 炼铁与炼钢. 上海宝山钢铁总厂资料室翻译组译, 上海: 上海科学技术出版社, 1981
2. 黄希祜. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1986
3. 施月循, 戴云阁. 普通钢铁冶金学. 沈阳: 东北工学院出版社, 1988
4. D. V. Brown. Metallurgy Basics. New York: Van Nostrand Reinhold Co. Inc., 1983
5. D. J. Davies, L. A. Oelmann. Metallurgical Process and Production Technology. London: Pitman Publishing Ltd., 1985

第2章 钢的熔炼与质量控制

2.1 炼钢过程的基本反应

钢和生铁最主要的区别在于碳含量不同,钢的含碳量在 2.11% 以下,大于此值为生铁。实际上,工业用钢的含碳量一般均低于 1.3%,而生铁的含碳量一般可达 3.5%~4.5%。此外,生铁中的硅、锰、磷和硫等杂质元素的含量也远比钢中的含量高。所以炼钢实际上就是以生铁为主要原料,通过一系列冶金过程,使其含碳量大幅度降至某一成分范围,并使各种杂质元素的含量降低到一定限度以下,这样便可得到钢。由于碳、硅、锰、磷与氧的亲合力比铁大,故可采用氧化的方法把它们除去。因此,把生铁冶炼成钢的过程主要是一个氧化过程,任何一种炼钢方法,其实质就是将生铁中多余的碳和各种杂质通过有选择的氧化、造渣和形成气体等途径来降低它们的含量。

炼钢温度约在 1500~1700℃,在这样高的温度下,炉料已经熔化。供氧化反应所需要的氧来自空气以及向熔池供给的工业纯氧、铁矿石或氧化铁皮。由于铁在铁液中的浓度最高,根据质量作用定律,化学反应速度与反应物的浓度成正比,因此在炼钢炉中,进入铁液的氧首先与铁反应生成氧化铁,其反应式为



高温氧化亚铁又能与生铁中的碳、硅、锰和磷等元素发生反应,将它们氧化,而铁则被还原出来(在有些情况下也会发生直接的氧化反应),反应产物进入炉气或转入炉渣而排出,最后得到所需成分的钢液。由此可见,炼钢过程将发生以下基本反应。

2.1.1 脱碳反应

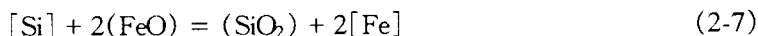
钢中含碳量要比生铁中低得多,所以炼钢过程几乎都包括碳的氧化过程,它是靠高温时溶解在金属液中氧[O]、气态氧 O_2 和炉渣中的氧化铁(FeO)与金属液中碳[C]进行氧化反应,生成一氧化碳气体,从金属液中逸出,其反应式分别为



除反应式(2-4)为吸热反应外,其余为放热反应。通常提高温度促进碳与(FeO)的反应,所以金属液温度较高时碳的氧化过程会激烈进行,故这一反应主要发生在熔炼的中期,此时金属熔池的温度已显著升高,反应生成的一氧化碳气体从金属液逸出时使熔池产生强烈沸腾,在此过程中,金属液中的含碳量逐渐被降低到所要求的水平,同时部分非金属夹杂物和气体将分别被粘附在 CO 气泡上和渗入到 CO 气泡内一起被排除出去,从而有利于钢液中非金属夹杂物和气体的去除,使钢的质量得到提高,钢液的成分和温度也趋于均匀。为了加速脱碳反应的进行,就必须向炼钢炉中加入大量的矿石、含氧化铁很多的氧化铁皮或吹入氧气等氧化剂,同时要改善炉渣的流动性和升高温度。

2.1.2 硅的氧化反应

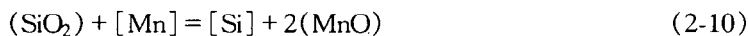
硅与氧有很强的亲和力,所以硅很易被氧化。硅可以直接和溶于金属液中的氧和气相中的氧相互作用发生氧化,也可与炉渣中的氧化铁发生作用而被氧化,其反应式为



