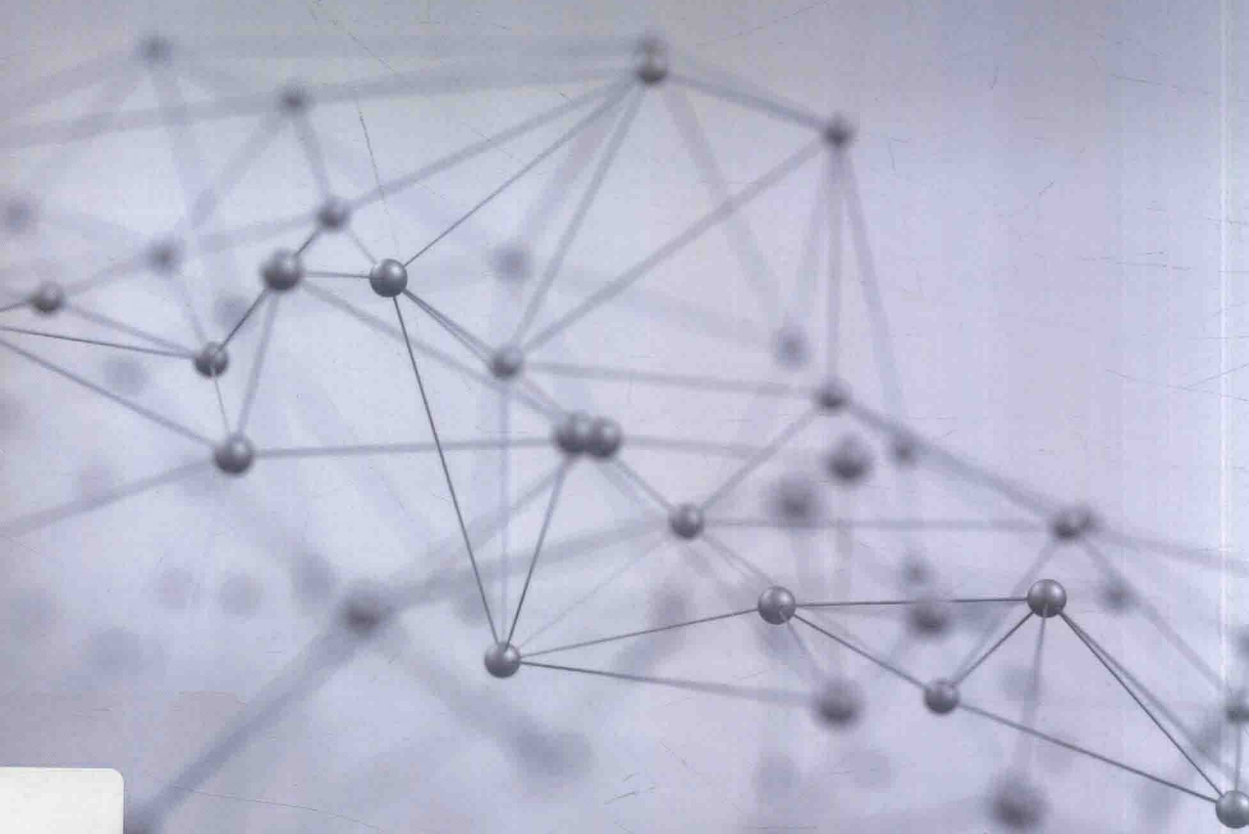


普通高等学校材料类新形态规划教材

材料工程基础

主 编 王小红

副主编 王 平 黄本生 吕东莉



科学出版社

普通高等学校材料类新形态规划教材

材料工程基础

主 编 王小红

副主编 王 平 黄本生 吕东莉

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书从材料科学与工程一级学科的教学需求出发,以金属材料的制备、成形为主线,系统地介绍金属材料从矿石原料到成品材生产过程中涉及的主要基础理论及工艺方法,在此基础上介绍薄膜材料及复合材料的基础理论与常见工艺。

本书可作为材料科学与工程等专业的教材,也可作为与材料科学相近专业的研究生或本科生的教材或参考书,同时能为材料工程的相关工作人员及工程技术人员提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料工程基础 / 王小红主编. — 北京: 科学出版社, 2019.6

普通高等学校材料类新形态规划教材

ISBN 978-7-03-061171-0

I. ①材… II. ①王… III. ①工程材料 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 086739 号

责任编辑: 任 俊 陈 琼 / 责任校对: 樊雅琼

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张: 13

字数: 318 000

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

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

当前，我国正处于由制造大国向制造强国转变的关键时期，为适应“中国制造 2025”对材料类人才培养的需求，本书在编写过程中着重于主流工艺、先进工艺的介绍，对落后的工艺内容进行了删减，如在第 1 章钢铁冶金中仅介绍转炉炼钢、电炉炼钢和连铸工艺，删除平炉炼钢工艺及模铸工艺的相关内容。

本书的核心任务是阐明材料制备、加工的基础理论和基本工艺原理、方法、质量控制。其主要特点是在工业生产过程中占主导地位的钢铁材料为主线，着重介绍其熔炼、连铸、液态成形、压力加工、焊接的基本原理和常用方法，以及冶金质量控制；在此基础上阐述薄膜材料、复合材料的基础理论与常见制备工艺及其特点。

