

501602

大型锻件 制造工艺学

马 祥 白德忠等 编著

DA XING DUAN JIAN

国营内蒙第二机械制造厂职工工学院

大型锻件制造工艺学

马 祥 白德忠等编著

国营内蒙第二机械制造厂职工工学院

1984年6月

目 录

绪 论	1	第三节 锻件退火	91
第一章 炼钢的技术基础	5	§ 1 等温退火	91
第一节 炼钢主要任务	5	§ 2 等温退火曲线	92
§ 1 合金元素在冶炼过程 中的行为	6	§ 3 退火参数选择	93
§ 2 冶炼过程的主要任务	9	§ 4 锻件清理校正和检验	9 ⁹
第二节 钢的冶炼工艺选择	23	第四章 大型锻件调质热处理	
第二章 炼钢实践	26	技术基础	101
第一节 炼钢技术	26	第一节 淬火加热	101
§ 1 配料和炼钢计算	26	§ 1 加热方式	101
§ 2 碱—酸性平炉双联硅还 原法炼钢	27	§ 2 加热温度的选择	103
§ 3 冶金因素与钢中杂质	36	§ 3 加热温度下的停留 时间	105
§ 4 碱性电炉和平炉炼钢	44	§ 4 加热过程中的热应力	110
§ 5 新的冶炼技术	48	第二节 淬火冷却	113
第二节 铸锭	63	§ 1 钢的淬火组织和性能	113
§ 1 钢锭模特点	63	§ 2 冷却介质和淬火方法	117
§ 2 注锭方法选择	68	§ 3 淬火时的终冷温度 和冷却时间	121
§ 3 注锭主要工艺参数选择	70	第三节 回火	126
§ 4 钢锭表面缺陷	74	§ 1 回火组织和性能	126
第三节 稀土金属在炼钢中的应用	75	§ 2 回火工艺制度的建立	129
§ 1 稀土金属的加入工艺	76	第四节 热工试验	135
§ 2 稀土在钢中的作用	77	§ 1 测试方法	135
第三章 钢锭锻压	79	§ 2 热工试验	136
第一节 金属塑性变形基本原理	79	第五章 大型锻件热处理实践	140
§ 1 金属塑性变形基本定律	80	第一节 管坯热处理	140
§ 2 锻压对金属组织和性能 的影响	81	§ 1 管坯分类	141
§ 3 金属的变形程度	82	§ 2 调质热处理	141
第二节 锻压	83	第二节 有孔方坯热处理	147
§ 1 钢锭加热	83	§ 1 毛坯分类	147
§ 2 锻压工艺编制	86	§ 2 调质热处理	148
§ 3 锻压方式	88	第六章 大型锻件主要质量检验项目	153
		第一节 毛坯低倍和断口检验	153

§ 1 取样和试验方法·····	154	§ 1 高温拉力性能试验·····	188
§ 2 正常低倍断口组织·····	156	§ 2 高温冲击性能试验·····	190
§ 3 需控制的低倍断口 缺陷·····	158	§ 3 冷脆性试验·····	190
§ 4 不允许的低倍断口 缺陷·····	163	第三节 钢的回火脆性试验·····	191
第二节 毛坯机械性能试验·····	170	第四节 钢的主要热处理 参数测定·····	192
§ 1 拉伸试验·····	170	§ 1 奥氏体等温转变曲线 测定·····	192
§ 2 冲击试验·····	172	§ 2 临界点测定·····	193
第三节 钢的金相组织检验·····	173	§ 3 奥氏体连续冷却转变 曲线测定·····	194
§ 1 调质热处理后的金相 组织检验·····	173	第五节 钢的微观断口和组织·····	195
§ 2 晶粒度检验·····	174	§ 1 微观断口分析·····	195
第四节 钢中气体和非金属夹杂物 分析·····	175	§ 2 显微组织分析·····	196
§ 1 气体分析·····	176	第六节 钢的爆破韧性试验研究·····	197
§ 2 非金属夹杂物鉴定 和评级·····	177	§ 1 爆破韧性试验方法·····	198
§ 3 非金属稳定夹杂物的 定量和成份分析·····	179	§ 2 爆破韧性值分析·····	200
§ 4 非金属夹杂物的综合 分析·····	179	第七节 钢的断裂韧性试验·····	200
第五节 管坯的截剖检验·····	180	第八节 管坯外表面裂纹·····	202
§ 1 取样方法和检验项目·····	180	§ 1 裂纹类型和特点·····	202
§ 2 试验方法·····	180	§ 2 裂纹性质和分析试验·····	202
§ 3 数据整理·····	180	§ 3 裂纹产生主要原因 和预防·····	204
§ 4 管坯截剖试验中常见的 质量问题和处理方法·····	181	第九节 管坯内孔的裂纹和 夹杂物·····	204
第六节 毛坯和零件的磁力探伤 检查·····	182	§ 1 内孔裂纹·····	204
第七章 钢的基本性能和试验 研究方法·····	185	§ 2 内孔表面夹杂物分布和 形态·····	206
第一节 生产中的试验研究·····	185	§ 3 内孔表面夹杂物定性和 定量分析·····	206
§ 1 钢锭截剖试验·····	185	第十节 钢中偏析线缺陷分析·····	207
§ 2 熔炼检验和退火质量 检查·····	188	§ 1 偏析线分类原则和出现 规律·····	208
第二节 钢的高温 and 低温力学 性能试验·····	188	§ 2 偏析线对钢的机械性能 的影响·····	208
		§ 3 偏析线的性质·····	209
		§ 4 偏析线的成因和 预防·····	210

绪 论

当前,在重型精密机械生产中,类似高压容器的重要零件承受着高温、高压及热化学气体的腐蚀等作用,因此制造这些零件的大型锻件要求具有较高的强度、足够的弹性、良好的塑性和韧性、高的耐磨性和化学稳定性等。

