



第6章 材料加工过程的化学冶金

Part 3

清华大学机械工程系



6.4 冶金处理

6.4.1 脱氧处理

6.4.2 脱硫处理

6.4.3 脱磷处理

6.4.4 渗合金

6.4.1 脱氧处理

- 先期脱氧
- 扩散脱氧
- 沉淀脱氧

- 焊接：三种脱氧方式
- 炼钢：后两种脱氧方式



1、脱氧剂

- (1) 具有脱氧能力的元素或铁合金被称为脱氧剂
- (2) 脱氧剂与氧的亲合力应比被还原的金属大
- (3) 脱氧产物应不溶于液态金属，且密度小，质点较大

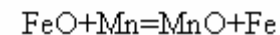
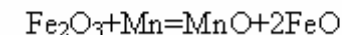
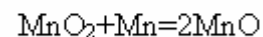
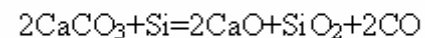
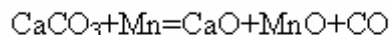
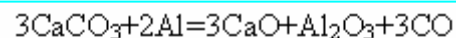
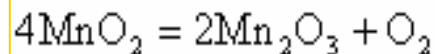
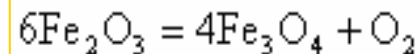
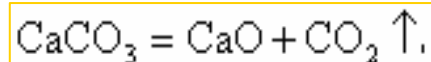
- 脱氧元素：Al、Ti、Si、Mn等（Ca-Mg-Be-Zr-Al-Ti-B-Si-C-V-Mn-Cr-Fe-Ni-Cu）
- 脱氧剂：铁合金（锰铁、硅铁、钛铁）或金属粉（铝粉）

2、先期脱氧

- 焊接时的一种特殊脱氧方式

- **原理** 焊条药皮或焊剂中的碳酸盐或高价氧化物发生分解，与脱氧剂发生反应，使焊接气氛和焊接熔渣的氧化性减弱

- **特点** 温度较低（固态），传质条件较差，脱氧不彻底



3、扩散脱氧

(1) 扩散脱氧机理

- 扩散氧化的逆反应
- 既能溶于金属又能溶于渣的氧化物，由金属向渣中扩散转移，金属中含氧量降低



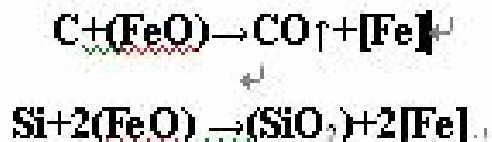
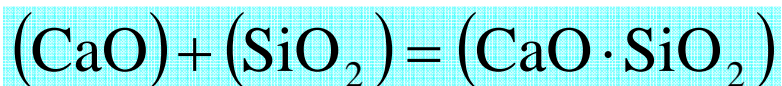
$$L = \frac{[FeO]}{(FeO)}$$

$$\lg L = \frac{-6300}{T} + 1.386$$

3、扩散脱氧

(2) 影响因素

- **温度**：温度下降对扩散脱氧的促进作用（分配常数减小）
- **渣的性质**：酸性渣比碱性渣有利于扩散脱氧（活度变化）
- **渣的脱氧**：能进一步促进扩散脱氧的进行（分配常数不变）



- 酸性渣降低(FeO)活度
- 碱性渣增加(FeO)活度
- 还原性渣对渣脱氧减少(FeO)的量

3、扩散脱氧

(3) 动力学问题

- **遵循菲克第一定律**：扩散系数、浓度差、边界层厚度、接触面积
- **扩散系数**：提高温度和降低粘度都有利（但提高温度与分配系数减小矛盾）
- **接触面积和边界层厚度**：有限（焊接熔池表面小）
- **浓度差**：即降低渣中原始含量，但随着扩散脱氧过程的进行，浓度差变得愈来愈小（焊接不能换渣），采用还原性渣提高浓度差是一种有效的措施

