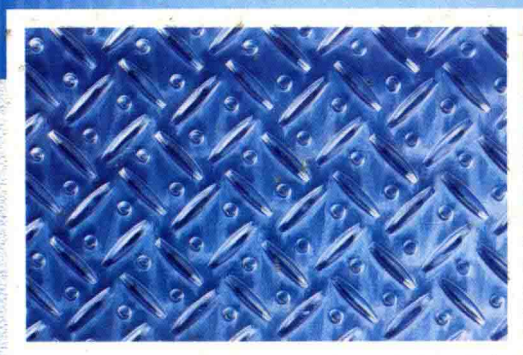


# 不锈钢

## 精炼技术手册

BUXIUGANG  
JINGLIANJISHUSHOUCE



冶金工业出版社

# 不锈钢

## 精炼技术手册

BUXIU GANG  
JINGLIAN JISHU SHOUCE



冶金工业出版社

# 不锈钢精炼技术手册

冶金工业出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

不锈钢精炼技术手册/袁德毅主编

—北京:冶金工业出版社.2007.7

ISBN 7-5008-2309

I.不… II.袁… III.冶金-不锈钢 IV.TQ522.15

中国版本图书馆(CIP)数据核字(2007)第 10889 号

**不锈钢精炼技术手册**

ISBN 7-5008-2309-6

冶金工业出版社出版发行

北京市朝阳印刷厂 新华书店发行经销

2007年7月第1版 2007年7月北京第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:26.5

字数:1089千字 定价:148.00元

## 编委会成员名单

主 编 袁德毅  
副主编 冯希宁 熊建敏  
编 委

(以姓氏笔画排列)

丁立宏	丁建明	王 波	王宏北
王风景	马 敏	叶 川	叶光毅
付小春	田涛德	刘先琼	刘云涛
刘建宁	江德风	汪敏才	许云松
冯希宁	沙宏辰	汪明辉	曹 静
袁德毅	袁晓成	郭锐德	郭中英
梁冬建	廖东雄	熊建敏	穆 霞
穆光春			

# 前 言

人类自使用钢铁材料以来,由于长期和腐蚀作斗争,已经从材料(内因)和介质(外因)等各个方面对腐蚀与防腐问题进行了充分研究。目前,钢铁材料的腐蚀与防腐已发展成为一门独立的学科,广泛应用于国民经济各部门中。它不仅与电化学、材料科学和材料工程学有关,而且还涉及到表面科学、表面工程学、设计工程学、可靠性工程学以及经济性评价等方面。

不锈钢因其具有很好的抗腐蚀性能和多种加工性能而被广泛地用于能源、交通、轻工等部门,以及现代化高科技领域。一个国家不锈钢工业的生产水平通常被认为是一个国家工业发展水平和国民经济发展水平的重要标志之一。

最近 20~30 年中,出现了不少崭新的不锈钢精炼方法,例如:VOD、AOD、CLU、SS—VOD、VODC、STB、ASEA SKF 法等。其中以 AOD 精炼法用得最广,世界不锈钢产量的 75% 以上是用该法生产的,AOD 炉一般炉容为 30~100 t,最大达 1 60 t。

20 世纪 80 年代以来,我国不锈钢的年产量和消费量不断增加。特别是进入新世纪后,我国不锈钢年消耗量的增长速度已大大超过不锈钢年产量的增长速度。随着我国国民经济持续高速稳步发展,不锈钢在各个领域的使用将不断扩大,国内对不锈钢的需求量将进一步增加。因此,我国发展不锈钢生产的前景是非常广阔的。

本书根据不锈钢生产工艺的发展过程,全面系统地介绍了不锈钢的各种精炼方法,以及它们的组合工艺流程,并重点阐述了 VOD 法生产工艺、AOD 法生产工艺。对于国内不锈钢生产厂来讲,选择何种不锈钢冶炼工艺路线并配置精炼设备,既要考虑本企业的生产现状、总图布局、产品方案,还应与企业的发展规划、生产规模、投资效益结合起来,进行科学地分析,合理地配置。

