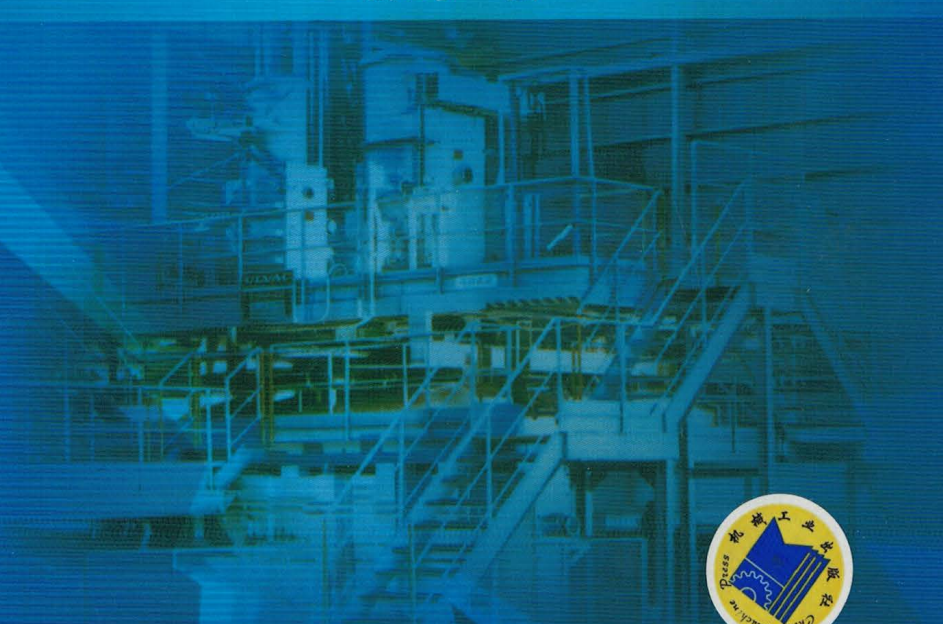


感应炉冶炼 工艺技术

王振东 著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

感应炉冶炼工艺技术

王振东 著



机械工业出版社

本书论述了不锈钢、双相不锈钢、模具钢、高速工具钢、高锰钢、耐热气阀钢、高氮钢、电热合金、耐蚀合金、软磁合金、高温合金等特殊钢与合金的感应炉、真空感应炉、增压感应炉，以及电渣重熔的冶炼工艺要点和操作要点；介绍了合金元素的精确控制、微量元素的控制、钢液的精炼、高纯合金的冶炼、相成分的控制、焊缝热裂纹的控制，以及钢锭组织的细化与均匀化等工艺技术。内容涵盖炼钢、金属材料的加工与热处理。

本书适于从事特殊钢生产和金属材料研制的工程技术人员阅读，也可供高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

感应炉冶炼工艺技术/王振东著. —北京：机械工业出版社，2011.11

ISBN 978-7-111-36033-9

I. ①感… II. ①王… III. ①感应炉—熔炼 IV. ①TG232.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 202073 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑：卞 鸥 何月秋 责任编辑：何月秋 蒋有彩

版式设计：霍永明 责任校对：张 媛

封面设计：路恩中 责任印制：乔 宇

北京机工印刷厂印刷 (三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2012 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 32.5 印张 · 669 千字

0 001—3 000 册

标准书号：ISBN 978-7-111-36033-9

定价：88.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

策划编辑：(010) 88379732

社服 务 中 心：(010) 88361066 网络服务

销 售 一 部：(010) 68326294 门户网：http://www.cmpbook.com

销 售 二 部：(010) 88379649 教材网：http://www.cmpedu.com

读者购书热线：(010) 88379203 封面无防伪标均为盗版

前 言

自 1942 年四川綦江电化冶炼厂炼钢分厂，我国第一台中频感应电炉建成投产，至今已有 69 年的历史。69 年以来，我国特殊钢产业在几代人的共同努力下获得了巨大的发展，并促进了炼钢工艺技术的进步。特种冶炼已成为我国特殊钢生产的重要组成部分，感应炉冶炼是其主要分支。

特殊钢、特种合金品种的发展，促进了冶金工艺技术的进步。冶金工艺技术是在解决金属材料发展中出现的技术难关之后，才得到了快速的进步。例如：超低碳不锈钢的发明，促进了不锈钢冶炼氩氧脱碳（AOD）和真空吹氧脱碳（VOD）技术的发展；高温合金复杂合金化技术的出现，促进了真空感应炉、真空电弧重熔等技术的发展。很多事实表明，冶金学科与金属材料学科之间具有紧密的相互依存、相互关联、相互渗透的关系。

本书的内容既有炼钢学科的内容，又有金属材料学科的内容。希望本书能起到学习“冶金材料学”知识的作用。因为在炼钢实践或材料研制过程中，经常会遇到专业界限划分不清的技术问题。这种情况下，如果炼钢工作者能多了解一些金属材料学科的知识，或材料工作者也能多了解一些冶金学科的知识，对专业界限不清的问题就很容易取得共识，有利于问题的解决。作者撰写本书的目的：希望炼钢工作者要不断学习、扩展金属材料学科知识，通过对冶炼品种广义成分（包括化学成分、钢的洁净性、铸锭组织的均匀性及结晶结构等）的控制，达到控制钢的组织结构；然后通过组织结构去控制钢的性能，最终得到满意的结果。总之，炼钢工作者要扩大知识面，把视野放宽、放远。

书中的部分内容是作者长期从事特殊钢材料研制和特殊钢生产实践过程的经验与技术积累，其余部分来自文献资料。由于近年来技术文献的商业化现象，不少文献资料只谈效果，不谈实际内容，很难得到有用的数据信息。这种现象给论述技术问题带来了较多困难，从而妨碍了技术交流和科技进步。因此，书中少数论述缺少数据支持，请读者谅解。

最后，向本书引用文献的学者表示衷心的感谢。由于作者水平所限，书中若有错误或不妥之处请读者批评指正。

著 者

目 录

前言

第 1 章 超低碳铁素体不锈钢的冶炼	1
1.1 超低碳铁素体不锈钢概况	1
1.1.1 超低碳铁素体不锈钢的含义	1
1.1.2 超低碳铁素体不锈钢的特点	1
1.1.3 超低碳铁素体不锈钢的化学成分	2
1.1.4 超低碳铁素体不锈钢的组织特点	2
1.2 超低碳铁素体不锈钢中合金元素的作用	2
1.2.1 铬元素的作用	2
1.2.2 钼元素的作用	5
1.2.3 钛、铌元素的作用	5
1.2.4 镍元素的作用	5
1.3 超低碳铁素体不锈钢的冶炼要点	6
1.3.1 铁素体不锈钢的感应炉冶炼方法与要点	6
1.3.2 中频感应炉冶炼钢中碳、氮含量的控制	6
1.3.3 中频感应炉冶炼钢液的稳定化处理	9
1.3.4 中频感应炉冶炼出钢与浇注操作要点	10
1.3.5 真空感应炉冶炼工艺操作要点	11
1.3.6 细化铁素体不锈钢钢锭的结晶组织	13
第 2 章 高纯高铬铁素体不锈钢的冶炼	15
2.1 高纯高铬铁素体不锈钢概况	15
2.1.1 高纯高铬铁素体不锈钢的含义	15
2.1.2 碳和氮对高铬铁素体不锈钢的危害	15
2.1.3 高纯高铬铁素体不锈钢的特点	16
2.1.4 高纯高铬铁素体不锈钢的化学成分	17
2.1.5 高纯高铬铁素体不锈钢的用途	18
2.2 高纯高铬铁素体不锈钢中合金元素的作用	19
2.2.1 铬元素的作用	19
2.2.2 钼元素的作用	20
2.2.3 镍元素的作用	21
2.2.4 铌和钛元素的作用	21
2.3 高纯高铬铁素体不锈钢的冶炼方法	22
2.3.1 真空感应炉一次冶炼工艺	22

2.3.2	真空感应炉加多次电子束炉精炼工艺	23
2.3.3	真空感应炉与多级电子束连续精炼工艺	24
2.3.4	炉外真空精炼 (VOD-PB) 工艺	25
2.3.5	不同冶炼工艺的精炼能力	26
2.4	真空感应炉直接冶炼高纯高铬铁素体不锈钢的工艺要点	26
2.4.1	冶炼用原材料的选择	27
2.4.2	合理匹配原始配料中的碳、氧含量	28
2.4.3	真空感应炉冶炼高纯高铬钢的工艺过程	30
2.4.4	真空感应炉冶炼高纯高铬钢钢液的降氮操作要点	31
2.4.5	真空感应炉冶炼高纯高铬钢钢液的降碳和脱氧操作要点	32
2.4.6	高纯高铬铁素体不锈钢的稳定化处理	34
第3章	马氏体铬不锈钢的冶炼	36
3.1	马氏体铬不锈钢概况	36
3.1.1	马氏体铬不锈钢的含义	36
3.1.2	马氏体铬不锈钢的分类	36
3.1.3	马氏体铬不锈钢的化学成分	36
3.1.4	马氏体铬不锈钢的特点	37
3.1.5	马氏体铬不锈钢的用途	38
3.2	马氏体铬不锈钢中合金元素的作用	38
3.2.1	铬元素的作用	38
3.2.2	碳元素的作用	39
3.2.3	钼元素的作用	40
3.3	马氏体铬不锈钢中频感应炉冶炼工艺要点	40
3.3.1	降低钢中氢含量的操作要点	40
3.3.2	钢中氮含量的控制	41
3.3.3	冶炼过程的造渣与脱氧操作	43
3.3.4	马氏体铬不锈钢的浇注工艺	43
3.3.5	马氏体铬不锈钢钢锭的冷却与退火	47
3.3.6	改善钢的高温塑性的冶金措施	49
第4章	马氏体镍铬不锈钢的冶炼	51
4.1	马氏体镍铬不锈钢概况	51
4.1.1	马氏体镍铬不锈钢的含义	51
4.1.2	马氏体镍铬不锈钢的分类及化学成分	51
4.1.3	马氏体镍铬不锈钢的特点	53
4.1.4	马氏体镍铬不锈钢的用途	54
4.2	马氏体镍铬不锈钢中合金元素的作用	55
4.2.1	碳元素的作用	55
4.2.2	镍元素的作用	56
4.2.3	铬和钼元素的作用	57

4.2.4 氮元素的作用	57
4.2.5 铌元素的作用	58
4.3 马氏体镍铬不锈钢冶炼操作要点	60
4.3.1 钢中氢含量的控制	60
4.3.2 钢的微量氮合金化及冶炼操作	63
4.3.3 钢中 δ 铁素体含量的控制	66
4.3.4 钢中硫和磷含量的控制	68
第5章 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的冶炼	71
5.1 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢概况	71
5.1.1 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的含义	71
5.1.2 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的化学成分	71
5.1.3 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的用途	71
5.2 合金元素在焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢中的作用	74
5.2.1 碳元素的作用	75
5.2.2 铬元素的作用	75
5.2.3 镍元素的作用	76
5.2.4 钼元素的作用	77
5.2.5 铜元素的作用	77
5.2.6 氮元素的作用	78
5.3 超低碳奥氏体镍铬不锈钢焊缝金属的冶金特性	79
5.3.1 奥氏体不锈钢焊缝金属的组织结构	80
5.3.2 奥氏体不锈钢焊缝金属的裂纹敏感性	81
5.3.3 奥氏体不锈钢焊缝金属的耐蚀性	82
5.3.4 奥氏体不锈钢焊缝金属的脆化倾向	83
5.3.5 提高超低碳奥氏体不锈钢焊材冶金质量的途径	83
5.4 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的冶炼工艺要点	84
5.4.1 焊接用超低碳奥氏体不锈钢冶炼工艺方法的选择	84
5.4.2 焊接用超低碳奥氏体不锈钢中碳含量的控制水平	85
5.4.3 双联法冶炼焊接用奥氏体不锈钢中碳含量的控制	86
5.4.4 真空感应炉冶炼焊接用超低碳奥氏体不锈钢中碳含量的控制	88
5.4.5 降低焊材钢中磷、硫、硼杂质元素的冶金措施	92
5.4.6 提高超低碳奥氏体不锈钢焊缝抗热裂纹能力的冶金措施	94
第6章 冷镦与冷顶锻用不锈钢的冶炼	101
6.1 冷镦不锈钢概况	101
6.1.1 冷镦不锈钢的含义	101
6.1.2 冷镦不锈钢应具备的特性	101
6.1.3 冷镦不锈钢的分类及其特点	104
6.1.4 冷镦不锈钢的化学成分	106
6.2 合金元素对不锈钢冷镦性能的影响	110

6.2.1 合金元素对铁素体不锈钢冷敏性能的影响	110
6.2.2 合金元素对马氏体不锈钢冷敏性能的影响	111
6.2.3 合金元素对奥氏体镍铬不锈钢冷敏性能的影响	112
6.3 冷敏不锈钢的冶炼工艺及操作要点	120
6.3.1 冷敏不锈钢化学成分的控制	120
6.3.2 冷敏不锈钢中频感应炉冶炼工艺	130
6.3.3 降低冷敏不锈钢中非金属夹杂物的措施	134
第7章 铁素体-奥氏体双相不锈钢的冶炼	137
7.1 铁素体-奥氏体双相不锈钢概况	137
7.1.1 铁素体-奥氏体双相不锈钢的含义	137
7.1.2 双相不锈钢的特性	137
7.1.3 双相不锈钢的化学成分与分类	139
7.1.4 双相不锈钢的用途	139
7.2 影响双相不锈钢耐蚀性的冶金因素	141
7.2.1 合金元素对双相不锈钢耐蚀性的影响	141
7.2.2 相比对双相不锈钢耐蚀性的影响	144
7.2.3 非金属夹杂物对双相不锈钢耐蚀性的影响	145
7.3 双相不锈钢的冶炼工艺要点	146
7.3.1 双相不锈钢冶炼方法的选择	146
7.3.2 双相不锈钢相比的冶金控制方法	147
7.3.3 双相不锈钢中氮含量的控制	152
7.3.4 双相不锈钢电渣重熔的操作要点	154
7.3.5 双相不锈钢中锰和硫含量的控制	155
7.3.6 双相不锈钢钢液的脱氧制度	159
第8章 高锰奥氏体铸钢的冶炼	162
8.1 高锰奥氏体铸钢的概况	162
8.1.1 高锰奥氏体铸钢的含义	162
8.1.2 高锰钢的特性	162
8.1.3 高锰钢的分类与化学成分	163
8.1.4 高锰钢的用途	164
8.2 高锰钢中合金元素的作用与冶金控制	165
8.2.1 碳元素的作用与控制	165
8.2.2 锰元素的作用与控制	167
8.2.3 硅元素的作用与控制	168
8.2.4 磷元素的作用与控制	169
8.2.5 高锰钢的合金化	172
8.3 高锰钢感应炉冶炼工艺及操作要点	175
8.3.1 中频感应炉熔渣法冶炼高锰钢的操作要点	175
8.3.2 中频感应炉氧化法冶炼高锰钢的操作要点	176

8.3.3 高锰钢氧化脱磷工艺的改进	177
8.3.4 高锰钢的稀土处理	178
8.3.5 高锰钢浇注温度的控制	181
8.3.6 高锰钢铸件的冶金缺陷与控制	182
8.3.7 真空感应炉冶炼高锰钢的操作要点	184
第9章 模具钢的冶炼	185
9.1 模具钢概况	185
9.1.1 模具钢的含义	185
9.1.2 模具钢的基本特性	185
9.1.3 模具钢的化学成分	187
9.2 模具钢中合金元素的作用	192
9.2.1 冷作模具钢中合金元素的作用	192
9.2.2 热作模具钢中合金元素的作用	194
9.2.3 塑料模具钢中合金元素的作用	195
9.3 模具钢的冶炼工艺与操作要点	196
9.3.1 模具钢冶炼工艺的选择	196
9.3.2 改善高碳高铬模具钢中碳化物的不均匀性	198
9.3.3 模具钢中非金属夹杂物的控制	201
9.3.4 模具钢中硫和磷含量的控制	205
9.3.5 稀土元素改善模具钢的性能	212
9.3.6 模具钢钢锭的冷却与退火处理	214
9.3.7 真空感应炉与电渣重熔双联法冶炼模具钢	215
第10章 高速工具钢的冶炼	220
10.1 高速工具钢概况	220
10.1.1 高速工具钢的含义	220
10.1.2 高速工具钢的用途	220
10.1.3 高速工具钢的分类	220
10.1.4 高速工具钢的化学成分	221
10.1.5 高速工具钢的特性	223
10.2 合金元素在高速工具钢中的作用	224
10.2.1 碳元素的作用	224
10.2.2 钨元素的作用	226
10.2.3 钼元素的作用	226
10.2.4 铬元素的作用	227
10.2.5 钒元素的作用	227
10.2.6 钴元素的作用	228
10.2.7 铝元素的作用	228
10.3 高速工具钢的冶炼工艺与操作要点	229
10.3.1 高速工具钢冶炼工艺的评价	229

10.3.2	高速工具钢碳含量的控制	232
10.3.3	高速工具钢中钨和钼元素的控制	236
10.3.4	高速工具钢中磷和硫含量的控制	237
10.3.5	高速工具钢中微量有害杂质元素的控制	240
10.3.6	改善高速工具钢钢锭的铸态组织缺陷	242
10.3.7	高速工具钢钢锭的脱模、冷却和退火处理	245
10.3.8	合理利用高速工具钢返回料	246
第 11 章	气阀用奥氏体耐热钢的冶炼	249
11.1	气阀用奥氏体耐热钢概况	249
11.1.1	气阀钢的含义	249
11.1.2	气阀的工作条件	249
11.1.3	气阀钢的用途	250
11.1.4	气阀钢的使用特性	250
11.1.5	奥氏体气阀钢的化学成分	254
11.2	合金元素在奥氏体气阀钢中的作用	254
11.2.1	碳元素的作用	254
11.2.2	氮元素的作用	255
11.2.3	铬元素的作用	255
11.2.4	镍和锰元素的作用	256
11.2.5	钨、钼、钒、铌的作用	256
11.3	影响奥氏体气阀钢质量的冶金因素	257
11.3.1	严格控制钢的化学成分	257
11.3.2	控制钢中非金属夹杂物的数量	258
11.3.3	控制钢中碳化物和氮化物的不均匀性	258
11.3.4	细化钢的晶粒度	258
11.4	奥氏体气阀钢的冶炼工艺及操作要点	259
11.4.1	中频感应炉冶炼奥氏体气阀钢的操作要点	259
11.4.2	电渣重熔奥氏体气阀钢的操作要点	266
11.4.3	降低奥氏体气阀钢中非金属夹杂物的途径	270
11.4.4	奥氏体气阀钢晶粒度的冶金控制	271
11.4.5	真空感应炉冶炼奥氏体气阀钢的工艺要点	273
11.4.6	改善奥氏体气阀钢碳化物的不均匀性	274
第 12 章	高氮钢的冶炼	275
12.1	高氮钢的概况	275
12.1.1	高氮钢的含义	275
12.1.2	高氮钢的发展简况	275
12.1.3	高氮钢的化学成分及用途	276
12.2	高氮钢的特性	276
12.2.1	高氮马氏体钢的特性	276

12.2.2 高氮奥氏体钢的特性	277
12.3 合金元素在高氮钢中的作用	280
12.3.1 铬元素的作用	280
12.3.2 锰元素的作用	281
12.3.3 氮元素的作用	281
12.3.4 其他合金元素的作用	282
12.4 增压感应炉冶炼高氮钢的工艺及操作要点	282
12.4.1 增压感应炉设备及冶炼工艺简况	282
12.4.2 增压感应炉冶炼工艺要点	284
12.4.3 增压感应炉的安全作业	288
第13章 镍铬（铁）电热合金的冶炼	290
13.1 镍铬（铁）电热合金概况	290
13.1.1 镍铬（铁）电热合金的含义	290
13.1.2 镍铬（铁）电热合金的化学成分	290
13.1.3 镍铬（铁）电热合金的特性	291
13.2 合金元素在镍铬（铁）电热合金中的作用	296
13.2.1 铬元素的作用	296
13.2.2 硅元素的作用	297
13.2.3 稀土元素的作用	298
13.3 杂质元素对镍铬（铁）电热合金性能的影响	300
13.3.1 碳和氮元素对镍铬（铁）电热合金性能的影响	300
13.3.2 磷、硫、铅、铋元素对镍铬（铁）电热合金性能的影响	301
13.4 镍铬（铁）电热合金的冶炼工艺与操作要点	304
13.4.1 镍铬（铁）电热合金的冶炼方法	304
13.4.2 中频感应炉冶炼镍铬（铁）电热合金的工艺操作要点	305
13.4.3 电渣重熔镍铬（铁）电热合金的工艺操作要点	315
13.4.4 真空感应炉冶炼镍铬（铁）电阻电热合金的工艺操作要点	318
第14章 铁铬铝电热合金的冶炼	324
14.1 铁铬铝电热合金概况	324
14.1.1 铁铬铝电热合金的含义	324
14.1.2 铁铬铝电热合金的分类	324
14.1.3 铁铬铝电热合金的化学成分	324
14.1.4 铁铬铝电热合金的特性	325
14.2 合金元素在铁铬铝电热合金中的作用	332
14.2.1 铬元素的作用	332
14.2.2 铝元素的作用	333
14.2.3 硅、锰、钼元素的作用	335
14.2.4 微量合金化元素的作用	335
14.2.5 杂质元素和非金属夹杂物对铁铬铝合金性能的影响	339

14.3 铁铬铝电热合金的冶炼工艺及操作要点	341
14.3.1 铁铬铝电热合金的冶炼方法及其评价	341
14.3.2 中频感应炉冶炼铁铬铝电热合金的工艺操作要点	342
14.3.3 电渣重熔铁铬铝电热合金的工艺操作要点	347
14.3.4 真空感应炉冶炼铁铬铝电热合金的工艺操作要点	350
第15章 高纯铁铬铝合金的冶炼	353
15.1 高纯铁铬铝合金概况	353
15.1.1 高纯铁铬铝合金的含义	353
15.1.2 汽车尾气净化器的工作原理	353
15.1.3 净化器用载体材料的技术要求	353
15.1.4 高纯铁铬铝合金的化学成分	354
15.1.5 高纯铁铬铝合金的基本性能	355
15.2 合金元素在高纯铁铬铝合金中的作用	356
15.2.1 铬和铝元素的作用	356
15.2.2 稀土元素的作用	356
15.2.3 钛、铌、锆元素的作用	357
15.3 真空感应炉冶炼高纯铁铬铝合金的工艺操作要点	359
15.3.1 真空感应炉炉子容量的选择	359
15.3.2 真空感应炉冶炼用原材料的选择	360
15.3.3 真空感应炉冶炼合金的配料与平衡	360
15.3.4 真空感应炉冶炼合金用坩埚材质的选用	362
15.3.5 真空感应炉冶炼高纯铁铬铝合金时的降碳、脱氧和降氮操作	363
15.3.6 真空感应炉冶炼高纯铁铬铝合金时的脱硫操作要点	364
15.3.7 真空感应炉冶炼高纯铁铬铝合金时的合金化操作	365
第16章 镍基和铁镍基耐蚀合金的冶炼	366
16.1 镍基和铁镍基耐蚀合金概况	366
16.1.1 耐蚀合金的含义	366
16.1.2 耐蚀合金的分类、化学成分及用途	366
16.2 合金元素在耐蚀合金中的作用	370
16.2.1 镍元素的作用	370
16.2.2 铬元素的作用	370
16.2.3 钼元素的作用	372
16.2.4 铜元素的作用	373
16.2.5 铌和钽元素的作用	373
16.2.6 铝和钛元素的作用	374
16.2.7 钨、钴、钒元素的作用	374
16.3 杂质元素对耐蚀合金性能的影响	375
16.3.1 碳元素的影响	375
16.3.2 硅元素的影响	375