上述反应都是放热反应,所以当钢液温度较低时硅的氧化反应便剧烈地进行,它实际上发生在炼钢的初期,因为此时钢液温度不高,当有大量氧化剂存在时,硅便迅速地被氧化,同时放出大量热,使钢液温度显著升高。硅被氧化的程度除取决于是否存在大量的氧化剂和钢液温度的高低外,还与炉渣的成分有关。在炉衬耐火材料的主要成分为 MgO 的碱性炼钢炉中,硅的氧化反应实际上可以进行到底,这是由于反应生成的二氧化硅能与加石灰所造的碱性渣中的 (CaO) 相互作用形成硅酸钙,其成渣反应如下:



此时,随渣中 (CaO) 和 (FeO) 含量的增加,硅便被迅速氧化至微量。相反,在炉衬耐火材料的主要成分为 SiO_2 的酸性炼钢炉中,硅的氧化反应会受到限制,甚至会出现硅的还原反应,这是因为酸性炼钢炉的渣系主要是 $(\text{FeO}) - (\text{MnO}) - (\text{SiO}_2)$,其中 (SiO_2) 约含 50%,如果向钢液供应的氧化剂不充分,则 (FeO) 的含量低,炉渣就会被 (SiO_2) 所饱和,并可与钢液中的碳和锰等发生如下的还原反应



而且,酸性炼钢炉中炉渣的流动性愈低、炉渣的氧化铁含量愈少、钢液中碳和锰的含量愈多、熔池的温度愈高,对硅的还原愈有利。

2.1.3 锰的氧化反应

锰和硅一样,与氧有很强的亲和力,因此在炼钢过程中很易被氧化。锰也是通过与溶解在钢液中的氧、气相中的氧和炉渣中的氧化铁发生相互作用而被氧化,其反应式为



上述反应也都是放热反应,所以当钢液温度较低时,锰的氧化反应便发生,此反应在炼钢的初期就可开始。当温度升高时,锰有可能从炉渣中逐渐被还原。锰的氧化还强烈地受炉渣成分的影响,在酸性氧化物 (SiO_2) 占优势的酸性炉渣中冶炼时,金属液中的锰将氧化得较完全,这是因为 (MnO) 是一种碱性氧化物,它可与酸性炉渣中的 (SiO_2) 形成稳定的硅酸盐 $(2\text{Mn} \cdot \text{SiO}_2)$,使 (MnO) 的活度降低,故锰的氧化进行得更强烈,金属中的锰量可被氧化到残量。但是在碱性炉渣中冶炼时,锰的氧化程度还取决于 (FeO) 的活度,若在熔池中加入大量氧化剂,则将使 (FeO) 的浓度增加,并降低其活度,锰将被氧化,金属中锰含量降低。反之,当炉渣中的 (FeO) 的浓度较低,而 (MnO) 的含量较高时,则锰的氧化不仅不能发生,相反会出现锰的还原

现象,且温度愈高,锰的还原愈显著。因此,在碱性炉渣炼钢的末期,由于熔池温度较高,锰的还原反应较显著,从而使钢液中含有较高的锰。所以在实际炼钢过程中,常利用锰的还原情况来判断熔池温度的高低。

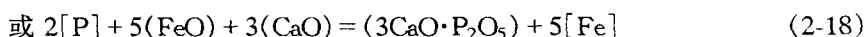
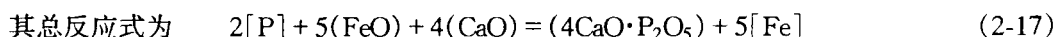
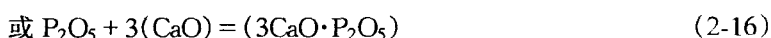
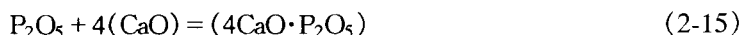
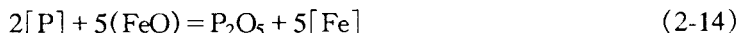
2.1.4 脱磷反应和回磷现象