限于水平,本书难免会存在一些问题与不足,敬请广大读者批评指正。

《不锈钢精炼技术手册》编委会

2007 年 7 月

# 目 录

## 第一篇 不锈钢及其冶炼技术概论

第一章 钢铁防腐与不锈钢研究开发 .....	(3)
第一节 钢铁的腐蚀及其防止方法 .....	(3)
第二节 不锈钢的研究与开发 .....	(6)
第二章 不锈钢冶炼技术的发展 .....	(10)
第一节 不锈钢钢种的发展 .....	(10)
第二节 不锈钢冶炼工艺的进展 .....	(11)
第三节 不锈钢液的真空脱气 .....	(19)
第四节 真空吹氧脱碳法 .....	(21)
第五节 稀释气体脱碳法 .....	(22)
第六节 最近的不锈钢精炼技术 .....	(24)
第三章 不锈钢精炼的物理化学基础 .....	(28)
第一节 钢液中碳与铬竞争氧化的热力学 .....	(28)
第二节 不锈钢脱碳机构及反应动力学 .....	(45)
第三节 不锈钢精炼过程富铬渣的还原 .....	(51)
第四节 高铬钢液的脱磷反应 .....	(62)
第五节 不锈钢液中氮的行为 .....	(67)

## 第二篇 不锈钢用耐火材料与精炼剂

第一章 不锈钢用耐火材料 .....	(73)
第一节 炉衬的工作条件及损毁特点 .....	(73)
第二节 炉衬用耐火材料 .....	(74)
第三节 太钢 K—OBM—S 转炉用耐火材料 .....	(78)
第二章 不锈钢精炼剂 .....	(79)
第一节 精炼剂组元的作用能力 .....	(79)
第二节 精炼剂组元的复合作用 .....	(81)
第三节 几种复合精炼剂产品 .....	(82)
第四节 复合精炼剂对提高不锈钢性能的作用 .....	(83)

## 第三篇 不锈钢返回吹氧精炼法

第一章 不锈钢返回吹氧精炼法概论 .....	(89)
第一节 返回吹氧法对钢液温度的要求 .....	(89)
第二节 供氧强度对降碳保铬的影响 .....	(90)
第三节 返回吹氧法的数学模型 .....	(94)
第二章 不锈钢精炼过程的热平衡 .....	(98)
第一节 不锈钢吹氧精炼过程热平衡的工程简化估算法 .....	(98)
第二节 工程简化估算法实例 .....	(101)
第三章 高铬返吹冶炼不锈钢新工艺 .....	(105)
第一节 高铬返吹法的配料 .....	(105)
第二节 高铬返吹的工艺特征 .....	(105)
第三节 终点控制与铬的平衡 .....	(107)
第四节 成本与质量 .....	(109)
第四章 不锈钢返回吹氧精炼法应用实例 .....	(111)
第一节 20t 电炉采用倒包法冶炼超低碳不锈钢 .....	(111)
第二节 电弧炉返回微氧化单渣法冶炼不锈钢 .....	(117)

## 第四篇 不锈钢氩氧脱碳精炼法(AOD 法)

第一章 AOD 法概论 .....	(125)
第一节 AOD 法发展简介 .....	(125)
第二节 AOD 法的特点 .....	(125)
第二章 AOD 炉的设备 .....	(127)
第一节 AOD 炉的炉体与炉型 .....	(127)
第二节 托圈及倾动机构 .....	(128)
第三节 气体喷枪 .....	(129)
第四节 AOD 炉的气体控制系统 .....	(129)
第三章 AOD 法冶炼工艺 .....	(131)
第一节 电炉操作 .....	(131)
第二节 AOD 炉冶炼工艺 .....	(132)
第四章 AOD 精炼反应及其控制 .....	(136)
第一节 AOD 炉内的脱碳 .....	(136)
第二节 AOD 法的脱硫 .....	(137)
第三节 AOD 炉钢中的气体与夹杂物 .....	(139)