本书是在“西南石油大学教材建设项目”和西南石油大学材料科学与工程学院 2018 年“双一流建设”教材专项（2018CLY-JC-005）的资助下，借鉴北京工业大学出版社 2004 年出版的《材料工程基础》，结合近 5 年本课程的教学改革实践精心编写而成的一本高等理工院校材料科学与工程专业本科生用专业基础课教材。全书共 6 章，其中第 1 章、第 2 章、第 6 章由王小红编写，第 3 章由吕东莉编写，第 4 章由黄本生编写，第 5 章由王平编写。

材料工程所涉及的知识范畴十分广泛，学科交叉，内容丰富，新工艺、新技术的发展日新月异，由于编者的专业知识和理论水平有限，书中难免存在疏漏和不足之处，恳请读者指出，以便修改。最后，编者对编写过程中参考的国内外有关教材、科技著作、文献的作者致以深切的谢意，对所有支持、帮助和关心“材料工程基础”课程建设和教材编写工作的专家、同仁表示诚挚的感谢。

编 者

2019 年春

目 录

第 1 章 钢铁冶金	1
1.1 钢铁冶金热力学基本原理	1
1.2 高炉炼铁	2
1.2.1 炼铁原料	2
1.2.2 高炉设备	5
1.2.3 高炉冶炼过程主要理化反应	6
1.2.4 高炉冶炼产品	10
1.3 炼钢	10
1.3.1 炼钢原料	10
1.3.2 炼钢设备	14
1.3.3 炼钢过程的理化反应	17
1.4 连铸	24
1.4.1 连铸设备	24
1.4.2 连铸工艺	25
1.4.3 连铸坯的凝固结构	26
思考题	28
第 2 章 金属材料的液态成形与半固态成形	30
2.1 液态成形基本理论	30
2.1.1 概述	30
2.1.2 液态成形合金性能	30
2.1.3 铸件中的缩孔和缩松	37
2.1.4 铸造应力、变形与裂纹	39
2.1.5 铸件中的偏析	43
2.1.6 铸件中的气体	44
2.1.7 铸造合金中的夹杂物	45
2.2 铸造工艺	46
2.2.1 砂型铸造	46
2.2.2 金属型铸造	48
2.2.3 压力铸造	49
2.2.4 熔模铸造	50
2.2.5 离心铸造	51
2.2.6 实型铸造	52
思考题	53

第3章 塑性成形	54
3.1 塑性成形基础理论	54
3.1.1 金属的塑性与塑性变形	54
3.1.2 金属塑性变形中组织与性能的变化	58
3.1.3 影响金属塑性和变形抗力的因素	63
3.2 轧制	71
3.3 锻造	76
3.3.1 概述	76
3.3.2 锻前加热和锻后冷却对锻件质量的影响	77
3.3.3 自由锻	79
3.3.4 模锻	82
3.4 挤压	85
3.5 拉拔	87
3.6 冲压	89
3.6.1 冲裁	89
3.6.2 弯曲	90
3.6.3 拉深	91
3.7 特种塑性成形加工	92
思考题	96
第4章 材料的焊接	97
4.1 焊接基本理论	97
4.1.1 焊接冶金过程	97
4.1.2 焊接过程组织转变	102
4.1.3 焊接应力与变形	107
4.1.4 材料的焊接性	115
4.2 常用焊接方法	117
4.2.1 熔焊	117
4.2.2 压力焊	129
4.2.3 钎焊	134
4.3 其他焊接方法	136
思考题	139
第5章 薄膜的制备技术	141
5.1 薄膜材料基础	141
5.2 物理成膜	142
5.2.1 真空蒸发镀膜	142
5.2.2 溅射镀膜	148
5.2.3 脉冲激光沉积	155
5.2.4 离子成膜	155

5.2.5 分子束外延	157
5.3 化学成膜	157
5.3.1 CVD 原理及特点	157
5.3.2 CVD 装置	160
5.4 液相反应沉积	165
5.4.1 液相外延	165
5.4.2 化学镀	165
5.4.3 电化学沉积	166
5.4.4 溶胶-凝胶法	167
5.4.5 LB 膜法	168
思考题	169
第 6 章 材料的复合	170
6.1 复合材料基础	170
6.1.1 概述	170
6.1.2 复合材料的界面	173
6.1.3 复合准则与复合材料设计	175
6.2 金属基复合材料制备与加工	183
6.2.1 非连续增强复合材料的制备与加工	183
6.2.2 连续增强复合材料的制备与加工	187
6.2.3 原位复合材料的制备与加工	193
思考题	194
参考文献	196

第1章 钢铁冶金

1.1 钢铁冶金热力学基本原理

在等温、等压条件下，有几种物质参加的化学反应可写为



对此反应，有

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R) - (aG_A + dG_D) = \sum G_{\text{prod}} - \sum G_{\text{react}} \quad (1-2)$$

$\Delta G < 0$ ，反应正向进行； $\Delta G > 0$ ，反应逆向进行； $\Delta G = 0$ ，反应达到平衡。

标准生成吉布斯自由能 (ΔG^\ominus) 是指处于标准状态的最稳定单质生成处于标准状态下的物质 (1mol) 的吉布斯自由能变化，单位为 J/mol。在冶金过程中，常采用简单的线性二项式表示标准吉布斯自由能随温度的变化^①：