1. 脱磷反应

炼钢过程中磷主要来源于生铁、废料和铁合金,磷存在于钢中通常是有害的,因此在炼钢过程中应尽量将磷清除掉,这一过程称为脱磷。

磷可大量溶解在铁中,为了将磷从金属中除去,并把脱磷产物留存在渣里,这就必须在碱性炉内进行熔炼,因为碱性炼钢炉耐火材料的主要成分是 MgO ,因此,炉料中可加入多量的石灰或石灰石等碱性熔剂,以造出氧化钙含量高的碱性熔渣,从而可将脱磷产物转移到渣中而被清除。

通常脱磷反应是按下列程序进行,溶于金属中的磷 $[P]$ 与炉渣中的氧化铁 (FeO) 发生氧化作用,生成 P_2O_5 ,然后再与靠加入石灰或石灰石所造成的碱性渣中的氧化钙 (CaO) 发生反应,生成稳定化合物磷酸钙,并进入炉渣而被清除,其反应式如下:



上述反应都是放热反应,因此在温度较低的炼钢初期就可发生脱磷反应,提高温度将不利于脱磷的进行,而有利于磷的还原。从上述反应式中可以看出,增加渣中氧化钙的含量,提高氧化钙的活度,有利于脱磷反应的进行。但是若渣中氧化钙量过高,则会使渣变粘,反而不利于脱磷反应。炉渣脱磷程度常用 $(4CaO \cdot P_2O_5)/[P]^2$ 比值或 $(P_2O_5)/[P]^2$ 的简单比值来描述,比值大表明炉渣脱磷能力强。此外,渣中还必须含有足够数量的氧化铁,这是因为氧化铁在脱磷过程中有双重作用:一方面,它是磷的氧剂,增加渣中氧化铁量,提高其活度,可促进磷的氧化过程;另一方面,它在较低温度下可直接与 P_2O_5 作用形成磷酸铁 $(3FeO \cdot P_2O_5)$ 而随含富铁炉渣被排除掉,故有部分脱磷作用。为提高炉渣中氧化铁含量,在炼钢初期,必须向炼钢炉中加入氧化铁皮、铁矿石造成铁质渣。但渣中氧化铁含量也不能太高,否则将会使 (CaO) 浓度降低,从而影响脱磷效果。为此,要综合考虑炉渣碱度和 (FeO) 含量对炉渣脱磷能力的影响,其关系示于图 2-1。由图可见,当炉渣氧化铁含量一定时,它的碱度愈高,则从金属中转移到炉渣中的磷也愈多。而当炉渣碱度一定时,它的 (FeO) 浓度愈高,则从金属中脱磷的能力也就愈强。金属成分对脱磷反应也有影响,主要是易氧化杂质硅、锰或碳的含量。若易氧化杂质浓度较高时,脱磷过程将受到抑制,这是因为它们能与氧化铁相互作用,使渣中氧含量减少。其中影响较大的是硅,其氧化物 SiO_2 还将影响炉渣的碱度而不利脱磷。最后还要指出,渣量对脱磷反应亦有一定的影响,这是因为在炼钢过程中磷在金属与炉渣中的浓度很快可以接近平衡,为了破坏这个平衡,就要增加渣量,来稀释渣中 P_2O_5 浓度,从而降低渣中磷酸钙的含量,这可以加入不含磷的造渣材料来实现。但是增加渣量就需要消耗附加的热量来加热它,且还要增加铁的损耗。为此,在实际生产中采用使炉渣发泡的自然排渣法或倾动炼钢炉和用耙扒渣

等有目的地排渣法将含有一定量磷的炉渣全部或部分排出,然后在钢水上再加入不含磷的造渣材料造新渣,由于新渣中含磷很低,于是反应的平衡向有利于磷氧化的方向移动,并使它转入渣中。在大多数情况下,造一次新渣就足以能满足脱磷反应的需要。