16.3.3	铁元素的影响	376
16.3.4	硫元素的影响	376
16.3.5	非金属夹杂物的影响	377
16.4	耐蚀合金的冶炼方法	378
16.4.1	耐蚀合金对冶金质量的要求	378
16.4.2	耐蚀合金适用的冶炼方法	378
16.4.3	低硫耐蚀合金的冶炼操作要点	380
16.4.4	极低碳、硅耐蚀合金的冶炼操作要点	384
16.4.5	耐蚀合金电渣重熔工艺要点	387
16.4.6	耐蚀合金的稳定化处理	388
第17章	铁镍系软磁合金的冶炼	390
17.1	铁镍系软磁合金概况	390
17.1.1	软磁合金的含义	390
17.1.2	铁镍系软磁合金的特性	390
17.1.3	铁镍系软磁合金的分类和用途	390
17.1.4	铁镍系软磁合金的化学成分	391
17.1.5	铁镍系软磁合金的组织结构	393
17.1.6	铁镍系软磁合金的物理与力学性能	394
17.2	合金元素与杂质对铁镍系软磁合金磁性能的影响	395
17.2.1	合金元素对纯铁磁性能的影响	395
17.2.2	杂质元素对铁镍系软磁合金磁性能的影响	396
17.2.3	非金属夹杂物对铁镍系软磁合金磁性能的影响	398
17.3	铁镍系软磁合金的冶炼工艺要点	398
17.3.1	铁镍系软磁合金的成分设计	398
17.3.2	铁镍系软磁合金纯净度的控制	402
17.3.3	真空感应炉冶炼提高合金纯净度	404
17.3.4	中频感应炉冶炼铁镍系软磁合金的工艺操作要点	409
17.3.5	铁镍系软磁合金返回料的合理利用	412
第18章	高温合金的冶炼	414
18.1	高温合金概况	414
18.1.1	高温合金的含义	414
18.1.2	高温合金的特性	414
18.1.3	高温合金的应用范围	415
18.1.4	高温合金的分类	415
18.1.5	高温合金的牌号与表示方法	415
18.1.6	高温合金的化学成分	416
18.2	高温合金的强化和韧化方法	427
18.2.1	高温合金的强化方法	427
18.2.2	高温合金的韧化方法	429

18.3 合金元素在高温合金中的作用	430
18.3.1 镍元素的作用	430
18.3.2 钴元素的作用	431
18.3.3 铁元素的作用	431
18.3.4 铬元素的作用	432
18.3.5 钼元素的作用	432
18.3.6 钨元素的作用	433
18.3.7 铌和钽元素的作用	433
18.3.8 铝和钛元素的作用	433
18.3.9 钒和锆元素的作用	434
18.3.10 镁元素的作用	434
18.3.11 硼元素的作用	435
18.3.12 稀土元素的作用	435
18.4 高温合金的冶炼工艺	436
18.4.1 高温合金冶炼工艺路线的确定	436
18.4.2 真空感应炉冶炼高温合金的基本工艺条件	441
18.4.3 真空感应炉冶炼合金中微量硼的控制	447
18.4.4 双真空工艺冶炼合金中微量硼的控制	450
18.4.5 真空感应炉冶炼合金时微量镁的控制	451
18.4.6 真空感应炉冶炼合金中铝和钛含量的控制	456
18.4.7 高温合金二次精炼过程铝和钛元素的回收率	459
18.4.8 真空感应炉冶炼合金中氧和氮含量的控制	459
18.4.9 真空感应炉冶炼合金中磷、硫、硅含量的控制	463
18.4.10 高温合金中微量有害杂质元素的控制	470
18.5 合理利用高温合金返回料	476
18.5.1 高温合金返回料的分类	476
18.5.2 高温合金返回料的管理	477
18.5.3 合理利用高温合金返回料	477
第19章 感应炉冶炼用原材料	482
19.1 原材料在感应炉冶炼中的重要性	482
19.1.1 原材料为生产优质冶金产品提供物资基础	482
19.1.2 原材料的纯度可以弥补冶炼精炼能力的不足	482
19.2 感应炉冶炼用原材料	482
19.2.1 冶炼用的纯金属材料	482
19.2.2 冶炼用铁合金	492
19.2.3 脱氧剂和微合金化用合金	498
19.2.4 冶炼用造渣材料	500
参考文献	503

第 1 章 超低碳铁素体不锈钢的冶炼

1.1 超低碳铁素体不锈钢概况

1.1.1 超低碳铁素体不锈钢的含义

钢中成分（质量分数）： $C \leq 0.030\%$ 、 $N \leq 0.040\%$ 、 $Cr = 11.0\% \sim 30.0\%$ ，以及少量的 Mo、Ni、Ti、Nb 等元素，在室温下具有稳定的铁素体组织的铬系不锈钢，称为超低碳铁素体不锈钢。

1.1.2 超低碳铁素体不锈钢的特点

与普通铁素体不锈钢相比，超低碳铁素体不锈钢具有以下特点。

1. 良好的冷加工性能

由于降低了碳、氮含量，该钢具有较低的屈服强度和较高的塑性，而且加工硬化倾向小，冷变形性能得到改善。表 1-1 列出铁素体不锈钢的室温力学性能。

表 1-1 铁素体不锈钢的室温力学性能

钢号	碳含量 (质量分数,%)	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ (%)
1Cr17	0.12	333	490	30
0Cr17Ti	0.08	317	475	28
00Cr17Ti	0.03	274	470	33

2. 良好的焊接性

随着钢中 C、N 含量的降低和稳定化元素 Ti、Nb 的加入，钢的焊后塑性得到了显著改善。表 1-2 列出碳、氮含量对 Cr18Mo 钢焊接性的影响。

表 1-2 碳、氮含量对 Cr18Mo 钢焊接性的影响

C、N 含量 (质量分数,%)	Ti、Nb 加入量 (质量分数,%)	钢的伸长率 (%)	
		焊接前	焊接后
0.030	0	31	8
0.060	0.50	28	21
0.070	0.60	34	30

3. 较高的耐蚀性

由于降低了钢中 C、N 含量，钢的耐蚀性得到明显提高。例如：Cr17Ti 钢在稀

硫酸中的腐蚀临界浓度，由于碳的质量分数从 0.08% 降低到 0.03% 而提高了一倍；焊后，金属对晶间腐蚀敏感性也因钢中 C、N 含量的降低而消失。

总之，由于降低了钢中碳、氮含量而使其塑性、耐蚀性和焊接性得到明显改善，从而扩大了铁素体不锈钢的使用范围。

1.1.3 超低碳铁素体不锈钢的化学成分

根据铬含量的高低，可将超低碳铁素体不锈钢分为低铬、中铬、高铬三种类型。现将我国 GB/T 4237—2007 标准中和美国 UNS 编号系统中的相关牌号汇集列于表 1-3。

1.1.4 超低碳铁素体不锈钢的组织特点

尽管钢中 $C \leq 0.03\%$ （质量分数，下同）、 $N \leq 0.04\%$ ，但仍然高于在铁素体中的溶解度。多余的 C、N 在冷却过程中，以铬的碳化物和氮化物的形式析出。同时，不同铬含量的钢中，还会析出金属间化合物而使钢脆化。

1. 钢的金相组织

室温下超低碳铁素体不锈钢的基体为铁素体加碳化物、氮化物（ $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 、 CrN 、 Cr_2N ）。这些化合物沿晶界析出会降低钢的塑性和耐蚀性。

2. 钢的组织脆性

普通铁素体不锈钢存在的低温脆性（400 ~ 500℃）、中温脆性（500 ~ 925℃）和高温脆性（高于 950℃），超低碳铁素体不锈钢都存在，只是程度稍轻而已。只要制成品不在上述温区长期使用，就没有产生脆化的可能。

3. 钢的马氏体转变

钢中 $(C + N) \geq 0.03\%$ （质量分数）时，自 900℃ 以上冷却会发生 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 转变而产生少量马氏体，使钢的硬度升高，塑性下降，即产生轻度的冷加工硬化倾向。

1.2 超低碳铁素体不锈钢中合金元素的作用

1.2.1 铬元素的作用

1. 形成和稳定钢的铁素体组织

铬是铁素体的形成元素，可以扩大铁素体区域、稳定铁素体组织，是组成超低碳铁素体不锈钢的基本元素。

2. 保持不锈性、提高耐蚀性

钢中含 $Cr > 10.5\%$ （质量分数）时，铬在钢的表面形成能防大气锈蚀的 Cr_2O_3 钝化膜，保护金属不被继续锈蚀。铬是保持钢耐氧化和耐蚀性的主要元素。

表 1-3 超低碳铁素体不锈钢的化学成分

钢类	牌 号	化学成分(质量分数,%) ≤											
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Nb	Ti	其他
低 铬	00Cr11(S40945)	0.030	1.00	1.00	0.040	0.030	10.50 ~ 11.75	—	0.50	0.030	0.18 ~ 0.40	0.05 ~ 0.20	—
	00Cr11Ti(409)	0.030	1.00	1.00	0.040	0.040	10.50 ~ 11.75	—	—	—	—	6 × C ~ 0.75	—
	00Cr12(410L)	0.030	1.00	1.00	0.035	0.030	11.0 ~ 13.5	—	0.60	—	—	—	—
	00Cr15Nb(R429EX)	0.030	1.00	1.00	0.040	0.040	13.0 ~ 16.0	—	—	—	0.30 ~ 0.70	—	—
中 铬	00Cr17(430L)	0.025	1.00	1.00	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	—	—	—	—	—	—
	00Cr17Ti(430LX)	0.030	0.80	0.80	0.035	0.030	16.0 ~ 19.0	—	—	—	—	0.1 ~ 1.0	—
	00Cr17Mo	0.025	1.00	1.00	0.035	0.030	16.0 ~ 19.0	0.75 ~ 1.25	—	0.025	—	—	Ti + Nb = 8(C + N) ~ 0.80
	00Cr18(S44100)	0.030	1.00	1.00	0.040	0.030	17.5 ~ 19.5	—	1.00	0.030	—	0.10 ~ 0.50	Nb = 0.3 + 9C ~ 0.90
	00Cr18Mo1(434)	0.030	1.00	1.00	0.040	0.030	16.0 ~ 18.0	0.75 ~ 1.25	—	—	—	—	—

(续)

钢类	牌 号	化学成分(质量分数,%) ≤											
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Nb	Ti	其他
中铬	00Cr18Mo1Ti(436L)	0.025	1.00	1.00	0.040	0.030	16.0 ~ 19.0	0.75 ~ 1.50	—	—	—	—	—
	00Cr18Mo2(S44400)	0.025	1.00	1.00	0.040	0.030	17.0 ~ 20.0	0.75 ~ 2.50	—	0.025	—	—	Ti + Nb = 0.20 + 4(C + N)
	00Cr19CuNb(430JIL)	0.025	1.00	1.00	0.040	0.030	16.0 ~ 20.0	—	0.60	0.025	Cu 0.3 ~ 0.6	—	Nb = 8(C + N) ~ 0.80
	00Cr22Mo2	0.025	1.00	1.00	0.040	0.030	21.0 ~ 24.0	1.5 ~ 2.5	—	—	—	—	—
高铬	00Cr25Ni4Mo4Ti(S44635)	0.025	0.40	0.40	0.020	0.020	25.5 ~ 27.0	3.5 ~ 4.5	3.5 ~ 4.5	0.015	—	—	Ti + Nb = 0.2 + 4(C + N) ~ 0.80
	00Cr26Ni3Mo3Ti(S44660)	0.030	1.00	1.00	0.040	0.030	25.0 ~ 28.0	3.0 ~ 4.0	1.0 ~ 3.5	0.040	—	—	Ti + Nb = 0.20 + 6(C + N) ~ 1.00
	00Cr29Mo4(S44735)	0.030	1.00	1.00	0.040	0.030	28.0 ~ 30.0	3.6 ~ 4.2	1.00	0.045	—	—	Ti + Nb = 0.20 ~ 1.00
	00Cr29Ni3Mo4(S44736)	0.030	1.00	1.00	0.040	0.030	28.0 ~ 30.0	3.6 ~ 4.2	3.0 ~ 4.5	0.045	—	—	Ti + Nb = 0.20 ~ 1.00

随铬含量的增加，钢的耐蚀性提高。

3. 对力学性能的作用

随铬含量的增加，钢的塑性下降、脆化倾向增大、钢的脆性转变温度上移。当 $\text{Cr} < 25\%$ （质量分数，下同）时，随着铬含量的增加，钢的强度下降；当 $\text{Cr} > 25\%$ 时，则随着铬含量增加，钢的强度升高，因为铬的固溶强化作用增强。

1.2.2 钼元素的作用

1. 稳定铁素体组织

钼是铁素体形成元素，是仅次于铬的重要合金元素。随钼含量的增加，更容易获得纯铁素体组织。过高的钼含量会促进脆性金属间相的析出，使钢塑性下降而脆化。

2. 提高钢的耐蚀性

铁素体不锈钢中加钼的主要作用，是提高其在耐还原性硫酸介质中的耐蚀性。因为，钼能促进 Cr_2O_3 钝化膜的耐蚀性。在钼与铬的共同作用下能显著提高钢的耐点蚀和耐缝隙腐蚀能力。

1.2.3 钛、铌元素的作用

1. 抑制碳、氮的不利影响

钛、铌对碳、氮的亲合力强于铬。加入钢中的钛、铌优先于铬同游离的 C、N 形成 TiN 、 TiC 、 $\text{Ti}(\text{CN})$ 和 NbC 、 NbN 、 $\text{Nb}(\text{CN})$ 等化合物，从而避免了铬的碳化物和氮化物的形成，增加了有效铬在钢中的含量，抑制了碳、氮的不利影响，提高了钢的耐蚀性。

2. 细化铁素体晶粒、减缓高温脆性

钛、铌在钢中形成的碳化物和氮化物具有很高的熔点，在钢液凝固过程中，这些细小的固体质点起着晶核作用，使铁素体晶粒细化。加热时，这些高熔点化合物质点又能阻缓晶粒长大的速度，减缓了高温脆性的发生温度。

1.2.4 镍元素的作用

1. 对钢组织结构的影响

镍是奥氏体形成元素。为了保持单一铁素体组织，随钢中镍含量增加，应相应提高铬含量和钼含量，以增加铁素体含量，镍对稳定铁素体组织是不利的。在钢中加镍的作用是改善高铬铁素体不锈钢的性能。

2. 改善高铬铁素体不锈钢的强度和韧性

镍加入钢中是用来提高 $\text{Cr} \geq 25\%$ （质量分数）的高铬铁素体不锈钢的室温强度和韧性。为了提高铁素体不锈钢的耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能，需要提高铬含量。但是，随着铬含量提高会降低钢的强度和韧性。为此向钢中加入质量分数为 2.0%

~5.0% 镍，用来补偿因铬含量的增加而带来的不利影响。

3. 提高钢的耐蚀性

高铬铁素体不锈钢的耐点蚀性和耐缝隙腐蚀性，随钢中镍含量的增加而提高。镍是保持钢耐蚀性仅次于铬的重要元素。但是，镍对含氯介质中耐应力腐蚀产生不利影响。凡用于这类介质的钢，镍的质量分数应小于 0.50%。

1.3 超低碳铁素体不锈钢的冶炼要点

1.3.1 铁素体不锈钢的感应炉冶炼方法与要点

超低碳铁素体不锈钢的冶炼要点：一是尽量降低钢中碳、氮含量；二是对钢中游离的碳、氮进行稳定化处理。

碳、氮在铁素体不锈钢中溶解度很低。在铬的质量分数为 26% 的钢中，927℃ 时氮、碳的溶解度为 $N = 0.023\%$ 、 $C = 0.004\%$ ，室温时碳、氮在钢中的溶解度接近零。因此，完全消除碳、氮对钢的有害作用单靠降低碳、氮含量是不现实的。只有在降低碳、氮含量的同时，加入钛、铌将游离的碳、氮进行稳定化处理，使其形成无害而有益的钛、铌碳化物和氮化物存在于钢中为妥，由此可见，降低钢中碳、氮含量和对钢中游离碳、氮的稳定化处理，已成为冶炼超低碳铁素体不锈钢的重要手段。

表 1-4 列出铁素体不锈钢的冶炼方法与最低碳、氮含量。中、低铬钢类可选用中频感应炉冶炼 + 稳定化处理；高铬钢类可选用真空感应炉 + 稳定化处理。

表 1-4 铁素体不锈钢的冶炼方法与最低碳、氮含量（质量分数）（%）

冶炼方法	[C]	[N]	[C] + [N]
中频感应炉 + 稳定化处理	0.025	0.020	0.040
真空感应炉 + 稳定化处理	0.010	0.015	0.015
真空感应炉 + 电子束重熔	0.005	0.010	0.010

1.3.2 中频感应炉冶炼钢中碳、氮含量的控制

中频感应炉冶炼 $C \leq 0.030\%$ （质量分数，下同）、 $N \leq 0.040\%$ 的超低碳低铬和中铬类铁素体不锈钢时，钢中碳、氮含量采用下列方法进行控制。

1. 选用碳、氮含量低的原材料

带入钢中碳、氮的主要原材料是铬铁、纯铁和本钢返回料。目前，国内市场已大量供应国产的微碳铬铁（ $C = 0.010\% \sim 0.030\%$ ，质量分数）、各种纯铁（ $C = 0.005\% \sim 0.020\%$ ，质量分数）。为生产超低碳合金钢提供了充足的原材料。

表 1-5 列出冶炼超低碳铁素体不锈钢用原料最高碳、氮含量。此表能满足冶炼

各类超低碳铁素体不锈钢需要的铬铁和纯铁，以供配料时选用。

表 1-5 冶炼超低碳铁素体不锈钢用原料最高碳、氮含量（质量分数）（%）

冶炼钢类	微碳铬铁		真空微碳铬铁		纯铁	
	[C]	[N]	[C]	[N]	[C]	[N]
低铬 ^①	0.040	0.050	—	—	0.020	0.050
中铬 ^②	0.030	0.030	0.020	0.020	0.020	0.020
高铬 ^③	0.020	0.020	0.010	0.020	0.015	0.015

- ① 低铬中 Cr 的质量分数为 10.5% ~ 15.0%，（C + N）的质量分数不大于 0.05%。
② 中铬中 Cr 的质量分数为 16% ~ 22%，（C + N）的质量分数不大于 0.04%。
③ 高铬中 Cr 的质量分数为 23% ~ 32%，（C + N）的质量分数不大于 0.04%。

2. 炉料的配碳量

中频感应炉冶炼过程没有脱碳的功能。相反，冶炼过程存在着使钢液增碳的因素。通常中频感应炉冶炼过程中，增碳量为 0.004% ~ 0.006%（质量分数，下同）。在过程条件控制良好的情况下，冶炼过程增碳量为 0.005%。因此，在选用原材料进行配料计算时，应制定一个切合实际的配料碳含量。表 1-6 列出冶炼超低碳铁素体不锈钢时炉料配碳量。表中的数据可供参考。需要指出的是：成品碳含量中未考虑化学分析的误差值。

表 1-6 冶炼超低碳铁素体不锈钢时炉料配碳量（质量分数）（%）

规格碳含量	炉料配碳量	冶炼增碳量	成品碳含量
0.030	0.022	0.0060	0.028
0.025	0.018	0.0050	0.023
0.020	0.015	0.0050	0.020

3. 防止冶炼过程钢液增碳的措施

冶炼过程下列操作会引起钢液增碳，应予以重视。

- （1）坩埚引起的钢液增碳现象 坩埚前炉冶炼含碳量较高的钢种，如果 C > 0.08%（质量分数，下同）时，应当使用 C ≤ 0.030% 的纯铁进行洗炉，之后再冶炼超低碳铁素体不锈钢，否则会引起增碳 0.020% ~ 0.040%。
- （2）造渣用石灰引起的钢液增碳 造渣时应选用优质冶金石灰。石灰用竖炉燃煤烧制时，含游离碳量的质量分数为 0.20% ~ 1.90%。使用这种石灰造渣，会引起钢液增碳 0.002% ~ 0.008%（质量分数）。应当选用轻质透烧的冶金石灰以避免增碳。
- （3）测温用品引起的钢液增碳 避免使用纸质套管插入式热电偶进行测温。因为，纸质套管接触钢液碳化后，会被钢液吸收而增碳。生产实践表明，每吨钢液测温两次，会造成增碳量约 0.010%（质量分数）。
- （4）由钢包引起的钢液增碳现象 钢包用焦炭、燃油烘烤后，包内附着游离碳，使用前应用氧气喷吹内壁，使游离碳氧化，以防止钢包增碳。如条件允许，最

好采用煤气或天然气烘烤钢包。

(5) 操作工具引起的钢液增碳 冶炼操作使用的搅棒、样勺、除渣工具、样杯等，不得熔入钢液或被钢液侵蚀，以免引起钢液增碳。

除了上述引起钢液增碳的操作外，在冶炼超低碳钢种时，还必须注意炉台、天车、浇注场地的环境卫生工作，以减少增碳的机会。

4. 防止冶炼过程钢液增氮的措施

由于氮在钢液中的溶解度随铬含量的增加而升高。冶炼含铬不锈钢时，各阶段都存在钢液自大气中吸氮的现象。

根据统计结果，中频感应炉冶炼铬不锈钢过程增氮情况见表 1-7。从表中数据可知，熔化期钢液增氮量最大，占钢中总氮量的 55%。因此可以认为：冶炼过程钢液主要在熔化期自大气吸氮。因为感应加热炉料依靠集肤效应分层熔化，这样为吸氮创造了有利条件。要降低钢液含氮量，必须从熔化期着手采取措施。

表 1-7 中频感应炉冶炼铬不锈钢过程增氮情况

氮的来源	带入吸收氮量（质量分数,%）	占总氮量的比例
冶炼炉料带入	0.0190	31.7
熔化期吸收	0.0330	55.0
精炼期吸收	0.0030	5.0
出钢浇注吸收	0.0050	8.3
总 计	0.0600	100.0