为保证钢有优良的性能,在炼钢时,应使钢具有高的洁净度,在锻压和热处理后应使毛坯全长度内及横截面上具有高的综合性能和性能均匀性。钢还应具有高的淬透性能和优良的工艺成形性能,如良好的机械加工性能、热变形性能和低的淬火裂纹敏感性等。

钢在高温下使用时,就使钢的性能发生一定的变化,如铬镍钼结构钢加热到 400°C 时,弹性系数(E)要下降约 10% ,比例极限(σ_p)下降约 15% ,因此要求钢具有一定的高温性能和低的回火脆性倾向。

中碳铬镍钼系钢种具有较高的淬透性,能保证厚壁管坯等大型锻件经调质热处理后获得高的强度、塑性和韧性的配合,具有较高的抗冷脆性能力,所以一直被公认为是制造重型精密机械重要零件的大型锻件较好的材料。如美国广泛采用 4330 钢及其变种,苏联用 $OXHM$ 钢,就是突出的典型。为了进一步满足性能要求,一般均在这类钢中加钒改性。

近年来,产品不断更新,新型高能燃料正在采用,使用效能显著提高,这就迫切需要提供能满足产品技术性能发展要求的材料。这类钢的改进,如同其它合金结构钢的改进一样,主要有两大途径:第一是选择和调整合金元素;第二是根据最佳成份采用先进的冶炼、锻压、热处理技术,目前对高强韧铬镍钼合金结构钢的改进来讲,采用工艺途径的潜力大的多。这是因为通过调整成分再进一步提高性能,在特定的合金含量下,有一定的局限性,而先进的冶炼、热处理工艺技术可显著提高钢的综合性能。采用这些先进工艺,可使各种合金元素的作用发挥的更加充分。

为了取代稀缺的铬镍元素,世界各国进行的新钢种研究,取得了一些进展,如铬锰钼钢曾一度在生产中得到使用。

目前世界各国广泛采用铬镍、铬钼、铬镍钼和铬镍钼钒合金结构钢来制造专用重型精密机械重要零件的大型锻件。常用钢号都属于上述系列。根据强度类别的不同,钢可分为一般强度、中等强度和高强度等级。强度等级的表示方法为 $P-30$ 、 $P-80$ 等。其中 P 代表比例极限,数字为要求的比例极限数值。每一个强度等级有相应的塑性和韧性指标要求。国外,如美国以 δ_{10} 的指标把机械性能分成若干等级。国内外这些大型锻件的强度类别及机械性能指标要求,见表1和表2。

这里只指出了典型的系列等级,具体的强度等级应参考相应的技术条件。技术条件中关于钢的化学成分,试验方法和验收条件有详细的规定。选用钢的强度等级时要考虑到钢号和粗加毛坯的壁厚并要了解钢的淬透性。

表1 钢的强度类别及性能指标要求

类 别	指 标	代 号	比例极限 σ_p (公斤/毫米 ²)	断面收缩率 ψ (%)	夏氏冲击值 a_K (公斤·米/厘米 ²)	
					优 质 钢	高级优质钢
一般强度等级		P-30~P-40	30~40	≥ 30	3.5	—
		P-45~P-60	45~60	≥ 30	3.5	4.0
中等强度等级		P-70	70	≥ 25	3.5	4.0
		P-80	80	≥ 25	3.0	3.5
高强度等级		P-90	90	≥ 20	—	3.0

表2 美国专用钢的强度类别和性能指标要求

强 度 ($\sigma_{0.2}$)		断面收缩率(ψ)		-40℃最小夏比V型 冲击功(Ak)	
(磅/吋 ²)	(公斤/毫米 ²)	%		呎·磅(公斤·米)	
		横 向	纵 向	横 向	纵 向
120001~130000	(84~91)	40	50	35(4.8)	45(6.2)
130001~140000	(91~98)	35	45	30(4.1)	40(5.5)
140001~150000	(98~105)	30	40	25(3.5)	35(4.8)
150001~160000	(105~112)	30	40	25(3.5)	35(4.8)
160001~170000	(112~119)	25	35	15(2.1)	25(3.5)
170001~180000	(119~126)	25	35	15(2.1)	20(2.8)

钢的化学成分以中碳加合金元素组成。合金元素中铬含量最高达1.7%，镍含量最高达3.5%，钼含量最高达0.45%，钨含量最高达0.80%，钒含量最高达0.25%。可以看出，铬镍为主加元素，钼钨钒为辅加元素。主加元素单独或复合加入钢中，对于提高钢的性能起主导作用。辅加元素单独或复合加入钢中，可使晶粒细化，降低钢的回火脆性倾向性或改善钢的某些性能。铬镍元素加入钢中，既可提高钢的强度，又可使钢具有高的塑性和韧性。但由于铬镍钢有较大的回火脆性倾向，为此用添加钼或钨元素的方法来降低这种倾向。在降低钢的回火脆性倾向方面钼的作用为钨的2.5倍，即一分重量的钼可代替二分半重量的钨，这在炼钢时可根据具体情况调换使用，有关钢的化学成分可参阅专门标准。

上述合金元素在钢中所起的综合作用如下：

1. 提高钢中各基本相的性能；

2. 改变钢的组织（细化组织和晶粒）；
3. 增加钢的奥氏体过冷能力；
4. 提高钢的回火稳定性，减小钢的脆性倾向。

正确选用材料既能满足产品零件的性能要求，又可节约合金元素。若毛坯的壁厚尺寸大于100毫米或比例极限要求大于或等于80时，为了保证钢的淬透性和提高钢的综合性能，可将化学成分中的铬含量提高到1.7%，钼含量提高到0.40%。