<b>第五章 AOD 炉的耐火材料</b> .....	(140)
第一节 AOD 炉炉衬蚀损机理 .....	(140)
第二节 目前 AOD 炉使用的主要耐火材料 .....	(142)
<b>第六章 AOD 炉不锈钢精炼工艺应用与发展</b> .....	(145)
AOD 精炼不锈钢工艺的应用和发展 .....	(145)
AOD 精炼高纯度不锈钢的新方法 .....	(152)
AOD 精炼高氮奥氏体不锈钢 1Cr22Mn15N 的工艺实践 .....	(158)
AOD 炉不锈钢精炼工艺研究 .....	(162)
AOD 炉不锈钢脱磷热模拟试验 .....	(166)
AOD 炉含氮不锈钢的试炼小结 .....	(174)
AOD 炉热模拟不锈钢脱磷研究 .....	(178)
AOD 冶炼含氮不锈钢工艺中氮成分的控制 .....	(184)
AOD 法治炼 0Cr16Ni14 无磁不锈钢试验 .....	(186)
AOD 法在铸造不锈钢中的应用 .....	(194)
AOD 法在不锈钢铸造中的应用 .....	(197)
AOD 炉冶炼不锈钢的锰合金化(摘译) .....	(202)
AOD 炉冶炼超低碳不锈钢工艺探讨 .....	(209)
AOD 炉冶炼含氮不锈钢氮合金化工艺开发 .....	(221)
AOD 炉冶炼含氮不锈钢氮合金化工艺模型及应用 .....	(225)
AOD 熔炼铁素体不锈钢清洁度的改进 .....	(230)
AOD 冶炼 16%Cr 铁素体不锈钢洁净度的提高 .....	(231)
侧顶复吹 AOD 炉精炼不锈钢过程中钢水混合特性的初步研究 .....	(242)
电炉—AOD 炉冶炼超低碳不锈钢的理论与实践 .....	(251)
含氮不锈钢在 AOD 炉的冶炼 .....	(256)
AOD 炉精炼不锈钢的微机动态控制 .....	(261)
不锈钢 AOD 精炼过程数学模拟的研究:模型的应用 .....	(268)
不锈钢 AOD 精炼过程物理模拟研究进展 .....	(273)

## 第五篇 不锈钢真空吹氧精炼法(VOD 法)

<b>第一章 VOD 法及设备</b> .....	(281)
第一节 VOD 法及其特点 .....	(281)
第二节 VOD 法的设备特征 .....	(281)
<b>第二章 真空吹氧脱碳中氧气射流的特性</b> .....	(284)
第一节 喷嘴设计的基本理论 .....	(284)
第二节 喷嘴在 VOD 实际吹炼中的应用 .....	(287)

<b>第三章 VOD 生产操作与技术经济指标</b> .....	(289)
第一节 VOD 生产操作方法 .....	(289)
第二节 用以浓差电池连续测量废气中氧分压的方法来控制真空精炼过程 .....	(290)
第三节 VOD 法精炼不锈钢的主要技术经济指标 .....	(291)
<b>第四章 VOD 法治炼超低碳、氮不锈钢</b> .....	(292)
第一节 VOD 法治炼超低碳、氮不锈钢概述 .....	(292)
第二节 000Cr30Mo2 超低碳铁素体不锈钢的纯洁度控制 .....	(293)
第三节 00Cr17 超低碳铁素体不锈钢盘元生产技术 .....	(296)
第四节 LF 炉 VOD 法治炼超低碳不锈钢的热力学条件分析 .....	(305)
第五节 00Cr25Ni22Mo2N 超低碳不锈钢的试制 .....	(311)
<b>第五章 VOD 法精炼不锈钢工艺应用与发展</b> .....	(317)
15 吨 VOD 炉冶炼不锈钢的工艺与效果 .....	(317)
18tVOD 炉精炼不锈钢的实践 .....	(323)
LD——VOD 法在冶炼低碳不锈钢中的应用 .....	(329)
VOD 吹炼不锈钢脱氧工艺及渣系分析 .....	(334)
VOD 精炼 0Cr11CT 轿车用不锈钢生产工艺的探讨 .....	(342)
不锈钢 VOD 精炼用的新型 SecMet 自动化系统 .....	(348)

## 第六篇 CLU 法精炼不锈钢

<b>第一章 CLU 法精炼不锈钢概论</b> .....	(353)
第一节 CLU 法的稀释脱碳原理 .....	(353)
第二节 CLU 炉炉衬结构及炉龄 .....	(354)
<b>第二章 CLU 法精炼不锈钢工艺</b> .....	(357)
第一节 原料及配料 .....	(357)
第二节 CLU 转炉冶炼过程 .....	(358)
第三节 CLU 精炼过程实例 .....	(360)
第四节 CLU 法的技术经济指标 .....	(361)
<b>第三章 CLU 法治炼不锈钢的质量</b> .....	(363)
第一节 CLU 法治炼不锈钢的碳含量 .....	(363)
第二节 CLU 法治炼不锈钢的氢含量 .....	(363)
第三节 CLU 法治炼不锈钢中氧及夹杂物含量 .....	(364)
<b>第四章 CLV 转炉精炼不锈钢</b> .....	(365)
第一节 CLV 转炉精炼工艺原理 .....	(365)
第二节 不锈钢生产工艺过程 .....	(366)
第三节 CLV 炉主要设备简介 .....	(367)

