

面向

21


世纪材料科学与工程高等
教育改革试用教材
所院校材料科学与工程学科
公共专业课系列共建教材

材料工程基础

周美玲 谢建新 朱宝泉 主编

北京工业大学出版社

面向 **21** 世纪材料科学与工程高等教育改革试用教材
所院校材料科学与工程学科公共专业课系列共建教材



材 料 工 程 基 础

周美玲 谢建新 朱宝泉 主编

北京工业大学出版社

内 容 提 要

随着当代新材料的发展和对传统材料的要求的提高,材料制备工程的成材技术已成为实现高性能材料应用的基础。

本书是针对材料科学与工程一级学科教学的需要而编写的高等院校材料学科教材,它首次将三大材料的制备科学与技术融为一门课程。全书围绕金属、陶瓷、高分子三大材料成材过程的技术原理、工艺和方法,论述了材料制取合成、材料加工成形、材料改性与表面加工以及材料的复合。使学生在获得较广泛的材料工程基础知识的同时,掌握材料制备过程中的基本科学原理和技能,从而能根据所确定材料的性能、结构与应用要求,提出材料制备加工的方案与方法。

图书在版编目(CIP)数据

材料工程基础/周美玲,谢建新,朱宝泉主编. —北京:北京工业大学出版社, 2004.1

面向 21 世纪材料科学与工程高等教育改革试用教材.
21 所院校材料科学与工程学科公共专业课系列共建教材
ISBN 7 - 5639 - 0932 - X

I. 材... II. ①周... ②谢... ③朱... 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(2001)第 21175 号

材料工程基础

周美玲 谢建新 朱宝泉 主编

北京工业大学出版社出版发行

邮编: 100022 电话: 67392308

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

※

2001年4月第1版 2004年1月第3次印刷

787mm × 1092mm 16开本 28.5印张 702千字

印数: 7001~12000册

ISBN 7-5639-0932-X/G · 509

定价: 40.00元

出版说明

为适应面向 21 世纪材料科学与工程高等教育改革的需要, 全国 21 所高等院校在“材料教育改革交流研讨会”上, 就共建材料科学与工程学科公共专业课 (7 门) 系列教材达成共识, 成立了由 9 所院校组成的“共建教材编写协作组”, 负责本系列教材的编写组织工作。系列教材的编写得到各院校相关领导与教师的重视, 得到北京工业大学教材建设基金的支持, 并被列入北京市教委教育科研项目。

本系列教材内容界定在“材料科学与工程”一级学科范围内, 试图成为材料科学与工程类二级学科专业 (教育部新的学科专业目录) 或一级学科专业 (材料科学与工程) 公共专业课 (本科) 教材或主要教学参考书。

本系列教材包括如下 7 种, 将由北京工业大学出版社陆续出版:

材料科学概论

材料科学基础

材料工程基础

材料性能学

材料现代分析方法

材料工程测试技术

计算机在材料科学中的应用

材料科学与工程学科公共专业课系列教材共建单位

北京工业大学 太原理工大学 上海大学 内蒙古工业大学 福州大学 山东工业大学 河北工业大学 青岛大学 天津理工学院 (以上单位组成“共建教材编写协作组”) 辽宁工学院 广东工业大学 山东建材工业学院 山东建筑工程学院 山东轻工业学院 四川工业学院 吉林工学院 北京联大机械工程学院 沈阳工业学院 河北理工学院 南昌大学 贵州工业大学

前 言

北京工业大学材料学院在教学改革的基础上,根据材料科学与工程一级学科教学的需要,组织了相关兄弟院校从事材料学科教学与科研的教师,编写了包括材料工程基础在内的七门课程成套教科书。材料工程基础是继材料科学导论、材料科学基础之后开的课程,在学生已掌握材料发展、分类和材料科学的基本知识基础上,主要讲授材料制备科学与技术方面的内容,即讨论成为最终适用的材料和制品的全过程的科学与技术问题。随着新材料的发展和传统材料要求的提高,材料制备工程的成材技术显得更加重要,往往已发现的高性能材料,如1986年出现的高温超导材料,由于成材技术困难至今难于实现强电应用。现代陶瓷有着强度高、密度小、资源丰富等优越特性,有可能取代传统的金属结构材料,但若没有合理的制备工艺和技术来提高韧性,降低成本,也不会有竞争力。我们编写的这部《材料工程基础》教科书,从一级学科的教学出发,力图将金属、陶瓷、高分子三大类材料制备过程中的共同或类似的部分归类,尽可能将其共性和典型的个性涵括在内。围绕材料成材全过程的制备技术原理、工艺和方法,本书编写了材料制取合成、材料的加工成形、材料的改性与表面加工和材料的复合四个方面的制备科学与技术的重要内容。通过该理论课程与实践课程的学习,使学生获得较广泛的材料工程的基础知识,掌握材料制备过程中的基本科学原理和技能,能够根据所确定材料的性能、结构与应用的要求,提出材料制备加工的方案和方法,并以此为引导,更深入地学习材料制备的专门技术。本书适合于从事材料学科学学习的大学本科、专科学生,并可作为从事材料科学研究和工作的技术人员的参考资料。

