

普通高等教育机电类规划教材

冶金质量分析

武汉汽车工业大学 刘祖林 主编

机械工业出版社

普通高等教育机电类规划教材

冶金质量分析

主 编	刘祖林	
副主编	叶卫平	
协 编	吴晶玲	潘典三
	彭光俊	李华飞
主 审	陈敏熊	



机械工业出版社

本书简明扼要地阐述了作为钢冶金主要环节的冶金原理、方法和设备。着重介绍了冶炼、压力加工过程的冶金质量控制,以及主要冶金缺陷的质量检验与分析技术,同时还介绍了不同冶金过程的工艺特点及选用原则。

本书可作为高等或中等学校金属材料及热处理专业、冶金专业学生的教材,亦可供钢铁工人和管理人员作技术培训用书,还可供大专院校有关专业的师生和科技人员参考。

冶金质量分析

武汉汽车工业大学 刘祖林 主编

*

责任编辑:常燕宾 版式设计:张世琴

封面设计:方一芬 责任校对:刘思磊

责任印制:卢子祥

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

邮政编码:100037

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092¹/₁₆·印张·12.75字数·309千字

1997年5月第1版第1次印刷

印数 0 001—3000 定价:16.50元

*

ISBN 7-111-05274-9/TG·1095(课)

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

ISBN 7-111-05274-9



9 787111 052746 >

前 言

本书是根据全国高等工业学校金属材料及热处理专业教学指导委员会所确定的教学计划和课程教学大纲的要求编著的。在编著过程中，我们结合多年的教学体会和生产实践，并听取了同行的宝贵意见。为了学习国外先进技术，我们查阅了有关资料。所以本书除作教材之外，也是工厂在进行冶金质量分析时的一本实用的参考书。全书除绪论外共分九章，其内容为：冶金物理化学基础，炼钢过程基本反应，常规炼钢法及质量控制，炼钢过程中气体和夹杂物的冶金控制，钢液的炉外精炼及冶金质量，铸锭及质量控制，特种冶炼及冶金质量，压力加工及质量控制，冶金质量综合分析。本书以冶炼、加工过程的质量控制为重点，并着重对冶金缺陷进行了分析，同时提出了不同冶金方法的选用原则及冶金质量综合分析方法和应用。

本书由武汉汽车工业大学刘祖林主编，叶卫平副主编；天津大学陈敏熊教授主审。武汉汽车工业大学叶卫平、吴晶玲、彭光俊编著第一章至第四章；刘祖林、潘典三及武汉化工学院李华飞编著第五章至第九章及其它部分。

本书编著大纲及初稿经过清华大学陈南平教授、北京理工大学杨道明教授及大冶特殊钢公司钢研所张家福高工（教授级）和武汉汽车工业大学燕战秋教授的审阅。编著过程中，大冶特殊钢公司钢研所王昌生、杜光华、周德亮、谢亚庆、欧阳泰裕、李玉清、龚玉汉和西安交通大学马胜利等同志提供了宝贵资料和修改意见。此外，本书编著出版还得到武汉汽车工业大学、武钢和冶钢（集团）公司、扬州金源特钢材料公司和单顺亲同志的热情支持与帮助，在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，不妥和错误之处一定难免，恳切希望广大读者批评指正。

编 者

1996年1月于武汉

目 录

绪 论	1	四、炼钢中的回磷与回硫问题	36
一、钢铁冶金发展概况	1	第五节 脱氧反应	37
二、冶金质量分析及评价	2	一、脱氧的任务	37
三、冶金质量分析的意义	3	二、元素的脱氧能力及脱氧速度	37
四、课程简介	4	三、常用脱氧剂及选用原则	38
第一章 冶金物理化学基础	5	四、脱氧方法	39
第一节 冶金化学热力学及动力		习 题	40
学基础	5	第三章 常规炼钢法及质量控制	41
一、冶金化学反应的热力学分析及		第一节 炼钢的基本任务及原料	41
平衡计算	5	一、炼钢的基本任务	41
二、冶金反应动力学理论及速度计算	10	二、炼钢原料及质量要求	42
第二节 熔融金属的结构和性质	13	第二节 常规炼钢法的分类及特点	44
一、熔体状态的特征	13	一、炼钢法分类	44
二、液态金属的性质	14	二、氧气转炉炼钢法的特点	45
三、熔融金属与氧化物的活度	16	三、平炉炼钢法的特点	45
第三节 炉渣熔体结构与性质	17	四、电炉炼钢法的特点	46
一、炉渣在冶金过程中的作用	18	第三节 常规炼钢设备及工艺过程	47
二、液态炉渣的结构理论	18	一、氧气转炉炼钢法	47
三、炉渣的物理化学性质	19	二、平炉炼钢法	49
习 题	24	三、电弧炉炼钢法	51
第二章 炼钢过程基本反应	25	四、非真空感应电炉熔炼法	54
第一节 炼钢中的分解反应	25	第四节 不同炼钢法的冶炼质量	
一、基本概念	25	控制	56
二、氧化物的分解压力	25	一、电炉冶炼质量控制	56
三、分解压力在炼钢中的应用	26	二、氧气顶吹转炉冶炼质量控制	60
第二节 硅、锰的氧化还原反应	27	三、平炉冶炼质量控制	62
一、概述	27	第五节 不同炼钢法的冶金质量及	
二、硅的氧化和还原	27	选用原则	63
三、锰的氧化和还原	28	一、氧气转炉冶炼钢的质量特点	63
第三节 脱碳反应	28	二、平炉冶炼钢的质量特点	64
一、脱碳反应的热力学条件	29	三、电炉钢的质量特点	65
二、脱碳反应的动力学条件	30	四、不同炼钢法的选用原则	67
第四节 脱硫、脱磷反应	31	习 题	68
一、硫、磷对钢的组织及性能的影响	31	第四章 炼钢过程中气体和夹杂物的	
二、脱硫的热力学条件	33	冶金控制	70
三、脱磷的热力学条件	35	第一节 钢中气体对钢质量的影响	70