---

第四节 CLV 用耐火材料·····	(369)
第五节 工艺指标和经济效益·····	(370)

## 第七篇 国内外不锈钢精炼新技术

底吹电炉不锈钢精炼法的开发·····	(373)
铜电解精炼耐用型不锈钢阴极板的研制·····	(381)
不锈钢的二次精炼工艺(摘译)·····	(385)
不锈钢铸造精炼新工艺探索与实践·····	(399)
硬齿面精滚新工艺在减速机齿轮加工中的应用·····	(401)
超纯铁素体不锈钢品种和精炼技术的进展·····	(403)
电弧炉不锈钢脱硫工艺·····	(407)
电弧炉采用 RCB 吹氧技术冶炼不锈钢·····	(413)
二次熔炼生产超低碳不锈钢 CF <sub>3</sub> M·····	(418)

# 第一篇

## 不锈钢及其 冶炼技术概论



# 第一章 钢铁防腐与不锈钢研究开发

## 第一节 钢铁的腐蚀及其防止方法

目前世界上各种由钢铁材料制成的构件,在大气、海水、淡水以及各种化学介质(酸、碱、盐等)的作用下被腐蚀的数量是惊人的。根据已有的数据,世界上现有钢铁构件每年由于各种腐蚀原因而不能使用的,约相当于当年钢铁总产量的三分之一。可以假设其中三分之二是因表面腐蚀而报废,仍可回炉冶炼,而另外的三分之一,即大约相当于年产钢能力的10%,则由于完全腐蚀而不能回收。可见因腐蚀造成的经济损失是十分可观的,如果再加上各种防腐费用(油漆、电镀、防锈油脂等),则总的支出是非常巨大的。

英国于1969年设立了防腐蚀委员会,有组织地进行了腐蚀损失调查,发现1969年英国的腐蚀损失约为13.65亿英镑,相当于英国当年国民经济生产总值的3.5%;同时又发现,若能有效地应用现有的防腐技术,则上述腐蚀损失可减少3.10亿英镑。在美国,虽然美国腐蚀协会(NACE)一直在防蚀方面进行着富有实效的工作,但1973年的腐蚀损失仍高达150亿美元。联邦德国的Behrens教授推算,1968~1969年度联邦德国的腐蚀损失约为190亿马克;但是若能有效地应用现有的防腐技术,则腐蚀损失就能减少23%。瑞典在1975年作了调查,发现腐蚀造成的损失约为10~20亿瑞典克朗。1973年澳大利亚的腐蚀损失为四亿七千万澳元,相当于其国民经济生产总值的1.5%。根据荷兰经济部的资料,1968年荷兰的腐蚀损失达到国民经济总值的0.7%。在日本1974年的调查表明,日本每年的腐蚀损失超过2兆日元以上,约占国民经济生产总值的1~2%。

综上所述,对于工业发达国家来说,因钢铁材料腐蚀造成的损失,都相当于国民生产总值的1%左右,是一项不可忽视的因素,必须引起重视,认真加以研究。

金属腐蚀是金属表面和介质之间发生化学或电化学多相反应造成的,故有化学腐蚀及电化学腐蚀之分。

化学腐蚀是因金属表面与介质发生化学作用而引起的,它的特点是在腐蚀过程中没有电流产生。化学腐蚀又可分为气体腐蚀和非电解质溶液腐蚀两种。气体腐蚀又称干蚀,是指金属在干燥气体中(表面上没有湿气冷凝)发生的腐蚀,如金属在高温加热时(轧钢,热处理等)表面形成氧化皮,内燃机活塞烧坏等。非电解质溶液腐蚀是指金属在不导电的有机液体(如酒精、石油等)中发生的,腐蚀。