方形毛坯与管坯形状有别。在特定的淬火冷却条件下，可根据几何上相似体的情况，用毛坯表面积（S）和体积（V）的关系〔即 $\left(\frac{S}{V}\right)$ 的关系〕来选择材料。

关于强度级别和钢号的选择可参考专门的金属材料手册。

零件除正确选择钢号外，钢中硫、磷含量对钢的性能，特别是钢的韧性有强烈的影响。硫主要对裂纹形成有影响，磷主要对裂纹扩张功和冷脆性有影响。因此，根据钢中有害杂质硫和磷的不同含量，钢分为优质钢和高级优质钢两种，优质钢中硫或磷的含量均不应超过0.035%，高级优质钢中硫或磷的含量均不应超过0.025%，并在钢号后面加“A”以示区别（如35CrNi3MoA）。尽管如此，有时还满足不了零件的技术要求。为此，硫、磷含量必须更严加控制。如在碱—酸性平炉中用双联硅还原法冶炼强度等级较高（P-80以上）的钢时，钢中硫、磷含量分别应控制在小于或等于0.035%。当强度类别要求P-90以上时，钢中硫、磷含量应分别控制在小于或等于0.015%，两者之和应小于或等于0.027%。用二次精炼或炉外处理工艺冶炼的高强韧钢，硫或磷应各小于等于0.010%或更低。这对于保证综合性能是非常重要的环节。

大型锻件生产的工艺流程是比较复杂的。主要工序是：炼钢、铸锭、锻压、热处理和各道工序间的理化检验。此外，经精加工后，尚须进行一系列的检验。

冶炼和铸锭是决定钢质量水平的首要环节。为了获得高质量钢，近年来国内外广泛采用“过程冶金”和“二次精炼”的冶炼新工艺，能使一定壁厚的钢的强度等级提高到P-105左右的水平。

为了节约燃料和缩短锻压之前的加热时间，一般钢锭多采用热送。当浇注工序终结按规定时间将钢锭脱模后，装入640~680℃的待温炉内保温，准备加热锻压。

钢锭锻压的目的是：使锻件毛坯获得要求的形状和尺寸；通过锻压变形改善钢的铸态组织和结构，得到致密的金属和良好的断口。

锻压多在水压机或油压机上进行。其主要工序有压棱、去锭尾、锻压成形（拔长或镦粗）、去掉冒口等。锻压加热按钢种选择加热温度，加热温度一般介于1170~1220℃之间，停锻温度介于750~850℃之间。加热温度过高，有导致钢锭过烧而锻裂的危险；过低又变形困难。停锻温度过高会造成晶粒粗化，过低易产生裂纹，因此工艺上必须严格控制。

在锻压时，钢锭的致密部位应锻成重要部位。或应在这个前提下，还应选择合理的锻压比，但千万不能因锻压比的限制，而违反这一基本原则。例如用钢锭的冒口端锻成使用最重要部位是不恰当的。锻压时管坯的中心线要与钢锭的中心线保持一致。

锻件锻压完后，应热装入退火炉内进行待料并实施扩氢退火工序。

在管坯和条形锻件上必须留有供低倍检查和机械性能检验用的试料，坯料两端都应留试验试料。其它锻件在一端留试验用料时，试料位置应在靠近冒口端部或在最大截面尺寸部

位。这些试料的长度要保证能供三次热处理后作试验之用。必要时，锻压过程中还应留供进行白点敏感性试验和退火质量检查用的试料。

锻件粗加工后在毛坯状态进行调质热处理。这是发挥钢材性能潜力保证机械性能达到技术要求的重要工序，热处理改善金属的金相组织，调整各项性能指标。在进行这项工序时，必须有严格的工艺，灵敏准确的热工测试仪表。否则往往会由于加热和冷却不好造成毛坯性能低劣和产生淬火裂纹，使零件报废。

粗加工后热处理前对毛坯进行一次磁力探伤，可检查出残留在毛坯上的裂纹，并用打磨或铲挖方法消除。这对淬火时因表面缺陷造成开裂起到预防性作用。热处理后对毛坯应进行超声探伤。

为保证管坯的弯曲度，应进行校直，所以淬火后有两次回火工序。第一次为校正回火，第二次为性能回火。在毛坯试生产期间，为摸索工艺参数，缩短生产周期，允许将两次回火顺序对调，即可先进行性能回火，待校正后再进行校正回火，但在校正回火后仍需作机械性能试验，以考察校正回火后对机械性能的影响。但校正回火温度低于性能回火温度 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ 时，在操作上又确有保证时，也可不作机械性能试验。

在毛坯流转过程中，各道重要工序都要进行严格的理化检验，鉴定钢材质量和毛坯质量。理化检验包括：工艺试制定型的测试项目；正常生产中的验收试验项目；提供研究，分析钢质量改进的试验项目。具体项目主要有：力学性能、物理性能、化学组成、金相组织等。

按钢的技术条件，钢质一般按冶炼炉号进行考核试验，要求非常严格。因此，确保理化试验的分析质量，提高测试精度，才能使生产验收和分析研究顺利进行。

目前世界各国的大型锻件用钢的生产正在大力采用新工艺、新技术、新设备，向大截面、高强度、高塑性、高韧性方向发展，以满足新产品发展的需要。

第一章 炼钢的技术基础

为使钢达到设计和使用要求，冶炼工艺应保证：

(1) 化学成份要符合钢种规定的范围，甚至特定范围，出钢温度要符合钢液镇静和铸锭的要求；

(2) 尽可能去除钢中有害杂质硫和磷，并保证在规格范围之内，有时为了提高零件毛坯的合格率，工厂还根据内控标准将硫磷去除的更低；

(3) 钢中非金属夹杂物应尽可能少（一般稳定夹杂物应小于0.015%），即使残留在钢中少量的非金属夹杂物也应当是细小而分散的、球状和高熔点的、在锻压温度下不易变形的；