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DA}{\delta} (C_i - C)$$

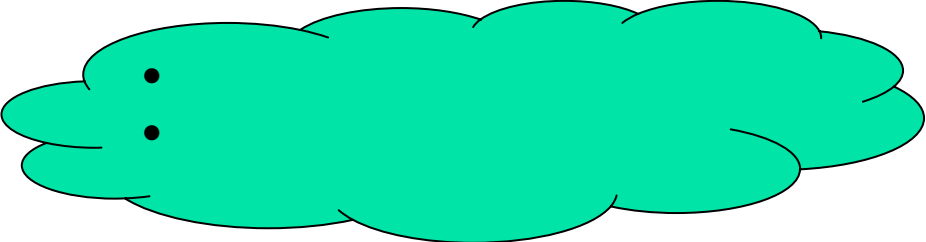
式中：

- 单位时间内通过界面A向渣中扩散的量
- D扩散系数
- δ 为渣一侧的有效边界层厚度
- C和C分别为渣中的界面浓度和内部浓度

3、扩散脱氧

(4) 扩散脱氧的特点

- 脱氧产物留在渣中，提高了金属的质量
- 受扩散环节限制，时间较长（焊接条件不允许）
- 从动力学分析降低温度和渣的粘度、采用还原性渣都是有利的（焊接时熔池的尾部温度低、但渣的粘度大、时间短）

- 
- 炼钢时的主要脱氧方式
 - 焊接时不是主要脱氧方式

4、沉淀脱氧

(1) 沉淀脱氧原理

- 用一种对氧亲和力大于铁的元素作为脱氧剂加入钢液中直接与其中的起反应，将Fe从中置换出来，生成的脱氧产物为不溶于金属的氧化物，沉淀析出，进入渣中，使钢液达到脱氧目的



- 脱氧过程快（不受扩散环节限制）
- 脱氧产物易在金属中夹杂（反应发生在液态金属内部）



4、沉淀脱氧

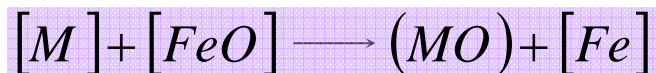
(2) 脱氧剂

- **脱氧能力**：Cr，Mn，V，C，Si，B，Ti，Al，Zr，Be，Mg，Ca
- **炼钢**：Mn、Si和Al
- **焊接**：Mn、Si和Ti
- **使用多种脱氧剂时，尽可能遵循先弱后强原则**
 - ✓ 炼钢：锰铁“预脱氧”+铝“终脱氧”
 - ✓ 焊接时无法操作

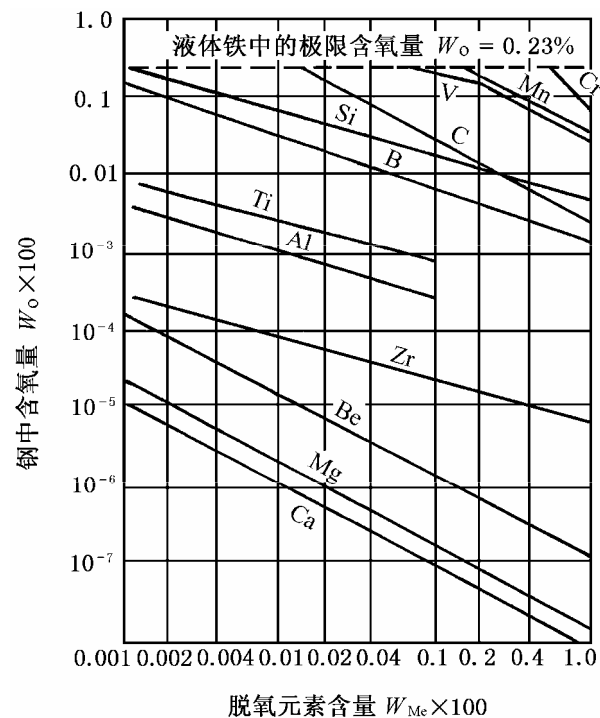
4、沉淀脱氧

(3) 影响因素

- **温度**：影响平衡常数K
- **脱氧剂残留量**：[M]越多，[FeO]越少（脱氧剂加入量）
- **脱氧剂的脱氧能力**：达到同样脱氧程度，强脱氧剂的残留量少



$$[M] \cdot [FeO] = K$$





4、沉淀脱氧

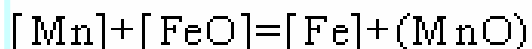
(4) 沉淀脱氧反应

- 
- Mn脱氧
 - Si脱氧
 - Mn-Si联合脱氧

4、沉淀脱氧

(4) 沉淀脱氧反应

a. Mn脱氧



$$[\text{FeO}] = \frac{\gamma_{\text{MnO}} (\text{MnO})}{K [\text{Mn}]}$$

- 活度系数

影响因素：

- 增加[Mn]、减少(MnO)及其活度系数减小提高脱氧效果
- 活度系数与渣的碱度有关，酸性渣降低活度，有利于Mn的脱氧

$$\gamma_{\text{MnO}} = \begin{matrix} 0.28 \text{ (酸性渣)} \\ 1.11 \text{ (碱性渣)} \end{matrix} \quad (T=2000\text{K})$$