本书共分四篇、十七章。第一篇为材料的制取与合成,主要讨论材料的原材料(成分)配制、提纯净化及合成或合金化技术,介绍了三种不同的材料制取的途径,包括了材料的熔炼、材料粉末体的制备和高分子聚合三章。第二篇为材料的加工与成形,讨论了在材料原料、坯料制取的基础上进一步深加工成形的原理、工艺和方法,包括了液态成形与半固态成形、金属塑性加工、粉末材料成形与固结、高分子材料成形和材料的连接,共五章。第三篇为材料的改性与表面加工,介绍了在材料成形后,根据性能需要,对材料进行整体及表面改性处理,同时还介绍了与表面改性的技术相近的薄膜制备技术,包括了金属材料的常规热处理、材料的表面改性、材料的表面防护和薄膜制备技术,共四章。第四篇是复合材料,介绍了多种材料的复合技术,共五章。

本书由北京工业大学周美玲教授、北京科技大学谢建新教授和内蒙古工业大学朱宝泉教授任主编。编写思路与大纲及最后的书稿修定由周美玲教授总负责。参加撰写的单位与老师按单位排名如下:北京工业大学周美玲教授、钟涛兴教授、王群教授、严辉教授、常新安副教授、马捷副教授、蒋建敏副教授、张国珍讲师、戴荣苏讲师;内蒙古工业大学朱宝泉教授、赵恒义教授;北京科技大学谢建新教授、楚元章教授、郭志猛教授、李汶霞副教授、顾正秋副教授;天津理工学院张扬教授、崔宏翔教授;山东轻工学院张旭东教授;上海工业大

学史文教授；北京石油大学翁永基教授、崔立山教授；清华大学李建保教授；西北工业大学王汝敏教授。北京工业大学的杨东升、郑代龙同学参与了计算机作图的工作。

我们首次进行了将三大材料的制备科学与技术（原材料的二级学科涉及的内容）融合为一门课程教材的尝试，经过一年多的共同努力，本书终于与大家见面了，希望大家提出宝贵意见。

编 者

目 录

前言	(I)
第一篇 材料的制取与合成	(1)
第一章 材料的熔炼	(1)
第一节 钢铁冶金	(1)
第二节 铝冶金与熔炼	(16)
第三节 铜冶金	(30)
第四节 真空冶金	(38)
第五节 单晶材料制备	(44)
第六节 玻璃的熔炼与凝固	(55)
第二章 粉末材料制备	(69)
第一节 概述	(69)
第二节 机械制粉方法	(72)
第三节 物理制粉方法	(78)
第四节 化学制粉方法	(85)
第五节 粉末颗粒大小的表征与测量	(92)
第三章 高分子材料的聚合	(98)
第一节 高分子材料简介	(98)
第二节 聚合反应	(101)
第三节 聚合方法	(107)
第四节 高分子的发展前景	(117)
第二篇 材料的成形与加工	(119)
第四章 金属的液态成形与半固态成形	(119)
第一节 液态成形	(119)
第二节 半固态成形	(133)
第三节 快速凝固成形	(138)
第五章 金属塑性加工	(148)
第一节 概述	(148)
第二节 金属塑性加工基本原理	(150)
第三节 轧制	(170)
第四节 挤压	(185)
第五节 拉拔	(196)
第六节 锻造	(203)

第七节	冲压成形	(209)
第六章	粉末材料的成形与固结	(217)
第一节	粉末的成形与干燥	(217)
第二节	粉末体烧结	(238)
第三节	胶凝固化	(248)
第七章	高分子材料成形与加工	(253)
第一节	塑料成形加工	(253)
第二节	橡胶成形加工	(265)
第三节	合成纤维成形加工	(268)
第八章	材料的连接	(270)
第一节	材料的焊接	(270)
第二节	材料的粘接	(282)
第三篇	材料的改性与表面加工	(292)
第九章	金属材料的常规热处理	(292)
第一节	常规热处理的基本原理	(293)
第二节	常规热处理工艺	(300)
第十章	材料的表面改性	(309)
第一节	表面淬火	(309)
第二节	化学表面改性	(311)
第三节	三束表面改性	(326)
第十一章	材料的表面防护	(334)
第一节	材料的腐蚀与防护	(334)
第二节	材料的摩擦、磨损防护	(345)
第十二章	薄膜制备技术	(353)
第一节	薄膜材料基础	(353)
第二节	物理成膜	(354)
第三节	化学成膜	(365)
第四节	液相反应沉积	(373)
第四篇	材料的复合	(376)
第十三章	复合材料基础	(376)
第一节	概述	(376)
第二节	复合材料的界面	(381)
第三节	复合理论与复合材料设计	(383)
第十四章	金属复合材料制备与加工	(393)
第一节	粉末冶金复合	(393)
第二节	铸造凝固成形	(395)
第三节	喷射成形	(398)
第四节	轧制复合	(398)
第五节	挤压成形	(402)