一、氢、氮在钢中的溶解规律	70	二、浇铸方法	112
二、钢中氢的行为及去除	70	三、铸锭工艺操作对钢锭质量的影响	113
三、钢中氮的行为及去除	74	四、钢锭的结构特点	116
第二节 钢中的非金属夹杂物及控制	75	第三节 铸锭质量控制	118
一、钢中非金属夹杂物的来源	75	一、铸锭缺陷分析	118
二、钢中非金属夹杂物的类型	75	二、铸钢质量控制	122
三、非金属夹杂物对钢性能的影响	76	三、提高铸锭质量的新技术	123
四、钢中非金属夹杂物的去除和形态控制	79	第四节 连续铸钢及其质量分析	124
第三节 钢中的金属杂质及冶金控制	81	一、概述	124
一、钢及合金中的金属杂质的行为	81	二、连铸机的结构	124
二、微量金属杂质对钢与合金性能的影响	82	三、连铸工艺及操作要点	125
三、微量有害元素的允许含量	84	四、连铸的特点及铸坯质量分析	126
四、降低微量元素有害影响的方法	84	习 题	129
习 题	85	第七章 特种冶炼及冶金质量	130
第五章 钢液的炉外精炼及冶金质量	86	第一节 真空冶炼及冶金质量	130
第一节 炉外精炼的理论基础	86	一、真空冶炼的物理化学	130
一、真空脱气	86	二、真空冶炼方法、设备及操作	131
二、钢液搅拌	88	三、真空冶炼的应用质量效果	134
三、精炼炉渣	90	第二节 电渣重熔及质量效果	139
四、气体稀释脱碳	91	一、电渣重熔基本原理	140
第二节 炉外精炼装置及工艺特点	92	二、电渣重熔设备及工艺要点	141
一、脱气及炉外处理装置	92	三、电渣钢的质量	143
二、具有加热功能的精炼装置	96	第三节 等离子弧熔炼及冶金质量	145
三、炉外精炼工艺的优化	98	一、等离子弧熔炼基本原理	145
第三节 炉外精炼方法的选用原则及冶金质量	99	二、设备及操作工艺	146
一、炉外精炼方法的选用原则	99	三、冶金质量效果	147
二、高质量钢的生产技术及精炼效果	101	第四节 不同冶炼技术的对比及选型	148
三、不锈钢的生产技术及精炼效果	104	一、技术经济指标分析	148
习 题	106	二、冶炼质量对比分析	149
第六章 铸锭及质量控制	107	三、不同冶炼工艺路线的选型	149
第一节 钢锭的凝固与结晶组织	107	习 题	150
一、钢液凝固的一般规律	107	第八章 压力加工及质量控制	151
二、钢锭的凝固组织及控制	108	第一节 钢的塑性加工基础	151
三、钢液凝固结晶过程的宏观现象	109	一、钢材的塑性变形	151
第二节 钢锭模铸技术及结构特点	111	二、钢材塑性的影响因素	152
一、铸锭设备	111	三、改善金属塑性的措施	153
		四、塑性加工引起的材质变化	154
		第二节 压力加工方法、设备及工艺特点	154
		一、钢的轧制	155

二、钢的锻造	158	习 题	178
三、挤压加工	160	第九章 冶金质量综合分析	179
四、拉拔加工	161	第一节 钢的质量标准及评价指标 ...	179
第三节 压力加工温度制度对钢质量的影响	162	一、钢的质量标准体系	179
一、加热温度的确定	162	二、钢的质量指标内容	181
二、加热速度的确定	163	三、钢质量的评定方法	182
三、变形温度对钢质量的影响	163	第二节 钢质量的检验	184
四、锻轧加工后冷却制度对钢组织性能的影响	164	一、表面质量检验	184
第四节 压力加工工艺制度对钢质量的影响	165	二、成分分析	185
一、轧制对钢质量的影响	165	三、组织检验	185
二、锻造对钢质量的影响	170	四、钢的性能试验	190
第五节 压力加工质量缺陷分析	174	第三节 钢的质量分析方法及应用 ...	190
一、压力加工质量分析	174	一、质量分析方法	190
二、压力加工缺陷分析	175	二、质量分析的一般步骤	192
		三、质量分析的应用	193
		习 题	197
		主要参考文献	198

绪 论

一、钢铁冶金发展概况

随着人类的进化,早在公元前7世纪的春秋中叶,我们的祖先就开始使用由海绵铁锻成的铁和利用渗碳得到的钢。公元前6世纪中叶,我国在世界上首先掌握了生铁铸造的方法,使生铁得到利用。公元前2世纪,我国利用铸件或铸铁板退火脱碳避免石墨生成的办法,生产了钢质铸件,并将得到的钢质铸件进行热加工锻成器件,发明了生铁制钢的方法。在公元1世纪,我国又进一步发明了炒钢的炼钢法,即将生铁在炼炉内熔化搅拌,通过氧化脱碳成为高碳钢或低碳钢(熟铁),然后锻造除渣成形。这一方法的发明比西欧约早1800年。同时,我国还创造了将熟铁与生铁共同加热,使后者渗入熟铁板,然后进行锻造焊接及均匀化的方法,这样得到的中、高碳钢称为灌钢或团钢。由于生铁的和铸铁的利用,炒钢及其产品的发明,使我国炼铁和炼钢术在汉代及其后很长一段时期内(直至唐宋时期)一直居于世界领先地位。已出土的历史文物和大量的考古发掘就是最好的鉴证。公元1世纪罗马帝国的学者Pliny(公元23~79年)称赞中国出产的钢质量是举世无双的,他在《博物志》中说,当时欧洲市场上,“虽然钢铁种类很多,但没有一种能和从中国来的钢相媲美”。