熔化期减少钢液增氮的措施如下：

(1) 制订合理的铬铁加入制度 铬铁是熔化期主要吸氮的炉料。不同品种的铬铁在熔化过程中，吸氮数量有很大差别。表 1-8 列出铬铁种类与熔化期吸收氮量的关系。这两个不同品种的铬铁，在相同条件下熔化时的吸氮是不同的。从表中数据可知：真空微碳铬铁的吸氮数量，是铝热法微碳铬铁的 18 倍。因为真空微碳铬铁是多孔性原材料，加热后从 600℃ 开始吸收氮，800℃ 以上吸氮速度急剧加快，900℃ 时吸氮量达到 1.0%。

表 1-8 铬铁种类与熔化期吸收氮量的关系（质量分数,%）

铬铁种类	铬铁带入氮	熔清钢液含氮量	熔化期增氮
铝热法微碳铬铁 ^①	0.0196	0.0375	0.0179
真空法微碳铬铁 ^②	0.0140	0.3450	0.3310

① 铝热法微碳铬铁中，Cr 的质量分数为 65%，N 的质量分数为 0.04% ~ 0.06%。

② 真空法微碳铬铁中，Cr 的质量分数为 72%，N 的质量分数为 0.015% ~ 0.040%。

真空微碳铬铁不能随炉料装入坩埚加热熔化，应在熔化后期炉内熔池形成后，分批加入钢液中，以减少吸氮量。冶炼超低碳 00Cr13Ti 不锈钢时，真空微碳铬铁在熔清后加入炉内未发生增氮。同样，为了减少增氮，普通微碳铬铁应尽可能安排

在熔化末期至熔清后分批加入。

(2) 增大底渣渣量和改善渣的流动性 增大底渣渣量、调整渣成分, 减少 CaO , 增加 CaF_2 的比例, 加快成渣速度。使渣层尽早覆盖在熔池表面, 以减少大气与高温钢液的接触时间, 降低熔化期钢液吸氮量。

(3) 提高装料质量、加快熔化速度 提高装料质量, 要做到炉料中, 重料装入坩埚中下部优先熔化, 轻料后期装入, 大功率供电快速熔化, 缩短熔化时间。

1.3.3 中频感应炉冶炼钢液的稳定化处理

1. 钢中碳、氮的稳定化处理

尽管将钢中的碳、氮含量控制在较低水平, 但仍然高于在铁素体中的溶解度。也就是说, 依然有一部分游离的碳、氮, 能同铬形成有害的化合物, 对钢的性能造成危害。为此, 向钢中加入与碳、氮亲和力大于铬的元素, 形成有益于改善钢的性能的化合物, 以变害为利。这种处理方法称为稳定化处理。常用钛、铌作为稳定化元素。

(1) 钛、铌稳定化处理的机制 钛、铌对碳、氮具有很强的亲和力。将钛、铌加入钢中, 能同碳、氮形成 TiN 、 TiC 、 $\text{Ti}(\text{CN})$ 和 NbC 、 NbN 、 $\text{Nb}(\text{CN})$ 等化合物, 消除了剩余碳、氮带来的危害, 使有效铬的含量增加, 并保留在基体中, 改善了钢的耐蚀性。

在经钛、铌稳定化处理的钢中, 钛主要以 TiN 的形式存在, 铌主要以 TiC 的形式存在。两者作用不同, 同时使用会得到最佳效果。

(2) 稳定化处理方法 稳定化处理是在冶炼过程的精炼期末, 钢液经充分脱氧之后进行。否则, 钢液含氧量较高, 加入钛、铌会产生氧化, 降低了稳定化处理元素的利用率和处理效果。

稳定化处理元素可以单加, 也可以复合加入, 根据冶炼钢号的特点作出决定。通常复加效果比较理想。

(3) 稳定化处理元素的加入量 依据钢液中 $[\text{C}]$ 、 $[\text{N}]$ 含量, 计算得出加入量。计算之前应取样分析碳、氮含量。

稳定化元素加入量按下列公式计算:

$$\text{Ti}\% = 8([\text{C}] + [\text{N}]) \sim 0.80\%$$

$$\text{Nb}\% = 12([\text{C}] + [\text{N}]) \sim 0.80\%$$

式中 Ti、Nb——钛、铌加入量的质量分数;

$[\text{C}]$ 、 $[\text{N}]$ ——钢液中碳、氮含量的质量分数。

(4) 钛、铌的使用形式 钛以质量分数 25% 左右的钛铁形式加入钢中。含钛低的钛铁比含钛高的密度大、熔点低, 加入前烘烤到 300℃ 左右加入钢中。

铌以质量分数 > 50% 的铌铁形式加入钢中。铌铁的熔点高、密度大、不易熔化, 加入前应破碎至 5 ~ 10mm, 烘烤到 400℃ 左右加入钢中。

钛、铌加入后应大功率搅拌加热 1 ~ 2min，使其熔化分布均匀后，出钢浇注。

2. 稳定化处理后的注意事项

(1) 含钛钢液的浇注 使用钛稳定化处理后，钢液中含有熔点高的 TiN、TiC、TiO₂ 等，会增大钢液的粘度、降低流动性，对浇注质量产生不利影响。为了提高钢液的流动性、获得较好的钢锭表面质量，应适当提高浇注温度和浇注速度。浇注时，采取注流氩气保护会显著改善冶金质量。

(2) 加强含钛钢锭的表面精整 钢液中的含钛化合物凝固时，会粘附在钢锭表面，形成夹渣、皱褶、折叠等缺陷，增大了钢锭的修磨量。为保证冶金质量，必须清除这些缺陷。

(3) 含钛钢中非金属夹杂物增多 与铌稳定化钢相比，含钛钢中夹杂物含量增多，夹杂物评级高约 0.5 ~ 1.0 级。主要夹杂物类型是 TiN 和 TiO₂，会给钢制品的表面质量带来不利影响。

总之，用钛作稳定化元素会带来以上缺点，用铌作稳定化元素不存在这些缺点。只是使用重量大一些，成本高，但是效果好。

1.3.4 中频感应炉冶炼出钢与浇注操作要点

1. 超低碳铁素体不锈钢的出钢温度

出钢温度对钢的冶金质量有较大的影响。出钢温度过高，会造成钢液二次氧化加重，增加钢中氧、氮和非金属夹杂物的含量。出钢温度过低，会降低钢锭的表面质量和内部质量。控制好出钢温度具有重要的意义。出钢的目标温度可用下式求出：

出钢目标温度 = 凝固温度 + 过热温度 + 出钢过程温降

过热温度是指钢液凝固温度与浇注温度之差。铁素体不锈钢的过热温度为 60℃ 左右。

钢液的凝固温度 (℃) 可以实测，也可以利用下式求出：

凝固温度 = 1538 - 65[C] - 13[Si] - 4.8[Mn] - 1.5[Cr] - 4.3[Ni] - 2.5[Mo] - 5.0[Cu]

注意：公式中方括号 [] 中的元素，是指该元素在钢液中的质量分数。

出钢过程温降要根据炉容大小、钢包烘烤温度、出钢方式等具体生产条件确定。表 1-9 列出超低碳铁素体不锈钢的出钢、浇注温度。

表 1-9 超低碳铁素体不锈钢的出钢、浇注温度 (单位:℃)

钢类	凝固温度	出钢温度	浇注温度
低铬	1490 ~ 1500	1610 ~ 1630	1560 ~ 1570
中铬	1470 ~ 1490	1600 ~ 1620	1550 ~ 1560
高铬	1440 ~ 1460	1560 ~ 1580	1520 ~ 1530

2. 超低碳铁素体不锈钢的浇注要点

(1) 浇注速度的控制 下注法浇注时,液面在锭模中应以较快速度上升,保持液面平稳不翻花。浇注速度过快,钢锭容易产生角裂纹和横裂纹;浇注速度过慢,钢锭表面容易产生波纹、折叠、夹渣、重皮等缺陷,降低表面质量。

(2) 注流的氩气保护 浇注过程中,为了减少铬、钛元素的氧化,可以采用氩气保护罩保护注流。浇注时罩内通入氩气,赶出空气以减少钢流氧化。该方法对浇注含钛钢有显著效果。

(3) 钢锭的补缩操作 铁素体不锈钢的导热性好,钢液凝固收缩大、凝固速度快。浇注后期应及时进行补缩,以免缩孔过深而降低钢锭成坯率。

(4) 钢锭的脱模与冷却 随着含铬量增加,钢锭柱状晶区扩大。由于铁素体钢锭的冷却速度快,产生热应力大,容易产生内部裂纹。为此,浇注完毕应保持较长时间的模冷,脱模温度应控制在小于400℃。脱模后钢锭应埋入热砂中冷却。钢锭应用车床扒皮,不可用砂轮修磨,以免产生裂纹。

1.3.5 真空感应炉冶炼工艺操作要点

真空感应炉主要用于冶炼 $\text{Cr} \geq 25\%$ (质量分数,下同)、 $\text{C} \leq 0.03\%$ 的高铬铁素体不锈钢。冶炼工艺的操作要点如下。

1. 冶炼用原材料的选用

由于真空感应炉冶炼具有良好的降碳、脱氮、脱氧及去除非金属夹杂物的功能。因此,对原材料的技术要求,特别是碳、氮、氧的要求可以放宽条件。

(1) 炉料的配碳量和配氧量 为了保证成品钢中的碳、氮含量达标,必须在原始配料中配入适量的碳和氧,通过相应的真空碳氧反应,以达到降碳脱氮的双重目标。

1) 炉料的配碳量。真空感应炉冶炼超低碳钢时,炉料的原始配碳量高低取决于成品含碳量和含氮量水平。当成品要求含氮量很低时,原始配碳量应相应提高,保证较长的沸腾时间,以达到良好的脱氮效果。配碳量过低,沸腾时间不足,达不到预期的脱氮效果。当成品要求含碳量很低时,配碳不宜过高,否则会延长冶炼时间。总之,合适的配碳量应综合考虑成品对碳、氮要求的水平,通过生产实践得出合理的数值。表1-10列出真空感应炉冶炼铁素体不锈钢的炉料配碳量。

表 1-10 真空感应炉冶炼铁素体不锈钢的炉料配碳量 (质量分数,%)

规格含碳量	成品控制含碳量	炉料配碳量
0.030	0.025	0.035 ~ 0.040
0.025	0.020	0.030 ~ 0.035
0.015	0.010	0.020 ~ 0.025

2) 炉料的配氧量。真空感应炉内降低钢中碳所需要的氧量,若无供氧装置则全部由炉料供应。常用的氧化剂有铁精矿粉和氧化铁磷。

理论计算真空下碳的氧化产物为 CO 时，每氧化 1 个单位重量碳，需要消耗 1.33kg 氧。实际炉料配氧量远大于此数值。通常炉料配氧量为理论值的 2~3 倍，即碳的质量分数降低 0.010%，需要的配氧量的质量分数为 0.020%~0.030%。冶炼钢中要求含碳量越低，配氧量就越高。

(2) 铬铁的选用 真空微碳铬铁 [$C \leq 0.020\%$ (质量分数)、 $Cr \geq 67\%$ (质量分数)] 和铝热法微碳铬铁 [$C \leq 0.030\%$ (质量分数)、 $Cr \geq 63.0\%$ (质量分数)] 都可以作为炉料，用于冶炼 $Cr \geq 25\%$ (质量分数) 的超低碳铁素体不锈钢。表 1-11 列出炉料中两种铬铁和纯铁的 [C]、[O]、[N] 实物分析含量。

表 1-11 炉料中 [C]、[O]、[N] 实物分析含量 (质量分数,%)

炉料名称	[C]	[O]	[N]
真空微碳铬铁	0.020	0.30~0.70	0.015~0.040
铝热法微碳铬铁	0.030	0.10~0.30	0.040~0.060
氧气转炉纯铁	0.040	0.06~0.08	0.004~0.006

铬铁中具有高的含氧量，这些氧是 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 等。选用高含氧量的微碳铬铁使用时，完全可以省略炉料配氧量。

(3) 纯铁的选用 由于真空感应炉冶炼能够有效地降碳和脱氮，因此可以采用 $C \leq 0.04\%$ (质量分数) 的纯铁冶炼超低碳铬钢。氧气转炉冶炼的纯铁完全可以作为炉料使用。纯铁中氧、氮、碳含量见表 1-11。

2. 熔化期操作要点

(1) 炉料总重量的控制 炉料熔清后，应占坩埚容积的 70% 左右较为合适。留出 30% 空间以防止碳氧反应沸腾时钢液溢出。

(2) 炉料加热 合炉熔炼室抽真空，真空度达到 1~5Pa 之后，熔炼室炉体通冷却水，然后送电加热炉料。前期缓慢加热升温，充分排除炉料表面吸附的气体。

(3) 炉料的熔化 炉料开始熔化后，控制加热速度，防止喷溅，保持稳定的碳氧反应和沸腾强度。避免炉料粘结架桥。沸腾强度剧烈时，可通过降低加热功率进行调节。必要时为抑制钢液沸腾，可以向炉室充入适当压强的氩气，保持炉料顺利熔化，直至熔清。

熔化末期维持钢液沸腾，以达到降碳和脱氮的目的。通过调节炉室的压强来维持正常的沸腾。沸腾完全平静后，提高温度和真空度，冶炼转入精炼期。

3. 精炼期的操作要点

精炼期真空度应达到 0.5~2.0Pa，钢液温度为 1600~1620℃，精炼时间为 40~80min，以达到预期含碳量目标。

精炼期内还应当完成下列各项操作：

(1) 深度脱氧和还原氧化物 在精炼期的高温、高真空度条件下，深入发展碳氧反应，降低钢液含氧量和非金属夹杂物含量。同时还原浮游于熔池表面的金属

氧化物。

通过真空高温精炼，进一步提高钢液的纯度。为此，在精炼初期向钢中加入少量石墨碎块进行脱氧。石墨加入量以不影响成品钢中的含碳量为准。

(2) 调整化学成分 精炼期末取样全分析。含碳、氮量合格后，对铬、硅、锰等进行调整，以达到出钢要求。

(3) 对碳、氮的稳定化处理 精炼期末完成化学成分调整之后，根据钢中碳、氮含量加入钛、铌。随后对钢液充分搅拌，使合金完全熔化和分布均匀。

完成以上操作后，调整温度至出钢要求，进行终脱氧或加入稀土元素，立即出钢。

1.3.6 细化铁素体不锈钢钢锭的结晶组织

超低碳铁素体不锈钢，在钢液冷却凝固时呈现粗大的结晶组织。粗大的铁素体晶粒会导致钢的热加塑性下降，降低了成材率。冶炼过程采取下列措施可以细化钢锭的结晶组织。

1. 加快钢液的凝固速度

(1) 设计专用钢锭模 浇注超低碳铁素体不锈钢，应当设计锥度小、模壁厚、锭身长的钢锭模，以加快钢液凝固速度，以减少柱状晶区扩大等轴晶区。

(2) 采用低温快速浇注 在浇注铌稳定化钢种时，应当采取降低浇注温度，快速浇注的方法，以缩短钢液凝固时间，改善钢锭结晶组织的结构。

2. 加入稀土元素，细化结晶组织

在铁素体不锈钢中加入稀土元素，可以扩大钢锭等轴晶区、缩小柱状晶区，改善钢锭的结晶结构。在真空感应炉内熔炼 0Cr17 铁素体不锈钢时，稀土元素加入量对钢锭结晶组织的影响见表 1-12。

表 1-12 稀土元素加入量对钢锭结晶组织的影响

稀土加入量 (质量分数,%)	钢锭横断面区域尺寸/mm		
	表面急冷层	柱状晶区	心部等轴晶区
0	5	78	3
0.05	3	63	15
0.10	3	50	33
0.20	4	53	25
0.40	3	77	3
0.50	10	66	7
0.60	2	52	29

加入钢中的稀土元素，同氧、硫形成高熔点的硫氧稀土复合化合物 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (1940°C)、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ (1950°C)、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (2120°C)。这些固态质点弥散分布在钢液

内，凝固时起晶核作用，细化了铁素体晶粒。在脱氧良好的钢液里，出钢前加入质量分数为 0.10% ~ 0.20% 的稀土元素，可以取得最佳的效果。

3. 加铌细化铁素体组织

铌加入超低碳铁素体不锈钢中，具有稳定碳、氮和细化铁素体组织的双重作用。作为细化晶粒时，加入质量分数为 0.05% ~ 0.40% 的铌，可以起到明显的效果。

第 2 章 高纯高铬铁素体不锈钢的冶炼

2.1 高纯高铬铁素体不锈钢概况

2.1.1 高纯高铬铁素体不锈钢的含义

高纯高铬铁素体不锈钢，是指钢中间隙元素 $C \leq 0.010\%$ （质量分数，下同）、 $C + N \leq 0.0250\%$ 、合金元素 $Cr = 25.0\% \sim 32.0\%$ 和少量 Mo、Ni，以及稳定化元素 Ti、Nb 等元素的铬系不锈钢。

高纯是指钢中间隙元素 C、N 含量很低；高铬是指钢中 $Cr \geq 25.0\%$ （质量分数）。这类钢在室温时具有稳定的铁素体组织，因此将这类铬系不锈钢称为高纯高铬铁素体不锈钢。

2.1.2 碳和氮对高铬铁素体不锈钢的危害

碳、氮对高铬铁素体不锈钢的危害与普通铁素体不锈钢相似，只是危害程度稍轻。尽管高纯钢中 $(C + N) \leq 0.0250\%$ （质量分数），依然对钢的性能带来危害。

碳、氮是形成奥氏体的间隙元素，原子半径较大，很难溶入晶格空隙小的铁素体体心立方晶格中。这就造成了碳、氮在铁素体中溶解度低的现象。表 2-1 列出不同温度下碳、氮在 Cr26 钢中的溶解度。

表 2-1 不同温度下碳、氮在 Cr26 钢中的溶解度

元素	钢中溶解度（%）			
	1093℃	927℃	593℃	室温
C	0.040	0.004	—	<0.004
N	0.060	0.023	0.006	<0.006

从表中数据可知：随着温度的降低，碳、氮在 Cr26 钢中的溶解度迅速下降，室温下碳、氮几乎不溶于钢中。由此可见，当高铬铁素体不锈钢自高温冷却过程中，未溶解呈游离状态的碳、氮，与钢中的铬、铁形成碳化物 $(Cr \cdot Fe)_{23}C_7$ 、 $(Cr \cdot Fe)_7C_3$ 和氮化物 CrN 、 Cr_2N ，并沿铁素体晶界析出，从而导致钢的耐蚀性、塑性、韧性、焊接性，以及冷热加工性能等恶化，将会影响到高铬铁素体不锈钢的正常使用。

进一步降低高铬铁素体不锈钢中碳、氮含量，改善钢的各项性能，已成为冶金工作者的重要课题。

根据目前冶金技术的发展，高铬铁素体不锈钢中碳、氮间隙元素总量可以降低到 $(C + N) \leq 0.0100\%$ （质量分数，下同）水平。但是，实验结果表明，即使铁素体不锈钢中 $C + N = 0.0090\%$ 时，对钢的不利影响也尚未完全消除。当高铬铁素体不锈钢中 $C + N \leq 0.0250\%$ ，并配合加入 Ti、Nb 对游离的碳、氮进行稳定化处理之后，钢的各项工艺性能和使用性能已能满足工程需要。

综上所述，间隙元素碳、氮对高纯高铬铁素体不锈钢依然会造成不利影响。继续不断地改进冶金工艺，降低钢中碳、氮的含量是一项长期工作。

2.1.3 高纯高铬铁素体不锈钢的特点

1. 优良的耐蚀性

同奥氏体镍铬不锈钢相比，它具有优良的耐酸、碱、有机酸的耐蚀性；同时还具备良好的耐点蚀、耐缝隙腐蚀、耐应力腐蚀的能力。

铁素体不锈钢提高含铬量的目的就是增强耐蚀性，以替代部分镍铬奥氏体不锈钢。

表 2-2 列出 000Cr26Mo1 钢与镍铬奥氏体不锈钢的耐蚀性。从表中数据可知：在全部试验项目中，高纯高铬铁素体不锈钢的耐蚀性均优于镍铬奥氏体不锈钢。作为耐蚀材料使用可以节约大量稀少资源镍，还降低成本。

表 2-2 000Cr26Mo1 钢与镍铬奥氏体不锈钢的耐蚀性

钢号	腐蚀速度/ $[g/(m^2 \cdot h)]$			临界点蚀 电位 /mV	应力腐蚀 断裂时间 /h	临界缝隙 腐蚀温度 /℃
	60% 钾酸	65% 硝酸	25% 氢氧化钠			
000Cr26Mo1	0.095	0.120	0.001	+420	>500	20 ~ 25
0Cr18Ni10	2.00	0.275	0.051	-50	2 ~ 10	-2.5
0Cr18Ni12Mo2	0.910	0.640	0.025	+10	10 ~ 16	2.5

注：应力腐蚀介质为 45% MgCl₂，155℃。

2. 低的脆性转变温度和良好的室温塑性

高纯高铬铁素体不锈钢具有很低的脆性转变温度，并随着钢中碳、氮总量的降低而下降。图 2-1 所示为 000Cr30Mo2 钢的脆性转变温度。从试验结果可知：000Cr30Mo2 钢的脆性转变温度约为 -45℃。因此，该钢在室温下有足够的冲击韧度，能满足安全使用的要求。

与奥氏体镍铬不锈钢相比，它具有较高的强度和良好的塑性。表 2-3 列出三种高纯高铬铁素体不锈钢与 00Cr18Ni10 钢的室温力学

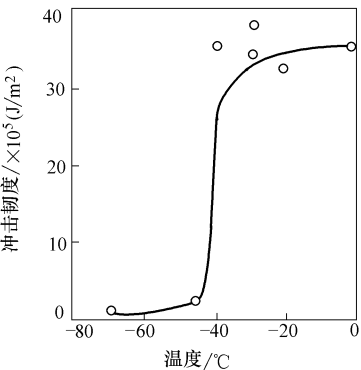


图 2-1 000Cr30Mo2 钢的脆性转变温度

性能。从表中数据可知，除塑性指标低之外，其他指标均与奥氏体不锈钢处于同一水平。

表 2-3 三种高纯高铬铁素体不锈钢与 00Cr18Ni10 钢的室温力学性能

钢号	[C] + [N] (质量分数,%)	室温力学性能			
		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	HRB
000Cr26Mo1	≤0.0150	441 ~ 470	294 ~ 351	> 20	B83
000Cr29Mo4Ni2	≤0.0150	529 ~ 676	392 ~ 588	21 ~ 22	B92
000Cr30Mo2	≤0.0250	550 ~ 655	415 ~ 515	20 ~ 25	—
00Cr18Ni10	≤0.0300	541 ~ 618	235 ~ 274	53 ~ 69	—