第六节 拉拔复合法	(407)
第七节 其它复合方法	(408)
第十五章 陶瓷复合材料	(412)
第一节 概述	(412)
第二节 陶瓷基复合材料用增强体的制备	(413)
第三节 颗粒弥散陶瓷基复合材料	(416)
第四节 晶须强韧化陶瓷基复合材料	(417)
第五节 纤维增强陶瓷基复合材料	(418)
第六节 纳米复合材料	(419)
第七节 陶瓷基功能复合材料	(420)
第八节 陶瓷与金属的接合	(421)
第十六章 纤维增强高分子复合材料的制备与加工	(425)
第一节 概述	(425)
第二节 高分子复合材料成形用半成品的制备	(426)
第三节 高分子复合材料的成形工艺	(432)
第十七章 生物复合材料	(438)
第一节 概述	(438)
第二节 颗粒增强生物复合材料	(439)
第三节 纤维增强生物复合材料	(440)
第四节 多孔材料	(443)

第一篇 材料的制取与合成

根据所需材料的性能、结构要求，进行材料的提纯净化、原料（成分）配制和合成或合金化的过程，是材料制备工程的首要环节。我们将金属、陶瓷、高分子材料的制取合成方法统一来考虑，将共同之处归于一起，完全不同的则单列，总结为三种不同的制备途径。第一个途径：通过原材料熔化精炼提纯，冷凝成固体（多晶、单晶或非晶的结构）的途径，常用于金属、无机非金属化合物半导体材料坯锭和玻璃制品的制备。第二个途径：用多种方法制成备用的高纯粉末（单相或合金、化合物）原料，使其进一步加工固结成材的粉末冶金技术，这是传统陶瓷、现代精细陶瓷、水泥以及高熔点金属等材料的主要成材途径。本篇讨论了包括超细粉末（纳米粉）在内的粉末性能、制取技术与表征方法，加工成形与固结在第二篇中介绍。第三个途径：从石油、天然气裂解产物中或煤炭等物质中获得化合物单体，将低分子的单体经过聚合反应合成为高分子聚合物，以块体或粉体等形式存在。以上三途径制备的材料，大多数均不是材料的最终产品，还待随后的深加工成材（包含制品、器件等）。但玻璃材料有它的特殊性，从原材料配制、熔化，到熔体快冷成形为制品，必须一步完成。因而在本篇介绍了典型的非晶态玻璃材料从原料配制、熔化及熔体冷却至制品或玻璃纤维的全过程。

第一章 材料的熔炼

这是将原材料加热到熔点以上，使其熔化为液态，再冷凝为固体的制取过程。通过原料熔化、精炼达到提纯、合金化的目的，以制备高质量的锭坯，是金属材料最常用的传统方法。本章选择了在国民经济中有重大作用，量大，应用面广，工艺典型的钢铁、铝、铜三种金属为代表，讨论了它们的冶金和铸锭质量控制过程。同时，介绍了现代的真空中冶金方法。熔炼生产的金属锭，在自然冷却速度下冷凝获得的是多晶体材料。而通过控制溶液的温度和冷却速率，可获得半导体和无机化合物单晶材料。已发展的熔体生长技术和溶液生长技术已广泛用于现代晶体生长。用熔体冷却法可制备玻璃态物质，即非晶态，这是目前工业上大规模生产玻璃的方法。

第一节 钢铁冶金

铁仅次于铝，是地壳中存在的最常见的第二位金属，它在地壳中的丰度大约为5%，存在于岩石、土壤、植物以及人和动物的血液内。

除陨石外，纯铁在地壳中还未见到。铁容易与其它元素化合，特别是与氧化合，因此铁矿石多以氧化物形式存在。铁矿石中除铁的氧化物外还有其它元素的氧化物（ SiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 等），这些统称为脉石。炼铁的任务就是使铁从铁的氧化物中还原，并使还原出的铁与脉石分离。