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - \Delta S^\ominus T \quad (1-3)$$

图 1-1 为各种氧化物的 ΔG^\ominus - T 关系图，可以反映纯物质和氧气生成氧化物的标准生成吉布斯自由能变化。

$$\Delta G^\ominus = RT \ln \left(\frac{\mu_{\text{O}_2}}{D^\ominus} \right)$$

式中， ΔG^\ominus 为氧化物的氧势； R 为气体常数，8.314J/(mol·K)； T 为热力学温度(K)； μ_{O_2} 为氧分压为 p_{O_2} 时的化学势； D^\ominus 为氧分压为 1 个大气压时的标准化学势，故图 1-1 也称为氧化物的氧势图。由图 1-1 可见，氧化物的氧势线越低，该氧化物越稳定，对应的金属元素越活泼。钢铁冶金中主要氧化物的稳定性由强到弱的顺序是：CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂、MnO、FeO、P₂O₅。FeO、P₂O₅ 最不稳定，在生产过程中几乎全部被还原；MnO 大部分被还原；SiO₂ 小部分被还原；CaO、MgO、Al₂O₃ 几乎不被还原。

1. 金属还原剂

在标准状态下，氧势线在下的氧化物对应的元素可以还原氧势线在上的氧化物。用位置低的元素还原位置高的氧化物时，两者相距越远越好，因为反应的 ΔG^\ominus 的负值越大，反应进行得越彻底。Mn、Si、Al 能还原 FeO。Al 还原 FeO 最彻底，Si 次之，Mn 最弱。

2. 碳质还原剂

图 1-1 中绝大多数直线倾斜向上，说明这些氧化物的稳定性随温度升高而降低。由碳和氧反应生成 CO 的氧势线向右下方倾斜，即随温度升高，CO 的稳定性升高。由于 CO 线的斜

^① 我国国家标准中规定 101.325kPa 为标准压力，用 p^\ominus 表示。对于气相系统，每种气态物质的压力均处于标准压力时为标准态；对于液体和固体物质，其标准态是纯液体和固体中最稳定的晶态。处于标准压力下的理想溶液，浓度为标准浓度 $C^\ominus = 1\text{mol/L}$ 时的状态即该溶液的标准态。标准态没有特别指明温度，通常用的是 298.15K (可近似为 298K)，可不必指出。若为其他温度，则需在右下角标出该温度数值。

率与其他氧化物线的斜率相反，它与每条线都有交点，交点对应的温度就是碳还原该氧化物的最低温度，高于该温度，碳即为该氧化物的还原剂。理论上讲，只要温度足够高，碳可以还原所有金属氧化物。