综上所述,脱磷的基本条件是较低的炉温、较高的炉渣碱度、形成较高氧化铁浓度的氧化性炉渣和造成氧化性炉内气氛,以及降低炉渣中磷的浓度。这些条件在实际生产中可通过以下措施来获得:在冶炼初期钢水温度不太高时脱掉大部分磷;加入石灰或石灰石以增加氧化钙;加入铁矿石或铁鳞以增加氧化铁,或向熔池中吹氧和空气,以形成氧化性炉内气氛;向炉中加入提高流动性的辅助材料或通过搅拌形成活泼的流动性好的炉渣,扒掉旧渣造新渣。

2. 回磷现象

所谓回磷现象是指在炼钢过程的某一时期,当脱磷的基本条件得不到满足时,则已氧化进入炉渣的磷会重新被还原,并返回到钢液中,称此为回磷现象。回磷经常发生在炼钢炉内加入铁合金或出钢的过程中。例如,在炼钢后期,当金属液温度太高,且又加入硅铁、

锰铁等脱氧剂,这时就可能发生回磷现象。这是因为此时炉渣中氧化铁与脱氧剂作用,使金属液中部分硅被氧化成 SiO_2 而进入炉渣,这样不但降低了炉渣中氧化铁的活度,而且由于炉渣中二氧化硅浓度增高,使炉渣碱度降低,从而为回磷提供了有利条件。在炼钢完成后的出钢过程中,钢水流入盛钢桶后,炉渣与含有二氧化硅的酸性耐火材料衬层相互用用,发生如下反应:

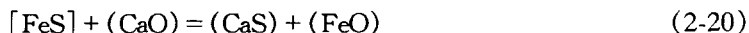


其结果不仅使渣中 (P_2O_5) 浓度增高,而且使炉渣碱度逐渐下降,从而导致钢中发生回磷。

为了防止回磷的发生,在炼钢后期控制钢液温度不过高,同时应尽量减少钢液在盛钢桶内的停留时间。此外,还可向盛钢桶中炉渣加石灰来提高它的碱度,以及采用碱性衬层的盛钢桶等。

2.1.5 脱硫反应

炼钢过程中硫主要来源于生铁、废钢等炼钢炉料和煤气或重油等燃料,由于硫也是钢中有害杂质元素之一,因此在炼钢过程中应尽可能将硫从钢液中除去,这一过程常称之为脱硫。为了将硫在炼钢过程中除去,它和脱磷一样也必须在碱性炼钢炉内进行,最常用的脱硫剂是石灰或石灰石,它们溶于炉渣后便可造出氧化钙含量高的碱性渣,由于硫以硫化铁形式存在于钢中,因此它可与渣中的氧化钙(CaO)在钢液和熔渣的界面处发生以下反应



所形成的化合物 CaS 溶于渣中,而不溶于钢液,这样硫就被排除到渣中。此外,硫化铁也可溶解在碱性渣中,且温度越高溶于渣中的硫化铁越多,这样溶于渣中的硫化铁可与渣中的氧化钙发生相互作用,形成硫化钙,并溶于渣中。其反应式为

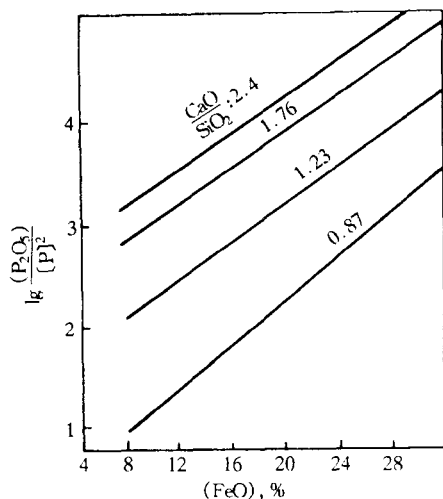
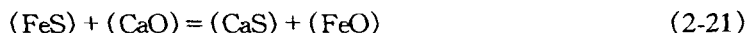
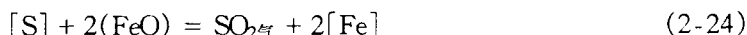