注：高纯高铬铁素体不锈钢均为板材试样。

3. 良好的工艺性能

随着碳、氮含量的降低，钢的焊接性得到显著改善，特别是焊缝的耐蚀性和塑性明显提高。图 2-2 示出高纯高铬铁素体不锈钢的 C + N 总量、含铬量与焊缝塑性和耐蚀性之间的对应关系。从图中可以推导出，不同铬含量时，要求焊后焊缝金属耐晶间腐蚀性能和塑性的相应碳、氮总量。

随钢中碳、氮总量的降低，屈服强度下降，塑性改善，钢的加工硬化倾向减弱，容易进行冷热变形。

4. 节约镍资源

高纯高铬铁素体不锈钢中不含镍或少含镍，可以替代含镍较高的奥氏体不锈钢、节省大量的稀缺镍资源，具有重大的战略意义。

5. 关于铁素体不锈钢的脆性问题

因组织结构而呈现出铁素体的 475℃脆性、中温和高温脆性，高纯高铬铁素体不锈钢仍然存在。由于钢材的使用温度低于发生脆性的温度，不会影响钢材的正常使用。

2.1.4 高纯高铬铁素体不锈钢的化学成分

现将 GB/T 4239—1991、JIS G4305—1991、UNS 编号系统中有关钢号汇集于表 2-4 中。

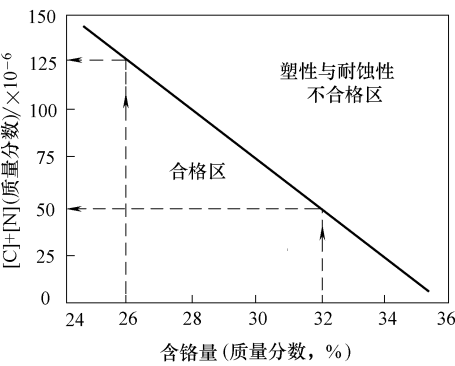


图 2-2 铁素体不锈钢碳、氮含量与含铬量对焊缝塑性和耐晶间腐蚀的影响

表 2-4 高纯高铬铁素体不锈钢的化学成分

钢 号	化学成分（质量分数，%） ≤										
	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	其他
000Cr27Mo	0.010	0.015	0.40	0.40	0.030	0.020	25.00 ~ 27.50	0.75 ~ 1.50	0.50	—	Ni + Cu ≤ 0.50
000Cr30Mo2	0.010	0.015	0.40	0.40	0.030	0.020	28.50 ~ 32.00	1.50 ~ 2.50	0.50	—	Ni + Cu ≤ 0.50
000Cr29Mo4Ni2	0.010	0.020	0.20	0.30	0.025	0.020	28.00 ~ 30.00	3.50 ~ 4.20	2.00 ~ 2.50	0.15	C + N ≤ 0.025
SUS 447J1	0.010	0.015	0.40	0.40	0.030	0.020	28.50 ~ 32.00	1.50 ~ 2.50	0.50	0.20	—
SUS XM27	0.010	0.015	0.40	0.40	0.030	0.020	25.00 ~ 27.50	0.75 ~ 1.50	0.50	0.20	—
S 44625	0.010	0.015	0.40	0.40	0.020	0.020	25.00 ~ 27.50	0.75 ~ 1.50	0.50	0.20	Nb0.05 ~ 0.20
S 44627	0.010	0.015	0.40	0.40	0.020	0.020	25.00 ~ 27.00	0.75 ~ 1.50	0.50	0.20	—
S 44687	0.015	0.010	0.40	0.40	0.020	0.020	25.00 ~ 27.50	0.75 ~ 1.50	0.50	—	Ni + Cu ≤ 0.50
S 44700	0.010	0.020	0.20	0.30	0.025	0.020	28.00 ~ 30.00	3.50 ~ 4.20	0.15	0.15	C + N ≤ 0.025
S 44800	0.010	0.020	0.20	0.30	0.025	0.020	28.00 ~ 30.00	3.50 ~ 4.20	2.00 ~ 2.50	0.15	C + N ≤ 0.025

高纯高铬铁素体不锈钢，按照（C + N）总量（质量分数）可以分为：C + N ≤ 0.0250%、（C + N）= 0.0150%、（C + N）= 0.0100% 三级。按照含铬量（质量分数）又可分为：Cr = 24.0% ~ 28.0% 和 Cr = 28.0% ~ 32.0% 两类。随着冶金技术的发展，将会不断增加碳、氮含量更低的钢号。

2.1.5 高纯高铬铁素体不锈钢的用途

高纯高铬铁素体不锈钢以其优良的耐蚀性和焊接性，被应用于氧化性、还原性、碱性、有机酸、海水和高温水等介质中的设备与部件，其中比较有代表性的领域和设备列于表 2-5 中。

表 2-5 高纯高铬铁素体不锈钢的应用

应用领域	具体应用内容
电力工业	火电站烟气脱硫装置，氯化物容器
核电站	高温、高压纯水冷凝器、管线
制碱工业	含氯离子介质、蒸发器、管线、碱液浓缩器
化肥工业	尿素装置中合成塔、冷凝塔、分解塔等
海水工业	海水淡化设备中蒸发器、冷凝器、分离器等
建筑行业	沿海耐蚀屋顶面板材料
有机酸工业	甲酸、醋酸、乙酸、乳酸等介质用容器

随着产量和新钢号的开发，高纯高铬铁素体不锈钢的应用范围会不断扩大，产量也会迅速增长。

2.2 高纯高铬铁素体不锈钢中合金元素的作用

2.2.1 铬元素的作用

1. 提高钢的耐蚀性

Cr > 25%（质量分数）的高铬铁素体钢中，铬的主要作用是提高钢在氯化物介质中的耐点蚀和耐缝隙腐蚀能力。图 2-3 示出铬对 Fe-Cr 合金点蚀电位的影响。当钢中 Cr > 25%（质量分数）时，在 0.1N 浓度的 NaCl 溶液中的点蚀电位急剧升高，这表明钢的耐点蚀性能显著增强。钢中 Cr = 30%（质量分数）时达到最佳状态。

高铬铁素体钢中，随着含铬量的增加，钢对晶间腐蚀的敏感性下降，有益于改善耐蚀性。

铬和钼结合加入钢中，可以提高钢在还原性介质中的耐蚀性。

2. 对力学性能的影响

在 Cr > 25%（质量分数）的铁素体不锈钢中，铬在铁素体中固溶度增加，强化作用增强。表 2-6 列出高纯高铬铁素体不锈钢的力学性能。从表中数据可知，随含铬量的提高，钢的强度升高，塑性略有下降。

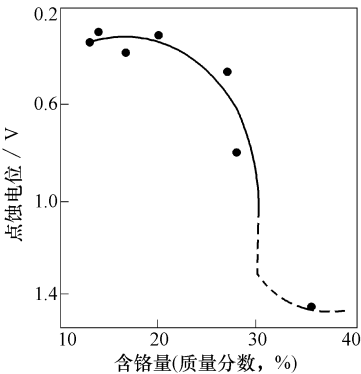


图 2-3 铬对 Fe-Cr 合金点蚀电位的影响
(0.10N, NaCl 溶液, pH = 2)

表 2-6 高纯高铬铁素体不锈钢的力学性能

钢 号	室温力学性能			
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)
000Cr26Mo1	549	421	33	85
000Cr30Mo2	617	460	32	83

2.2.2 钼元素的作用

1. 提高钢的耐蚀性

高铬铁素体钢中加钼，主要是提高钢在氯化物介质中耐点蚀和耐缝隙腐蚀的能力。当钼和铬共同加入时其效果更加显著。

图 2-4 示出铬、钼对高纯高铬铁素体不锈钢耐点蚀性能的影响。从图中数据可以得出：钢中含 Mo > 2%（质量分数）时，钼才显示出对钢耐点蚀性能的有利作用；另外，可以看出钼提高耐点蚀性能的作用远优于铬。

2. 对力学性能的影响

高铬铁素体不锈钢中，钼的附加作用是能使铁素体固溶强化，从而提高钢的硬度。图 2-5 示出钼、铬对高纯铁素体不锈钢硬度的影响。

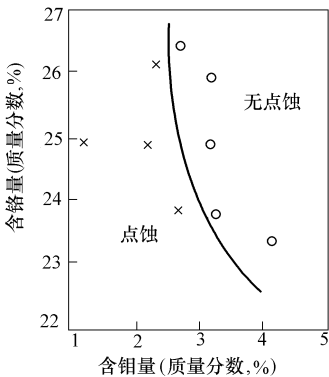


图 2-4 铬、钼对高纯高铬铁素体
不锈钢耐点蚀性能的影响
($\text{FeCl}_3 \cdot 50\text{g} \cdot \text{L}^{-1} + 0.5\text{NHCl}$, 50°C , 48h)

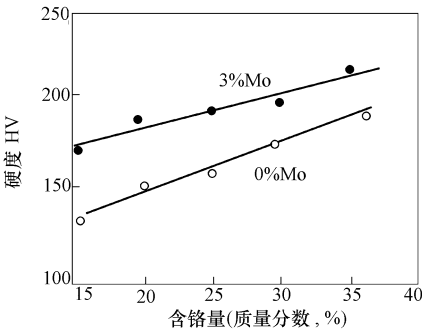


图 2-5 钼、铬对高纯铁素体
不锈钢硬度的影响
($C = 0.003\% \sim 0.005\%$ (质量分数),
 $N = 0.0033\% \sim 0.007\%$
(质量分数) 1000°C , 1h 淬水)

钢中含 Mo > 2%（质量分数）时，随含钼量增加，高铬铁素体钢的脆性转变温度上升，对钢的使用性能产生不利影响。

2.2.3 镍元素的作用

1. 提高钢的耐蚀性

高铬铁素体不锈钢中加镍，其主要作用是提高钢在还原性介质中的耐蚀性。图 2-6 示出在 5% H₂SO₄ 沸腾介质中，镍对 000Cr25Mo3 钢腐蚀速度的影响。从图中可以看出，当钢中含 Ni > 0.50%（质量分数）后，腐蚀速度急剧下降，并优于镍铬奥氏体不锈钢。

镍对高铬铁素体钢耐氯化物介质中应力腐蚀会产生不利影响。

2. 镍对力学性能的影响

镍能显著提高高铬铁素体不锈钢的室温强度和韧性。表 2-7 列出镍对高纯高铬铁素体不锈钢力学性能的影响。

表 2-7 镍对高纯高铬铁素体不锈钢力学性能的影响

钢 号	室温力学性能			
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)
000Cr25Mo3	590 ~ 610	450 ~ 480	24 ~ 34	72 ~ 81
000Cr25Mo3Ni3	670 ~ 790	590 ~ 600	26 ~ 28	74 ~ 75
000Cr28Mo2	550	390	29	—
000Cr28Mo2Ni4	647	567	26	70
000Cr29Mo4	620	515	25	95
000Cr29Mo4Ni2	715	585	22	97

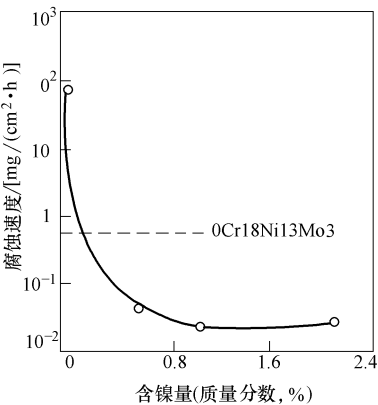


图 2-6 镍对 000Cr25Mo3 钢
腐蚀速度的影响
(在 5% H₂SO₄ 沸腾介质中)

图 2-7 示出镍对 000Cr25Mo3Nb 钢室温冲击吸收能量的影响。从图中可知，随着含镍量的增加，钢的冲击吸收能量显著升高，即韧度提高。

图 2-8 所示为镍对 Cr30 铁素体不锈钢脆性转变温度的影响。从图中曲线可以看出，随着钢中含镍量的增加，高铬铁素体不锈钢的脆性转变温度下降。

2.2.4 铌和钛元素的作用

铌、钛加入高纯高铬铁素体不锈钢的主要作用，是对钢中游离的 C、N 进行稳定化处理。稳定化处理的目如下：

1. 消除晶间腐蚀

高铬铁素体不锈钢的晶间腐蚀，一般发生在高于 900 ~ 950℃ 加热或焊接之后，

即使立刻淬水冷却也无法消除, $C + N \leq 0.0150\%$ (质量分数) 的高纯高铬铁素体不锈钢也无法避免。因此, 必须用铌、钛进行稳定化处理, 才能消除因加热到 900°C 以上冷却时出现的晶间腐蚀。

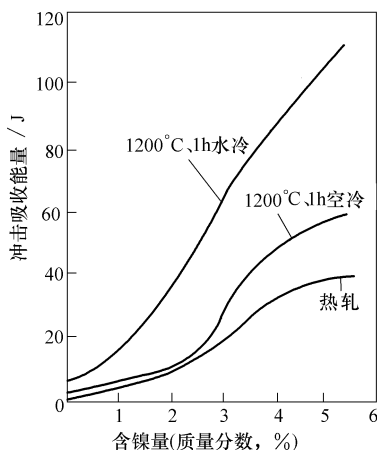


图 2-7 镍对 000Cr25Mo3Nb 钢
室温冲击吸收能量的影响

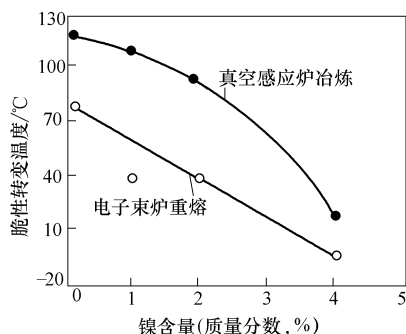


图 2-8 镍对 Cr30 铁素体不锈钢
脆性转变温度的影响

2. 细化铁素体晶粒

稳定化处理形成的氮化物 TiN 、 NbN ，都是在液态钢中形成的高熔点化合物。它们以细微的固体颗粒均匀地分布在钢液中，为钢液的凝固起到结晶核心作用，从而细化钢的初始晶粒。

有关高纯高铬铁素体不锈钢稳定化处理的其他内容，可参阅本章 2.4.6 节。

2.3 高纯高铬铁素体不锈钢的冶炼方法

含 $C \leq 0.010\%$ (质量分数, 下同)、 $C + N \leq 0.015\%$ 、 $\text{Cr}25\% \sim 32\%$ 和少量 Mo 、 Ni 的高纯高铬铁素体不锈钢的冶炼方法有四种。目前已能生产出含 $C = 0.005\%$ 、 $C + N = 0.0070\%$ 的高纯高铬铁素体不锈钢。下面介绍四种冶炼方法的概况。

2.3.1 真空感应炉一次冶炼工艺

该方法是抚顺钢厂于 1997 年研制成功的，利用 6t 大型真空感应炉，直接冶炼高纯高铬铁素体不锈钢 $\text{Cr}26\text{Mo}1$ 和 $\text{Cr}30\text{Mo}2$ 等。钢中 $C + N$ 总量 (质量分数) 达到 0.0135% 水平。

将含 C 、 N 、 P 、 S 较低的纯铁、铬铁等原材料，配入适量的氧化剂，在真空感应炉内加热熔化。熔化期通过碳氧反应，钢液沸腾，进行降碳、脱氮。精炼期在温度 $1600 \sim 1650^\circ\text{C}$ 、真空度 $2 \sim 4\text{Pa}$ 进行脱氧和继续脱氮。最后脱氧出钢浇注，完

成冶炼任务。

真空感应炉内具有较强的降碳和脱氧能力，可将钢中 $[C]$ 、 $[N]$ 含量降低至 $[C] < 0.005\%$ （质量分数，下同）、 $[O] < 0.0020\%$ 水平。但是，由于受到真空度和动力学条件的限制，真空感应炉内的脱氮能力较弱，很难将钢中含氮量降低到 0.0080% 以下。提高脱氮能力是真空感应炉冶炼高纯铁素体不锈钢急待解决的工艺问题。

真空感应炉直接冶炼高纯高铬铁素体不锈钢的工艺，具有操作便捷、易于掌握、机动性强、便于推广等优点。

2.3.2 真空感应炉加多次电子束炉精炼工艺

1980 年，由长城钢厂与中科院沈阳金属研究所合作研制成功。利用 1.3t 真空感应炉和 200kW 电子束精炼炉双联组合，生产出 Cr26Mo1、Cr30Mo2 等高纯高铬铁素体不锈钢。钢中 $(C + N)$ 总量（质量分数）达到 0.0130% 水平。

利用比较纯净的纯铁、铬铁等原材料，在真空感应炉内冶炼出 $C \leq 0.010\%$ （质量分数，下同）、 $N \leq 0.012\%$ 和化学成分符合要求的 Cr26Mo1、Cr30Mo2 钢。在真空下浇注成供电子束精炼用的料棒。

电子束熔炼炉的示意图见图 2-9。

通过电子束的高温（约 1700°C ）和炉内高真空度（ $0.10 \sim 0.010\text{Pa}$ ）的精炼，料棒经逐滴熔化过程进行脱氮、脱氧和降碳，最后得精炼钢锭。若需要二次电子束精炼，仍在相同条件下进行精炼。

表 2-8 列出真空感应炉 + 电子束精炼 Cr26Mo1 钢工艺，在不同阶段，钢中 C、N、O 含量的变化情况。

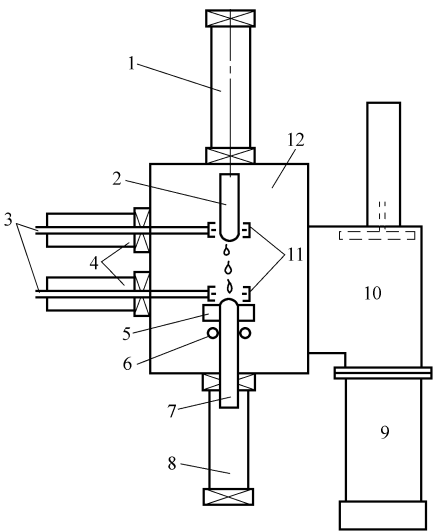


图 2-9 电子束熔炼炉示意图

1—自耗电极进口闸 2—料棒 3—高压电流
4—电子枪更换闸 5—水冷铜结晶器 6—拉锭器 7—钢锭 8—钢锭冷却室 9—扩散泵
10—闸式阀 11—环状阴极 12—熔炼室

表 2-8 真空感应炉 + 电子束精炼 Cr26Mo1 钢工艺 （质量分数，%）

工艺过程	C	N	O
原始配料	0.026 ~ 0.038	0.010 ~ 0.024	0.170 ~ 0.330
真空感应炉冶炼	0.008 ~ 0.010	0.008 ~ 0.012	0.020 ~ 0.030
一次电子束精炼后	0.004 ~ 0.006	0.006 ~ 0.007	0.004 ~ 0.007
二次电子束精炼后	0.004 ~ 0.006	0.005 ~ 0.006	0.002 ~ 0.004

真空感应炉加多次电子束精炼工艺具有较强的降碳、脱氮和脱氧能力，能够生产出 $(C+N) \leq 0.0130\%$ （质量分数）的高纯高铬铁素体不锈钢。但是，其生产工艺装备比较繁杂、生产周期长、成本较高、不易推广、限制了其使用范围。

2.3.3 真空感应炉与多级电子束连续精炼工艺

1968 年，由美国阿姆柯公司研制成功的用 10t 真空感应炉同多级电子束加热装置组成的连续精炼设备，用于冶炼 $(C+N) \leq 0.0070\%$ （质量分数）的高纯高铬铁素体不锈钢 Cr26Mo1 和 Cr30Mo2。这是迄今为止生产出碳、氮含量最低的高铬铁素体钢。

真空感应炉-多级电子束连续精炼炉设备示意图见图 2-10。

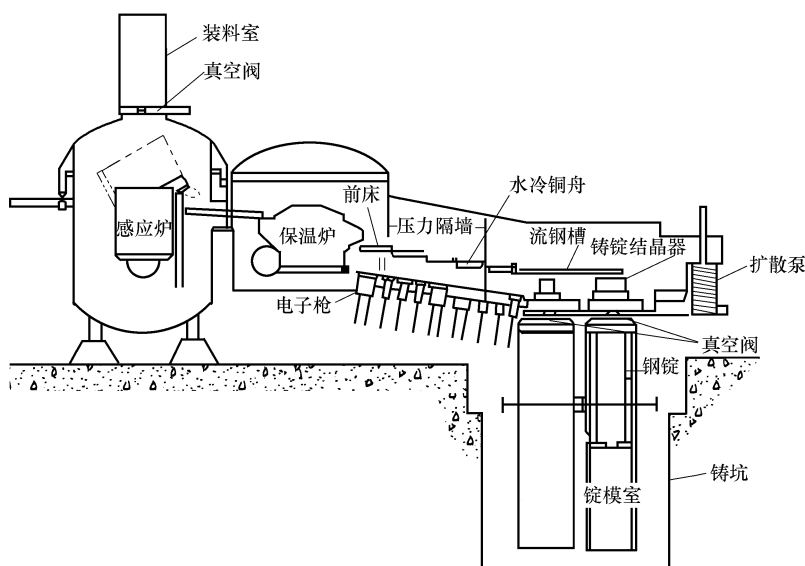


图 2-10 真空感应炉-多级电子束连续精炼炉设备示意图

使用纯净原材料在真空感应炉内冶炼出含 $C = 0.020\%$ 、 $N = 0.0150\%$ ，Cr、Mo 等元素的合格的初炼钢液。经流钢槽进入中间包。通过中间包钢液连续缓慢流入多级阶梯式水冷铜舟，铜舟下方用电子束加热。钢液不断流经铜舟并维持在约 1700°C ，炉内真空度为 $0.10 \sim 0.010\text{Pa}$ 。钢液在高温、高真空下呈薄层裸露状态进行精炼。实现深度脱氮、脱氧（含低价氧化物挥发）、脱碳。精炼后的钢液流入流钢槽，然后注入铸锭结晶器中，在真空下凝固成钢锭，冷却后从锭模中取出。整个冶炼过程从装料、冶炼、出钢、精炼、注锭等，全部是在真空下连续进行。

该工艺集真空感应炉和多级电子束精炼炉为一体，依靠高真空度（ $0.10 \sim 0.010\text{Pa}$ ）、高温（约 1700°C ）和浅熔池裸露钢液等精炼条件，取得了最佳的综合精炼效果。

真空感应炉-多级电子束连续精炼工艺过程中钢液成分的变化列于表 2-9。

表 2-9 真空感应炉-多级电子束连续精炼工艺过程中钢液成分的变化

工艺过程	化学成分与杂质含量（质量分数,%）					
	C	N	O	S	Si	Cr
原始配料	0.50 ~ 1.50	0.020 ~ 0.030	0.010 ~ 0.050	0.015	0.10 ~ 0.50	30.0
真空感应炉初炼	0.0200	0.0150	0.0040 ~ 0.0050	0.014	0.10 ~ 0.40	28.0
多级电子束精炼	0.0020	0.0050 ~ 0.0060	0.0010 ~ 0.0020	0.011	0.10 ~ 0.25	26.0