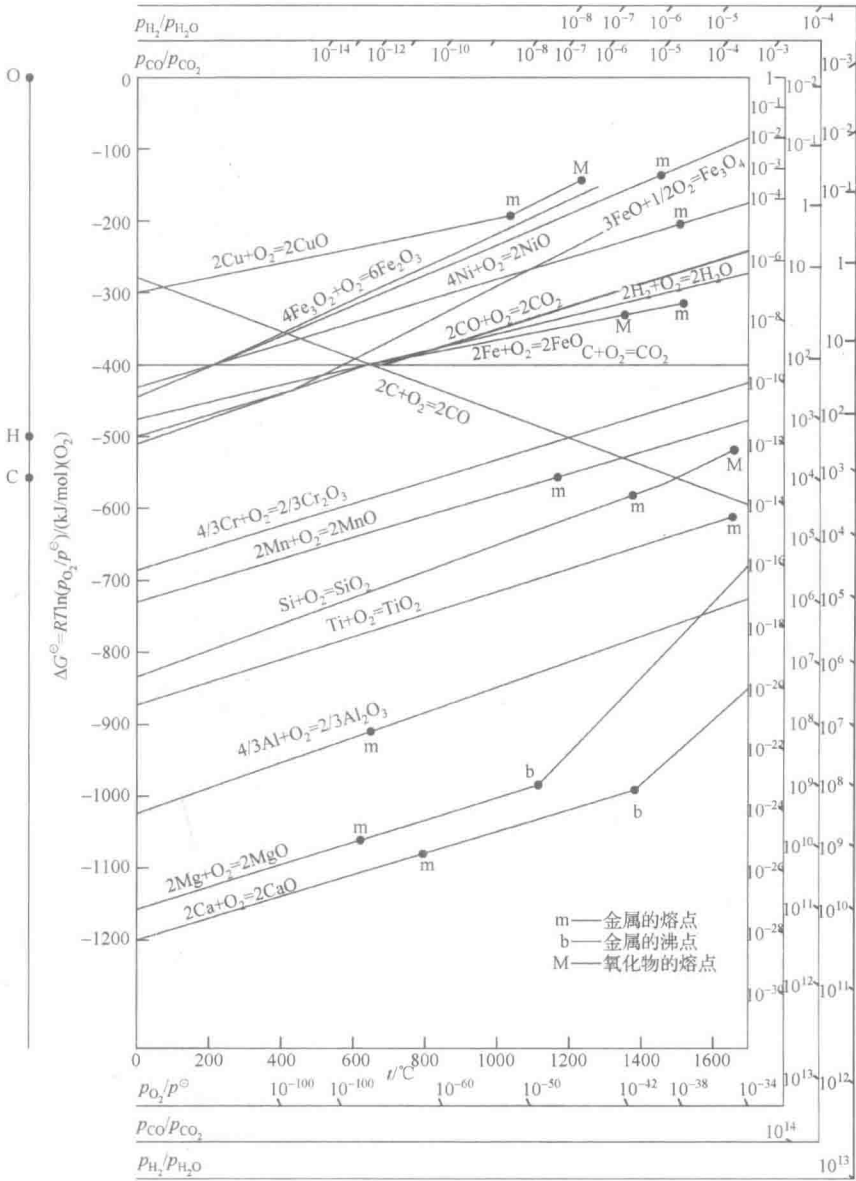


图 1-1 氧化物的标准生成吉布斯自由能与温度 ($\Delta G^\ominus - T$) 的关系图

1.2 高炉炼铁

1.2.1 炼铁原料

高炉 (blast furnace) 炼铁的原料主要是铁矿石、燃料和熔剂。

1. 铁矿石

铁矿石通常由一种或几种含铁矿物和脉石组成。含铁矿物中的铁以磁铁矿(Fe_3O_4)、赤铁矿(Fe_2O_3)、褐铁矿($m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)或菱铁矿(FeCO_3)等化合物形式存在,主要含铁矿物特征如表 1-1 所示。

表 1-1 主要含铁矿物特征

矿石名称	化学式	理论含铁量 (质量分数)/%	矿石密度 (t/m^3)	颜色	冶炼性能		
					实际含铁量(质量分数)/%	有害杂质	强度及还原性
磁铁矿	Fe_3O_4	72.4	5.2	黑色	45~70	S、P 高	坚硬、致密、难还原
赤铁矿	Fe_2O_3	70.0	4.9~5.3	红色	55~60	S、P 低	软、较易破碎、易还原
褐铁矿	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66.1	4.0~5.0	黄褐色 暗褐色 绒褐色	37~55	S 低 P 高低不等	疏松、易还原
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62.9	4.0~4.5				
	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60.9	3.0~4.4				
	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60.0	3.0~4.2				
菱铁矿	FeCO_3	48.2	3.8	灰色带黄褐色	30~40	S 低 P 高	易破碎、焙烧后易还原

高炉炼铁对铁矿石的质量要求主要有以下六个方面。

(1) 含铁量高。铁矿石中的含铁量在很大的范围内(30%~70%)变动。含铁量小于 45%的为贫矿,含铁量大于 45%的为富矿。富矿含铁量多,杂质较少,可直接进行冶炼。贫矿在冶炼前需要进行选矿,以提高其含铁量,然后制成烧结矿或球团矿,才能进行冶炼。

(2) 还原性好。气孔率是影响还原性最重要的因素,凡是气孔率大的矿石(如褐铁矿的气孔率可达 40%~80%)或气孔呈开口状多的、孔径较大的矿石,其还原性就较好。

(3) 粒度。粒度直接影响还原的速度。粒度太大时,由于矿石与还原气体的接触面较小,还原所需的时间长,所以矿石的粒度越小越好。但是粒度也不能太小,因为太小的粒度会使高炉的透气性变差。

(4) 脉石成分。脉石的主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , CaCO_3 或 MgO 含量很少。一般希望脉石中酸性氧化物少,碱性氧化物多。碱性氧化物与酸性氧化物的比值越接近于 1,炼铁所需的熔剂就越少。当铁矿石中碱性氧化物与酸性氧化物的比值在 1 以上时,这种铁矿石称为自熔性矿石,冶炼时不需要添加熔剂。

(5) 杂质含量少。铁矿石中的有害杂质主要有硫、磷、铅、锌、砷等。一般规定铁矿石中 $w(\text{S}) < 0.15\%$, $w(\text{P}) < 0.40\%$, $w(\text{As}) < 0.10\%$, $w(\text{Zn}) < 0.10\%$ 。在铁矿石中也常含有一些有益的元素,如锰、镍、铬、钒、钛。这些元素可改善钢的性能,但在生铁冶炼过程中,某些元素的含量过多也会发生不好的作用,所以对这些元素的含量也要适当控制。习惯上,当铁矿石中 $w(\text{Mn}) > 5\%$, $w(\text{Ni}) > 0.2\%$, $w(\text{Cr}) > 0.6\%$, $w(\text{V}) > 0.15\%$ 时,称为复合铁矿石。

(6) 一定的强度。铁矿石需具有一定的强度,使其在高炉中不易被炉料压碎或被炉气吹走。

铁矿石的性质在不同程度上影响着高炉的产量、焦比、成本及其他技术经济指标。由于自然开采的铁矿石大小不均,或含脉石、砂粒过多,为保证高炉冶炼过程的顺利进行,在冶炼前必须对铁矿石进行破碎、筛分、选矿、烧结或造块处理,使其满足高炉炼铁对铁矿石质量的要求。