一、钢铁冶金过程的热力学

钢铁冶金中的化学反应是错综复杂的，但主要还是氧化物的还原反应和元素的氧化反应。炼铁主要是还原过程，而炼钢主要是氧化过程。各种氧化物的稳定性，即其还原的难易程度，可以用氧化物的 $\Delta G^\circ - T$ 图进行分析。氧化物的 $\Delta G^\circ - T$ 图如图 1-1 所示。

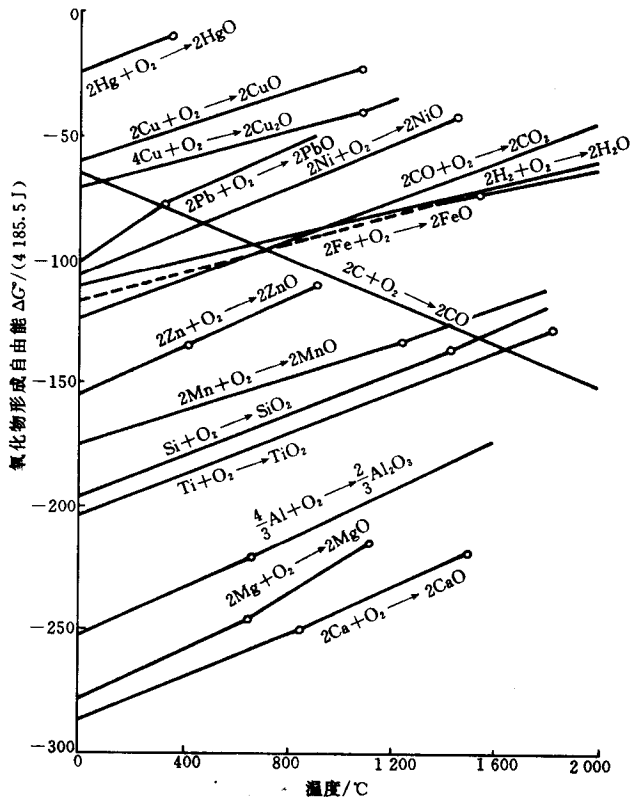


图 1-1 氧化物的 $\Delta G^\circ - T$ 图

在 $\Delta G^\circ - T$ 图中位置低的氧化物较位置高的氧化物稳定，位置低的元素能还原位置高的元素。钢铁冶金中主要氧化物的稳定性由强到弱的顺序是： CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MnO 、 FeO 、 P_2O_5 。

FeO 、 P_2O_5 最不稳定，在生产过程中几乎全部被还原； MnO 大部分被还原； SiO_2 小部分被还原； Al_2O_3 、 CaO 几乎不被还原。

1. 金属还原剂

用位置低的元素还原位置高的氧化物时，两者位置相距愈远愈好，因为反应的 ΔG° 的负值愈大，反应进行得愈彻底。所以 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 中绝大多数的直线倾斜向上,说明这些氧化物的稳定性随着温度的升高而降低,但有一条直线的方向相反,即 $2C + O_2 = 2CO$ 的反应,随着温度的升高,CO 的稳定性降低。由于 CO 线的斜率与其它氧化物的斜率相反,所以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,高于这个温度,CO 稳定,所以碳可以作为该氧化物的还原剂;相反 CO 则成为该元素的氧化剂。或说低于交点温度,该金属元素先于碳氧化,高于交点温度,碳先于该金属元素氧化。只要温度足够高,CO 几乎能还原所有的元素。稳定性高的氧化物需要更高的还原温度。

在实际生产中,高炉的温度能还原 MnO 、 FeO ,而 Al_2O_3 、 SiO_2 只能在电炉中得到还原。

二、高炉炼铁

从矿石中制取铁的过程称为炼铁。进行炼铁的炉子叫高炉(见图 1-2)。从原料来说,除了铁矿石外,还需要燃料和造渣用的熔剂。炉料(矿石、燃料和熔剂)在炉内经过一定的物理化学变化后,所得的产品除生铁外还有炉渣和煤气。生铁可送去炼钢或浇铸成件,炉渣可经过处理作其它工业的原料。煤气可作燃料而用于高炉本身和其它部门。

1. 高炉原料

(1) 铁矿石

①铁矿石的工业类型:铁矿石是由一种或几种含铁矿物和脉石所组成。含铁矿物是具有一定化学成分和结晶构造的化合物,脉石也是由各种矿物如石英、长石等组成并以化合物形态存在的。所以,铁矿石实际是由各种化合物所组成的机械混合物。

自然界含铁矿物很多,而具有经济价值的矿床,一般认为有四类:赤铁矿、磁铁矿、褐铁矿和菱铁矿,其基本特性列于表 1-1 中。

表 1-1 铁 矿 物 类 型

名称	分子式	纯矿含铁量/%	实际含铁量/%	颜色	特性
赤铁矿石	Fe_2O_3	70	30~65	红	质松易还原
磁铁矿石	Fe_3O_4	72.4	45~70	黑	有磁性,质硬较难还原
褐铁矿石	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	59.8	37~55	黄褐	较易还原
菱铁矿石	$FeCO_3$	48.3	30~40	淡黄	较易还原