从表中数据可知：真空感应炉主要承担降碳和部分脱氧、脱氮任务；电子束精炼主要承担脱氮和部分脱氧任务。钢中含硅量在电子束精炼阶段，由于形成 SiO 挥发脱氧而发生较大变化。铬、硫由于真空下挥发损失而降低。

真空感应炉-多级电子束连续精炼工艺具有很强的精炼能力、产品质量稳定、碳氮总量低、技术含量高、设备投资大、推广应用难度大。

2.3.4 炉外真空精炼（VOD-PB）工艺

1992 年，日本住友金属工业公司研制成功了炉外真空精炼工艺，即利用 30t 的 VOD 炉外精炼设备，喷吹超细矿粉脱碳，生产 $(C + N) = 0.0079\%$ （质量分数）的 Cr29Mo4Ni2 高铬铁素体不锈钢，为大规模生产高纯高铬铁素体不锈钢开拓了新的途径。该工艺使用的 VOD 精炼炉示意图见图 2-11。

由电弧炉提供初炼钢液。钢液的化学成分（质量分数）： $C = 1.0\% \sim 1.5\%$ ， $N = 0.02\% \sim 0.03\%$ ， $Cr = 26\% \sim 30\%$ ， $P = 0.02\%$ ， $S = 0.015\%$ ， $Si = 0.50\%$ ，钢液温度 $1640 \sim 1680^{\circ}C$ 。将初炼钢液注入 VOD 炉内后，按以下程序进行冶炼。

第一期操作吹氧脱碳：由吹氧装置供气，喷粉装置喷吹 150 目微细铁矿粉，同时开启包底吹氩强化搅拌，真空度维持在 $2.5 \sim 6.5kPa$ 。当钢液含 $C = 0.030\%$ （质量分数，下同）、 $N = 0.0120\%$ 后，冶炼转入第二期。

第二期操作还原精炼：停止吹氧和喷吹铁矿粉。提高真空度至 $50 \sim 100Pa$ ，利用真空碳氧反应进行降碳、脱氧和脱氮。当钢液含 $C = 0.0010\% \sim 0.0030\%$ （质量分数，下同）、 $N = 0.0050\%$ 以后，加铝块进行终脱氧。取样分析，调整成分，使温度达到 $1560 \sim 1580^{\circ}C$ ，解除真空和出钢浇注。

全部 VOD 的精炼时间（不包括电弧炉的冶炼时间）为 $240 \sim 260min$ 。

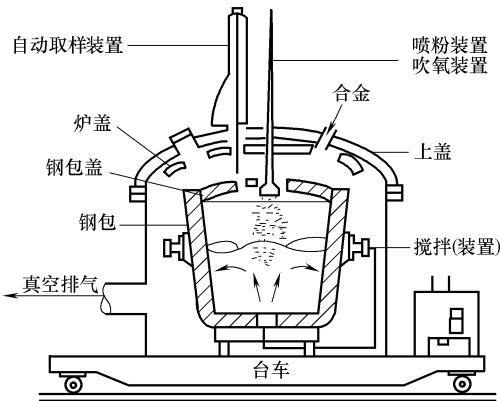


图 2-11 VOD 精炼炉示意图

2.3.5 不同冶炼工艺的精炼能力

真空感应炉、真空感应炉 + 多次电子束精炼、真空感应炉-多级电子束连续精炼及炉外真空精炼四种冶炼工艺，冶炼高纯高铬铁素体不锈钢的精炼能力对比列于表 2-10。

表 2-10 冶炼高纯高铬铁素体不锈钢的精炼能力对比

冶炼工艺	[C] (质量分数,%)	碳脱除率 (%)	[N] (质量分数,%)	氮脱除率 (%)	[O] (质量分数,%)	氧脱除率 (%)
真空感应炉	$\frac{0.0115}{0.0030}$	73.9	$\frac{0.0250}{0.0105}$	58.0	$\frac{0.0225}{0.0023}$	89.8
真空感应炉 + 一次电子束精炼	$\frac{0.0320}{0.0050}$	84.3	$\frac{0.0170}{0.0055}$	67.6	$\frac{0.2500}{0.0030}$	98.8
真空感应炉-多级电子束连续精炼	$\frac{1.000}{0.0020}$	99.8	$\frac{0.0250}{0.0055}$	78.0	$\frac{0.0300}{0.0020}$	93.3
炉外真空精炼 (VOD-PB)	$\frac{1.250}{0.0020}$	99.8	$\frac{0.0200}{0.0059}$	70.5	$\frac{—}{0.0040}$	—

注：表中数字的分子为原始配料含量，分母为精炼后含量。

从表中数据可以看出：综合精炼能力最佳的冶炼工艺是真空感应炉-多级电子束连续精炼，其次是炉外真空精炼。

真空感应炉直接冶炼工艺存在的问题是钢液的脱氮能力较弱。如果选用低氮纯净炉料，减轻脱氮量、强化精炼能力，完全可以冶炼出碳氮总量更低的高铬铁素体不锈钢。

表 2-11 列出冶炼工艺与高纯高铬铁素体不锈钢中碳、氮、氧含量。

表 2-11 冶炼工艺与高纯高铬铁素体不锈钢中碳、氮、氧含量

冶炼工艺	杂质元素含量 (质量分数, %)				备 注
	[C]	[N]	[O]	[C] + [N]	
真空感应炉一次冶炼	0.0033	0.0102	0.0013	0.0135	Cr30Mo2
真空感应炉 + 1 次电子束精炼	0.0070	0.0060	0.0036	0.0130	Cr30Mo2
真空感应炉 + 2 次电子束精炼	0.0033	0.0053	0.0027	0.0086	Cr26Mo1
真空感应炉-多级电子束连续精炼	0.0020	0.0050	0.0020	0.0070	Cr30Mo2
炉外真空精炼(VOD + PB 法)	0.0020	0.0059	0.0040	0.0079	Cr29Mo4Ni2

2.4 真空感应炉直接冶炼高纯高铬铁素体不锈钢的工艺要点

冶炼工艺要点如下：原材料的选择；原始配料中碳、氧含量的分配；熔化期和精炼期操作；钢液的稳定化处理等。

2.4.1 冶炼用原材料的选择

冶炼高纯高铬铁素体不锈钢，需要选择使用的主要原材料有：原料纯铁、铬铁和钼铁三种。需要控制的元素包括 C、N、O、P、S、Si、Mn 等，其中重点控制的元素是 N 和 P。对 N 和 P 严格控制的原因是真空感应炉冶炼时，受真空度和温度等条件的限制降氮困难；由于炉内不能大量造渣，磷无法去除。

1. 原料纯铁的质量与选用

原料纯铁大体上分为普通纯铁和高级纯铁两种。两者的质量区别在于高级纯铁中杂质元素，特别是碳、磷和有色金属等元素含量较低，其他杂质元素与普通纯铁相似。

选择纯铁时主要考虑 C、N、O、P 四种元素。普通纯铁的生产，比较适合采用氧气转炉直接冶炼。因为转炉生产的纯铁中，含氧量高，含碳量适中，便于配料时碳与氧匹配，而且含氮量低，价格便宜。

表 2-12 列出真空感应炉冶炼高纯高铬钢用原材料控制元素含量。原料纯铁中，控制元素含量达到表 2-12 规定的标准，均可用于冶炼高纯高铬铁素体不锈钢。

表 2-12 真空感应炉冶炼高纯高铬钢用原材料控制元素含量

原材料	控制元素含量（质量分数，%） ≤						
	C	N	O	P	S	Si	Mn
普通纯铁（转炉）	0.020	0.0050	0.0800	0.015	0.015	0.10	0.20
高级纯铁（精炼）	0.015	0.0040	0.0200	0.015	0.015	0.10	0.20
真空微碳铬铁	0.020	0.0250	0.2000	0.020	0.020	0.50	0.40
铝热法微碳铬铁	0.030	0.0300	0.0500	0.020	0.020	0.50	0.40
钼铁	0.100	0.0050	—	0.040	0.100	1.00	—
电解金属锰	0.020	0.050	—	0.001	0.020	0.10	99.0
低碳硅铁	0.015	0.050	—	0.020	0.004	75.0	—
钛铁	0.10	0.050	0.150	0.050	0.030	4.00	1.00
铌铁	0.04	0.050	0.150	0.040	0.030	1.50	0.80

2. 铬铁的质量与选用

选择铬铁时，首先考虑的元素是 N 和 P，其次是 C 和 O。氮、磷含量尽量低，不可超出表 2-12 中的规定。碳、氧含量主要考虑是适合原始配料时的碳、氧比例。

铝热法微碳铬铁主要用于炉料配铬，真空微碳铬铁则用于炉料配氧。两种铬铁搭配使用能取得最佳效果。

冶炼 Si≤0.20%（质量分数，下同）的高纯高铬钢时，应选择含 Si≤0.50% 的微碳铬铁。铝热法微碳铬铁含硅量较高，其中低硅级含 Si=0.50%~1.00%，可用于冶炼含 Si≤0.40% 的高纯高铬钢。

3. 炉料的使用与杂质元素含量预测

利用表 2-12 列出的冶炼用原材料，针对冶炼 000Cr30Mo2 钢进行配料。杂质元素全部按规格最高含量计算配料，得出平衡含量。然后，用各个杂质元素冶炼过程中设定降低率处理后，得出成品钢中的预测含量，计算结果列于表 2-13。

表 2-13 真空感应炉冶炼 000Cr30Mo2 钢的配料与成分预测

冶炼用原材料	100kg 配料加入量 /kg	带入杂质元素（质量分数，%）				
		C	N	O	P	S
铝热微碳铬铁（Cr 的质量分数为 70%）	42.85	0.0129	0.0129	0.0214	0.0086	0.0086
转炉纯铁（C 的质量分数为 0.020%）	53.95	0.0108	0.0027	0.0432	0.0081	0.0081
钼铁（Mo 的质量分数为 70%）	2.85	0.0029	0.0014	0.0014	0.0014	0.0023
电解金属锰（Mn 的质量分数为 99%）	0.15	0.0001	0.0001	—	0.0001	0.0001
低碳硅铁（Si 的质量分数为 6%）	0.20	0.0001	0.0001	—	0.0001	—
合计	100.00	0.0268	0.0172	0.0660	0.0182	0.0191
原始配料平衡含量（质量分数，%）		0.0268	0.0172	0.0660	0.018	0.019
设定冶炼过程降低率（%）		85	60	95	0	40
预计成品钢中元素含量（质量分数，%）		0.0040	0.0069	0.0033	0.018	0.011

从计算结果可知，采用表 2-12 中规定的原材料，完全能够冶炼出 $(C + N) \leq 0.0150\%$ （质量分数，下同）、 $C \leq 0.005\%$ 、 $N \leq 0.0100\%$ 的高纯高铬铁素体不锈钢。

2.4.2 合理匹配原始配料中的碳、氧含量

1. 原始配料中碳、氧的作用

真空感应炉冶炼高纯高铬铁素体不锈钢的技术关键，是充分利用真空下碳氧反应及其产生的钢液沸腾过程，来实现降低钢中碳和氮。碳氧化反应所需要的碳和氧，全部由冶炼用原材料提供。由于真空感应炉内无供氧装置，因此，在原始配料中合理地配入碳和氧就成为一项重要的技术工作。合理的匹配碳、氧含量，是保证冶炼过程顺利进行的重要基础条件。

2. 原始配料中碳、氧含量的匹配原则

生产实践表明：

- 1) 原始配料中碳、氧含量高低，取决于终点碳和氮含量水平。冶炼过程降低碳、氮的含量幅度越大，配料中碳、氧含量越高。
- 2) 根据炉料含碳量来确定原始配料中氧含量（即配氧量）。原始配料中的碳氧含量，应能保证碳氧反应顺利进行所必须的沸腾强度和时间。配氧量不足时，难以达到降低碳、氮的目标；配氧量过多时，会延长精炼脱氧时间。如何做到合理的

氧碳比例，需要根据生产条件，通过实验加以确定。

3. 原始配料中氧含量的确定

按照碳氧反应方程式计算，理论上每氧化 1 个单位重量碳，需要 1.33 个单位重量氧。实际生产条件下，氧的消耗量远高于理论值。表 2-14 列出冶炼 000Cr30Mo2 的原始配料中碳、氧、氮含量。从表中数据可以看出 A、B 两钢厂的差别很大，A 钢厂配氧量过高，冶炼结束时，钢液含氧量高达 0.020% ~0.030%（质量分数，下同）；B 钢厂配氧量比较合适，冶炼结束时，钢液含氧量为 0.0015% ~ 0.0031%。

表 2-14 冶炼 000Cr30Mo2 的原始配料中碳、氧、氮含量

（质量分数，%）

内 容		A 钢厂	B 钢厂
原始配料	C	0.020 ~0.038	0.020 ~0.030
	O	0.170 ~0.250	0.060 ~0.085
	N	0.010 ~0.024	0.022 ~0.028
冶炼结束	C	0.012 ~0.015	0.0020 ~0.0040
	O	0.020 ~0.030	0.0015 ~0.0031
	N	0.008 ~0.012	0.0065 ~0.0100
浇注产品		电子束精炼用料棒	成品钢锭

为此，对 B 钢厂的资料分析后认为：该钢厂原始配料中配氧量为含碳量的 2.5 ~3.5 倍。冶炼结束氮要求低时，配氧量取上限；正常情况可取中限。表 2-15 中列出的数据表明：原始配料含碳量一定时，配氧量越高，最终钢液含碳量和含氮量就越低，同时对应钢中的含氧量比较低，这说明原始配料中碳、氧的配比是合适的。

表 2-15 冶炼 000Cr30Mo2 炉料含碳量、配氧量

（质量分数，%）

原始配料中含量				冶炼钢终点含量		
C	O	O: C	N	C	N	O
0.0250	0.0850	3.4	0.0238	0.0020	0.0065	—
0.0250	0.0625	2.5	0.0228	0.0030	0.0084	0.0015
0.0250	0.0625	2.5	0.0217	0.0040	0.0068	0.0020

注：配料中 O、N 由熔清钢中含量，除以回收率计算得出。

综上所述，原始配料将碳的质量分数控制在 0.025% ~0.030%，氮的质量分数控制在小于 0.025%，配氧量控制在含碳量的 2.5 ~3.5 倍等完全可实现的条件，然后配合相关冶炼工艺措施之后，利用真空感应炉直接冶炼出 $(C + N) \leq 0.0150\%$ （质量分数，下同），甚至 $(C + N) \leq 0.0100\%$ 的高纯高铬铁素体不锈钢是完全可能的。

国产原材料铬铁和原料纯铁等，为真空感应炉冶炼高纯高铬铁素体不锈钢创造

了基础条件。

2.4.3 真空感应炉冶炼高纯高铬钢的工艺过程

图 2-12 示出利用 3/6t 真空感应炉冶炼 000Cr30Mo2 钢的工艺过程。

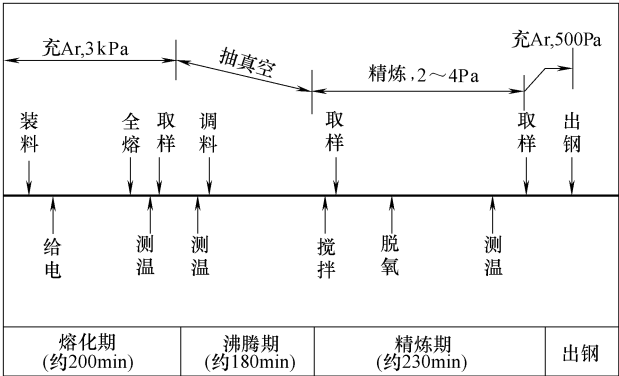


图 2-12 利用 3/6t 真空感应炉冶炼 000Cr30Mo2 钢的工艺过程

冶炼的全过程分为：熔化期、沸腾期、精炼期及浇注期四阶段。熔化和精炼两期占时较长，全程共需 8 ~ 10h。

表 2-16 列出 000Cr30Mo2 钢真空感应炉冶炼过程碳、氮、氧含量变化。从表中杂质元素的降低率，可以初步认为各冶炼时期的主要冶金反应如下：

- 1) 熔化期以碳氧反应为主，钢中碳、氧显著下降。
- 2) 沸腾期以脱氮为主，降低碳、氧为辅。
- 3) 精炼期仍以脱氮为主，深度脱氧、降碳为辅。

表 2-16 000Cr30Mo2 钢真空感应炉冶炼过程碳、氮、氧含量变化

(质量分数,%)

冶炼过程		[C]	[N]	[O]
原始配料		0. 0250	0. 0280	0. 0625
熔清钢液		0. 0117	0. 0239	0. 0213
沸腾结束钢液		0. 0047	0. 0122	0. 0053
精炼结束钢液		0. 0040	0. 0098	0. 0019
降低率 (%)	熔化期	53. 2	14. 6	65. 9
	沸腾期	28. 0	41. 8	25. 6
	精炼期	2. 8	8. 6	5. 5
	全过程	84. 0	65. 0	97. 0

注：表中数据为 3 炉均值，原始配料为近似分析值。

通过上述工艺过程，各个时期采取有效的工艺措施之后，真空感应炉冶炼高纯高铬铁素体不锈钢时，可以实现杂质元素的最低降低率达到 [C] = 84. 0%、[N]

=65.0%、 $[O] = 97.0\%$ ，为冶炼 $(C + N) \leq 0.0150\%$ （质量分数）高纯高铬不锈钢建立了工艺基础。

2.4.4 真空感应炉冶炼高纯高铬钢钢液的降氮操作要点

真空感应炉冶炼高纯高铬铁素体不锈钢的技术关键，是降低钢中碳、氮含量，其中重点和难点是降低氮含量。要使钢中氮的质量分数降至 0.010% 以下，必须采取持久的碳氧沸腾、高温高真度精炼和选用低含氮炉料等一系列综合性工艺措施，才能取得较好的效果。

但是，由于真空感应炉受到自身精炼能力，如碳氧沸腾、温度、真空度等条件的制约，其脱氮能力低于电子束精炼工艺和炉外真空精炼工艺的水平。

通过采取以下技术措施之后，真空感应炉的脱氮能力能达到较高水平。

1. 严格控制原材料带入的氮量

冶炼高纯高铬钢时，90%（质量分数）以上氮是由铬铁和纯铁带入，其中又以铬铁带入最多。选用低含氮量铬铁和纯铁，以减少原始配料中含氮量，为冶炼低氮钢奠定了良好的基础。

怎样选择适宜含氮量的原材料和控制原始配料中含氮量，通过冶炼得到合格产品？作者提出以下方法供参考：

1) 根据冶炼钢号规格含氮量和冶炼过程氮的降低率两个设定参数，推算出原始配料中含氮量，并将此含氮量定为最高含量。

2) 以此含量为准去选用原材料，其带入的氮量不得超过最高含量。假设冶炼钢中含 $C \leq 0.0050\%$ （质量分数，下同）、 $(C + N) \leq 0.0150\%$ 时，原始配料最高含氮量的控制水平见表 2-17。该表仅供冶炼选料和配料时控制含氮量参考。

表 2-17 原始配料最高含氮量的控制水平

原始配料最高含氮量 (质量分数, %)	氮降低率 (%)	成品规格含氮量 (质量分数, %)
0.0140	50	0.0070
0.0178	55	0.0080
0.0225	60	0.0090
0.0286	65	0.0100

2. 保持沸腾期碳氧沸腾强度和时间

真空下碳氧沸腾是同步降碳和降氮过程，也是最重要的降氮过程。钢液脱氮是完全依靠氮原子自钢液内部扩散到液面逸出而除去。因此，高铬钢液中氮，借助碳氧沸腾的作用才能有效地除去。碳氧沸腾促进了钢液深处氮的扩散速度、促进了氮自钢液面逸出速度，从而加快了脱氮速率。保证钢液有足够的碳氧沸腾时间和沸腾强度，是有效降氮的关键。

为了保持沸腾期内实现有效的降氮效果，应当做好调配炉料中的碳、氧含量，以保证沸腾时间；调控好炉内真空度和钢液温度，以保证沸腾强度。

3. 调控精炼期的温度和真空度

尽管精炼的降氮量占总降氮量的比例不大，但是其降氮过程的难度却增大。因为精炼期开始，钢液中 $N = 0.0100\% \sim 0.0120\%$ （质量分数，下同），通过精炼需要降低到 $N = 0.0090\%$ 以下。由于真空感应炉受到沸腾强度（坩埚空间容积小）、温度（ $< 1700^\circ\text{C}$ ）、真空度（ $0.5 \sim 1.0\text{Pa}$ ）等条件的制约，使含 $N < 0.0100\%$ 以下的降氮效果极其困难。

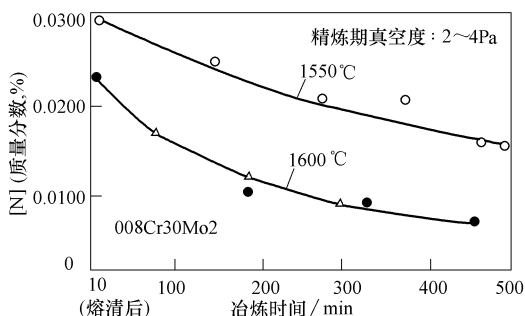


图 2-13 3/6t 真空感应炉冶炼 000Cr30Mo2 钢时
冶炼时间与含氮量的关系

图 2-13 示出 3/6t 真空感应炉冶炼 000Cr30Mo2 钢时冶炼时间与钢液含氮量的关系。

随着精炼真空度和温度的提高，高铬钢液的脱氮效果增强。电子束精炼的真空度为 $0.10 \sim 0.010\text{Pa}$ 、温度为 $1700 \sim 1750^\circ\text{C}$ ，精炼后钢液中氮的质量分数处于 $< 0.0080\%$ 水平。强烈的碳氧沸腾，使炉外真空精炼也达到同样的脱氮水平。由此可见，改进真空感应炉的精炼效果，特别是降氮效果势在必行。

4. 炉体漏气率对钢液含氮量的影响

真空感应炉炉体漏气率不合格，漏气量过大，进入炉体的空气中约 70% 为氮气，会造成精炼末期低氮钢液的增氮或抵消脱氮速率。

图 2-14 示出停抽真空时间与 Ni-10Cr 合金含氮量关系。

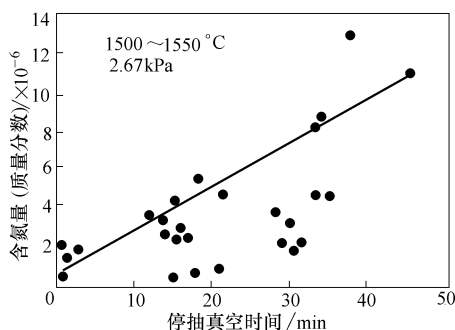


图 2-14 停抽真空时间与 Ni-10Cr 合金含氮量关系
(50kg 真空感应炉，漏气率 $155\text{Pa} \cdot \text{L/S}$)