电化学腐蚀是指金属与电解质溶液作用所发生的腐蚀。它的特点是在腐蚀过程中有电流产生,这是金属表面发生腐蚀电池作用的结果。通常在电化学腐蚀中规定电极电位较低的金属为阳极,电极电位较高的金属为阴极。当两种电极电位不同的金属相接触,或同种金属的不同部位具有不同电极电位时,它们浸入电解质溶液(潮湿气体、海水、酸、碱、

盐的水溶液或土壤等)后会形成腐蚀电池,结果作为阳极的(电极电位低的)金属,由于不断失去电子并将自己的离子投入溶液而被腐蚀,而作为阴极的(电极电位高的)金属由于仅起着传递电子的作用,本身没有发生腐蚀及其它变化。

人们在使用钢铁材料的过程中,逐步认识了导致钢铁腐蚀的各种内部与外部原因,已经选择了一些有条件的,暂时和相对的方法,来控制钢铁腐蚀发生和发展的速度与程度。目前可供工业性应用的防腐方法大致可分为下列四大类:

(1)加入合金元素,改变钢的组织结构,从而提高钢的抗蚀性能。在此基础上,发展了各种不锈钢、耐酸钢、耐热钢及海水用钢。钢中各种添加合金元素在提高钢抗大气腐蚀能力方面的效果如表 1-1-1 所示。

表 1-1-1 各种合金元素提高钢抗大气腐蚀性能的效果

元 素	添加范围(%)	效 果	特 征
P Cu Cr	0.06~0.15 0.20~0.50 0.30~1.0	非常有效	与 Cu 共存特别有效 与 Cu 共存特别有效
Ni Mo Al Ti, Nb, Zr, V	>0.50 >0.50 >0.20 >0.50	有辅助效果	与 Cu、P、Cr 共存有效 与 Cu、Cr 共存有效 与 Cu、Cr 共存有效
Si	0.20~1.5	有些效果	与 Cr、Cu、P 共存时有些效果
C(?) Mn	0.5~0.32 0.5~1.8	有明显效果	当有 0.5Cu 时无效
S		有 害	Cu 在 0.3~0.6, P 在 0.06 以上效果减小

根据防腐蚀机理,向钢中添加金属元素改善钢铁耐腐蚀性的方法又可分为三大类,如表 1-1-2 所示。

表 1-1-2 添加合金元素提高钢耐腐蚀性的方法

分 类	具 体 方 法	实 例
通过添加合金元素使阳极活性减小的方法	添加使阳极成为正电极的元素, 添加使阳极电极电位提高的元素 (在活性状态方面有效)	在铁中添加 Ni、Mo、W、Cu、Si 等(各种耐酸钢)
	添加造成钝化的元素(在使钝化成为可能的氧化条件下有效)	在铁中添加铬(高铬不锈钢), 在铁中添加铬、镍(Cr-Ni 不锈钢)
通过添加合金元素控制阴极活性程度的方法	阴极活动程度的减少; 添加比氢过电压大的元素(对发生氢的腐蚀有效)	在铁中添加 As、Sb、Sn 等
	阴极活性增加; 添加使阴极电极电位降低的元素(在不可能钝化的前提下有效)	高铬钢, 18-8 不锈钢中加入少量的 Pt、Pd、Ag、Cu; 铸铁中石墨的形成
通过添加合金元素以形成覆盖层, 增大电阻的方法	添加能在合金表面形成由腐蚀生成物构成的致密保护膜的元素	在铁中添加 Si(高 Si 耐酸铸铁); 在碳钢中添加 Cu、P(耐大气腐蚀钢)

(2)使金属形成表面转化层和“永久性”表面覆层来防止腐蚀。这类方法可分为:  
 化学及电化学转化覆层——通过氧化、磷化、铬酸盐化、氟化等形成;  
 表面合金化——通过氮化、渗金属(渗铬、渗铝、渗氮等)形成;  
 金属覆层——包括电镀金属、喷镀金属、化学镀、气相镀等;  
 非金属涂层——包括无机涂覆层如搪瓷、陶瓷覆层, 有机覆层如橡胶、塑料、油漆覆层等。