2. 燃料

高炉冶炼主要依靠燃料的燃烧而获得热量，高炉燃料包括焦炭和煤粉。

高炉冶炼常用的燃料是焦炭。焦炭是把炼焦的煤粉或几种煤粉的混合物装在炼焦炉内，隔绝空气加热到 1000~1100 °C，干馏后留下的多孔块状物质。焦炭在高炉炼铁中的主要作用如下。

(1) 燃烧时放热作为热源。焦炭在风口前燃烧放出大量热量并产生煤气，煤气在上升过程中将热量传给炉料，使高炉内的各种物理化学反应得以进行。高炉冶炼过程中的热量有 70%~80% 来自焦炭的燃烧。

(2) 提供还原剂。焦炭燃烧产生的 CO 气体及焦炭中的碳是铁矿石中金属氧化物的还原剂。

(3) 起支撑料柱的骨架作用。焦炭在料柱中占 1/3~1/2 的体积，尤其在高炉下部高温区只有焦炭以固体状态存在，对料柱起骨架作用，维持高炉下部料柱的透气性。

焦炭作为燃料应满足含碳量高，有害杂质硫、磷及水分、灰分、挥发物含量低，在常温及高温下有足够的机械强度，气孔率大，粒度均匀等要求。对焦炭的要求见表 1-2。

表 1-2 高炉炼铁用焦炭的成分及物理性质

成分 w/%					物理性质			
挥发物	硫	磷	水分	灰分	发热量/(J/kg)	抗压强度/(kg/cm ²)	气孔率/%	粒度(直径)/mm
<1.5	0.5~1.0	≤0.05	2~6	7~13	25080~29288	>100	49~80	25~80

3. 熔剂

高炉炼铁时加入熔剂主要是为了实现渣、铁的良好分离，使铁液能顺利从炉缸流出。铁矿石中的脉石及燃料中的灰分都含有一些熔点很高的化合物，这些化合物在冶炼温度下不能熔化成液体，但可与加入的熔剂生成低熔点化合物，造成密度小于铁的渣，从而使脉石与铁液分离。

高炉炼铁时加入熔剂生成具有一定碱度的炉渣，利用硫与钙结合生成 CaS 的特性，使硫与熔剂反应并以 CaS 的形式进入渣中，起到脱硫的作用，确保生铁质量。

根据矿石中脉石成分的不同，高炉冶炼使用的熔剂可分为碱性、酸性和中性三类。

(1) 碱性熔剂。矿石中的脉石主要为酸性氧化物时，使用碱性熔剂。由于燃料灰分的成分和绝大多数矿石的脉石成分都是酸性的，普遍使用碱性熔剂。常用的碱性熔剂有石灰石 (CaCO₃)、白云石 (CaCO₃·MgCO₃)、菱镁石 (MgCO₃)，其中石灰石是最常用的熔剂。

(2) 酸性熔剂。高炉使用主要含碱性脉石的矿石冶炼时，可加入酸性熔剂。酸性熔剂主要有硅石 (SiO₂)、蛇纹石 (3MgO·2SiO₂·2H₂O)、均热炉渣 (主要成分为 2FeO·SiO₂) 及含酸性脉石的贫铁矿等。生产中用酸性熔剂的情况很少，只有在某些特殊情况下才考虑加入酸性熔剂。

(3) 中性熔剂。当矿石和焦炭灰分中 Al₂O₃ 很少，渣中 Al₂O₃ 含量很低，炉渣流动性很差时，在炉料中加入高铝原料作为熔剂，如铁矾土和黏土页岩。生产中极少遇到这种情况。

1.2.2 高炉设备

高炉设备由高炉本体及附属的上料系统(料车、料箱)、送风系统(7)、煤气除尘系统(5)、渣铁处理系统(炉缸、炉腹及盛渣桶)、喷吹系统(7)组成,如图 1-2 所示。上料系统的主要任务是及时、准确、稳定地将合格的原料送入高炉。送风系统的主要任务是连续、可靠地供给高炉所需要的热风。煤气除尘系统的主要任务是回收高炉煤气,使其含尘量降至 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 以下,满足用户对煤气质量的要求。渣铁处理系统的主要任务是及时处理高炉排放的渣铁,保证高炉生产正常进行。喷吹系统的主要任务是向高炉内喷吹煤粉、富氧鼓风,使高炉节焦增产。