②对铁矿石的要求:

a. 含铁量愈高愈好。铁矿石中铁的含量在很大的范围内(30%~70%)变动。按其铁量可分为贫矿 [$w(Fe) < 45\%$] 和富矿 [$w(Fe) > 45\%$] 两种。工业上使用的铁矿石,富矿的含铁量较多,杂质较少,可直接进行冶炼,因而其价值较高。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,才好进行冶炼,因而其价值较低。

b. 还原性要好。气孔率是影响还原性最重要的因素,凡是气孔率大的矿石(如褐铁矿石

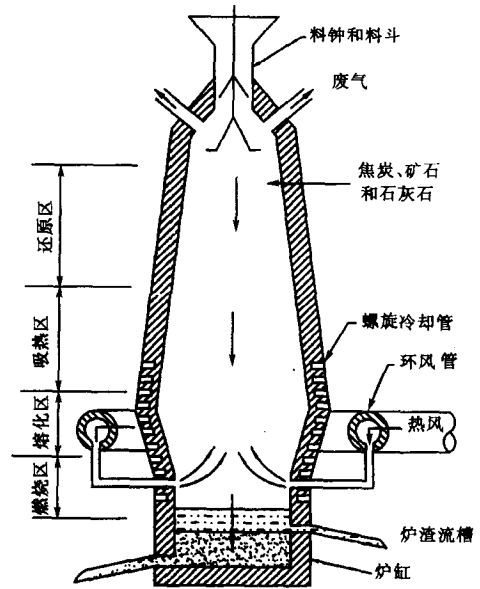


图 1-2 高炉剖面图

的气孔率可达 40%~80%),或者气孔呈开口状多的,而且孔径又较大的矿石,其还原性就好。

c. 粒度。粒度直接影响还原的快慢,太大的粒度,由于与还原气体的接触面较小,因而还原所需的时间长,所以矿石的粒度愈小愈好。但是也不能没有限制,因为太小的粒度又会使高炉的透气性变坏。

d. 脉石成分。脉石的主要成分为酸性的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 而 CaO 和 MgO 含量很少。希望脉石中酸性氧化物少,碱性氧化物高,即要求碱性氧化物与酸性氧化物的比值要高,当这一比值愈接近于 1 时,炼铁所需的熔剂就愈少。某些不需要熔剂的矿石,其比值在 1 以上。这种矿石叫自熔性矿石。自熔性矿石在自然界中是很少见的。

e. 杂质含量要少。铁矿石中的有害杂质主要有硫、磷、铅、锌、砷等,它们对铁而后对钢的质量有很不好的影响。所以对矿石中这些杂质的含量一般作如下的规定: $w(\text{S}) < 0.15\%$, $w(\text{P}) < 0.4\%$, $w(\text{As}) < 0.1\%$, $w(\text{Zn}) < 0.1\%$ 。

此外,在矿石中也常含有某些有益的元素,如锰、镍、铬、钒、钛等。由于它们的存在能改善钢的性能,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 $w(\text{Mn}) > 5\%$, $w(\text{Ni}) > 0.2\%$, $w(\text{Cr}) > 0.6\%$, $w(\text{V}) > 0.1\% \sim 0.15\%$ 时,便视为复合铁矿石。

另外,矿石还应具有一定的强度,使它在高炉中不易被炉料压碎,或被炉气吹走。这些性质都在不同程度上影响着高炉的产量、焦比、成本及其它技术经济指标。为了保证高炉冶炼过程的顺利进行,矿石的这些性质的稳定是十分重要的。因为这些性质的波动,都会引起炉况的波动。全国高炉会议规定,矿石在入炉前必须混匀,使含铁量的波动不超过 $\pm 1\%$ 。

③冶炼前铁矿石的处理:自然开采的矿石大小不均,或含脉石,或砂粒过多,必须经过各种准备和处理工作才能更经济、更合理地用于高炉生产。常用的方法有破碎筛分、选矿、烧结和造块。

a. 破碎和筛分。所有开采来的大块矿石,都要用各种破碎机进行破碎,而后进行筛分,并按其大小进行分类。粒度小的富矿石,应将其磨成粉料,烧结成块然后再用。贫矿石要全部破碎并磨成粉料,经过选矿烧结后才能使用。

b. 选矿。选矿指低品位矿石经一定处理,将其中绝大部分脉石和无用的成分同矿石中的有用矿物分离出来,使铁的品位提高到 60% 或更高。

现代炼铁工业中,常采用两种选矿方法:水选和磁选。水选基本是利用矿石中含铁矿物和脉石比重不同的特点,用水将含铁矿物和脉石分离开。磁选用于磁铁矿,利用磁力将含铁矿物与脉石分离。

c. 烧结和造块。

烧结:把精矿、煤粉、石灰粉及水混合起来,在专门的烧结机或烧结炉中进行烧结。煤粉燃烧发生的热量在 $1\ 000 \sim 1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 温度下,精矿中的部分脉石熔融,与石灰结合成硅酸盐,将精矿粘合在一起,从而形成坚固和疏松多孔的烧结矿。