我国近代的钢铁工业,最初有1890年张之洞建立的汉阳铁厂和汉冶萍公司。由于封建社会的腐朽没落束缚了生产力,冶金技术从明代以后没有能在我国得到发展。以致从1890年~1948年间,全国钢的总产量只有760万t,1949年钢的产量为15.8万t。新中国成立后,我国钢铁工业才开始较快地发展。40多年来已形成相当的规模,1995年的钢产量已近1亿t,相当于1949年的六百多倍。同时我国和世界上一一些主要产钢国(美国、日本、俄国)在钢铁冶金技术上和产量质量上的差距也在迅速缩小。

近代钢铁冶金技术的发展虽然可追溯到1740年霍茨曼(Huntsman)的坩埚炼钢法,但是作为普遍的技术而开展起来,却是在1856年贝塞麦(Bessemer)酸性转炉法及1864年西门子(Siemens)兄弟、马丁(Martin)父子等的平炉炼钢法相继成功之后,近代炼钢技术才得以发展。1878年托马斯(Thoomas)开创了碱性转炉炼钢法,使得在炼钢过程中能够脱磷和脱硫。1899年赫劳特(Heroult)等人发明了使用电能电弧炉炼钢法,使其在特种钢熔炼等领域内占有了独特的地位。

从本世纪50年代起,钢铁冶炼技术的进步很快,开发了很多新技术,使钢铁冶炼的整个领域发生了重大变化。如炼铁高炉的容量逐渐大型化,出现了有效容积5000m³级的高炉,加强了预处理环节,如筛选炉料,使用自熔性烧结矿和球团矿等,还有对鼓风技术的改进,如高温鼓风、富氧、鼓风调湿等,后者是在从风口喷吹燃料时进行干燥鼓风的。进而实施了由风口喷吹燃料,并进行高压操作。检测技术和计算机动态控制使操作合理化,显著提高了高炉的稳定操作和生产率。就炼钢技术来看,以廉价工业氧的利用为起点,氧气冶炼法迅速得到普及和发展。在平炉和电炉上用氧之后,使得脱碳达到以往的矿石法难以想像的超低碳水平,这是冶炼超低碳钢不可缺少的措施,此外,还能显著降低燃料电力单耗和提高生产率。后在转炉上也应用了氧,于1952年在奥地利发明了纯氧顶吹转炉炼钢法(LD法),氧气顶吹转

炉克服了以往转炉的缺点,同时兼有设备费用和操作费用低的优点,从而使得这种炼钢法代替平炉法成为炼钢的主流。最近又开发了氧气底吹转炉法,因其本身所具有的各种特点而受到很大重视。

从钢铁产量的变迁看出,粗钢产量即使上升,电炉钢也一直占总产量的15%~20%,其中主要是用赫劳特式电炉熔炼的。使用了超高功率(UHP),使得熔炼速度加快,炉的容积变大。由于熔池需要搅拌,所采用的电磁搅拌等生产设备也得到改进。

另外,引进了真空技术,开发了各种真空熔炼法。这些方法防止了熔炼过程中空气污染钢液,不仅为熔炼特殊用途的高级材料和大型锻钢产品开辟了独特的领域,也使真空下以至减压下的脱气、精炼和铸锭技术得以发展,并作为积极降低钢液中氢含量的手段而解决了白点问题。此外,随着非金属夹杂物的降低,也大有助于钢材质量的改善。

作为提高钢材成品率的手段,开发了连铸法,其发展已进入了正轨,适用的钢种也得以扩大。加上设备大型化和高速化,在处理量上已可以和传统的铸锭竞争。

由于钢液在强烈搅拌下反应进行激烈,因此,作为钢液的搅拌手段发展了从炉底或从盛钢桶的底部吹送氩气,或利用真空脱气装置在炉外对钢液进行精炼。这种炉外精炼或钢包精炼(总称二次精炼)方法的开发,使转炉、电炉只起熔化炉的作用,而钢质量的控制则通过炉外精炼的方法来实现,从而改变了传统的炼钢方法。还有,电渣重熔法已开始在生产上应用,等离子精炼法等也正在大量投入生产。现在广为采用的钢铁冶炼工艺流程如图1所示。

对冶炼中基本反应的物理化学的研究是从本世纪20年代开始的。将炉内的复杂反应分为各个基本反应,对各个反应的化学热力学的研究,则是从40年代起到60年代进展最快,致使对炼铁炼钢反应的理解大为加深。氧气顶吹转炉的出现,促进了以热力学的研究到反应动力学、传质理论的研究。随着测试仪器、电子计算机在现场的应用,为钢铁冶炼的合理化以及技术的开发提供了充分的依据。