4、沉淀脱氧

(4) 沉淀脱氧反应

b. Si脱氧

Si-Mn联合脱氧

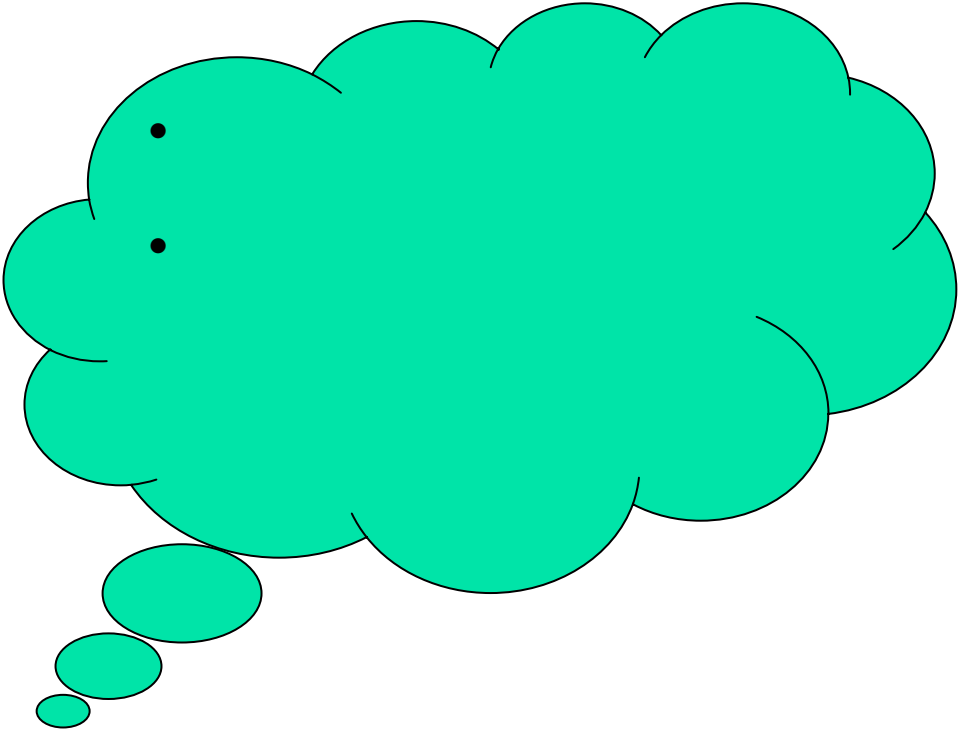
- MnO-SiO₂熔点1270
- 不易夹渣
- CO₂焊接的焊丝基于该原理设计

影响

- 提高[Si]、 α_{SiO_2} (脱氧的相同点)
- 酸性渣提高活度系数，不利脱氧 (脱氧不同)
- Si比Mn脱氧能力强，但SiO₂的熔点 (1713) 高于钢、固态、易夹渣



6.4.2 脱硫处理

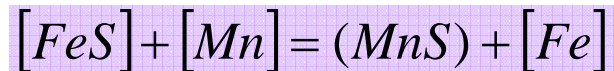
- 
- 沉淀脱硫（用与硫亲和力强的元素脱硫）
 - 扩散脱硫（通过熔渣脱硫）

1、脱硫剂脱硫

(1) 脱硫剂

- Ce、Ca和Mg等元素在高温时对硫有很大的亲和力，但对氧的亲和力比对硫的亲和力还大
- 焊接常用对氧亲和力不是很强的Mn作脱硫剂

(2) 脱硫反应



$$\lg K = \frac{8220}{T} - 1.86$$

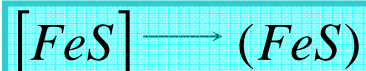
- MnS在钢中不溶、固态(1610)点状弥散分布，危害小
- 降低温度有利，但焊接时脱硫反应不充分（时间短+低温区扩散困难）