造块:球团矿是一种人造球形块矿。它是把加水湿润的精矿或精矿和熔剂的混合物,在圆盘(或圆筒)内滚成直径 $10 \sim 30\ \text{mm}$ 的球,经过干燥焙烧而制成的。

(2) 熔剂

①熔剂的作用

a. 降低脉石熔点。脉石和燃料中的灰分都含有一些熔点很高的化合物(如 SiO_2 熔点为 $1\ 625\ ^\circ\text{C}$, Al_2O_3 熔点为 $2\ 050\ ^\circ\text{C}$),它们在高炉冶炼的温度下,不能熔化成液体,因而使它

们不能很好地与金属分离。加入熔剂后可生成低熔点的化合物，造成比重小于铁的渣，从而使脉石与铁相分离。

b. 去硫。燃料中的硫会溶入铁中，影响铁的质量。利用硫易与钙相结合的特性，使其生成 CaS 进入渣中，从而将硫去除。

②熔剂种类：根据熔剂的性质，可分为碱性熔剂和酸性熔剂。采用那一种熔剂要根据矿石中脉石和燃料中灰分的性质来决定。由于自然界矿石中脉石大多数为酸性，焦炭灰分也都是酸性的，所以通常都使用碱性熔剂石灰石，酸性熔剂很少使用。

(3) 燃料：高炉冶炼主要是依靠燃料的燃烧而获得热量，同时燃料在燃烧过程中，还起着还原剂的作用。

用于高炉的燃料应满足以下几条要求：

①含碳量要高，以保证它有高的发热量和燃烧温度。

②有害杂质硫、磷及水分、灰分、挥发分的含量要低，以保证生铁的质量，减少不必要的燃料消耗。

③在常温及高温下有足够的机械强度。

④气孔率要大，粒度要均匀，以保证高炉有良好的透气性。

常用的燃料主要是焦炭。焦炭是高炉冶炼的主要燃料，它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 $1\ 000\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，干馏后留下的多孔块状产物。它的优点是强度大，发热量高，价廉；缺点是灰分较多（冶金焦中含灰分 $7\%\sim 15\%$ ，一般焦炭含灰分大于 20% ），杂质硫、磷的含量较多。

对焦炭的一般要求列于表 1-2 中。

表 1-2 对焦炭的一般要求

成分 $w/\%$					物 理 性 能			
挥发物	硫	磷	水分	灰分	发热量/ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	抗压强度/ $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	气孔率/ $\%$	粒度(直径)/ mm
<1.5	$0.5\sim 1.0$	≤ 0.05	$2\sim 6$	$7\sim 13$	$25\ 080\sim 29\ 288$	>100	$49\sim 80$	$25\sim 80$

2. 高炉生产

高炉的结构见图 1-2。进入高炉的有铁矿石、焦炭、熔剂等原料。热空气经环风管吹入高炉。焦炭既作为燃料又是还原剂，有一部分与铁化合；石灰石与脉石反应生成炉渣，并与矿石中的硫反应，将其 (CaS) 带入渣内。

高炉内温度分布如图 1-3 所示。炉料由高炉顶部加入，炉顶温度大约 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在此温度下，由焦炭燃烧生成的一氧化碳上升气流与下降的炉料开始反应，矿石的部分铁被还原，同时部分一氧化碳生成二氧化碳及粉状或烟状游离碳。部分游离碳进入矿石孔中，约在炉身中部，碳将炉内残存的氧化亚铁还原成铁，其余的碳被铁溶解，使铁的熔点降低，铁由固态转变为海绵铁。

在高温下石灰石分解，生成的氧化钙与酸性脉石形成炉渣。

被还原的矿石逐渐降落，温度和一氧化碳的浓度不断升高，加速反应，将全部三氧化二铁还原成氧化亚铁。

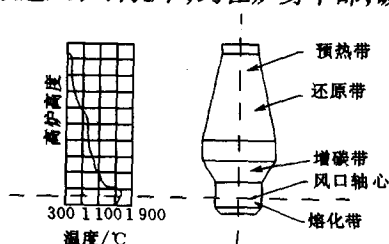
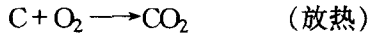