二、冶金质量分析及评价

钢冶金的主要研究对象是:炼钢工艺过程的物理化学规律,钢的凝固和质量,各种炼钢设备及其冶金效果。由于钢的质量主要取决于炼钢设备及其工艺操作过程,所以炼钢成为生产流程中的中心环节,而冶金质量实际上是冶金质量和性能质量的综合反应。

金属材料(特别是钢铁)在现阶段仍占重要地位。任何冶金产品都要达到一定的质量、技术标准。钢材的质量标准及评价各国不尽相同,为了使本国产品打入国际市场,各国都在参照采用或等同采用国际标准。我国当前就是要贯彻GB/T19000—92(等同采用ISO9000—87)系列质量标准,并以国际标准的质量管理方法和符合市场需要的高质量产品迎接质量挑战。只有按ISO9000系列标准完善质量体系,企业管理、生产技术水平和产品质量才能极大提高。

钢材质量的分析往往是通过采用常规的及现代的手段、方法,测定各种性能(力学性能、理化性能、工艺性能和使用性能)来反映钢的质量。而任何金属材料的性能都是其成分—工

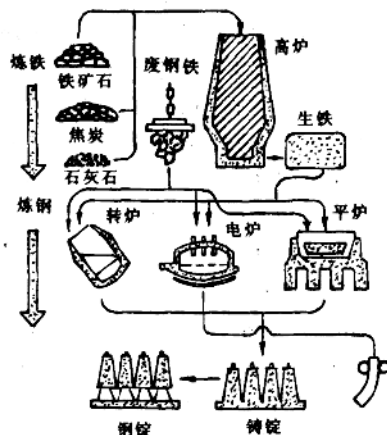


图1 钢铁冶炼工艺流程

艺一组织相互关联的最后反映。对金属材料工作者来说,不但要了解评价钢质量的性能质量指标,而且也要了解影响性能的冶炼质量评价指标。因为冶炼质量取决于冶炼方法及工艺过程,因此,掌握冶炼质量评价指标乃是正确选择冶炼工艺路线、判定合理的工艺过程以及保证钢材性能的必要条件。而冶炼质量可以用成分控制范围、纯洁度及铸态组织作为评价指标。一种质量合格的冶金产品,成分应控制在最佳范围,纯洁度要高,铸态组织要求均匀、致密。特别是成分要控制准确、稳定和均匀。不但要缩小成分波动范围,还要控制微量元素含量,即在成分合格范围内,通过微调来控制质量。

随着科学技术的进步与发展,对钢材品种和质量都提出了更高的要求。这是因为许多在特殊场合下使用的钢件需要有相应的性能保证,而且也都希望能经久耐用。根据实际需要,采用新技术,严格冶金操作,提高冶金质量以及不断研制新的钢种和合金以保证其使用要求,是金属材料专业工作者面临的一个重要任务。要做好这方面的工作,需要有冶金和冶金质量分析与控制方面的知识做为基础,所以质量分析与控制的重要性是不言而喻的。

三、冶金质量分析的意义

钢材在各个生产环节过程中,由于操作处理不当,会出现质量问题,即产生这种或那种缺陷。例如飞机推进器发生的疲劳裂纹;高强度钢 37SiMnCrMoV 的应力腐蚀开裂;汽车大梁裂纹和制动刹断裂等,大多是由于原材料中存在冶金质量缺陷所致。这些质量问题一旦发生,必然会给人民生命财产带来严重威胁,给国民经济造成巨大损失。

为了提高和控制钢的质量,分析研究钢的冶金缺陷的特征、性质及形成原因与控制具有重要的实际意义。

(1) 为改进操作工艺提供依据 由质量分析结果,可以评定操作工艺是否正确,从而为改进工艺操作提供依据。如钢中氧化物夹杂过量时(超过 2 级),将明显降低钢的性能,特别是塑性和韧性显著下降。通过质量分析,可采取合理的冶炼和浇铸工艺,选用适宜的脱氧剂及用量,并注意控制脱氧速度,缩短精炼时间,以及采用真空或电渣冶炼等新技术,这不仅可以提高钢的质量,而且也将增加钢的产量,提高生产率。

(2) 提高成材率和节约金属材料 众所周知,镇静钢铸锭缩孔是常见的冶金缺陷,然而通过质量分析,选取合理的锭模形状,采用保温和发热剂等技术,会使缩孔减小,并集中在钢锭的冒口部分,这样,在开坯时可按适当切头率将冒口部分切除,从而减少切头损失,既提高成材率,又节约了金属材料。

(3) 提高钢材使用的安全可靠性能 如结合我国自然资源研制的铁基高温合金 GH2036,其组织结构为奥氏体及碳化物,主要用作喷气发动机涡轮盘材料。使用中曾因冶金质量问题,而发生过恶性事故。经钢件质量分析发现有 α -Fe 异金属夹杂和分层等冶金缺陷。通过采用合理的冶炼和浇铸工艺,对原材料、装炉、造渣及发热剂添加等皆严格进行了检查与操作,最后进行全面质量检验,严格控制钢材质量,从而保证了使用过程中的安全可靠性能。

(4) 降低产品成本,提高经济效益 通过质量分析,能防止不合格品流入后续工序或出厂,造成更大的浪费。同时还可及时进行综合治理,使废次品得到合理使用。如钢中白点是不允许的缺陷,但通过锻轧等技术操作,可以改为他用。又如工具钢碳化物不均匀性破坏了金属的连续性,不但降低钢材的强度和塑性,而且还会引起锻造开裂和热处理过烧等不允许的缺陷。但通过质量分析,除在冶炼和浇铸过程中采取必要措施外,对有质量缺陷的钢材可进行改锻,能使碳化物分布改善 1.5~2 级,从而减少了废品,使之得到合理使用。