为了避免因炉体漏气而造成精炼期钢液增氮，应当对炉体系统的漏气率进行测试，减少漏入炉体空气量。

2.4.5 真空感应炉冶炼高纯高铬钢钢液的降碳和脱氧操作要点

1. 冶炼过程钢液碳、氧含量的变化

真空下高铬钢液的降碳和脱氧是相伴而生，贯穿于冶炼全过程，降碳与脱氧相对降氮是比较容易进行的过程。利用真空感应炉冶炼高铬铁素体不锈钢，可以使

碳、氧含量（质量分数）分别降低到 $C < 0.0050\%$ 、 $O < 0.0020\%$ 的水平。

图 2-15 和图 2-16 示出 3/6t 真空感应炉冶炼 000Cr30Mo2 钢时，冶炼过程熔清后钢液的含氧量、含碳量与冶炼时间的关系。

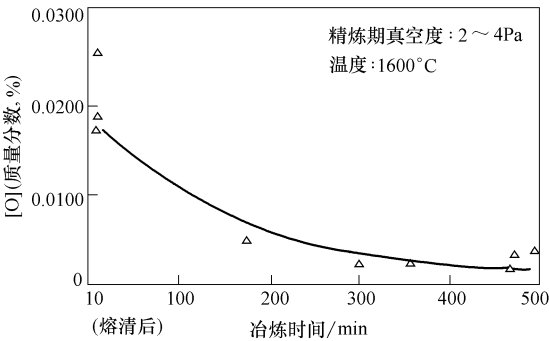


图 2-15 3/6t 真空感应炉冶炼 000Cr30Mo2 钢时钢液含氧量与冶炼时间的关系

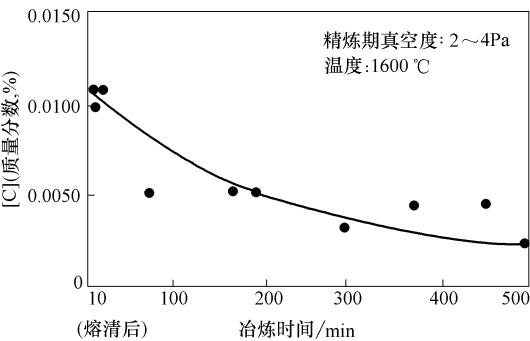


图 2-16 3/6t 真空感应炉冶炼 000Cr30Mo2 钢时钢液含碳量与冶炼时间关系

从表 2-15 中数据，结合钢液含碳量和含氧量变化情况，可以认为：真空感应炉冶炼高纯高铬钢时，降碳脱氧过程主要发生在熔化期和沸腾期内。其间，碳、氧的降低量约占冶炼全程总降低量的 90% 以上。

精炼期是高铬钢液进行深度降氮、降碳和脱氧的重要时期，对钢的冶金质量产生重要的影响。

2. 熔化期降低碳、氧的操作要点

炉料中配入的碳、氧，主要用于沸腾期保持降氮所需的钢液沸腾强度和沸腾持续时间。为此，希望熔化过程尽量减少碳、氧的消耗，并保持炉料顺利熔化。为了达到上述目的，熔化期应做好以下操作。

1) 炉料应在低压保护气中加热熔化。因为，真空下碳氧反应在 10^3Pa 压强时开始迅速进行，过高的真空度会造成碳氧反应剧烈进行，并产生严重的喷溅。其结果会造成碳和氧大量消耗、炉料不能顺利熔化。因此，在操作上要做到：装料完毕后抽真空，使炉内真空度达到 $5 \sim 10\text{Pa}$ 后送电加热炉料；当炉料开始熔化时，向炉

内充入 10^3 Pa 以上的氩气，直到炉料全部熔化为止。

2) 碳氧反应为弱放热反应，温度的影响不显著。熔化过程保持适当的加热功率，使炉料顺利熔化。这样可以控制碳、氧反应速度，减少碳、氧的消耗。

3. 沸腾期钢液沸腾强度和沸腾时间的控制

沸腾期的重点是降低钢液含氮量。碳、氧含量的降低应服从降氮的需要。保持降氮所需要的沸腾强度和沸腾时间是首要的调控目的，调控手段是钢液温度和真空度。

1) 沸腾期内炉内真空度由低向高进行控制。沸腾强度随钢液碳、氧含量的降低而减弱，直到液面平静，此时真空度应达到精炼初期的水平。

2) 钢液温度的调控，是随钢液沸腾强弱而定。沸腾强度剧烈时应当降温，相反应当升温。随沸腾强度逐渐减弱，温度应依次升高。当沸腾期结束时，钢液温度应当达到 $1550 \sim 1600^\circ\text{C}$ ，以适应精炼期的要求。

4. 精炼期钢液的脱氧

进入精炼期，高铬钢液碳、氧含量达到较低水平。其中， $\text{C} \leq 0.0100\%$ （质量分数，下同）、 $\text{O} \leq 0.0050\%$ 。要实现钢液的脱氧，主要依靠碳、氧反应。精炼期的高真空度、高温及电磁搅拌等条件，均有助于碳、氧反应的发展。这些条件的作用各有不同，精炼期应抓住其中的重要条件，实现有效地降低氧含量。

精炼真空度对促进碳脱氧反应最有效。碳、氧反应向右进行的速度，随真空度的提高而加速。为了实现钢液的深入脱氧，要求精炼真空度达到小型炉为 $1.0 \sim 0.5 \text{ Pa}$ 、大型炉为 $5.0 \sim 1.0 \text{ Pa}$ 。

温度对促进碳氧反应的作用不明显，因为，碳的间接氧化反应为弱放热反应。精炼温度主要取决于降氮的需要。

精炼期对钢液进行电磁搅拌，有利于促进碳脱氧反应，但其作用效果不明显。

综上所述，精炼期对钢液脱氧的有效操作，是保持冶炼空间高的真空度。若钢液含碳量较低时，（ C 的质量分数小于 0.0050% ），为了降低氧含量，应当加入适量碳，以强化脱氧操作。

2.4.6 高纯高铬铁素体不锈钢的稳定化处理

1. 稳定化处理的必要性

对于含 $(\text{C} + \text{N}) \leq 0.0150\%$ （质量分数，下同）的高纯高铬铁素体不锈钢，进行稳定化处理是完全必要的。因为，碳和氮在室温下高铬铁素体钢中的溶解度，分别为 $\text{C} < 0.0060\%$ 、 $\text{N} < 0.0040\%$ 、 $(\text{C} + \text{N}) < 0.0100\%$ 。因此，钢中仍然存在有质量分数约 0.0050% 呈游离状态的碳和氮。钢在高温加热后的冷却过程中，即使快冷，也很难阻止铬的碳、氮化合物沿晶界析出和形成贫铬区。这样的钢用于焊接或使用前，经大于 900°C 加热，或用于腐蚀介质中，将产生晶间腐蚀和其他性质的腐蚀。从而降低高纯高铬钢的耐蚀性和力学性能。由此可见， $(\text{C} + \text{N}) \leq$

0.0150%的高纯高铬铁素体不锈钢，必须进行稳定化处理。

2. 稳定化处理方法

在稳定化处理方法中，有 Ti、Nb 单独处理和 Ti + Nb 复合处理两种方法，后者具有更多的优点，被广泛地采用。使用 Ti + Nb 复合稳定化处理，能使钢的表面质量、成形性、焊接性和力学性能得到明显改善。

在钛、铌双稳定化的铁素体钢中，由于钛与氮的亲合力强于铌，铌对碳的亲合力强于钛，因此，钛主要稳定钢中氮，形成 TiN，而铌用来稳定碳，形成 NbC。钛和铌组合完成对钢中碳和氮的稳定化。

3. 铌和钛的用量与加入时机

铌和钛双稳定化处理钢液时，铌与钛的使用比例为 Nb: Ti = 2: 1，铌的加入量为 $7(C + N)$ 。在 $(C + N) \leq 0.0150\%$ （质量分数，下同）铁素体钢中，铌、钛加入量分别为 Nb = 0.10% ~ 0.20%、Ti = 0.05% ~ 0.10%。

铌和钛在终脱氧后加入钢中，随后出钢浇注。

第3章 马氏体铬不锈钢的冶炼

3.1 马氏体铬不锈钢概况

3.1.1 马氏体铬不锈钢的含义

含 C = 0.08% ~ 1.20%（质量分数，下同）、Cr = 11.0% ~ 19.0%，以铁、铬、碳三元素为主要成分；高温下为奥氏体，淬火后在室温下为马氏体；通过热处理可以调节其性能的铬系不锈钢，称为马氏体铬不锈钢。

3.1.2 马氏体铬不锈钢的分类

马氏体铬不锈钢按含碳量，可分为以下三类：

- （1）低碳马氏体不锈钢 含 C = 0.08% ~ 0.15%（质量分数，下同）、Cr = 11.5% ~ 13.5%。包括 1Cr12、1Cr13 及 0Cr13 等钢号。
- （2）中碳马氏体不锈钢 含 C = 0.16% ~ 0.45%（质量分数，下同）、Cr = 12.0% ~ 14.0%。包括 2Cr13、3Cr13、4Cr16、4Cr13 等钢号。
- （3）高碳马氏体不锈钢 含 C = 0.60% ~ 1.20%（质量分数，下同）、Cr = 16.0% ~ 19.0%、Mo = 0.40% ~ 1.30%，个别钢号含少量钒。包括 7Cr17、8Cr17、11Cr17、9Cr18、9Cr18Mo、9Cr18MoV 等钢号。

3.1.3 马氏体铬不锈钢的化学成分

现将我国有关不锈钢标准和美国 UNS 中典型有代表性的马氏体铬不锈钢的化学成分列于表 3-1 中。从表中可以看出，钢中镍的质量分数控制在 0.60% 以下。残余含镍量过高会降低钢的淬火能力，损失钢的硬度。

表 3-1 马氏体铬不锈钢的化学成分

类别	钢 号	化学成分（质量分数，%） ≤								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
低碳	1 Cr12（UNSS40300）	0.15	0.50	1.00	0.035	0.030	11.5 ~ 13.0	—	0.60	—
	0Cr13（UNSS41008）	0.08	1.00	1.00	0.035	0.030	11.5 ~ 13.5	—	0.60	—
	1Cr13（UNSS41000）	0.15	1.00	1.00	0.035	0.030	11.5 ~ 13.5	—	0.60	—

(续)

类别	钢 号	化学成分 (质量分数,%) ≤								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
中碳	2Cr13 (UNSS42000)	0.16 ~ 0.25	1.00	1.00	0.035	0.030	12.0 ~ 14.0	—	0.60	—
	3Cr13 (UNSS42020)	0.26 ~ 0.35	1.00	1.00	0.035	0.030	12.0 ~ 14.0	—	0.60	—
	4Cr13 —	0.36 ~ 0.45	0.60	0.80	0.035	0.030	12.0 ~ 14.0	—	0.60	—
	3Cr16 —	0.25 ~ 0.40	1.00	1.00	0.035	0.030	15.0 ~ 17.0	—	0.60	—
高碳	7Cr17 (UNSS44002)	0.60 ~ 0.75	1.00	1.00	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	0.75	0.60	—
	8Cr17 (UNSS44003)	0.75 ~ 0.95	1.00	1.00	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	0.75	0.60	—
	11Cr17 (UNSS44004)	0.95 ~ 1.20	1.00	1.00	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	0.75	0.60	—
	9Cr18 —	0.90 ~ 1.00	0.80	0.80	0.035	0.030	17.0 ~ 19.0	0.75	0.60	—
	9Cr18Mo (UNSS44025)	0.95 ~ 1.10	0.80	0.80	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	0.40 ~ 0.70	0.60	—
	9Cr18MoV —	0.85 ~ 0.95	0.80	0.80	0.035	0.030	17.0 ~ 19.0	1.00 ~ 1.30	0.60	0.07 ~ 0.12

3.1.4 马氏体铬不锈钢的特点

1. 高的室温强度和硬度

随钢中含碳量的增加，钢的强度、硬度、耐磨性、锋利度均增加，而塑性、韧性下降。含碳量较低的马氏体铬不锈钢 0Cr13、1Cr13，其强度稍低，但塑性、韧性较好，但此类钢在室温下也呈现出脆性状态。

2. 具有一般的耐蚀性

马氏体铬不锈钢仅具有不锈性，以及在弱腐蚀介质中的耐蚀性，通常仅适用于淡水和室内大气。随钢中含铬量的增加和加入合金元素钼，此类钢的耐蚀性才得到提高。

3. 冷加工成形性

中、高碳马氏体铬不锈钢的冷加工成形性差，不适宜冷成形加工，必要时可采

取温加工成形。低碳马氏体铬不锈钢具有良好的冷加工成形性，但是冷变形后应立即退火，以防开裂。

4. 钢的焊接性差

中、高碳铬不锈钢不能用于焊接，因为焊后在焊缝和热影响区，会形成硬而脆的高碳马氏体组织，极易产生裂纹。

低碳马氏体铬不锈钢可以焊接，但焊前要预热到 200 ~ 400℃，焊后要进行 650 ~ 720℃ 的回火，以消除焊接应力，降低焊缝和热影响区硬度，改善塑性和韧性。

3.1.5 马氏体铬不锈钢的用途

1. 低、中碳马氏体铬不锈钢的用途

低、中碳马氏体不锈钢主要用于制造各种餐具和刀具、电站汽轮机叶片、淡水系统用阀门、室内建筑装饰材料等。

2. 高碳马氏体铬不锈钢的用途

高碳马氏体铬不锈钢主要用于制造医用手术刀具、工业用剪切刀具、医疗器械、滚珠轴承、弱腐蚀介质用阀门等。

3.2 马氏体铬不锈钢中合金元素的作用

3.2.1 铬元素的作用

1. 铬对钢的组织结构的作用

铬是铁素体形成元素。当钢中含碳量一定时，提高含铬量会增加高温下铁素体数量，降低钢的淬火能力。为了保持钢在高温下形成奥氏体，增加含铬量的同时，需要相应增加奥氏体形成元素碳、氮含量，以平衡铬对组织结构的影响，保持高温时具有奥氏体组织。

2. 铬对钢的耐蚀性的作用

铬是保持马氏体铬不锈钢的不锈性和耐蚀性的关键元素。随着含铬量的提高，钢在氧化性介质中的耐蚀性增强，在还原性介质中的耐蚀性下降。

图 3-1 示出 Fe-Cr 合金含铬量对钢在稀硝酸（氧化性）和稀硫酸（还原性）介质中腐蚀速度的影响。

3. 铬对钢力学性能的影响

铬对马氏体铬不锈钢力学性能的影响，随钢中含碳量的不同而异。

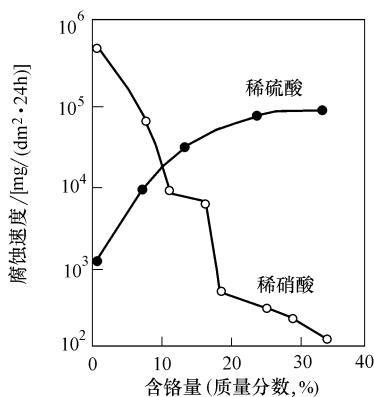


图 3-1 Fe-Cr 合金含铬量对腐蚀速度的影响

含 C = 0.08% ~ 0.15%（质量分数）的低碳马氏体铬不锈钢中，随着含铬量的增加，钢的室温强度和硬度缓慢升高、塑性下降。

含 C = 0.25% ~ 0.45%（质量分数）的中碳马氏体铬不锈钢中，随含铬量的增加，钢的室温强度和硬度明显下降，塑性改善。这与对低碳马氏体铬钢的影响正好相反。

含 C ≥ 0.60%（质量分数）的高碳马氏体铬不锈钢中，由于钢中存在大量的液析碳化物，而且又不参与淬火硬化过程，铬对钢的强度影响不明显。但是，能显著提高钢的耐磨性。

3.2.2 碳元素的作用

1. 碳对钢的组织结构的作用

碳是与铬共同搭配组成马氏体铬不锈钢的重要元素。碳是奥氏体形成元素，是使钢在高温下保持奥氏体组织的主要元素。在 Fe-Cr 合金中加入碳后，在高温下才能得到 γ 相或 $\gamma + \alpha$ 相，淬火后在室温下获得马氏体。因此，在马氏体铬不锈钢中，碳的重要作用之一，就是同铬搭配，使钢在室温下具有稳定的马氏体组织。

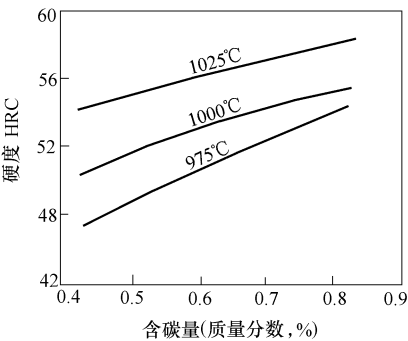


图 3-2 碳对马氏体铬不锈钢
淬火硬度的影响

2. 碳对钢力学性能的影响

钢中含铬量一定时，随着钢中碳含量的增加，淬火后强度和硬度升高。图 3-2 示出碳对马氏体铬不锈钢（Cr 的质量分数为 15.5% ~ 16.0%）淬火硬度的影响。表 3-2

列出碳对 Cr13 型马氏体铬不锈钢力学性能的影响。从表中可知：随着含碳量的增加，钢的强度显著升高、塑性下降。Cr13 型钢中碳的质量分数大于 0.35% 后，钢的脆化倾向明显增大。

表 3-2 碳对 Cr13 型马氏体铬不锈钢力学性能的影响

钢 号	热处理工艺	室温力学性能		
		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ_s (%)
1Cr13	1030℃ 淬火，750℃ 回火	598	402	22.0
2Cr13	1000℃ 淬火，720℃ 回火	706	510	21.0
3Cr13	1000℃ 淬火，650℃ 回火	942	696	16.0
4Cr13	1000℃ 淬火，500℃ 回火	1780	1610	2.5

3. 碳对钢的耐蚀性的影响

随着钢中含碳量增加，钢中碳化铬数量增多，维持耐蚀性的游离铬原子数量减

少，钢的耐蚀性下降。因此，钢中含碳量越高，耐蚀性越差。

4. 碳对钢焊接性的影响

随着钢中含碳量的增加，钢的焊接性下降。中、高碳马氏体铬钢不能进行焊接。

钢中碳的质量分数超过 0.20% 的马氏体铬不锈钢，焊后在焊缝和热影响区内析出大量的碳化铬和马氏体，导致焊缝和热影响脆化并产生裂纹。

低碳马氏体铬不锈钢可以焊接。焊前应预热至 200 ~ 400℃，焊后进行 650 ~ 720℃ 退火。

3.2.3 钼元素的作用

1. 钼对钢组织结构的作用

钼是铁素体形成元素，其形成铁素体的能力与铬相同。钢中含钼量过高，会促进形成铁素体，对钢的性能带来不利影响。钼对马氏体铬不锈钢的组织结构会产生不利作用。

2. 钼对钢力学性能的影响

部分高碳马氏体铬不锈钢中，加入质量分数为 0.40% ~ 1.7% 的钼，其作用是提高淬火后的硬度。这对用于制造刀具，特别是医用手术刀具等尤其重要。钼对提高刀具的锋利性起着重要作用。

3.3 马氏体铬不锈钢中频感应炉冶炼工艺要点

马氏体铬不锈钢通常采用中频感应炉冶炼。对冶金质量要求高的钢种，可以采用中频感应炉 + 电渣重熔双联法冶炼。该类钢的冶炼操作要点如下。

3.3.1 降低钢中氢含量的操作要点

1. 氢对马氏体铬不锈钢的危害

氢在奥氏体中的溶解度比马氏体中高。钢自高温奥氏体冷却过程发生马氏体转变时，氢将大量析出。由于氢在马氏体中以极快速度析出，因此，马氏体铬不锈钢容易产生氢脆。通常随着马氏体铬钢中含碳量增加，氢脆的敏感性增大。

氢还能使马氏体铬不锈钢的点蚀电位降低，从而降低钢的耐点蚀性能。氢还能引起钢在含硫化氢介质中发生氢脆。

总之，马氏体铬不锈钢对氢的敏感性很高，必须严格控制钢中含氢量（质量分数）低于 4.0×10^{-6} 。

2. 降低钢中含氢量的措施

（1）加强对炉料的烘烤 加强对冶炼原材料和辅料的烘烤，以控制带入的水分。铬铁、纯铁、钼铁和返回料等金属炉料；硅铁粉等脱氧剂，均应在使用前，在

400℃左右温度下,烘烤 0.5 ~ 1.0h,去除表面附着的水分和油污。造渣用石灰应在 800 ~ 850℃的专用炉中烘烤,随用随取。萤石在 200 ~ 300℃烘烤约 0.5h 后使用。严格执行炉料烘烤制度,做到用前烘烤,烤后即用,这是降低钢中氢含量的重要措施之一。

(2) 造好覆盖渣减少大气与钢液接触 冶炼马氏体铬不锈钢,应选用碱度低的中性渣。造渣材料为经破碎的粘土耐火材料,通常使用浇注系统的汤道砖、中注管砖废料。中性渣具有熔点低、流动性好,具有良好的覆盖作用。为调节炉渣的流动性,可加入适量萤石。

(3) 降低环境湿度的影响 冶炼中、高碳马氏体铬不锈钢,应当重视环境湿度对钢中含氢量的影响。通常应当选择空气湿度低于 60% 的干燥天气进行冶炼比较有利。

(4) 出钢和浇注系统的烘烤 浇注用钢水包使用前应烘烤至 700℃左右;浇注系统用耐火材料应在 200℃左右烘烤 1.0 ~ 2.0h;钢锭模温度应不低于 200℃。这样才能保证浇注过程中不会使钢液增氢。

(5) 钢包底吹氩脱氢处理 条件具备时,采用钢包吹氩处理,可以有效降低钢中含氢量,能使氢的质量分数达到 3.0×10^{-6} 。吹氩用气必须进行氯化钙或硅胶脱水处理,否则脱氢效果不明显。

3.3.2 钢中氮含量的控制

在马氏体铬不锈钢中,未明确提出对含氮量的控制问题。近期的研究工作和生产实践表明:以氮代碳对改善马氏体铬不锈钢的性能具有重要的作用。

1. 氮对钢性能的影响

(1) 提高钢的强度和韧性 氮是奥氏体形成元素,其能力与碳相同。氮能增加高温奥氏体的稳定性,减少 δ 铁素体数量。淬火后提高马氏体的硬度和强度,可显著改善回火钢的强度和韧性。

表 3-3 列出氮对 Cr17 钢室温硬度和冲击的影响。从表可以看出:氮在提高硬度的同时,还提高冲击韧度,这是氮强化作用区别于碳的特点。氮的强化特点,对改善马氏体铬不锈钢的力学性能具有重要的意义。