(4) 尽可能去除钢中的气体氢氧和氮，特别要注意去除能导致钢中产生白点的氢气。

为了达到上述要求，采用什么样的冶炼工艺来炼钢就成为一个十分重要的问题。

冶炼专用镍铬钼合金结构钢的方法很多，有传统的冶炼方法，也有新兴的精炼方法。

传统的冶炼方法有：碱性电炉扩散脱氧法和酸性平炉硅还原法。当原料中硫磷高时，采用两种冶炼方法的组合，如碱性平炉（或电炉）——酸性平炉双联硅还原法。

新兴的冶炼方法有：碱性电炉或平炉冶炼液体半成品（粗钢液），炉后钢包处理（喷粉处理、真空处理、吹氩或电磁搅拌），二次精炼（桶式精炼、电渣重熔等）。

传统的冶炼方法的特点是，在同一炉内进行氧化熔炼和还原精炼。新兴冶炼方法的特点是，将氧化熔炼和还原精炼分开，在两个装置或几个装置内分别进行。氧化熔炼时主要是脱磷和调温；还原精炼时主要是脱硫和脱气。在精炼时还运用物理方法，加强动力物理冶金作用，如氩气或电磁搅拌，以提高非金属夹杂物上浮的速度，净化钢液并使成分均匀。目前世界各国正在大力采用这些新工艺，但传统冶炼方法暂时在生产中还占有一定的位置。

传统炼钢的工艺方法是钢冶炼的基础，详细了解其冶炼过程是研究和应用新的冶炼工艺的前提。

第一节 炼钢主要任务

钢的冶炼过程和普通结构钢的冶炼过程基本一样，也是装料、熔化、脱磷、脱碳去氢、脱硫、还原脱氧、合金化和调温出钢这样一些过程。

但是，由于这种钢要求横向机械性能，且钢的性能的各向性系数要小，对非金属夹杂物的组成和在钢中存在的形态要求特别严格；要求低温冲击韧性，对含磷量有特殊的限制，严禁钢中产生“白点”和石状断口，对钢中氢含量必须严加控制。因此，在沸腾去氢和脱氧方法上比冶炼普通合金结构钢有特殊的要求。为此，必须在冶炼工艺上采取有效的方法。

炼钢用的原材料、造渣材料、铁合金和耐火材料必须符合冶金技术条件的要求，同时应保证一定的块度。耐火材料要防止受潮，铁合金要烘烤，防止带入水分。加入炉内的材料应当是低硫磷的，并须分类存放。这些材料的详细技术要求均可在一般的炼钢手册中查到，本

书不再列出。炼钢过程中的基本物理化学反应和普通炼钢方法也没有显著的区别，书中不全部阐述。这里只着重介绍与这种钢冶炼密切有关的冶金技术基本原理。

§ 1 合金元素在冶炼过程中的行为

一、金属结构

金属的许多性能决定于金属的结晶结构，许多相变也决定于晶格类型的转变。如根据原子球体排列的特点，可以计算出各种晶格的主要参数。

六方晶格的底边长 a 和空间单胞高度 c 称为晶格常数。将六方晶格看成是各三角锥体的组合时， a 和 c 可用原子半径 R 来表示。

相邻的原子球体位于三角锥体的顶角上，锥体的边长 $a = 2R$ ，六方晶格的高度 c 是三角锥体高 H 的2倍，即：

$$C = 2H = 2 \times 2R \sqrt{\frac{2}{3}} = 4R \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (H = 2R \sqrt{\frac{2}{3}})$$

$$\text{故：} \frac{c}{a} = \frac{4R \sqrt{\frac{2}{3}}}{2R} = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} = 1.633$$

可以看出，六方晶格的晶格常数高与底边长之比与原子的半径无关。

体心立方晶格内中心原子正好位于立方体的对角线上，对角线长应为 $4R$ 。对角线的长正好是 $\sqrt{3}a$ ，于是 $\sqrt{3}a = 4R$ ，故晶格常数 $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$ 。

面心立方晶格每个面上有一个原子，原子半径和晶格常数之间有这样的关系，即

$$\sqrt{2}a = 4R, \text{ 所以 } a = \frac{4R}{\sqrt{2}}.$$

晶格常数是晶格的最基本常数，可以预示金属结构转变过程中的特征。

二、合金元素在铁中有的溶解度

在纯铁中有的合金元素全部溶解，有的部分溶解，有的则不溶解，溶解度的大小决定于下列三个因素：

- (1) 合金元素的晶格结构与铁的差异；
- (2) 合金元素的原子半径与铁的比值；
- (3) 固溶体的共价电子浓度。

互溶元素的晶格类型愈接近，原子半径差别愈小，共价电子浓度愈小，元素之间的互溶程度愈大。

奥氏体铁的晶格常数为 3.642Å ，铁的原子半径为 1.26Å ，晶格类型为面心立方。

互溶后元素之间形成什么类型的固溶体，测定金属的晶格常数和密度，求得单位晶格内的原子数 n 即可得知生成的固溶体的类型。若求得的原子数 n 和单位晶格内正常原子数 n_0 相等，为置换固溶体， n 大于 n_0 时是间隙固溶体， n 小于 n_0 时是缺位固溶体。

单位晶格内的原子数可按下式计算：

$$n = \frac{\rho}{A \times 1.65 \times 10^{-24}} \times Q \quad (1-1)$$

式中 Q ——单位晶格的体积, 厘米³;
 A ——合金的平均原子量, 克;
 1.65×10^{-24} ——亚佛加德罗常数。

平均原子量按下式计算:

$$A = \frac{100}{\frac{g_1}{A_1} + \frac{g_2}{A_2} + \frac{g_3}{A_3} + \dots} \quad (1-2)$$