四、课程简介

《冶金质量分析》是金属材料和热处理及相近专业的一门专业基础课教材。本书所介绍的内容主要包括：炼钢的基本原理和过程反应；各种炼钢方法的生产特点及其对钢质量的控制；提高钢质量的一些新工艺、新技术、新设备；钢的压力加工原理及工艺制度对钢质量的影响；并有所侧重地介绍钢在上述生产过程中所产生的各种冶金质量缺陷的形成原因及其对钢材性能的影响；最后结合实例介绍一些钢的冶金质量分析与控制的方法和技术。

通过学习本课程，力图使有关材料专业工作者达到以下目的：

1) 了解钢铁生产的基本过程和主要冶金设备及常用方法，并初步掌握钢铁冶金的基本理论和物理化学反应的变化规律。

2) 初步掌握提高和控制钢冶金质量的主要途径及先进技术，提高解决实际问题的能力，为从事新钢种的研制打下一定的基础。

3) 培养具有分析冶金质量的初步能力，基本掌握钢的主要冶金缺陷的产生、特征、危害及预防知识。能较正确地评价钢的冶金质量和分析钢的质量问题，能合理使用钢材。

《冶金质量分析》是实践和实验性很强的课程，根据教学大纲要求，除理论学习外，还要安排一次冶金认识实习和有关实验，如钢中非金属夹杂物的鉴定和评级、钢的铸锭组织观察、钢的低倍酸洗检验（冶金缺陷的显示和评级）以及钢锭中硫、磷偏析的检查（硫印或磷印）等。所以掌握钢冶金质量分析的基本实验技能是本课程的一个重要环节。

第一章 冶金物理化学基础

现代冶金理论的成就，在于以物理化学的基本原理应用于冶金过程之中，从而揭示了冶金过程的内在实质。可见，物理化学是冶金过程的理论基础，任何冶金过程都有复杂的物理化学变化，人们总是希望这些变化应该在速度快、消耗少、易控制的前提下得到质量好的金属材料的条件下进行。为此，有必要充分了解冶金反应和反应物的特性，而需要以包含化学热力学、金属与熔渣物性论、反应动力学等内容的物理化学体系为基础进行解析。另外，在实际冶炼过程中，伴随有大量的固体、液体和气体的聚集体与热的流动，为解析这样的传热和传质问题，而应用物理化学理论这一得力工具和方法，对于加深了解冶金炉内复杂现象的本质与过程参数之间的内在联系及其规律性是不可缺少的。从而掌握与控制冶金反应的条件，确定冶金过程的成效，提高冶金产品质量与数量是非常必要的。

本章就是运用物理化学基本原理，讨论钢铁冶金学基础的若干问题。

第一节 冶金化学热力学及动力学基础

冶金化学热力学及动力学是冶金过程物理化学的重要组成部分。冶金化学热力学是研究冶金反应中各种形式的能量相互转化的科学，其应用它的目的是判断反应进行的方向和限度，提供有关反应驱动力的知识和达到化学平衡的定量关系。可是它并未提供有关反应速率的信息。如有些反应在热力学上成立，但其速度太慢，不能收到实际效果，因而冶金生产中不能应用。另一方面热力学只从化学反应始末态得出结论，反应有无中间步骤，有无速度的控制性环节，热力学无法解决。反应速度及机理属于动力学范畴，冶金反应动力学是研究化学反应速度及相变速度的科学，应用它可解释其反应进行的机理、速度及影响速度的各种因素，并提供有关反应速度理论及计算方法。

冶金热力学及动力学在阐述冶金原理和分析冶炼过程中得到越来越广泛的应用，如炼钢过程中脱氧反应热力学及金属氧化动力学分析，脱碳反应热力学及动力学条件，脱硫、脱磷的热力学及动力学分析及氧气转炉吹炼的动力学等等。在众多复杂的冶金反应过程中，都有反应方向及反应速度问题，而在实际冶金操作中，反应速度更是人们所关心的问题。例如，在炼钢中增加脱碳反应速度，就可以缩短精炼时间，提高生产率，而由于激烈的脱碳“沸腾”反应，钢液中去除气体和夹杂物的效果将得到改善，从而也提高了产品质量。所以要全面了解冶金过程，必须同时研究热力学及动力学，从而对分析反应机理、控制冶金质量都是极为重要的。

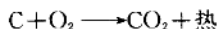
一、冶金化学反应的热力学分析及平衡计算

(一) 冶金化学反应的判据

1. 标准自由能变化的应用局限性

冶金过程是使所研究的物质系统发生状态变化和进行化学反应，分离出所需要的物质，并予以加工的操作所组成。因此所研究的物质在某种状态下的稳定程度或变化方向就成为我们

探讨的问题, 因为任何冶金化学反应的实现, 大多是为了得到有用的产物, 或者是为了获取能量, 例如煤的燃烧。



这个反应就是使化学能转换为热能。而每一个化学反应都牵涉到有能量的变化, 为了描述反应的可行性, 广泛应用的热力学函数是自由能与自由焓。

因为大多数冶金反应是在恒压和恒温条件下进行的, 所以后面的讨论将主要与摩尔吉布斯自由能有关, 并将它简称为自由能 (ΔG)。并以 $\Delta G=0$ 表示平衡状态的可逆过程, $\Delta G<0$ 表示体系自发进行不可逆过程; $\Delta G>0$ 表示反应是不可行的。假使反应物和产物处于它们的标准状态, 即在 0.1MPa 压力和所述温度 (通常是 298K 或 25℃) 的稳定状态, 就将用 $\Delta G^\ominus$ ——标准自由能变化代替 ΔG 。概括地讲, $\Delta G^\ominus$ 有三方面的用途:

1) 根据 $\Delta G^\ominus$ 的符号判断标准状态下反应的方向;

2) 由 $\Delta G^\ominus$ 和给定的条件, 根据公式 $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln J$ 求任意状态下反应的自由能变化, 其 J 是化学反应产物的活度 (或压力) 乘积与反应物的活度 (或压力) 乘积之比; R 为摩尔气体常数; T 为温度。

3) 利用式 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 即可求反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 。

综上所述, 利用 $\Delta G^\ominus$ 可判断化学反应能否进行, 可以用 $\Delta G^\ominus$ 判断几个氧化还原反应中哪个反应先进行, 哪个反应后一些进行, 也就是说, 用 $\Delta G^\ominus$ 可以判定元素的氧化还原顺序。但必须强调指出, $\Delta G^\ominus$ 只适用于特定标准状态的条件, 所谓标准状态的条件具体指的是:

1) 参加反应的气体其压力是 0.1MPa。

2) 参加反应的固体或液体物质都是纯物质。

3) 对有溶液参加的反应, 溶于金属液中的元素的标准态是 1% (质量分数) 溶液, 其活度 $a_i = f_i w_i$ 。而溶于炉渣内的氧化物的标准态是纯物质, 成分可用 B 的浓度表示 (C_B), 单位为 mol/L, 也可用摩尔分数 x_i (%) 表示, 其活度 $a_i = \gamma_i x_i$ 。式中 f_i 、 γ_i 为活度系数, 通常把纯元素或化合物的标准态看作活度为 1。

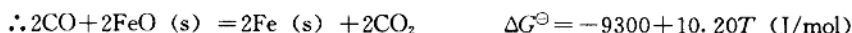
由此可知, 同一种物质, 如果所处的状态不同, 由于各有自己的标准状态, 反应的 $\Delta G^\ominus$ 也不同。各种物质的 $\Delta G^\ominus$ 可通过多种方法求得, 其简便法是直接从自由能图上查得; 一般用二项式 ($\Delta G_T^\ominus = A + BT$) 或自由能函数法 ($\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus + (\Delta G_T^\ominus - H_{298}^\ominus) / T$) 计算 (A 、 B 及 $\Delta H_{298}^\ominus$ 、 $(\Delta G_T^\ominus - H_{298}^\ominus) / T$ 等数值可从热力学数据手册中查得); 要求准确度高时用热容积分式求。现通常也可从热力学数据资料中查得。

大家知道, 应用化学热力学分析冶金反应过程时, 经常需要知道高温下反应 $\Delta G^\ominus$, 实际的冶金生产和科学实验的情况比标准状态要复杂得多, 例如:

1) 高炉内用 CO 还原 FeO 是重要的还原反应, 反应式为



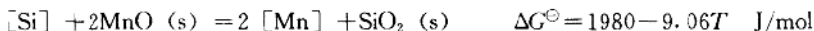
其 $\Delta G^\ominus$ 可由两步求出 (先查表得热力学数据, 然后代入公式计算):



⊖ 本书中 (s) 表示固态, (l) 表示液态, (g) 表示气态。

从计算的 $\Delta G^\ominus$ 值可以看出, 当 $T > 912K$, 即 $t > 639^\circ C$ 时 $\Delta G^\ominus$ 为正值, 用 CO 还原 FeO 即不可能, 这种结论显然不符合生产实践的事实。

2) 冶炼中关于 $[Si]^\ominus$ 还原 MnO 的问题, 通过查表和计算得:



上式可见, 在任何室温以上的温度, $[Si]$ 都能将 MnO 还原。但实际情况正好相反, 即在高温下钢水中的 $[Mn]$ 将粘土块中的 SiO_2 还原了。

以上两例充分说明, 用 $\Delta G^\ominus$ 来判断反应的方向是有局限性的。这是因为实际情况与标准状态的条件不一样。只有用化学反应等温方程式所计算的 ΔG 才是判断反应方向的依据。

2. 等温方程的应用

用 $\Delta G^\ominus$ 只能判别标准状态下的反应方向, 对任意态 (非标准态) 的反应方向的判断, 必须应用等温方程, 即

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln J = -RT \ln K + RT \ln J$$

如果 $\Delta G < 0$, 反应自发进行, 否则沿逆方向进行。而当 $K > J$ 时, $\Delta G < 0$, 反应沿正方向进行, $K < J$ 时反应方向相反。

现在仍以前面提出的两个例子, 利用等温方程计算 ΔG , 并加以分析。

(1) 高炉内 CO 还原 FeO 问题 对此利用等温方程计算 ΔG

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + 2RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

式中 $\Delta G^\ominus$ 是纯 Fe 纯 FeO 和 $p_{CO_2}/p_{CO}=1$ 的特定条件下的自由能变化。但是在高炉生产实践中 $p_{CO_2}/p_{CO}=1$ 的情况是没有的。一般设 $p_{CO_2}/p_{CO}=1/5$ 来进行计算 $\Delta G = (-9300 + 3.8T)$ 。说明高炉内在上述温度 ($T > 912K$) 下, 用 CO 还原 FeO 是可以的。当 p_{CO_2}/p_{CO} 再继续变小时, 还原更为有利。