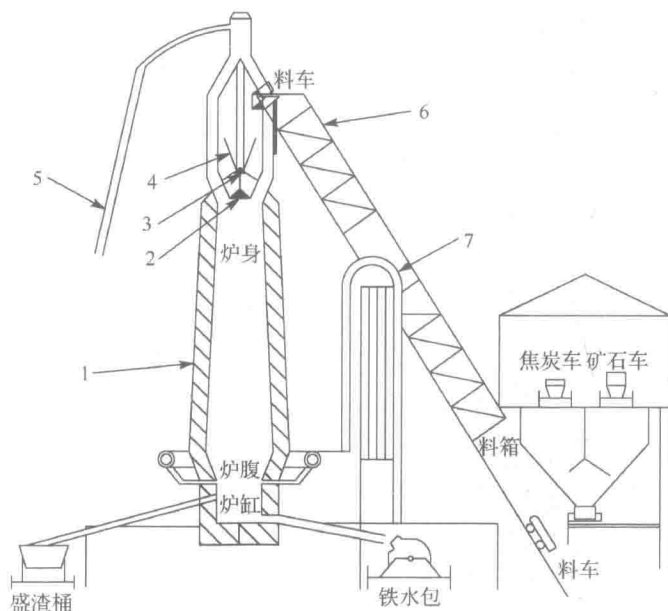


图 1-2 高炉设备示意图

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

高炉本体是炼铁的主体设备,其结构如图 1-3 所示。高炉本体包括高炉内型、高炉钢结构、炉衬(13)、高炉基础(1,2)、风口(20)、渣口(22)、铁口(21)以及高炉冷却设备(14,15,16,17)。高炉内型是由炉墙围成的内部工作空间,包括炉喉(7)、炉身(8)、炉腰(9)、炉腹(10)、炉缸(11),高炉冶炼就在该空间中进行。高炉钢结构包括炉壳(3)、炉体支柱(4)。高炉炉衬(13)(包括炉底(12))由耐火砖砌筑而成,它构成了高炉内部工作空间并防止部分热量向外散发。高炉基础由基座(1)和基墩(2)组成。基座用钢筋混凝土构成,它的上方基墩则用耐热混凝土,以防高温破坏。冷却设备埋在炉衬与炉壳之间,以便对炉衬进行冷却。

高炉内型需具备如下条件。

(1) 能燃烧较多数量的燃料,在炉缸形成环形循环区,有利于活跃炉缸和疏松料柱,能贮存一定量的渣和铁。

(2) 适应炉料下降和煤气上升的规律,减少炉料下降和煤气上升的阻力,为顺行创造条件,有效地利用煤气的热能和化学能,降低燃料消耗。

(3) 易于生成保护性的渣皮,有利于延长炉衬寿命,特别是炉身下部的炉衬寿命。

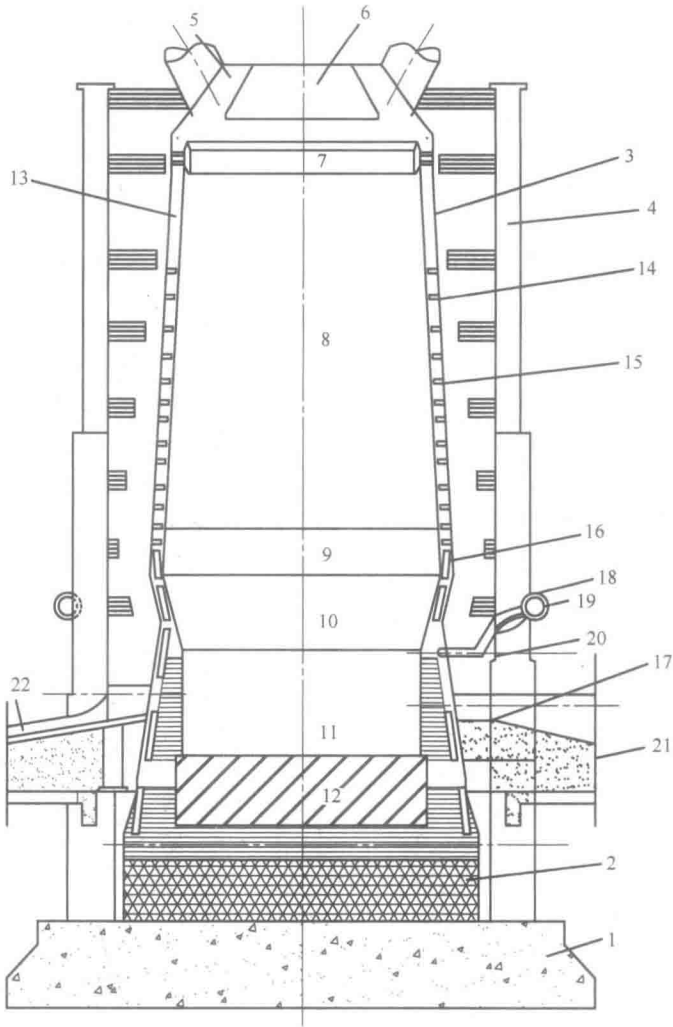


图 1-3 高炉本体

- 1-基座；2-基墩；3-炉壳；4-支柱；5-大料斗；6-大料钟；7-炉喉；8-炉身；9-炉腰；
10-炉腹；11-炉缸；12-炉底；13-炉衬；14-冷却水箱；15-冷却板；16-镶砖冷却壁；
17-光面冷却壁；18-热风围管；19-热风弯管；20-风口；21-铁口；22-渣口

1.2.3 高炉冶炼过程主要理化反应

高炉工作时，炉料由料车按一定程序和数量倒入小料钟，然后根据布料器工作制度旋转一定角度，打开大料钟，把小料钟内的炉料装入大料钟。待炉喉料面下降到预定位置时，提起探料设备，同时发出装料指示，打开大料钟，把一批炉料装入炉喉。

高炉冶炼是一个连续生产过程。整个过程是从风口前燃料燃烧开始的，风口区煤气温度高达 $1800\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 。燃料燃烧产生的高炉煤气不断上升，并与下降的炉料进行热交换，高炉煤气到达炉顶时，温度下降到 $150\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。高炉内的原料受逆流而上的高温还原气流的作用，不断加热、分解、还原、熔融、滴落，并最终形成渣铁熔体而分离。下面着重介绍高炉冶炼的理化过程。