式中 A_1 、 A_2 、 A_3 ——各合金元素的原子量, 克;
 g_1 、 g_2 、 g_3 ——合金中各元素的含量, 克。

如: 含12.3%的锰和1.34%碳的单相奥氏体钢中, 奥氏体的晶格常数为 $a = 3.642 \text{ \AA}$, 钢的比重 $\rho = 7.83 \text{ 克/厘米}^3$ 。形成固溶体各元素的原子量分别为 $A_C = 12$, $A_{Fe} = 55.84$, $A_{Mn} = 54.13$, 确定固溶体的类型。按 (1-2) 式计算:

$$A = \frac{100}{\frac{1.34}{12} + \frac{12.3}{54.13} + \frac{86.36}{55.84}} = 53.13$$

代入 (1-1) 式得:

$$n = \frac{7.83}{53.13 \times 1.65 \times 10^{-24}} \times (3.642 \times 10^{-8})^3 = 4.25$$

奥氏体属面心立方晶格, 正常情况下单位晶格内应有 $1 + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个原子, 而现在却有 4.25 个原子, 多余的原子必然填入原子间的间隙之中。经核算多余的原子恰好是研究的该合金中原子数的 6%, 正相当于碳的重量百分数 1.34%。因此, 可以确定, 碳在奥氏体铁中形成间隙式固溶体, 锰与铁形成置换固溶体。

根据这样的方法, 应用X射线结构分析和有关研究, 就可以大致确定各元素在铁中的溶解度和互溶程度。

各种元素在铁中的溶解度, 见表 1-1。

分析元素在铁中的溶解度之后, 从表 1-1 可以看出:

(1) 第一组中铅、银和铋均不溶于铁, 且比重较大。铅在炼钢过程中很容易沉积于炉底, 加上其渗透力很强, 因此极易借毛细管作用渗入炉底耐火材料的缝隙中, 熔融下沉呈松树锥状, 冶炼过程中钢液沿其穿透炉底, 会造成严重的跑钢事故, 故炼钢时严禁铅进入原料和炉内。

(2) 第二组和第三组在铁中部分溶解和完全溶解的元素都是金属元素, 是保证和提高钢的性能必需的元素, 在冶炼过程中经常遇到。大型锻件用钢主要是互溶度较大的镍、铬和钼元素, 在中碳情况下具有良好的性能。二组和三组元素在钢中的作用结合固溶体的性质是很容易弄清楚的。这些元素除合金化作用之外, 在冶炼过程中有的能和氧形成不溶于铁的氧化物, 如锰、硅和铝等, 故常用来作为脱氧剂。作为脱氧剂加入钢中时则形成氧化物, 因硫和氧在元素周期表中属同族, 化学性质相近, 所以, 在形成氧化物的同时, 还形成硫化物, 如硫化锰, 这就是钢中的非金属夹杂物。为了减少钢中的非金属夹杂物, 在对钢进行脱氧时, 脱氧元素必须选择合理的加入顺序。一般与氧亲和力小的元素先加, 与氧亲和力大的后

加，以使钢中残留的非金属夹杂物最少。对氧的亲合力比铁还小的元素，如铝、钨、镍，因在炼钢过程中不氧化或很少氧化，可在冶炼过程中的任何时间加入，一般都在装料时加入炉内，以保证熔化均匀。各元素对氧的亲合力大小的顺序，见表1—2。

表1—1 各元素在纯铁中的溶解度

组 别	元 素	原子半径 ($\text{\AA}^\circ$) ①	晶格类型	最大溶解度 (%)
金 属	I 不溶解	Pb		—
		Ag	面心立方	—
		Bi		—
	II 部分溶解	Ti	体心立方	6.00
		Si	密集六角	18.50
		Cu	面心立方	8.00
		Mo	体心立方	34.00
		W	体心立方	33.00
		Al	面心立方	35.00
	III 完全溶解	Mn	复杂立方	无 限
		Ni	面心立方	"
		Co	面心立方	"
		Cr	体心立方	"
		V	体心立方	"
非 金 属	IV 部分溶解	B	—	—
		C	—	1.7
		S	—	0.18
		P	—	2.8
		O	—	—
		H	—	—
		N	—	—
在铁的点下熔化	V 不详	Mg	密集六角	—
		Ca	面心立方	—

① $1 \text{\AA}^\circ = 10^{-8}$ 厘米

(3) 非金属及类金属元素，如碳、硫、磷、氧、氢和氮，其原子半径与铁相差较大，对钢的熔点有明显影响，在钢中偏析度也大。此类元素在钢中溶解时，明显地引起晶格歪扭，使钢变脆。因此，除一定量的碳为钢中必须有的元素之外，其它几个元素要在冶炼过程中竭尽全力加以去除，去除到允许的含范围或更低。这在大型锻件用钢生产中尤为重要。

表 1—2 各元素对氧的亲合力次序

元 素	氧化物的生成反应	ΔF° 值①		ΔH_{1000}° 值② (cal/molO ₂)
		1000°k	1600°k	
Cu	$4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$	-45460	-24810	-81200
Ni	$2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$	-73150	-45510	-116800
W	$\text{W} + \text{O}_2 = \text{WO}_2$	-94510	-69840	-130500
Mo	$\text{Mo} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2$	-95230	-72570	-130000
Fe	$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	-95370	-74790	-129000
Cr	$\frac{4}{3}\text{Cr} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3$	-137100	-112260	-178670
Mn	$2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$	-149200	-128000	-186200
V	$\frac{4}{3}\text{V} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{V}_2\text{O}_5$	-157710	-134730	-197330
Si	$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	-164870	-138810	-208510
Al	$\frac{3}{4}\text{Al} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$	-213230	-186650	-262200
Ca	$2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$	-255310	-225020	-303400