图 1-3 高炉内温度分布图

在风口区，残余的氧化亚铁还原成铁，熔融的铁和炉渣缓缓进入炉缸。在此，较轻而又难熔的炉渣浮向熔体上层，铁液和炉渣分别排出。生铁可浇铸成锭或直接送去炼钢。

3. 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降到风口附近时，与风口吹入的热空气按下列反应进行燃烧：



产生 1 600 ~ 1 750 °C 的高温。

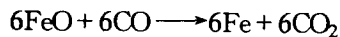
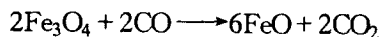
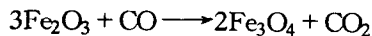
CO₂ 气体上升遇到赤热的焦炭被还原成 CO：



CO 的热气体上升与矿石接触，发生还原反应。

(2) 铁的还原：氧化铁的还原可借助 CO 气体及固体碳来还原，前者称间接还原，后者称为直接还原。

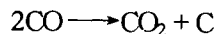
① 间接还原：间接还原在炉口附近开始，温度 250 ~ 350 °C，大约在 950 °C 为止。间接还原是依次地将含氧较多的氧化物还原成含氧较少的氧化物（顺序由高价氧化物还原成低价的氧化物）。其反应如下：



② 直接还原：直接还原在 950 °C 以上，靠固体碳来进行：



在这个反应中，因下列的反应而得到的碳起了很大的作用：



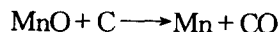
这种碳成烟状进入到矿石的孔隙里。

(3) 铁的增碳：从矿石还原出的铁，是固态海绵状的，含碳量极低。当其下落时，吸收一部分碳，进入炉缸后，还会与焦炭接触，进一步增碳。事实上铁被碳所饱和。

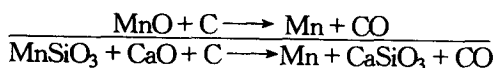
生铁最后的含碳量决定于其它元素的含量。Mn、Cr、V、Ti 等元素能与碳形成碳化物而溶于生铁中，因而提高了生铁的含碳量 [如 $w(\text{Mn}) = 80\%$ 的锰铁，其含碳量不低于 7%]，而 Si、P、S 等元素能与铁生成化合物，减少了溶解碳的铁，因而使生铁的总含碳量减少（如铸锭生铁有较高的硅量，所以含碳量不高于 3.75%）。

(4) 其它元素的还原

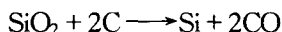
① 锰的还原：高炉中的锰是由矿石带进的，它以 MnO₂ 形态存在，锰的还原过程也是顺序由高价还原成低价的，最后还原成金属锰。在 700 °C 左右高价锰被还原成 MnO。在 1 100 °C 以上 MnO 才能被固体碳还原：



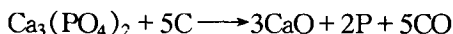
在一般高炉冶炼中，只有 40% ~ 80% 的锰被还原，并溶于铁中，其余的或被烧损或进入炉渣与 SiO₂ 形成 MnSiO₃。提高温度和提渣的碱度可以将渣中的锰从 MnSiO₃ 中还原出来：



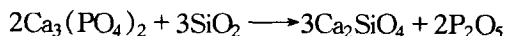
②硅的还原：硅是以 SiO_2 的形式存在于脉石中，在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 以上的温度被固体碳还原：



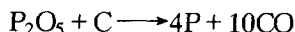
③磷的还原：磷是以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的形式存在于矿石中，在 $1\ 200\sim 1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 可被固态碳还原：



在有 SiO_2 时，置换出磷酸酐：

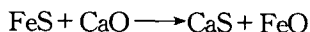


P_2O_5 易挥发，变为气体与碳接触被还原：



还原出的磷与铁结合形成 Fe_2P 或 Fe_3P ，溶于铁中。实践证明，高炉还原磷的条件是很有利的，炉料的磷可以全部进入铁中。

(5) 去硫：生铁中的硫以硫化铁 (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下列反应：



生成的 CaS 进入炉渣，因此炉渣中过量的 CaO ，能去除较多的硫。

(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，因此它浮在熔体的上面。

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，防止金属被过氧氧化，防止热量损失，起到绝热作用，保证金属不致过热。

4. 高炉产品

(1) 生铁：生铁是 Fe 、 C 、 Si 、 Mn 、 P 、 S 等元素组成的合金，其中 $w(\text{C})2\%$ 。

①铸造生铁：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，它是铸造车间的原料。

②炼钢生铁：碳以 Fe_3C 形式存在，断面呈银白色，故又称白口生铁。它是作为炼钢的原料。

③特种生铁：包括高锰、高硅生铁，在炼钢时作为脱氧剂或用来作为炼制合金钢时的附加材料。

(2) 高炉煤气：在高炉煤气中含有 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、平炉和日常生活需要。