1. 燃料的燃烧

当红热的焦炭从上而下落到风口附近时,与风口吹入的热空气按式(1-4)进行燃烧,放出大量的热,产生 1600~1750℃的高温。



焦炭燃烧生成的 CO_2 气体上升遇到赤热的焦炭被还原成 CO (式(1-5)),生成的 CO 热气体上升并与铁矿石接触,使铁矿石中的铁氧化物发生还原反应。

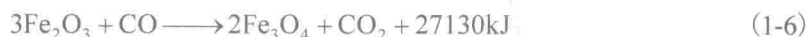


2. 铁的还原

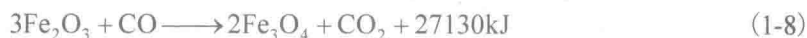
高炉中铁矿石的还原分为直接还原和间接还原。

间接还原是指铁矿石入炉后,在加热温度未超过 1000℃的高炉中上部,以煤气中的 CO 作为还原剂将铁氧化物中的高价铁还原为铁的过程。由于这种还原过程不是直接用焦炭中的固定碳作为还原剂,称为间接还原。

炉温低于 570℃时,间接还原反应分为两步:



炉温高于 570℃时,间接还原反应分为三步:



上述反应的特点如下。

(1)从 Fe_2O_3 还原成 FeO ,除式(1-9)为吸热反应外,其余反应均为放热反应。

(2) Fe_2O_3 分解压力较大,可以被 CO 全部还原成 Fe_3O_4 。

(3)除从 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 的反应不可逆外,其余反应都是可逆的,反应进行的方向取决于气相反应物和生成物的含量。

直接还原是指在 950℃以上用固定碳还原铁氧化物的过程,其反应方程式如式(1-11)所示。在直接还原的过程中,由式(1-12)生成的碳起了很大作用。



3. 生铁的渗碳过程

从矿石中还原出的铁是固态海绵状的,含碳量极低。还原出的海绵铁在下落过程中不断吸收碳并熔化,最后得到含碳量较高(一般为 4%左右)的液态生铁。

高炉中铁的渗碳包括三个阶段。

第一阶段是固体金属铁的渗碳，即海绵铁的渗碳。其反应为



在这一阶段的渗碳过程中，CO 在低温下分解产生的炭黑（粒度极小的固定碳）（式(1-14)）化学活泼性很强，可与海绵铁发生反应生成固态的 Fe_3C （式(1-15)）。因此，第一阶段的渗碳通常发生在 800°C 以下的区域，即高炉炉身的中上部位有少量金属铁出现的固相区域。这一阶段的渗碳量占全部渗碳量的 1.5% 左右。



第二阶段为液态铁的渗碳。在铁滴形成之后，铁滴与焦炭直接接触产生渗碳，其反应如式(1-16)所示。在液态条件下铁滴与焦炭接触条件得到改善，加快了渗碳过程，生铁含碳量立即增加到 2% 以上，到炉腹处的金属铁中已含有 4% 的碳了，与最终生铁的含碳量差不多。



第三阶段是指炉缸内的渗碳过程。炉缸部分渗碳量很少，一般只有 0.1%~0.5%。

4. 非铁元素的还原

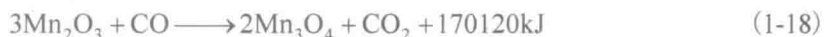
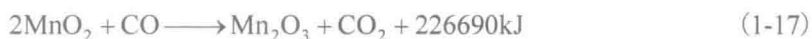
高炉内除铁元素外，还有锰、硅、磷等其他元素的还原。根据各氧化物的分解压，可知铜、砷、钴、镍最易还原，在高炉内几乎全部被还原，锰、钒、硅、钛等较难还原，只有部分被还原进入生铁。

1) 锰的还原

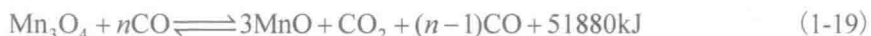
高炉中的锰是由铁矿石带进的，以 MnO_2 形态存在。高炉内锰氧化物的还原是从高价向低价逐级进行的，即



气体还原剂把高价锰氧化物还原到低价 MnO 是比较容易的，因为 MnO_2 和 Mn_2O_3 的分解压比较大。在 $p_{\text{O}_2}=98066.5\text{Pa}$ 时， MnO_2 分解温度为 565°C ， Mn_2O_3 分解温度为 1090°C ，其反应是不可逆的：



Mn_3O_4 的还原为可逆反应：



但 MnO 是相当稳定的化合物，其分解压比 FeO 分解压小得多。在 1400°C 的纯 CO 气流中，只有极少量的 MnO 被还原，平衡气相中的 CO_2 含量只有 0.03%，由此可见，高炉内 MnO 不能进行间接还原。MnO 的直接还原也是通过气相反应进行的，反应式为