表 3-3 氮对 Cr17 钢室温硬度和冲击的影响

化学成分 (质量分数,%)			硬度 HBW	冲击吸收能量 /J
C	Cr	N		
0.09	16.1	—	240	18.9
0.06	16.0	0.15	320	131.4
0.11	17.1	—	170	5.4
0.05	16.9	0.13	275	108.4

(2) 改善钢的耐蚀性 氮至少对马氏体铬不锈钢的耐蚀性不产生有害影响。在某些条件下, 氮可以提高钢的耐蚀性。近期研究结果表明, 氮能显著改善低、中、高碳马氏体铬不锈钢的耐蚀性。表 3-4 列出氮对马氏体铬不锈钢性能的影响。实验结果说明, 提高含氮量, 能提高耐点蚀性能, 降低钢在质量分数为 6% 的氯化铁溶液中的腐蚀速度、氮对耐蚀性的提高起着有利作用。

表 3-4 氮对马氏体铬不锈钢性能的影响

化学成分 (质量分数, %)				热处理工艺		硬度 HRC	点蚀电位 /mV	腐蚀速度 / [g / (m ² × 3. 6ks)] (6% 氯化铁溶液)
C	N	Cr	Mo	淬火温度 /℃	回火温度 /℃			
1. 02	0. 020	16. 3	1. 00	1050	700	55	- 400	100
0. 37	0. 020	12. 2	1. 10	1050	700	53	- 400	—
0. 10	0. 450	16. 0	1. 90	1100	720	59	500	65
0. 30	0. 390	15. 9	1. 00	1050	720	60	270	—
0. 49	0. 220	16. 0	1. 00	1050	720	59	200	—

2. 冶炼过程钢中含氮量的控制

(1) 钢中氮的加入量 由于氮能改善马氏体铬不锈钢的强度、韧性和耐蚀性, 作为合金元素将逐步扩大其应用范围。根据近期的研究资料汇集, 在部分马氏体铬不锈钢中, 氮的加入量见表 3-5。

表 3-5 马氏体铬不锈钢中氮的加入量及其作用

钢 类	氮 (碳) 含量 (质量分数, %)		目的与效果
	N	C + N	
CO. 03% , Cr13%	0. 04 ~ 0. 15	0. 07 ~ 0. 18	提高强度和耐磨性
CO. 08% , Cr17%	0. 10 ~ 0. 15	0. 15 ~ 0. 20	提高强度、韧性
CO. 3% ~ 0. 5% , Cr17%	0. 20 ~ 0. 40	0. 60 ~ 0. 70	提高强度、耐蚀性

作为合金元素, 当前主要用于低、中碳铬不锈钢, 以替代高碳马氏体铬不锈钢。钢中 (C + N) 的质量分数为 0. 07% ~ 0. 70% , 可在较大范围内变动。合理的加入量应根据不同钢类, 通过实验加以确定。

(2) 准确控制钢中含氮量的操作要点 首先, 对钢液增氮用高氮合金中的含氮量进行取样、分析并加以确认。冶炼含氮马氏体铬不锈钢使用氮化铬铁增氮。氮化铬铁按照含氮量分为 N = 3. 0% ~ 5. 0% (质量分数, 下同) 和 N = 8. 0% ~ 10% 两种。氮在合金中分布不均匀, 使用前必须认真取样和分析含氮量。另外, 含氮铬铁不能随炉料装入, 应当加入到精炼后的钢液中, 才能取得稳定的含氮量。

其次, 炉料中铬铁是主要氮的载入者, 应当预先分析含氮量。熔清后分析钢液中含氮量, 作为计算含氮铬铁加入量的依据。

冶炼过程氮的回收率: 全新材料冶炼时为 96% ~ 100% , 返回料冶炼时为 100% 。

3.3.3 冶炼过程的造渣与脱氧操作

1. 冶炼过程的渣制度

冶炼马氏体铬不锈钢采用中性渣单渣制度。造渣材料选用粘土质耐火材料碎块和萤石。渣的基本组成如下（质量分数）： $\text{CaF}_2 = 10\% \sim 15\%$ 、粘土质耐火材料碎块为 $85\% \sim 90\%$ 。粘土质耐火材料的组成（质量分数）中， $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\% \sim 45\%$ 、 $\text{SiO}_2 = 55\% \sim 65\%$ 。

2. 熔化期钢液预脱氧

为防止炉料熔化过程铬氧化，要求炉料中配入质量分数为 $0.30\% \sim 0.50\%$ 的硅和 $0.40\% \sim 0.50\%$ 的锰（规格含量的 50% ），以降低铬的氧化数量。另外，熔化末期可向炉内加入适量硅铁粉进行脱氧。

3. 钢液的扩散脱氧

熔清后，升温调整炉渣的流动性，准备扩散脱氧。

扩散脱氧剂的选择：脱氧剂使用 $\text{Si} = 75\%$ （质量分数）的硅铁粉，比用铝粉的脱氧效果好。因为，使用铝粉扩散脱氧的产物 Al_2O_3 进入渣中，同渣中 Cr_2O_3 形成高熔点复合氧化物，增加炉渣粘度，降低炉渣流动性，不利于扩散脱氧。使用硅铁粉扩散脱氧时，脱氧产物 SiO_2 进入渣中，提高炉渣的流动性，有利于扩散脱氧。另外，中性渣中含有大量 SiO_2 ，使用铝粉脱氧会使钢液增硅。因此，选用 $\text{Si} = 75\%$ （质量分数）的硅铁粉作扩散脱氧剂完全合理。

钢液扩散脱氧的工艺参数：扩散脱氧剂用量、扩散脱氧保持时间、扩散脱氧剂的加入批次等参考数据与炉子容量的关系列于表 3-6。

表 3-6 钢液扩散脱氧工艺参数

中频感应炉容量 /t	工艺参数		
	硅铁粉用量 /（kg/t）	时间间隔 /min	保持时间 /min
1 ~ 2	1.5 ~ 2.0	5 ~ 6	30 ~ 40
3 ~ 5	1.0 ~ 1.5	8 ~ 10	50 ~ 60
6 ~ 10	0.5 ~ 1.0	10 ~ 15	60 ~ 70

4. 钢液的终脱氧

马氏体铬不锈钢钢液终脱氧使用铝块。铝块在出钢前加入钢液包中冲熔。终脱氧铝块的用量为 $0.05\% \sim 0.10\%$ 。小容量炉取上限，大容量炉取下限。

3.3.4 马氏体铬不锈钢的浇注工艺

马氏体铬不锈钢模铸时，浇注过程的主要操作环节如下：注流保护、锭模内液面保护、浇注温度、浇注速度和冒口补缩等。这些环节的操作水平高低，直接影响

到钢锭的内在质量和表面质量。

1. 钢液的注流保护

含铬钢液以钢包进行浇注时，注流的二次氧化会降低钢液的纯净度。为此，应对注流进行保护，减少与大气的接触。钢液浇注时，常用的注流保护方法有以下两种：

(1) 圆筒隔离大气保护注流 在钢包底部出钢液口和中注管漏斗之间，用一段活动的钢制圆筒将注流与大气隔开。圆筒上端悬挂在钢包底部，圆筒中心与水口对中。圆筒上缘与钢包底部的空隙尽量小，下缘套在中注管漏斗砖的外侧，圆筒内径比漏斗砖外径大 5 ~ 10mm。为了在浇注时观察注流，可在圆筒侧面开一长方形孔，用耐热透明云母片封住。使用时，先将圆筒套在漏斗砖上，随后调节钢包浇注高度、对准漏斗，并将圆筒挂在钢包底上，即可开浇。

开浇后，圆筒内空气受热而膨胀，筒内气压高于筒外，从而减少了冷空气进入筒内，使空气对流受到阻碍，减少了对注流的二次氧化。这种保护注流方法效果好、简单易行。

(2) 氩气或氮气气流保护注流

利用氩气或氮气保护注流的装置如图 3-3 所示。氩（氮）气从钢瓶经软管与氩气入口钢管连接，进入环形喷气管。当从气源供给一定压力和流量的氩（氮）气时，保护气体从环形喷气管喷出，在注流的周围形成管状气幕，将注流与大气隔离，减轻了钢液的二次氧化。

SAE 4340 钢采用氩气保护注流浇注后，钢中气体含量显著降低。表 3-7 列出 SAE 4340 钢注流氩气保护效果。这种方法用于浇注含钛不锈钢，对改善钢锭表面质量具有明显效果。

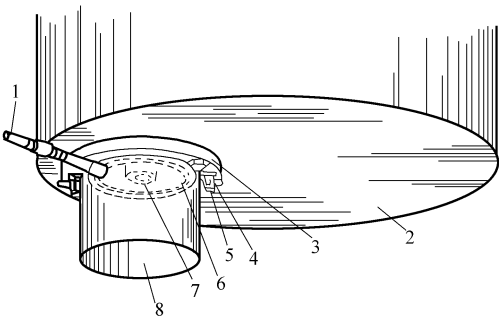


图 3-3 注流的氩气保护装置

- 1—氩气入口 2—盛钢桶底 3—喷嘴底板
4—套筒耳轴 5—固定装置 6—环形喷气管
7—水口 8—充气套筒

表 3-7 SAE4340 钢注流氩气保护效果

浇注条件	钢中气体含量（质量分数）		
	[H]	[O]	[N]
氩气保护浇注	1.5×10^{-6}	31×10^{-6}	26×10^{-6}
大气中浇注	1.7×10^{-6}	40×10^{-6}	37×10^{-6}
气体降低率（%）	11.3	22.5	29.7

2. 保护锭模内液面减少二次氧化

(1) 减少锭模内液面氧化的意义 模铸含铬不锈钢时，钢锭的表面质量成为

最难解决的技术课题。对于马氏体铬不锈钢而言，钢锭表面质量尤其重要。因为，马氏体铬钢钢锭修磨难度很大，很容易产生裂纹。减少模内液面氧化是提高钢锭表面质量、减轻钢锭修磨量的重要措施。

(2) 保护模内钢液减少二次氧化的方法 保护模内钢液减少氧化的方法包括液渣保护法和固渣保护法两种。液渣保护法由于操作繁杂、工作效率低，在生产中难以实现。近期不锈钢模铸（锭重200kg以上）时，均采用固渣保护法。

(3) 固渣保护法浇注含铬不锈钢 浇注前，将预先配制的经烘干的渣粉或压片，放置于钢锭模内。开浇后，钢液进入锭模与渣料接触，并浮在钢液面上。借助钢液热量，在液面上升过程中熔化成渣。在钢液面上形成保护渣层，将空气与钢液隔离，减少了二次氧化。

不锈钢用保护渣应满足下列条件：成渣速度快、渣的流动性好、不影响钢液成分、能溶解钢中夹杂物、渣组元简单、使用安全及成本低等。

目前固体保护渣尚无统一标准，均为生产厂家自制配方。模铸常用不锈钢固体渣配方如下（质量分数）： $\text{CaO} = 25\% \sim 30\%$ 、 $\text{CaF}_2 = 15\% \sim 18\%$ 、 $\text{SiO}_2 = 35\% \sim 40\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 8\% \sim 10\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6\% \sim 10\%$ 。固体保护渣熔点为 $1100 \sim 1150^\circ\text{C}$ 。

3. 钢液的浇注操作

马氏体铬不锈钢铸锭方式为下注法。上注法钢锭表面质量差，马氏体铬不锈钢钢锭修磨难度大，故不能采用上注法。

(1) 确定浇注温度 浇注温度对钢锭的表面和内在质量具有较大的影响。浇注温度过高，钢锭容易产生横裂和角裂，钢锭内部柱状晶区增大，同时还加剧锭模和底盘的损坏。浇注温度过低，钢液粘度增大，流动性变差，使钢锭表面缺陷增多，降低了钢锭的表面质量，严重时会造成短锭和废品。因此，浇注温度是顺利完成浇注任务的基础。

合适的浇注温度取决于钢液的过热度，即钢液凝固温度与开浇温度之差值。过热度的选择很重要，其值主要受钢液粘度、钢锭组织和冶金质量等因素的影响。

图3-4示出钢液的过热度对凝固速度的影响。钢液的凝固速度随过热度的增加而降低。钢液的过热度过大，凝固速度减缓，钢锭内部柱状晶区扩大，碳化物的偏析严重，钢锭的冶金质量下降。过热度太小，钢液流动性变差，钢锭表面质量恶化。过热度合适，可以保证浇注过程顺利进行，钢液的流动性良好，钢锭的表面质量和内在质量良好。

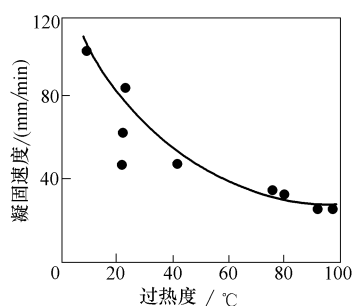


图3-4 钢液过热度对凝固速度的影响

马氏体铬不锈钢钢液中，铬的质量分数为 $12\% \sim 19\%$ ，使钢液的粘度明显增高。图3-5示出合金元素（Cr、Mo、Ni）对铁液粘度的影响。在Cr的质量分数为

10% ~20% 的区间，正处于粘度最高值。根据这一特点，为了得到比较满意的铸锭表面质量和内在冶金质量，选择过热度要比其他不锈钢高。通常浇注马氏体铬不锈钢的过热度为 60 ~70℃。

根据马氏体铬不锈钢的浇注过热度和熔点，可以确定钢的浇注温度和出钢温度。表 3-8 列出马氏体铬不锈钢的熔点与浇注温度。

(2) 浇注速度的调控 下注法模铸时，浇注速度是根据钢种、锭重、浇注温度等因素确定的。马氏体铬不锈钢钢液具有粘度大、流动性差、铬氧化物多等特点。对钢锭表面质量要求较高的条件下，采取高温较快速浇注比较有利。

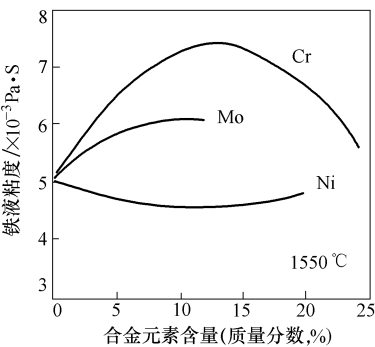


图 3-5 合金元素对铁液粘度的影响

表 3-8 马氏体铬不锈钢的熔点与浇注温度 (单位:℃)

钢 号	熔点	出钢温度	包中温度	浇注温度
0Cr13	1500	1630	1580	1570
1Cr13	1498	1630	1580	1570
2Cr13	1480	1610	1550	1540
3Cr13	1470	1590	1540	1530
4Cr13	1460	1580	1530	1520
7Cr17	1460	1580	1530	1520
8Cr17	1445	1570	1520	1510
11Cr17	1435	1560	1510	1500
9Cr18	1440	1560	1510	1500
9Cr18Mo	1435	1560	1510	1500
9Cr18MoV	1435	1560	1510	1500

注：熔点除外，其余温度波动范围为 ±10℃。

高温快速浇注时，保持锭模内渣液面或钢液面匀速平稳上升。要求钢液流量保持稳定，水口启闭操作平稳。注速过快，渣液表面发生翻腾，产生裹渣现象，使钢锭表面质量恶化。注速过快还容易产生钢锭表面横裂和角裂。注速过慢，液面温度下降，渣层结壳钢锭表面出现渣沟，会导致钢锭废品。因此，选择合适的浇注速度，对提高钢锭的冶金质量具有重要意义。

(3) 冒口的补缩与保温 冒口是钢锭的重要组成部分。冒口的作用是补充钢身收缩所需要的钢液，使钢锭的缩孔形成在冒口区内，达到提高成材率之目的。

为了保证冒口区内的钢液最后凝固，就必须采取相应的措施，包括浇注过程补缩操作、使用绝热冒口和发热剂等。

马氏体铬不锈钢从液态到固态的体积收缩率为 4.5% ~ 5.0%。钢锭冒口区的体积应占钢锭体积的 10%，否则起不到应有的作用。

补缩是在锭身注满钢液之后连续进行的操作。补缩时短促增减钢液的流量。向冒口内输送钢液，反复进行多次补缩。

浇注不锈钢使用的保温冒口，是用绝热材料预制的，对钢液具有良好的保温作用。为了补充冒口内钢液散的热量，当液面进入冒口之后，加入发热剂。这两种材料均由专业厂商供应。

3.3.5 马氏体铬不锈钢钢锭的冷却与退火

钢锭的冷却与退火工艺，在马氏体铬不锈钢的生产过程中占有重要的地位。冷却与退火工艺直接关系到钢锭合格率。

1. 钢锭的脱模与冷却制度

(1) 钢锭冷却过程中的马氏体转变 马氏体铬不锈钢的冷却过程中，会发生马氏体转变。这一点不同于其他类别的不锈钢。因此，钢锭的脱模与冷却制度应当适应这个特点。

马氏体铬不锈钢在高温下，具有亚稳态的奥氏体组织。奥氏体自高温冷却到 400℃ 左右，开始发生 A→M 的马氏体转变，到室温时转变成马氏体组织。马氏体转变过程产生很大的组织应力，结合温度变化产生的热应力，若冷却过程控制不当，会在钢锭内部产生热裂纹和冷裂纹，导致钢锭报废。因此，必须在不同温度阶段，制订相应的钢锭冷却工艺，防止裂纹产生。

低、中碳马氏体铬不锈钢的 A→M 转变温度列于表 3-9。从表中可知：0 ~ 4Cr13 钢马氏体转变开始温度 M_s 均低于 400℃，马氏体转变终了温度 M_f 均低于 110℃。

表 3-9 低、中碳马氏体铬不锈钢的 A→M 转变温度

钢号	[C] (质量分数,%)	[Cr] (质量分数,%)	马氏体转变 开始温度 M_s /℃	马氏体转变 终了温度 M_f /℃
0Cr13	0.06	12.8	370	100
1Cr13	0.10	12.4	340	<100
2Cr13	0.17	12.5	320	<100
3Cr13	0.24	13.3	310	110
4Cr13	0.45	13.8	250	80

高碳马氏体铬不锈钢的马氏体转变开始温度 M_s 在 400℃ 以下。因为钢中常见元素除 Al、Co 以外，其他元素如 C、Ni、Cr、Mn、Mo、V、Nb 等，随其含量的增加，钢的 M_s 点均下移至低温区 400℃ 以下。

图 3-6 示出碳对钢的马氏体转变温度 M_s 、 M_f 的影响。图 3-7 示出合金元素对钢的马氏体转变开始温度的影响。

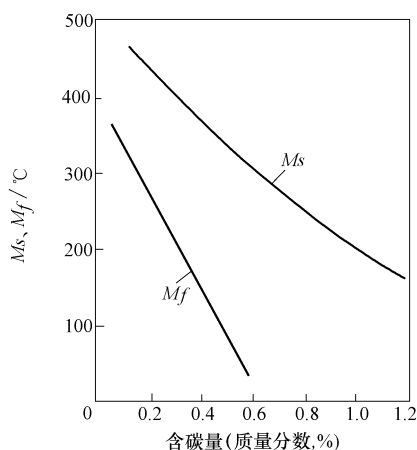


图 3-6 碳对钢的马氏体转变温度的影响

M_s —马氏体转变开始温度

M_f —马氏体转变终了温度

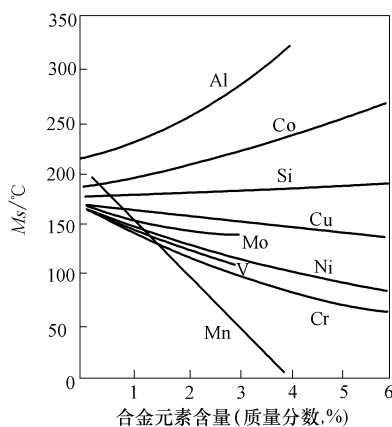


图 3-7 合金元素对钢的马氏体转变开始温度 M_s 的影响

(C 的质量分数为 0.76% ~ 1.00%)

综合以上文献数据可以认为：全部马氏体铬（镍铬）不锈钢的 M_s 点温度均在 400℃ 以下。这是制订马氏体不锈钢钢锭冷却工艺的依据。

(2) 钢锭的脱模温度与冷却方式 由于马氏体铬不锈钢的马氏体转变温区为 400 ~ 100℃，因此钢锭在此温区应缓冷为妥。这样可以减轻双重应力的作用，降低产生裂纹的几率。为此，低、中碳马氏体铬不锈钢钢锭的脱模温度应高于 400℃。通常该类钢钢锭的脱模温度定为 600 ~ 700℃ 较为合适。在此温度下，该类钢具有较高的强度和塑性，能抵抗因温度急变而产生的热应力而不会发生裂纹。脱模后，钢锭应立即放入缓冷坑内冷却，或直送炉温在 500℃ 以上的退火炉内进行退火处理。

高碳马氏体铬不锈钢钢锭的脱模与冷却方式，不同于低、中碳铬钢钢锭。因为，高碳马氏体铬不锈钢钢液凝固过程中，形成大量碳化物 $(Fe、Cr)_{23}C_6$ 。这些碳化物在钢锭内部的分布极不均匀，大部碳化物沿晶界分布，显著地增加了钢的脆性。如果钢锭在高温下脱模，在温度热应力作用下，会使钢锭产生裂纹而报废。因此，高碳铬不锈钢钢锭应随锭模进入缓冷坑冷却到 200℃ 以下再脱模。

2. 钢锭的退火处理

钢锭的退火处理工艺包括：去应力软化退火和高温减轻碳化物不均匀性的高温扩散退火。对于低、中碳马氏体铬不锈钢钢锭来说，需要去应力软化退火；对于高碳马氏体铬不锈钢钢锭，则需要高温扩散退火。

(1) 钢锭的去应力退火 钢锭在冷却过程中，因内外温差大、冷却速度相差

悬殊，钢锭内部会积蓄很大内应力。这种内应力若不能尽快消散，会使钢锭产生内裂纹导致报废。因此，低、中碳马氏体铬不锈钢钢锭，如果不能红送开坯，应及时进行退火处理。高碳马氏体铬不锈钢钢锭如果不能及时进行扩散退火，也必须尽快进行去应力退火处理。

马氏体铬不锈钢钢锭的退火工艺及参数见图 3-8 和表 3-10。

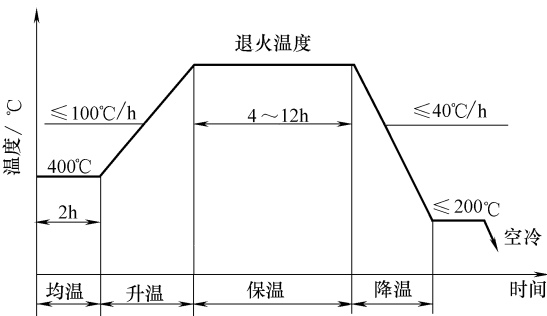


图 3-8 马氏体铬不锈钢钢锭退火工艺

表 3-10 马氏体铬不锈钢钢锭退火工艺参数 (单位:℃)