(3) 炉渣：炉渣可用来制造水泥、造砖或铺路。

5. 高炉冶炼的技术经济指标

高炉冶炼的技术经济指标是用高炉利用系数 n ($\text{t}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)、冶炼强度 I ($\text{t}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) 和焦比 K 来表示的：

$$n = P/V_u ; \quad I = Q/V_u ; \quad K = Q/P$$

式中： P ——每炉每昼夜产铁量；

V_u ——有效容积；

Q ——昼夜装入的焦炭量。

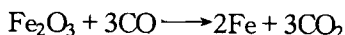
三、直接还原和熔融还原铁

高炉炼铁投资大、流程长、能耗高。全世界炼焦煤仅占煤总储量的 10% 左右，随着逐年大量开采，储量锐减，价格上涨，国外大部分焦炉已接近寿终。高炉炼铁排放 CO_2 、 SO_2 、 CO 、 HF 量的限制日益严格。近年来，人们致力于开发用烟煤或天然气作还原剂，不用焦炭，不用庞大的高炉。采用直接还原或熔融还原生产的铁，供超高功率电炉炼钢，经二次精炼、连铸连轧，形成最佳短流程。

1. 直接还原

将铁矿石在固态还原成海绵铁，这种炼铁方法称为直接还原，所得产品称直接还原铁 DRI (direct reduction iron)。1975 年，全世界 DRI 海绵铁年产量 $269 \times 10^4 \text{ t}$ ，1985 年达到 $1116 \times 10^4 \text{ t}$ ；1995 年增至 $3075 \times 10^4 \text{ t}$ ，开工率 66%，比 1994 年增长 12.31%，20 年增长 10.4 倍，在冶金史上实属罕见。

(1) 煤基回转窑直接还原：用煤作还原剂，回转窑内反应温度 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ，矿石 (Fe_2O_3) 在固态保持原形下还原：



还原使矿石内部失氧，出现许多微孔，称海绵铁。

煤基回转窑直接还原流程见图 1-4。煤基回转窑直接还原由配料仓、还原窑、冷却筒、产品分筛、电除尘几个部分组成。铁矿石、煤、熔剂（白云石或石灰石）经配料仓计量加入回转窑尾，在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下，物料旋转并向窑头转移，经 8~10 h 完成还原反应，再送往冷却筒冷却至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下，最后经筛分磁选分离，去除剩余碳和残渣，得到纯净的 DRI。

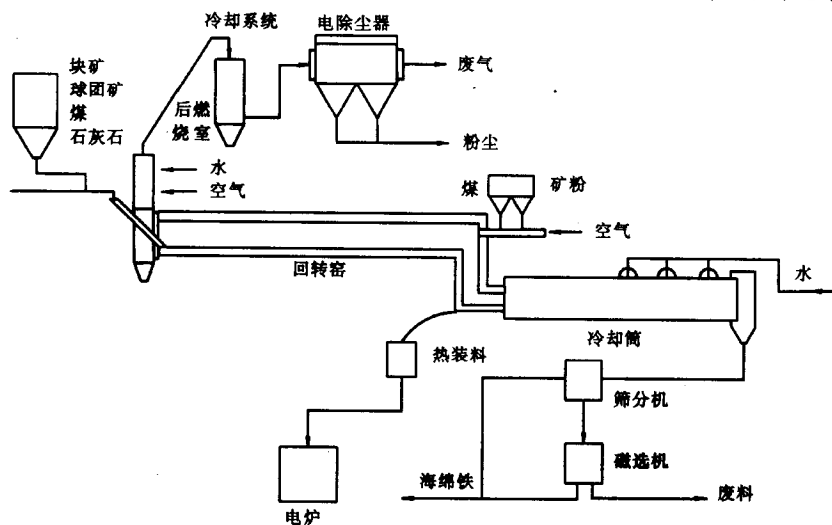


图 1-4 煤基回转窑直接还原流程图

(2) 气基竖炉直接还原：气基 (midrex) 法工艺流程见图 1-5，由供料系统、还原竖炉、烟气处理、天然气重整炉组成。铁矿石经计量后从炉顶布入炉内。经过预热，在还原区与工艺燃气反应，约 6 h 即完成冶炼，再由冷空气直接冷至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下，最后产品由炉底排出。冶炼产生废气仍含 $\text{CO} + \text{H}_2$ 约 70%，通过重整炉，加入补充天然气裂化处理，使气体中 $\text{H}_2 +$