其中搪瓷、塑料等“永久性”覆层, 不能去除及自动生成, 故不宜作刀具、量具、轴承等的工作面。

(3)阴极保护, 即使金属表面变成阴极。例如在海水中, 用镁块作阳极与钢板联在一起, 可使钢板成为阴极而不受海水腐蚀。某些化工容器、塔罐和地下管道, 也可用同样的方法加一阳极, 通上电流, 使管道、容器成为阴极而得到保护。

(4)“暂时性”防锈法。这是指在生产、运输和贮存钢铁制品、构件时的表面防蚀保护法, 由于防锈涂层可以在使用时顺利去除, 故称为“暂时性”方法。实际上, 这种方法的防锈时间可长达数年, 甚至十年以上。常用的有以下六种: ①使用防锈水; ②加工过程冲采用乳化油起冷却、润滑和防锈作用; ③使用防锈油, 可防锈 1~5 年; ④采用气相缓蚀剂; ⑤采用环境封存技术; ⑥采用可剥性塑料包装。

总之, 人类自使用钢铁材料以来, 由于长期和腐蚀作斗争, 已经从材料(内因)和介质



(外因)等各个方面对腐蚀与防腐问题进行了充分研究。目前钢铁材料的腐蚀与防腐已发展成为一门独立的学科,广泛应用于国民经济各部门中。它不仅与电化学、材料科学和材料工程学有关,而且还涉及到表面科学、表面工程学、设计工程学、可靠性工程学以及经济性评价等方面。

## 第二节 不锈钢的研究与开发

尽管钢铁材料防锈的方法很多,但对要求材料整体都有防蚀性的某些机械零件、化工容器、生活用品及其它特殊用品(如医疗用的针、手术刀具,钳和假牙等)来说,添加合金元素提高钢铁耐腐蚀性能的方法无疑是最吸引人的。不锈钢的诞生和大多数科研成果一样,并非个别人的研究结果,而是许多冶金工作者长期努力,互相借鉴,不断研究的结果。最后于本世纪初,在社会已具备一定的物质生产条件(主要是低碳铬铁的制成)以及理论研究已取得进展(主要是铁铬合金中碳对腐蚀性的影响),而产业部门又急需的情况下,不锈钢才应运而生了。从开始研究不锈钢到初步研制成功经历了整整一个世纪。不锈钢的研究与开发,大致可分成三个阶段。

### 一、早期研究——探索

这一阶段从1797年到1878年,经历了八十多年时间。当时的研究者已注意到铬在某些条件下可提高钢的抗蚀性,并对此进行了研究;但由于种种条件的限制,许多人,甚至当时著名的学者都错误地认为铬钢的抗蚀性差,从而使对Fe-Cr合金的研究目标转为提高其机械性能,发展了一系列的低铬结构钢、工具钢。

1878年Vauquelin开始了从矿石还原铬的研究,并得到一些结果。23年后的1820年,Stodart和Faraday成功地在还原铬矿石时加入铁,制成了Fe-Cr合金。1821年Berthier用一种复杂的氧化物还原得到世界上最早的铬铁,很接近于现代特殊钢精炼时所用的原料,但其中仅含有17~60%的铬而含有非常高的碳。他用这种铬铁制成刀具来考核其耐蚀性,结果是失望的,尽管刀具非常硬,可是却特别易生锈。显然这是由于Berthier合金中含铬太低而含碳过高。

1822年Stoder和Faraday又做了铬钢抗蚀性的第二次研究,他们以含1~3%Cr的钢作电极,稀硫酸作腐蚀剂,试验了Cr含量、酸浓度等对腐蚀性的影响,但仍未获得结果。在他们所用的试样材料中含有1~1.5%的碳。此后,研究者们转向研究高铬的Fe-Cr合金的耐蚀性。

1838年Mallet提出“铬含量增加时溶液中Fe-Cr合金耐腐蚀性增加”的报告。1872年Woods和Clark提出含30~35%铬的铁,耐酸和耐蚀性显著增加的论点。

但在同一时期也有人得出不同甚至错误的研究结果。1883年Gruner从海水腐蚀试验得出高Cr铁抗蚀性差的错误结论。特别应该一提的是,1872年Hadfield的研究曾几乎使Fe-Cr合金耐腐蚀性的研究工作完全中断。这位发明高锰耐磨钢(GadfielM钢即Mn13钢)和变压器硅钢的著名冶金学家,用含铬17%、含碳1~2%的Fe-Cr合金进行耐腐蚀