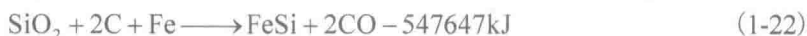


2) 硅的还原

生铁中的硅主要来自铁矿石中的脉石和焦炭灰分中的 SiO_2 。 SiO_2 是比较稳定的化合物, 其分解压很低 (1500°C 时为 $3.6 \times 10^{-19} \text{MPa}$), 生成热很大, 所以 Si 比 Fe、Mn 更难还原。 SiO_2 只能在高温下靠固定碳直接还原, 其反应方程式为



高炉内由于 Fe 的存在, 还原出来的 Si 能与 Fe 在高温下形成很稳定的硅化物 FeSi (包括 Fe_3Si 和 FeSi_2 等) 而溶解于铁中, 因此降低了还原时的热消耗和还原温度, 有利于 Si 的还原。其反应式为



3) 磷的还原

炉料中的磷主要以磷酸钙 ($(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, 又称磷灰石) 的形式存在, 有时也以磷酸铁 ($(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 又称蓝铁矿) 的形式存在。

磷灰石是较难还原的, 它的高炉内首先进入炉渣, 被炉渣中的 SiO_2 置换出自由态的 P_2O_5 再进行直接还原:



蓝铁矿脱水后比较容易还原, 在 900°C 时用 CO (用 H_2 则为 700°C) 可以从蓝铁矿中还原出 P。低于 950°C 时, 蓝铁矿发生间接还原:



高于 1000°C 时进行直接还原:



还原生成的 Fe_2P 和 P 都溶于铁水中。

5. 去硫

高炉中的硫主要来自铁矿石、焦炭和喷吹燃料。炉料中的焦炭带入的硫量最多, 占 60%~80%, 而铁矿石带入的硫一般不超过 1/3。焦炭中的硫主要是有机硫, 另一部分以硫化亚铁 (FeS) 和硫酸盐的形态存在于灰分中。矿石及熔剂中的硫则主要以黄铁矿 (FeS_2) 的形态存在, 有少量以硫酸钙、硫酸钡及其他金属 (Cu、Zn、Pb) 的硫化物形态存在。

生铁中的硫以 FeS 的形式存在, 降低了生铁的质量。为了限制生铁中的含硫量, 可在炉料中加入石灰石使其发生式 (1-27) 的反应, 生成的 CaS 进入渣中。



6. 造渣

造渣是矿石中的废料、燃料中的灰分与熔剂的熔合过程, 熔合后的产物就是渣。高炉炉渣主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 组成, 并含有少量的 MnO、FeO 和 CaS 等。炉渣不与熔融的金属液互溶, 又比熔融的金属液轻, 因此浮在熔体的上面。

根据添加剂的种类不同,炉渣可分为酸性渣、碱性渣和中性渣。

炉渣具有重要的作用,它通过熔化各种氧化物控制金属的成分;浮在金属液表面的炉渣能保护金属,防止金属被过分氧化,防止热量损失,起到绝热作用,保证金属不致过热。

1.2.4 高炉冶炼产品

1. 生铁

高炉冶炼的主要产品是生铁。生铁是指含有 C、Si、Mn、P、S 等元素的合金,其含碳量一般为 2.11%~4.30%。根据生铁里碳存在形态的不同,可将生铁分为炼钢生铁、铸造生铁、特种生铁。炼钢生铁中碳以 Fe_3C 形式存在,断面呈银白色,故又称白口生铁,常用作炼钢原料。铸造生铁的特点是含硅较多,其中的碳以游离的石墨形式存在,断面呈灰色,故又称灰口生铁,常用作铸造车间的原料。特种生铁包括高锰、高硅生铁,在炼钢时作为脱氧剂或炼制合金钢时的附加材料。

2. 高炉煤气

高炉煤气中含有 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 和 N_2 ,可作为工业上的燃料,经除尘后可用来加热热风炉、炼焦炉和满足日常生活需要。

3. 炉渣

炉渣成分与水泥相近,其中含有约 50%的 CaO ,可用来制造水泥、砖或高温陶瓷等材料。

1.3 炼 钢

1.3.1 炼钢原料

1. 金属料

1) 铁水

铁水是转炉炼钢的主要原材料,一般占装入量的 70%~100%。铁水的物理热和化学热是转炉炼钢的主要热源,因此,对入炉铁水的温度和化学成分有一定的要求。

(1) 铁水温度。铁水温度是铁水含物理热的标志,铁水物理热占转炉热量收入的 50%左右。铁水温度过低,会导致炉内热量不足,影响熔池升温 and 元素氧化进程,同时不利于化渣和去除杂质,还容易导致喷溅。我国企业一般规定铁水入炉温度应高于 1250°C ,并保持稳定。

(2) 铁水化学成分。铁水中元素氧化放热是转炉炼钢的主要热源,硅、锰、磷氧化都会放热。硅是重要的发热元素之一,计算表明铁水中含硅量每增加 0.1%,废钢加入量可提高 1.3%~1.5%,铁水中含硅量以 0.5%~0.8%为宜。锰不仅是弱发热元素,还是有益元素,其氧化后生成的 MnO 能促进石灰溶解,加速成渣,减少助熔剂的用量和炉衬侵蚀,减少合金化时的锰铁消耗,有利于提高钢水纯净度并减少硫的危害。但是,高炉冶炼含锰量高的铁水