2、熔渣脱硫

(1) 原理

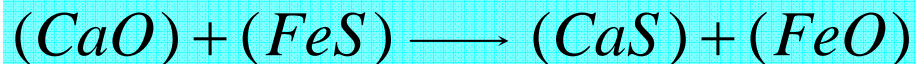
- 钢中以FeS形式存在

$$\frac{(FeS)}{[FeS]} = L_{FeS}$$



分配系数 0.33，仅靠扩散脱硫困难

(2) 脱硫措施：采用MnO、CaO、MgO对渣脱硫



吸热反应

2、熔渣脱硫

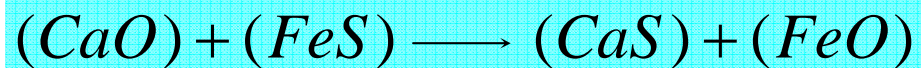
(3) 熔渣脱硫的影响因素

a. 热力学

- 吸热反应，升温有利（送热风炼铁脱硫有利）
- 提高渣的碱度有利（增加CaO含量）
- 加强脱氧有利（降低FeO含量）

b. 动力学

- 提高渣中FeS扩散系数（高碱度粘度大不利，与热力学条件矛盾，CaF₂稀释）
- 增加渣与钢液的接触面积（炼钢钢渣混出；焊接牺牲工艺性强碱无氧渣系）



吸热反应



2、熔渣脱硫

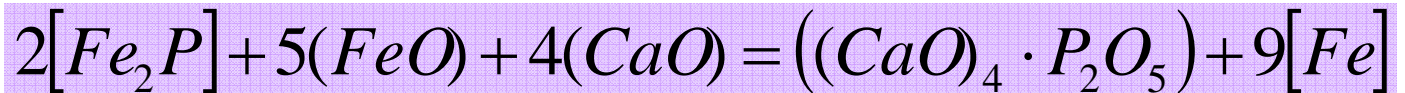
(4) 小结

- 升温有利（与脱磷矛盾）
- 提高碱度和降低粘度有利（热力学与动力学条件矛盾）
- 对渣脱氧有利（与脱磷矛盾）
- 炼钢稀释熔渣、炉外脱硫（钢渣混出）
- 焊接牺牲工艺性采用高碱度无氧药皮或焊剂

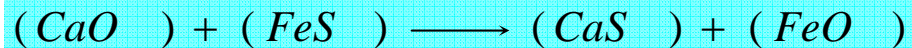
6.4.3 脱磷处理

1、原理

- 铁液中的 Fe_2P （或 Fe_3P ）与渣中的 FeO 化合生成 P_2O_5
- P_2O_5 再与渣中的 CaO 结合成稳定的磷酸钙



- 高碱度（与脱硫相同）
- 降低温度（与脱硫矛盾）
- 强氧化性（与脱硫矛盾）



吸热反应



6.4.3 脱磷处理

2、脱磷的控制

(1) 炼钢采用“分阶段换渣措施”

- 氧化期脱磷
- 还原期脱硫

(2) 炼铁和焊接

- 炼铁温度高、低氧化性，控制配料
- 焊接碱性渣不允许强氧化性（不利脱硫、增氧），脱磷困难

(3) 渣中的扩散过程是脱磷过程的控制环节

- 热力学要求高的CaO含量
- 动力学CaO含量高提高了粘度和熔点，对扩散不利



6.4.3 脱磷处理

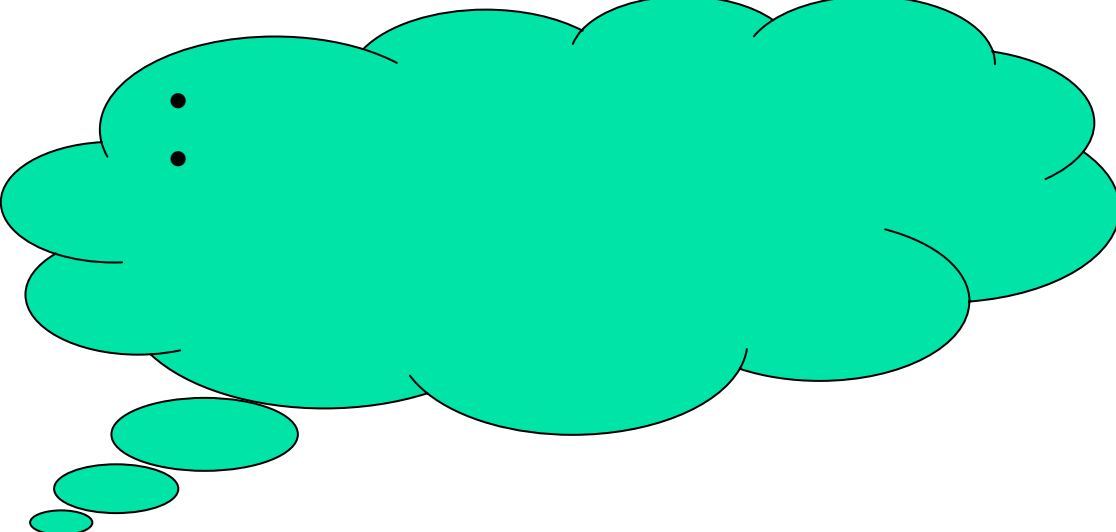
3、小结

- 熔渣具有强碱性有利（与脱硫相同，但热、动力学矛盾）
- 降低温度有利（与脱硫矛盾）
- 熔渣具有强氧化性有利（与脱硫矛盾）
- 炼钢采用分阶段措施
- 炼铁和焊接主要依靠控制原材料的含磷量