① ΔF° 为反应自由能, ② ΔH 为反应生成热

从表 1—2 可以看出, 元素从铜到钙对氧的亲合力愈来愈大。

§ 2 冶炼过程的主要任务

炼钢的主要任务就是去除钢中有害杂质, 调整合金成分, 生产出合乎技术条件要求的优质钢锭。冶炼就其化学性质来讲, 可分为碱性炼钢和酸性炼钢两类。

碱性炼钢的炉渣和炉衬都是碱性的; 酸性炼钢的炉渣和炉衬都是酸性的。如所周知, 金属的低价氧化物属碱性, 高价氧化物属中性或酸性, 非金属的氧化物多属酸性。因此, 冶炼过程中以 MgO 为炉衬, 以 CaO 为主要造渣材料时为碱性炼钢; 以 SiO₂ 为炉衬和炉渣的主要材料时为酸性炼钢。由于硫、磷的氧化物属酸性, 所以在酸性炉中冶炼时不能去除硫磷。酸性氧化物必须用碱性来结合, 因而碱性炉中冶炼时可有效地去除硫磷。硫磷的氧化物和覆盖在钢液表面的碱性炉渣作用, 进入炉渣而除去, 逐步使钢液中的硫磷降低。

冶炼过程主要是熔融的炉渣和钢液中的各类元素进行物理化学反应和动力平衡反应而使钢净化, 因此控制炉渣的成分、数量和流动性十分重要。

炉渣的作用与其碱度有密切的关系, 炉渣的碱度通常用 CaO 和 SiO₂ 的比值来表示:

$$(1) \quad \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 1.3 \sim 1.5 \text{ 时, 为酸性特征的炉渣;}$$

$$(2) \quad \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 1.8 \sim 2.2 \text{ 时, 为中碱度炉渣;}$$

(3) $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2.5$ 或更高时, 为高碱度炉渣;

(4) SiO_2 为主 (>50%) 时, 为酸性炉渣。

炉渣的主要作用是:

- (1) 使冶炼过程中的各种物理化学反应向所需要的方向进行;
- (2) 保证按技术要求向溶池供氧;
- (3) 防止钢液直接氧化, 保护钢液中的合金元素, 减少烧损;
- (4) 创造脱磷、脱硫最有利的条件;
- (5) 防止钢液从炉气中吸氢、氮等有害元素;
- (6) 吸收从钢液中上浮的各种杂质;
- (7) 保证向钢液有足够的传热速度;
- (8) 使碳氧化产生的气体携带其它气体通过自己逸出;
- (9) 保持钢液温度;
- (10) 保护钢液进行镇静和浇注。

碱度高、流动性又好的炉渣可有效地去除钢液中的硫和磷并完成各项冶炼的物理化学反应。按照分配平衡定律应不断地更新炉渣, 利用浓度梯度使硫磷迅速下降。一定数量的炉渣, 可保证冶炼过程顺利进行。

冶炼过程中各元素的氧化还原反应遵守基本的物理化学定律。在炉内首先氧化的是与氧亲和力大的元素。放热反应易在低温进行, 吸热反应易在高温进行。温度升高后, 放热反应还有可能向可逆方向进行。炼钢过程中大多数的化学反应是在炉渣和钢液的界面上进行的, 也有的反应是在钢液中和钢液与炉衬界面上进行的。炼钢就是运用这些物理化学的基本原理和动力学的平衡原则, 不断地去除钢液中的有害杂质, 而获得优质钢。

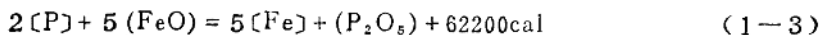
一、钢液的脱磷

磷是使 γ 区封闭的元素, 对绝大数钢, 特别是对该类钢是极为有害的元素。

磷与铁在炼钢温度下可以大量互溶, 而在钢液凝固时, 磷却只能有限地溶解于 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 中。随着温度的继续降低, 磷在铁中的溶解度也降低。超过溶解度的磷, 在低温下以 Fe_3P 的形式析出, 导致钢的塑性和韧性的显著降低而变脆, 称为钢的“冷脆”。在宏观组织中, 磷在钢液凝固时, 由于选分结晶, 富磷的钢液被隔于枝晶之间, 形成磷的偏析, 恶化钢锭结构的均匀性。这种不均匀性, 因磷的扩散速度很小, 用热处理的方法很难消除。该类钢中磷显著降低常温 and 低温冲击韧性。很少的磷即能提高钢的回火脆性敏感性, 磷和锰共存时, 即使在高温下回火也可能产生回火脆性, 因此铬镍钼合金结构钢中的含磷量严格规定不能超过一定限度, 工厂控制应小于或等于0.020%, 特殊用途的钢控制的更低。基于这个原因, 脱磷就成为炼钢时的主要关键。

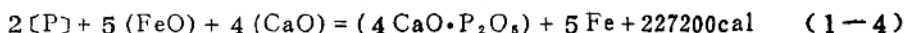
磷在钢中以 Fe_3P 存在, 在炉渣中以 $(4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)$ 存在。

脱磷的过程是, 在钢液和熔渣界面上, 钢液中的磷首先被炉渣中的 FeO 所氧化, 其反应为:



酸性的 P_2O_5 比重轻, 一旦生成即进入熔渣。当炉渣中含有相当浓度的 FeO 时, P_2O_5 可再与 FeO 结合成 $(3\text{FeO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)$ 。

($3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) 在 1400°C 以下时稳定, 温度升高时即分解, 分解后 P_2O_5 又会被还原成磷进入钢液中, 即所谓“回磷现象”。为了防止回磷并彻底除磷, 一是扒除炉渣换新渣, 二是加入能与 P_2O_5 形成稳定化合物的 CaO , 将磷固定在炉渣中, 其反应为:



CaO 是强碱性物质, 碱性炉渣中主要用它来保持一定的碱度, 碱性炼钢可以脱磷的道理就在这里。

根据上述脱磷过程的反应, 影响脱磷效果的主要因素是:

1. 炉渣的碱度 脱磷主要在炉渣参与下进行, 对钢液脱磷起决定作用的是炉渣的碱度和 (FeO) 的浓度。 (FeO) 是脱磷反应的中间媒介。当碱度一定时, 增加 (FeO) 的浓度, 脱磷指数 $\left[\frac{(\text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]^2} \right]$ 变大, 炉渣的脱磷能力提高。但炉渣中的 (FeO) 也不能无限提高, 以 $15 \sim 20\%$ 为宜, 因为 (FeO) 浓度过高反而会降低炉渣的碱度, 得此而失彼。所以要为了很好脱磷, 应全面考虑。

增加炉渣中的 CaO 浓度, 提高炉渣碱度, 对钢液脱磷十分有利, 但也要合理调整碱度。一般炉渣碱度在 3.0 以下时, 磷的分配系数随着碱度的增加而增加, 去磷速度较快; 而当碱度大于 3.0 时, 由于炉渣流动性降低, 减缓了反应速度, 反而使磷的分配系数下降。因此, 为了良好脱磷, 炉渣碱度应保持在 $2.5 \sim 3.0$ 之间。高碱度又具有好的流动性的炉渣, 脱磷效果最好。

(FeO) 和碱度对脱磷的影响是综合性的, 相辅相成的。在碱度大于 2.5 时, 尽可能提高 (FeO) 的浓度可以得到较好的脱磷效果。

2. 温度和渣量 脱磷反应是放热反应, 单从热力学的观点出发, 在低温下最有利, 但从动力学考虑, 要保证炉渣的流动性和高碱度, 提高脱磷的分配系数, 必须使钢液和炉渣保持一定的温度。同时为了给以后的钢液脱碳去氢准备条件, 也需要逐步提温, 因此, 脱磷时钢溶池的温度应保持在比熔炼的钢号的熔点高 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 。渣量愈多吸收 P_2O_5 愈多, 对脱磷肯定是有利的。但渣量也不宜过多, 渣量过多时, 一来操作困难, 二会压抑钢液沸腾, 对整个冶炼进程不利。解决这一矛盾的方法是采用自动流渣或换渣操作, 这样既等于增加了渣量, 又保证了渣的薄层, 加速了脱磷, 节省了渣料。

3. 钢液的成分 铬和锰高时阻碍磷的氧化, 但低于 0.4% 则无明显的影响。利用返回废钢时, 要特别注意这一问题, 其它元素对脱磷无明显影响。

按照上述因素, 在钢液熔清后要及时向炉内加入碎矿石, 并不断地加入石灰 (CaO) 造渣。根据冶炼进程适时地扒渣、放渣并更新炉渣。在温度不太高时, 将钢液中的磷脱至最低水平, 以便在钢液温度升高时, 碳的氧化及钢液的沸腾及时到来。

二、钢液的脱氢

在冶炼过程中氢很容易从含水的炉料或锈蚀的钢铁料混入钢液中, 也可能从大气中吸入。金属炉料上的铁锈 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 矿石中的结晶水 $\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和石灰吸收的水 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 先分解成氢原子, 而后被吸收入钢液。

氢是钢中产生“白点”的根源, 白点是合金结构钢的致命缺陷, 一旦产生白点, 钢的塑性和韧性显著下降。白点在钢材的纵断面上是椭圆形的银灰色的点状; 在横断面上是细小成群的裂纹 (见图 6-6)。

氢与铁形成间隙式固溶体,在不同温度和压力下,氢在铁中的溶解度曲线,见图1-1。

白点有时也叫发裂。前者是因为将淬过火或调质过的试样打断,在其断口上呈现圆形或椭圆形的有光泽的、银灰色的粗结晶斑点;后者则是由于在横向酸浸试片上呈现出聚集的细小的短裂纹而得名。

铸后钢锭中不易出现白点,钢在压力加工后才出现白点。有白点的钢如不及时发现,在使用过程中将会造成灾难性失效事故,所以镍铬钼系合金结构钢对白点有严格的检验,并力求从根本上防止形成白点。

白点产生的原因众说不一。比较普遍的看法是,在冶炼过程中由于氢去除不好,有

较多的氢残留在钢中,超过固溶体溶解度的氢,在钢锭凝固过程中来不及逸出钢锭外,仍以原子状态饱和地溶于固态钢中,随后并部分地扩散入钢锭结构中的疏松微隙。从微观来说也扩散入原子空穴。在锻造过程中钢锭的疏松和微隙被焊合,其内的氢无处存留,又部分地溶于钢中,使固溶体的氢含量更加饱和。同时有些未被锻压完全焊合的缝隙中的氢,由于体积压缩而压力增加,必然对其周围的金属压缩,从而产生局部应力,使金属处于不稳定状态。此时,若锻坯冷却缓慢使氢有足够的时间向外扩散,就不致产生白点;若冷却较快,氢没有充分的时间向外扩散,大部分的氢即继续以原子或离子状态过饱和地留存在固溶体中。当锻坯冷却至300℃以下时,氢在钢中的扩散更加缓慢,由于钢中部分发生组织转变,应力很大,过饱和的氢将只能向其附近的微隙中扩散,并在大量进入微隙后结合成分子,有时并与微隙中的碳形成甲烷。这些氢和甲烷分子在较低温度下难于重新分解或扩散到固溶体中去,而只能封闭在微隙之中。