(2) Mn 还原 SiO_2 问题 通过等温方程式计算 $\Delta G = -1980 - 3.89T$ 。可见 ΔG 在任何温度都是负值, 所以 $[Mn]$ 还原 SiO_2 的反应是可行的。同时, 此例也给了我们一个很好的启示, 即冶炼含 Mn 较高的钢 (例如 16Mn) 时, 不应使钢水在钢包中停留太久, 否则钢水中 Mn 的质量分数将下降, 而 Si 的质量分数则上升, 钢水成分将会不合格, 特别是新钢包更要注意这一点。

由上述实例可见, 改变反应条件的因素 (如温度、活度、分压力及添加剂), 可以创造条件, 使反应的 ΔG 由正变负, 由大变小; 从而改变反应的方向或提高反应进行的趋势。

(二) 冶金反应平衡的计算

1. 化学反应平衡的特征

根据热力学可以预测反应在给定条件下进行的方向, 事实上许多反应没有进行完全就停止了。因为反应的产物在一起发生反应, 重新形成原始反应物, 例如在密封容器中加热铁的反应为



在一定温度下经过一定时间, 最终容器内有四种物质平衡存在, 这时称此混合物为平衡混合物, 它的组成是相同的, 不管起始点是在方程左边, 还是在右边, 假定两种情况的摩尔数相等, 这种反应称化学可逆反应, 用符号 $\rightleftharpoons$ 表示。

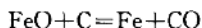
⊖ 书中 () 或 [] 括在化学分子式外, 分别表示熔渣组元 (渣相) 与溶于钢液的组元 (金属相)。不表示浓度。

对可逆反应而言,其特点是反应产物自身相互作用可形成原来的物质。可逆化学反应不能达到最终结果,它进行到一定的限度后,则无反应物质浓度的变化。平衡被确定时,不是反应停止进行或不存在,而是反应向两方向进行的速度是相等的。由此可见,化学平衡具有动态平衡的特征。而炼钢炉中碳的氧化反应是不可逆化学反应



其特征是反应产物之一的 CO 气体可从反应区(熔池)中排出。

如果反应产物不从反应区中排除有可能成为可逆反应。如上述反应在封闭容器内加热,随着反应进行使产物积累起来,它们可自身相互作用而形成原始物质,一直进行到平衡为止



综上所述,则可按如下特征确定平衡:

1) 在外力作用不存在时,系统的状态不随时间发生变化。

2) 在外力作用变化很微小时,对平衡作用很小。如果把外力去除,系统重新回到原有状态。

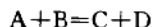
处于平衡的整个系统的状态特性参数有:温度、压力、容积、浓度。当状态参数改变时引起平衡移动,直到建立新的平衡为止。影响平衡常数的因素如表 1-1 所示。

表 1-1 影响平衡常数的一些因素

影响因素	平衡混合物的组成	平衡常数
反应物浓度增大或产物浓度减小	向右移动	无影响
反应物浓度减小或产物浓度增大	向左移动	无影响
压力增大或减小	除非反应中体积改变否则无影响	无影响
温度升高或降低	变化取决于焓变 (ΔH) 的符号	改变
加入催化剂	无影响	无影响

2. 质量作用定律

在大多数冶金反应中,化学反应速度与反应物质浓度成正比。对一般平衡反应中



其反应特征是正反应速率 $v_1 = K_1 C_A \cdot C_B$ 与逆反应速率 $v_2 = K_2 C_C \cdot C_D$ 相等。

则令

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}$$

式中, K_c 称为平衡常数,用浓度表示,即 C_A 、 C_B 、 C_C 、 C_D 为物质的浓度。对于任何可逆反应可表示成



$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

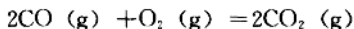
式中, a 、 b 、 c 、 d 分别表示该化学方程的配平数。该方程式表示质量作用定律,其定义为:在平衡状态中,反应产物浓度的乘积与反应物浓度的乘积之比为一常数,这时浓度上加的指数与式中该物质前面的系数相同。质量作用定律的重要性在于它是平衡位置的标志。

1) $K_c > 1$, 平衡向右,因为产物在平衡混合物中占优势。

2) $K_c < 1$, 平衡向左,因为反应物占优势。

① 本书中表示成分的方法有: C_B 为物质 B 的物质的量浓度 (mol/L); w_B 为物质 B 的质量分数 (%); x_B 为物质 B 的摩尔分数 (%)。

反应物和产物是气体时,用它们的分压 p 来说明浓度更实用,平衡常数用 K_p 表示。例如



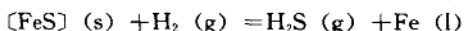
$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}}$$

若反应中涉及到不同的相,如 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 假设固体是纯的,它们的浓度不变,其活度为 1, 于是

$$K = \frac{\text{CaO} p_{\text{CO}_2}}{\text{CaCO}_3} = p_{\text{CO}_2} \quad (= K_p)$$

K_p 与 K_c 之间的关系为 $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, $\Delta n = (c+d) - (a+b)$, 为气体物质的量的增量。就平衡的量值来说,如果 $\Delta G^\ominus \leq 0$, $K \geq 1$, 反应是可行的。