6.4.4 渗合金

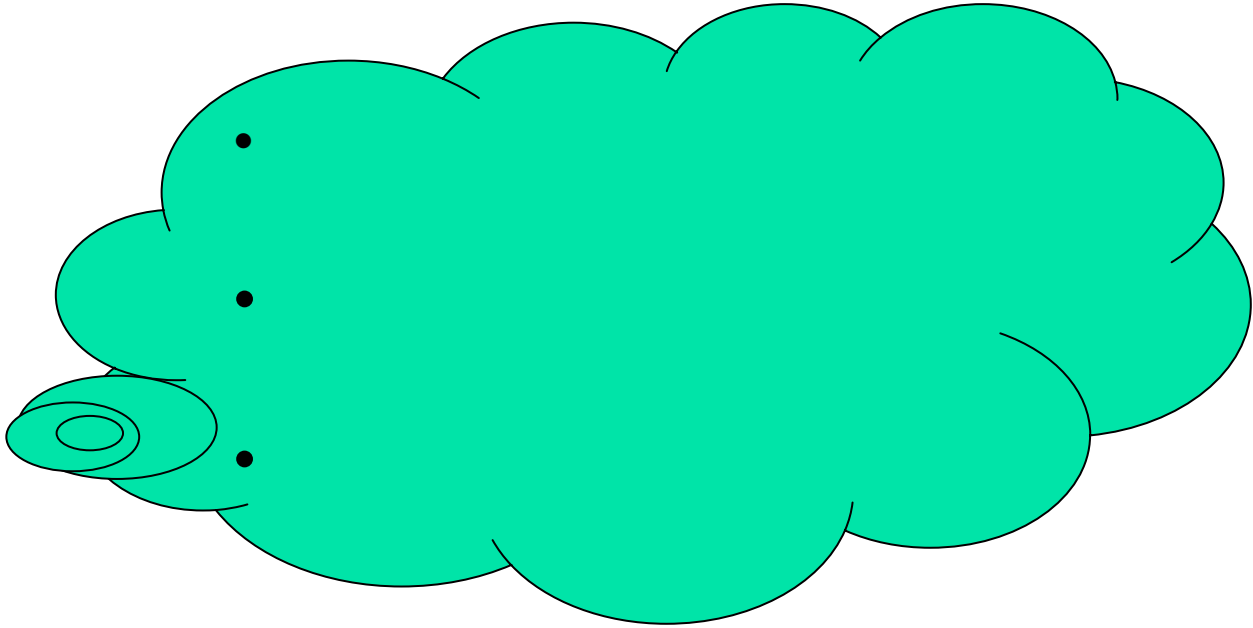
1、目的

- 
- 补充氧化烧损的合金元素
 - 添加合金元素改善组织性能



6.4.4 渗合金

2、方法

- 
- 在液态金属中直接添加合金元素或中间合金
 - 采用合金元素氧化物的还原反应渗合金
 - 采用合金元素盐的反应渗合金

6.4.4 渗合金

3、常见的渗合金反应

(1) 氧化物渗Mn和渗Si反应

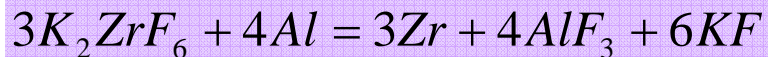
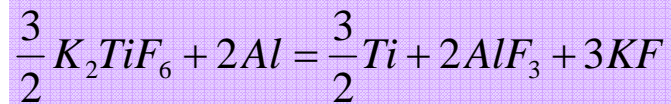
- 受平衡条件限制合金化程度低
- 伴随基本金属Fe的氧化
- 大量氧化物加入使熔渣性质改变
- 纯合金元素加入困难且量少时是有效的

- 存在比Fe强的合金元素 (Al、Ti) 有利

6.4.4 渗合金

3、常见的渗合金反应

(2) 合金元素盐的渗合金反应



向铝液中渗Ti、B、Zr等