图 2-1 炉渣碱度 $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 和 (FeO) 含量对炉渣脱磷能力 $\lg(\text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}]^2$ 的影响

由于上述反应都是吸热反应,因此炉温高,熔渣中氧化钙越多、氧化铁越少和降低硫在渣中的浓度,则脱硫就越充分。为此,在炼钢过程中必须增加炉渣的碱度或降低炉渣的含氧量,造氧化钙含量高的碱性还原渣。在实际生产中,可通过加石灰或石灰石;扒掉含硫高的初期渣,造无硫的新渣;加入 CaF_2 , MnO 等能降低炉渣粘度的造渣材料,以提高炉渣的流动性;搅拌钢液,以增加钢液与熔渣的接触面积等工艺措施来实现脱硫。

在炼钢过程中,溶于铁液中的一部分硫还可通过与溶解在金属中的氧、喷射入金属内部的氧以及炉渣中的氧化铁发生氧化反应,生成二氧化硫气体,排入气相之中,称此为气化脱硫,其反应式分别为



上述反应一般不能进行到底,故气化脱硫效果一般低于炉渣脱硫。但是在转炉炼钢中,气化脱硫可得到较好的效果,而炉渣脱硫效果则相对较小。

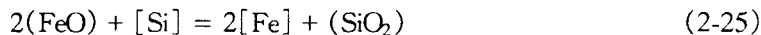
为了进一步降低钢中含硫量,在钢熔炼完毕出钢时,还可在盛钢桶中用氧化钙活度高的合成渣(此渣是在单独炉子中制备的)进行脱硫,或者将固体石灰和萤石的混合物放入盛钢桶内,将钢水冲入,进行搅拌(常用惰性气体喷吹),可取得较好的脱硫效果。

2.1.6 脱氧反应

在炼钢过程中,为了要除去铁液中的碳、硅、锰、磷等杂质元素,需要向铁液中加入铁矿石或吹入纯氧,以提供杂质氧化反应所需要的氧,随着杂质氧化反应的进行和钢中含氧量的不断增加,到氧化精炼的末期,杂质已被氧化至所需要的程度,此时钢液中氧含量相当高,与钢中碳几乎达到平衡,从而会降低钢的力学性能。因此,当钢中杂质元素被除去到规格要求后,应采取一定方法来降低钢液中的含氧量,称此为脱氧。脱氧是炼钢过程的最后步骤,在很大程度上影响着钢的质量。炼钢生产中所采用的基本脱氧方法有扩散脱氧和沉淀脱氧两种。

1. 扩散脱氧

扩散脱氧的基本原理是根据分配定律:在一定温度下,氧在炉渣和钢液中的浓度之比是一个常数。当向渣面上加脱氧剂时,渣中氧化铁含量随之减少,钢液中氧便逐渐向炉渣中扩散,从而使钢中含氧量减少,并使渣中的氧和钢液中的氧浓度之比保持常数。当向渣面重新加入新的脱氧剂时,渣中氧化铁和其它氧化物再次受到还原,钢液中的氧又将通过扩散转入炉渣。渣中氧化铁浓度愈低,则脱氧过程进行得愈快、愈完全。因此,重复多次向渣面加脱氧剂,最终可使钢中含氧量降到一定数值。常用的扩散脱氧剂有硅铁粉、炭粉,其脱氧反应分别为



扩散脱氧的一个必要条件是炉内尽可能保持还原性炉气和炉渣,以防止用还原剂处理炉渣时被大量烧损。由于转炉和平炉具有氧化特征,故几乎不能也不宜采用扩散脱氧。而电弧炉炼钢在还原期可以造成保持还原气氛,故扩散脱氧主要应用于电弧炉炼钢。但是为了缩短电弧炉炼钢的还原期,在实际操作中,还是采用扩散和沉淀两者结合的综合脱氧法。

扩散脱氧的优点是脱氧产物不是在钢液内部产生,而是在熔渣中产生,故钢液没有被非金属夹杂物污染的危险,钢液较为纯净。扩散脱氧的主要缺点是脱氧速度慢、时间长、设备生产