根据质量作用定律仅可确定理想状态的反应平衡常数值。对于实际冶金反应,为了更准确地使用该定律,必须引用活度(或逸度)校正因数才合理。如炼钢中有一脱硫反应



$$K_s = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2} \cdot w_s}$$

当硫在钢液中成无限稀溶液时 $A_s = W_s$, 则有

$$K'_s = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2} \cdot w_s}$$

因此在多相反应中,有溶液参加时,平衡常数中应包括溶液的活度,如溶液可看成理想溶液时,则活度可用浓度代替。

3. 冶金过程中的平衡计算

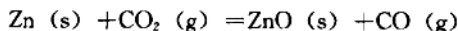
在实际冶金生产中,平衡常数在金属提取过程和去除熔体中杂质的研究中应用广泛。同时在预测耐火材料在规定气氛下的稳定性方面和断定某种气体混合物对金属薄板光亮退火热处理的适用性方面,平衡常数都有很重要的作用。计算冶金反应在某一温度下的平衡常数常用 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$ 法,即根据 $\Delta G^\ominus = -19.147 T \lg K$ (法定计量单位制),只要知道 $\Delta G^\ominus$, 便可求出 K 。另外也可应用通常的质量作用定律和等压式积分法求 K 。后者的计算公式为

$$\lg K = \frac{A}{T} + B$$

各种物质的常数 A 和 B 均可由数表手册查得,即可迅速地计算出 K 。

例 1 计算 1100℃ 下锌氧化退火的 CO 与 CO₂ 的分压比

解: 因为在冶炼与热处理等过程中,气态混合物主要组分是 CO 和 CO₂, 则本题反应式为



锌和氧化锌是纯固体,一般取活度 $a=1$, 因此平衡常数可写成

$$K = \frac{a_{\text{ZnO}} p_{\text{CO}}}{a_{\text{Zn}} p_{\text{CO}_2}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$$

为了避免 Zn 的氧化,在给定温度下 $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ 实际比值一定要超过工作条件的平衡比值。因为在 1373K, 这个反应的 $\Delta G^\ominus = -50 \text{ kJ/mol}$, 因而根据公式求平衡常数得

$$\lg K = \frac{-\Delta G^\ominus}{RT} = \frac{-(-50000)}{19.147 \times 1373} = 1.902$$

$$K = 17.98$$

在 1100℃ 时, 采用 $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ 比值超过 17.92 时, 就不会生成氧化产物。所以 CO 和 CO_2 比例恰当的气态混合物常用于光亮退火时, 防止铁氧化生成氧化铁。

例 2 求 1600℃ 时, 炼钢中硅脱氧反应 $[\text{Si}] + 2[\text{O}] = \text{SiO}_2$ 的 K 值

解: 因为在 1873K (1600℃) 时, 该反应的标准自由能变化为

$$\Delta G^\ominus = A + BT = -583400 + 228.6T = -155232 \text{ (J/mol)}$$

所以

$$\lg K = -\frac{\Delta G^\ominus}{19.147T} = 4.329$$

$$K = 2.133 \times 10^4$$

显然由 $\Delta G^\ominus = -19.147T \lg K$ 与 $\Delta G^\ominus = A + BT$ 可以找到平衡常数与温度的关系为

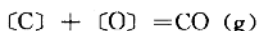
$$\lg K = \frac{30470}{T} - 11.94$$

由此可见, 随着温度的变化, $-\Delta G^\ominus$ 和 K 都将发生变化, 但不一定沿同一方向变化。 $\Delta G^\ominus$ 只能用来判断反应进行的可能性, 只有平衡常数才是衡量反应限度的唯一标志。

二、冶金反应动力学理论及速度计算

(一) 反应速度理论

应用反应动力学阐明反应进行的机理, 从而可以使人们更全面地控制要达到的冶金反应。例如, 碳和氧在钢液中的反应, 其热力学驱动力是很大的, 但需要往钢液中吹入氧气、惰气 (如氩) 等方式造成混流, 以激起碳“沸腾”反应



上式就有一个限制反应进行速度的动力学因素, 其反应速度通常可用下式表示

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^n$$

式中, n 、 c 、 K 分别为反应级数、反应物的浓度及速度常数, 其 K 与温度有关, 即为

$$K = Ae^{-E/RT}$$

式中, A 、 E 分别为常数及活化能, 它有决定反应机理和预测反应速度的功能。

现有两种反应速度理论——碰撞理论和绝对反应速度理论。分别介绍如下。

1. 碰撞理论

根据气体动力学理论, 对均相来说, 任何反应的产生, 必须满足以下两个条件: ①分子与分子之间的碰撞; ②碰撞时分子处在能起反应的状态。那种认为反应速度随温度而增大仅仅是因为分子更为频繁地发生碰撞的想法, 是一种误解。因为碰撞频率 Z 随温度增加的关系式为 Z 正比 $T^{1/2}$ 。而真正对速度贡献大的是那些具有高于平均能量的分子, 即活化分子。并不是所有碰撞的分子都能发生反应, 所以起反应的分子必须要获得额外的、高出平均水平的能量 E , 对此发生反应的最小平均动能称为活化能, 当活化能越低, 活化分子越多, 反应速度就越快。这个因素是实际导致反应发生的碰撞份额, 称为“有效”碰撞。对于许多反应, 只有一小部分分子具有足够的动能提供“有效”碰撞。如反应: $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$, 在 700K, 0.1MPa 压力下, 在 10^{14} 个分子中, 只有 1 个碰撞才是引起反应的。随着温度升高, 动能大于或等于 E 的分子数也增多, 从而使“有效”碰撞分数随温度升高而急剧增大。

例如碳的质量分数为 1% 碳钢的马氏体在回火第二阶段, 当温度从 320K 增加到 330K 时, Z 增加了 $(330/320)^{1/2} \approx 1.015$, 即碰撞频率增大了 1.5%, 然而在这样的温度下 (当活化能为 119.5 kJmol^{-1}) 则有