氢原子继续向微隙内转移,在微隙内将聚集大量的氢和甲烷分子,产生着巨大的压力,这些压力和金属内微隙附近因冷却与相变形成的局部应力相结合,以微隙为中心发生穿晶脆裂,从而形成白点。

上述可以看出,氢是钢中形成白点的内因,宏观和微观应力是外因。内因是根据,外因是条件。为了消除白点只能立足于从根本上去除钢中的氢,退火等方法只是一种防止白点形成的善后措施。

曾对碱性平炉冶炼的含氢量高的钢进行过一系列的试验。当钢中含氢量在9~10ppm时,锻后锻坯立即入炉扩散退火不产生白点,而立即投入水中或空冷,则易出现白点。这时在低倍试片上常伴随出现明显的点状偏析。酸性平炉冶炼的钢由于含氢量低(<4ppm)

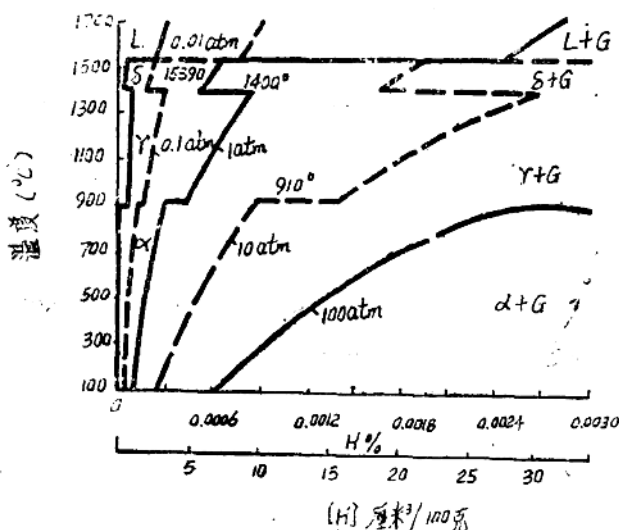


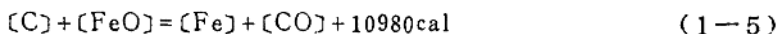
图1-1 在不同温度和压力下氢在铁中的溶解度曲线

锻后将锻坯立即投入水中有时也不产生白点。

为了脱除钢液中的氧，传统的冶炼工艺主要靠钢液中碳的氧化沸腾来进行。新兴的精炼工艺则是用真空脱气而去氢，这里先介绍氧化沸腾去氢。

钢液脱磷之后，温度升高，即开始了碳的氧化。

碳的氧化所需要的氧采用加铁矿石或吹氧。其反应式为：



$[\text{CO}]$ 几乎不溶于钢液，一旦形成就聚集组合形成气泡，条件成熟时就逸出钢液进入炉气。

大量的 CO 气泡上浮逸出过程中，钢液中溶解的其它气体特别是氢和非金属夹杂物就向它靠拢，由它携带一起上浮，气体逸出形成钢液沸腾，从而起到净化钢的作用。 CO 气泡沸腾净化钢液和脱氢过程，见图1—2。

碳—氧反应是冶炼过程中的一个主要化学反应，是钢液脱氢必不可少的过程，由于氧的来源常用铁矿石，故一般称为“矿石沸腾”。

钢液沸腾愈激烈脱氢效果愈好，沸腾的激烈程度通常以单位时间内氧化碳的数量即脱碳速度来表示，脱碳速度根据钢种不同要求为：

0.25%~0.40%/小时。但是，在冶炼过程中也不能过分追求沸腾的激烈程度，应当全面进行考虑。

钢液沸腾过于激烈时，不仅容易损坏炉体，造成跑钢事故，而且有时还会使气体又吸入钢液。脱氢要有一定时间，因此，在沸腾

期内必须要求一定的脱碳量，技术要求一般为：0.30~0.60%。脱碳量多沸腾时间就长。沸腾时间应当很好掌握。沸腾时间过短，不能将钢液中的气体脱除至一定的限度；沸腾时间过长也没有必要。因为，当钢液中的气体含量脱除至一定程度时，单位时间内从钢液中脱除的气体数量将会小于单位时间内钢液从炉气吸入气体的数量，继续使钢液沸腾不仅不能进一步脱气反而延长了冶炼时间。冶炼时应当做到既保证激烈沸腾钢液尽快脱氢，又要保护炉体，缩短冶炼时间。炼钢过程中一是注意化学反应，二是考虑一定浓度下的动平衡。操作中单纯地延长沸腾时间是没有实际意义的，应当有一个综合指标的表示方法。良好的沸腾脱气操作应当是时间短，沸腾强度高，沸腾强度用下式表示：

$$I = \frac{22.4 \times V_c}{12 \times 100} \times \frac{g}{S} \times 1000 = 18.65 V_c \frac{g}{S} \quad (1-6a)$$

式中 V_c ——脱碳速度 (C%/小时)；

g ——炉子容量 (吨)；

S ——溶池表面积 (平方米)。

从(1—6a)式可以看出：当炉子容量固定时，沸腾强度完全取决于脱碳速度 V_c 。

为了沸腾去氢良好，要辩证地调节脱碳速度和脱碳时间，调节的原则是一定要保证单位时间内从钢液中逸出的气体大于钢液从炉气中吸入的气体数量，当钢液达不到这个脱气效果时，应当停止沸腾。

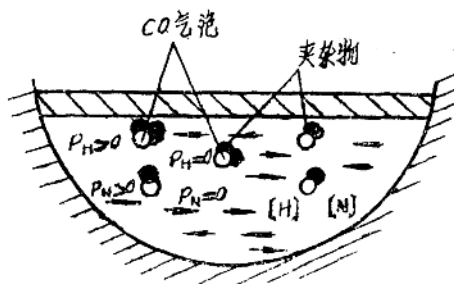


图1—2 CO 气泡净化钢液示意图