钢 号	退火温度	入炉温度	出炉温度
0Cr13, 1Cr13	700 ~ 750	≤400	≤200
2Cr13, 3Cr13, 4Cr13	750 ~ 800	≤400	≤200
7Cr17, 8Cr17, 11Cr17	850 ~ 900	≤400	≤100
9Cr18, 9Cr18Mo (V)	850 ~ 900	≤400	≤100

钢锭去应力退火处理的保温时间，可按钢锭直径或厚度估算。通常按每 1mm 直径（厚度）需要保温时间为 1.5 ~ 2.5min 估算。合金含量高、中、低档的钢锭，分别选用时间的上、中、下限计算。

(2) 钢锭的高温扩散退火处理

高碳马氏体铬不锈钢钢锭，在开坯前需要进行高温扩散退火处理。通过高温扩散退火，可以消除钢锭凝固过程产生的枝晶偏析和减轻碳化物不均匀性，从而提高钢锭的质量。

冶金工厂很少对钢锭进行单独的扩散退火处理。因为高温下长时间加热钢锭，会造成钢锭严重氧化和脱碳、奥氏体晶粒过度长大，同时还会消耗大量能源。多数工厂是在钢锭开坯炉加热时，适当地延长保温时间，达到扩散退火的效果，还简化了热处理工序，节省了能源。

高碳马氏体铬不锈钢钢锭进行均匀化处理的温度，应在 A_{c3} 以上 150 ~ 200℃，保温时间随钢锭的重量而异。通常钢锭开坯加热炉内，周期式作业时，完全可以达到扩散退火处理所要求的技术条件：加热温度 1150 ~ 1200℃，保温 10 ~ 12h，炉内控制弱还原气氛等。

3.3.6 改善钢的高温塑性的冶金措施

中、高碳马氏体铬不锈钢的高温塑性差，给钢的热加工带来较大的困难。为

此，应采取以下冶金措施来改善钢的高温塑性。

1. 调控高温时钢中 γ 和 α 两相的比例

钢的高温塑性主要取决于 α 相所占有的比例。当 α 相数量占 10% ~ 30% 时，钢的热加工塑性最低。因为高温时 α 相塑性低， γ 相的塑性高。在外力作用下产生的塑性变形不同，在相界面处会产生裂纹，造成热加工变形困难。为了改善高温塑性，希望将钢中 α 相数控制在不超过 10% 为佳。

α 相数量的控制方法，是增加钢中奥氏体形成元素 C、Mn、N 的配入量，减少铁素体形成元素 Cr、Si、Mo 的配入量。提高钢中含氮量是降低 α 相数量的最佳方法。

2. 降低钢中含硫量

马氏体铬不锈钢中，当硫的质量分数大于 0.015% 时，锻轧开坯容易产生钢锭横向裂纹。因为过高的硫含量会产生熔点为 988℃ 的 FeS-Fe 共晶，导致热裂纹产生。

降低硫含量的有效方法：适当增加锰的配入量，同时在出钢时向钢中加入质量分数为 0.25% 左右稀土元素进行沉淀脱硫，脱硫率可达到 40% ~ 50%。

3. 抑制高温铁素体晶粒粗化

高温下，钢中铁素体晶粒粗化，是造成高温塑性下降的原因之一。冶炼终脱氧后，向钢中加入质量分数为 0.10% ~ 0.20% Ti 或 Nb，形成具有高熔点氮化物，起细化铁素体晶粒和抑制高温晶粒粗化的作用。

第 4 章 马氏体镍铬不锈钢的冶炼

4.1 马氏体镍铬不锈钢概况

4.1.1 马氏体镍铬不锈钢的含义

在低碳马氏体铬不锈钢的基础上，降低含碳量到 0.060%（质量分数，下同）和 0.030% 以下，添加镍为 3.0% ~ 7.0%，保持含铬量为 11.0% ~ 17.0%，使钢在高温下呈亚稳奥氏体状态。淬火后室温时为低碳马氏体和少量铁素体、残留奥氏体组织。回火后得到在低碳马氏体基体上均匀分布着逆变奥氏体的复相组织的镍铬不锈钢，称为马氏体镍铬不锈钢。

同低碳马氏体铬不锈钢相比，这类钢有同等的力学性能和综合性能，特别突出的是具有优良的焊接性。可以用来替代部分奥氏体不锈钢和双相不锈钢，是一种具有发展前景的不锈钢新系列。

4.1.2 马氏体镍铬不锈钢的分类及化学成分

按照钢的使用形态，可分为变形用钢和铸造用钢两大类；按含碳量可分为低碳和超低碳两大类。

1. 标准铸造用马氏体镍铬不锈钢

我国铸造用钢共有五个钢号。按照含碳量（质量分数）可分为两级： $C \leq 0.070\%$ 和 $C \leq 0.030\%$ 。铸造用马氏体镍铬不锈钢的化学成分列于表 4-1。

表 4-1 铸造用马氏体型镍铬不锈钢的化学成分

钢 号	化学成分（质量分数,%） ≤										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	W
ZG0Cr13Ni4Mo	0.07	1.00	1.00	0.035	0.030	11.5 ~ 13.5	3.5 ~ 5.0	0.40 ~ 1.00	0.50	0.03	0.50
ZG0Cr13Ni6Mo	0.07	1.00	1.00	0.035	0.030	11.5 ~ 13.5	5.0 ~ 6.5	0.40 ~ 1.00	0.50	0.03	0.50
ZG0Cr16Ni6Mo	0.06	1.00	1.00	0.035	0.030	15.5 ~ 17.5	4.5 ~ 6.0	0.40 ~ 1.00	0.50	0.03	0.50
ZG00Cr13Ni4Mo	0.03	1.00	1.00	0.035	0.030	11.5 ~ 13.5	4.0 ~ 5.0	0.40 ~ 1.00	0.50	0.03	0.50
ZG00Cr16Ni5Mo	0.03	1.00	1.00	0.035	0.030	15.5 ~ 17.5	4.0 ~ 5.0	0.40 ~ 1.00	0.50	0.03	0.50

铸造用马氏体镍铬不锈钢的特点如下：

- 1) 为了改善铸造性能，适当提高了硅含量。

- 2) 钢中加入少量钼，用来细化铸钢的组织。
- 3) 钢中加入质量分数为 0.50% 的钨，用来改善钢的耐泥沙磨蚀性。
- 4) 铸造用钢放宽对磷的控制，有利于改善铸钢的流动性。

铸造用钢主要用于铸造水电站的水轮机转轮等，重量在几十吨至数百吨的大型铸件。

2. 标准变形用马氏体镍铬不锈钢

变形用钢按照含碳量（质量分数），可分为低碳级 $C \leq 0.06\%$ 和超低碳级 $C \leq 0.030\%$ 两类。目前我国仅 05Cr13Ni5Mo 钢号列入低碳级标准。美、法、德和我国列入标准的低碳马氏体镍铬不锈钢的化学成分见表 4-2。

表 4-2 低碳马氏体镍铬不锈钢的化学成分

钢 号	标 准	化学成分（质量分数，%） ≤								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
05Cr13Ni5Mo (中国)	GB/T 20878—2007	0.050	0.60	0.50 ~ 1.00	0.030	0.030	11.50 ~ 14.00	3.50 ~ 5.50	0.50 ~ 1.00	—
S 41500 (美国)	UNS	0.050	0.60	0.50 ~ 1.00	0.030	0.030	11.50 ~ 14.00	3.50 ~ 5.50	0.50 ~ 1.00	—
S 42400 (美国)	UNS	0.060	0.30 ~ 0.60	0.50 ~ 1.00	0.030	0.030	12.00 ~ 14.00	3.50 ~ 4.50	0.30 ~ 0.70	—
Z4 CND 13-4M (法国)	AFNOR NF A32-059-1984	0.060	0.80	1.00	0.030	0.030	12.00 ~ 14.00	3.50 ~ 4.50	0.70	—
Z4 CND 16-4M (法国)	AFNOR NF A32-059-1984	0.060	0.80	1.00	0.030	0.030	15.50 ~ 17.50	4.00 ~ 5.50	0.70 ~ 1.50	—
X3CrNiMo 13-4 (德国)	NF EN 10088/3—1995	0.050	0.70	1.50	0.040	0.015	12.00 ~ 14.00	3.50 ~ 4.50	0.30 ~ 0.70	≥0.020
X4CrNiMo16-5-1 (德国)	NF EN 10088/3—1995	0.060	0.70	1.50	0.040	0.015	15.00 ~ 17.00	4.00 ~ 6.00	0.80 ~ 1.30	≥0.020

表 4-2 中所列低碳级钢号，可归纳为以下三种钢号：0Cr13Ni4Mo、0Cr13Ni5Mo 和 0Cr16Ni5Mo。另外，德国标准中两个钢号，要求 $N \geq 0.020\%$ （质量分数）和 $S \leq 0.015\%$ （质量分数），这种规定是合理的和科学的。

超低碳级钢为研制新钢号，均为非标准钢号，表 4-2 中均未列入。

3. 超低碳级马氏体镍铬不锈钢

近期发展迅速的超低碳级和超低碳氮级钢，具有优良的强度、韧性和焊接性。这些新钢号均未列入标准。表 4-3 列出部分超低碳马氏体镍铬不锈钢的化学成分。其共同特点是降低了含碳量，添加适量的氮来保持钢的优良综合性能和焊接性。

表 4-3 部分超低碳马氏体镍铬不锈钢的化学成分

钢 号	化学成分（质量分数,%）≤										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti（V）
13Cr-5NiMo （美国）	0.010	0.20	0.50	0.030	0.030	13	4.5	1.0	0.05 ~ 0.08	0.50	0.30
12Cr-6NiMo2.5 （美国）	0.010	0.20	0.50	0.030	0.030	12	6.0	2.5	0.05 ~ 0.08	0.50	0.30
12Cr-4.5Ni-1.5Mo （法国）	0.015	0.40	2.00	0.030	0.002	11.00 ~ 13.00	4.00 ~ 5.00	1.00 ~ 2.00	≥0.012	—	—
12Cr-6.5Ni-2.5Mo （法国）	0.015	0.40	2.00	0.030	0.002	11.00 ~ 13.00	6.00 ~ 7.00	2.00 ~ 3.00	≥0.012	—	—
YUS350（日本）	0.010	0.30	0.60	0.020	0.015	13.5	5.5	1.0	—	—	Nb 0.10
00Cr13Ni4Mo （中国）	0.030	0.80	0.40 ~ 1.00	0.030	0.030	12.00 ~ 14.00	3.50 ~ 4.50	0.50 ~ 1.00	0.04 ~ 0.08	—	—
00Cr13Ni5Mo （中国）	0.030	0.80	0.40 ~ 1.00	0.030	0.030	12.00 ~ 14.00	4.00 ~ 6.00	0.50 ~ 1.00	0.04 ~ 0.08	—	—
00Cr16Ni5Mo （中国）	0.030	0.80	0.40 ~ 1.00	0.030	0.030	15.50 ~ 17.50	4.00 ~ 6.00	0.50 ~ 1.00	0.04 ~ 0.08	—	—

4.1.3 马氏体镍铬不锈钢的特点

1. 钢的组织结构特点

低碳和超低碳马氏体镍铬不锈钢中，尽管降低了含碳量，同时增加了含镍量和含氮量，但钢在高温下仍然呈亚稳奥氏体状态。淬火后，室温时为低碳板条状马氏体和少量铁素体、残留奥氏体的复相组织。回火后，得到在马氏体基体上均匀分布着逆变奥氏体的组织。这种组织消除了高碳马氏体的脆性，提高了钢的塑性和韧性，显著地改善了钢的焊接性。

2. 优良的焊接性

对于低碳和超低碳马氏体镍铬不锈钢，由于碳的质量分数已降低到 0.050%、0.030%，甚至 0.015% 的水平，自高温奥氏体状态冷却到室温时，尽管大部分转变为低碳马氏体组织，但是没有十分明显的淬硬倾向。焊后不同的冷却速度，对焊缝和热影响区硬度没有显著的影响。焊后经回火处理后，由于逆变奥氏体均匀地分布在回火马氏体基体上，使焊缝和热影响区具有较高的强度和良好的韧性。表 4-4 列出 0Cr13Ni5Mo 同材质焊接焊缝金属的力学性能。

表 4-4 0Cr13Ni5Mo 同材质焊接焊缝金属的力学性能

焊接材料	焊接方法	热处理工艺	室温力学性能			
			$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta_s (\%)$	A_{KV}/J
0Cr13Ni5Mo 焊条	焊条电弧焊	焊态	985	1140	3	26.3
		590℃, 12h	705	860	20	58.4
00Cr13Ni5Mo 焊丝	氩气保护焊	焊态	890	1000	12	37.3
		590℃, 12h	660	795	19	81.8

随着钢中含碳量的降低，马氏体镍铬不锈钢的焊接性会进一步改善。采用同材质焊接时，通常不需要预热，或仅需要低温预热，但是需要焊后回火处理，以恢复钢的塑性。

3. 良好的耐磨蚀性能

焊接同材质部件后，通过回火处理，部分低碳马氏体可以发生 M→A 转变产生逆变奥氏体，从而得到在回火马氏体基体上均匀分布逆变奥氏体的复相组织。这种组织具有较高的硬度和优良的耐冲击韧性，能显著提高耐磨蚀性能。该特点是低碳马氏体镍铬不锈钢大量用于制造和修复水力发电用水轮机的重要原因。表 4-5 列出了 00Cr13Ni5Mo 钢的耐磨蚀性能。从表中磨损速度可知：00Cr13Ni5Mo 钢的耐磨蚀性优于奥氏体不锈钢而接近于奥氏体沉淀硬化不锈钢。

表 4-5 00Cr13Ni5Mo 钢的耐磨蚀性能

钢 号	硬度 HBW	试验时间 /h	磨损速度 / [mg/ (cm ² · h)]
ZG30	121	4	7.47
0Cr18Ni9	158	4	4.63
0Cr13Ni4	253	4	4.87
0Cr13Ni6	269	4	4.80
17-4PH	321	4	4.35
00Cr13Ni5Mo	285	4	1.12

注：试验条件：黄河花园口原型砂，含砂量 50kg/m³，转速 13.24 ~ 14.45m/s。

4.1.4 马氏体镍铬不锈钢的用途

1. 铸造马氏体镍铬不锈钢的用途

铸造马氏体镍铬不锈钢主要用于铸造大型水轮机的轮轴、下冠、环件及叶片等。单台水轮机的转轮直径为 10m，重量为 470t。每个转轮上安装 15 个叶片，重量约数十吨。这些部件用铸钢制成，通过焊接成为整体。使用的钢号全部为低碳马氏体镍铬不锈钢及焊材。

2. 变形马氏体镍铬不锈钢的用途

变形钢材主要应用于下列几个领域：板材、管材用于制设备结构件、油气输送管道。线材主要用于制造焊条和各种自动焊接用焊丝、焊带。

作为焊丝材料，大量用于大型水轮机过流部件磨损后的堆焊修复。例如：水轮机的过流部件下冠、下环、叶片等，长期承受含泥沙水流的冲刷，磨损磨蚀比较严重，需要定期堆焊修复后才能继续使用。堆焊用焊丝均为 00Cr13Ni4Mo、00Cr13Ni5Mo 等焊材。

另外，炼钢厂连铸机用拉坯辊，长期处于高温和水冷双重作用下工作，容易产生冷热疲劳裂纹和磨损。拉坯辊的修复同样使用超低碳马氏体镍铬不锈钢焊材。

随着新钢种的不断开发和应用，超低碳马氏体镍铬不锈钢已在核电工程、高速水翼舰船、汽车部件等方面取得新的应用。

4.2 马氏体镍铬不锈钢中合金元素的作用

本节着重介绍合金元素在焊接用马氏体镍铬不锈钢中的作用。

4.2.1 碳元素的作用

1. 高温形成奥氏体和碳化物

碳、镍、铬等元素的匹配，确保钢在高温时呈现出奥氏体。这种亚稳态奥氏体是淬火后形成马氏体的基础。与此同时，碳还同铬形成碳化物、冷却时沿晶界析出。

2. 降低钢的焊接性

从焊接角度出发，碳是有害元素。在焊材中随含碳量的增加，焊接部位金属的韧性下降，产生裂纹的敏感性增强。尽管马氏体镍铬不锈钢中碳的质量分数已降至 0.050% 和 0.030% 水平，但从改善焊接性的角度考虑，希望继续降低含碳量。目前超级马氏体镍铬不锈钢，作为焊材用钢的含碳的质量分数已降至 0.010% 的水平。总之，随含碳量的下降，淬火后或者焊后冷却过程会形成细小板条状马氏体组织，使钢的韧性升高，焊接性显著改善。

3. 降低钢的耐蚀性

碳对马氏体镍铬不锈钢的耐蚀性产生不利影响。随钢中含碳量增加，焊后回火处理时，沿晶界析出的碳化铬数量增多，造成晶内贫铬，降低耐蚀性。

综上所述，作为焊材，希望尽量降低含碳量，这是马氏体镍铬不锈钢的发展方向。目前该类钢，将碳的质量分数控制在 0.050%、0.030%、0.015% 三级。随着冶炼技术的发展，更低含碳量的马氏体钢将会出现。现已出现以氮代碳的超级新钢种。

4.2.2 镍元素的作用

1. 高温形成奥氏体

镍为奥氏体形成元素。在钢中加入质量分数为 3.0% ~ 7.0% 的镍，同铬、碳一起保持钢在高温时呈现奥氏体状态，以便淬火后形成马氏体，这也是加镍的主要作用。但是，镍加入量过高，会增加奥氏体的稳定性，降低钢的淬火能力，影响钢的综合性能。

2. 改善钢的强度和韧性

镍能提高低碳马氏体镍铬不锈钢的屈服强度和冲击韧度。当含镍的质量分数为 7.0% 时，达到最佳值，继续提高含镍量会引起相反的效果。这是因为镍含量过高，会增强奥氏体的稳定性，降低淬火效果的缘故。表 4-6 列出了镍对铸造马氏体镍铬不锈钢室温力学性能的影响。

表 4-6 镍对铸造马氏体镍铬不锈钢室温力学性能的影响

主要化学成分（质量分数，%）					室温力学性能			
Ni	Cr	Si	C	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ （%）	φ （%）	A_{KV} /J
5.0	11.3	0.55	0.023	1013.4	898.3	15	57	21.6
5.8	12.0	0.60	0.016	985.8	903.1	14	51	45
6.9	11.4	0.47	0.023	1013.4	944.5	15	55	49
7.0	10.8	0.69	0.014	1089.2	937.6	18	59	49
8.0	12.0	0.77	0.016	1068.6	930.7	16	52	35.2

注：热处理工艺为 1038℃ × 1h + 454℃ × 3h。

3. 改善钢的耐蚀性

镍能改善马氏体镍铬不锈钢在还原性介质中的耐气蚀性。图 4-1 示出镍对 Cr13 不锈钢耐气蚀性的影响。随着含镍量的增加，钢的气蚀速度明显降低。

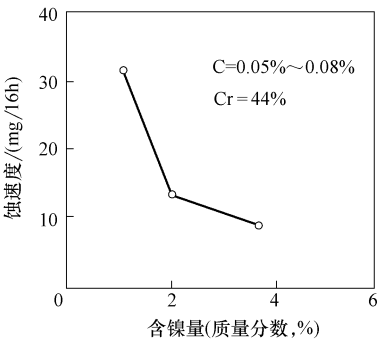


图 4-1 镍对 Cr13 不锈钢耐气蚀性能的影响

4.2.3 铬和钼元素的作用

1. 铬元素的作用

铬元素在马氏体镍铬不锈钢中的作用，与在马氏体铬不锈钢中的作用相似。

铬与镍、碳等元素匹配，保持钢在高温下处于奥氏体状态，经淬火得到马氏体；另外，铬保持钢的不锈性和耐气蚀性能。这是铬在钢中的主要作用。

2. 钼元素的作用

马氏体镍铬不锈钢中，加入质量分数为 0.50% ~ 3.0% 钼的作用如下：首先，加入钼可减缓回火过程碳化铬的析出速度，提高钢的回火稳定性。其次，钼可以提高钢的强度，同时不降低韧性，有利于改善耐气蚀性能和耐磨蚀性能。但是，钼含量过高会促进铁素体形成而产生不利影响。

4.2.4 氮元素的作用

氮元素是马氏体镍铬不锈钢中重要合金化元素。氮在超低碳和超级马氏体钢中日益显现它的重要作用。归纳起来氮在马氏体钢中的作用有以下几个方面。

1. 以氮代碳保持钢在高温时呈现奥氏体状态

在马氏体镍铬不锈钢中，随着含碳量的降低，为了保持高温下具有奥氏体组织，淬火后得到马氏体，就需要补充相应数量的奥氏体形成元素，氮就是最理想的补充元素。因为，氮的奥氏体形成能力与碳相同；氮对钢的强化作用大于碳；氮还可以弥补碳的不利影响，如改善耐蚀性和焊接性等。

氮不仅可以替代碳对钢在高温时的组织结构作用，还能替代碳在淬火后形成马氏体过程中的作用。含氮的低碳钢，淬火后除形成板条状低碳马氏体外，同样还会形成颗粒更细的、强度和韧性更高的氮马氏体组织。这种氮马氏组织使回火钢具有更为优良的综合性能。

2. 氮对钢的强化作用

氮对马氏体镍铬不锈钢的强化作用，包括固溶强化和氮化物析出两种强化方式，总的强化作用比碳强。氮化物强化的特点是沿晶内析出，而碳化物强化是沿晶界析出。因此，氮在提高强度，特别是提高屈服强度的同时，对塑性和韧性的影响较小。表 4-7 列出氮对马氏体镍铬不锈钢力学性能的影响。

表 4-7 氮对马氏体镍铬不锈钢力学性能的影响

钢 号	含氮量 (质量分数, %)	室温力学性能			
		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)
0Cr13Ni5Mo	—	798	716	22	78.7
	0.018	1120	1020	19	—
	0.054	1150	930	18	—
00Cr13Ni5Mo	—	880	735	16.1	65.3
00Cr13Ni5	0.025	836	788	15.8	73.0

注：热处理工艺为：1050 ~ 1000℃ 淬火、500 ~ 600℃ 回火。

氮对钢的强化作用，还表现在提高耐磨性能和耐磨蚀性能方面。

表 4-8 列出碳、氮含量与 Cr13Ni11Mo 钢磨损量。表中的数据，是对连铸机拉坯辊的磨损试验测得的结果。用氮强化的低碳马氏体镍铬不锈钢的耐磨性，优于用碳强化的同类钢号。

表 4-8 碳、氮含量与 Cr13Ni4Mo 钢磨损量

钢 号	[C] (%)	[N] (%)	磨损率 (%)	磨损比
1Cr13Ni4Mo	0. 12	—	$\frac{4.75 \sim 5.00}{4.88}$	1.39
0Cr13Ni4MoN	0.036	0.13	$\frac{3.42 \sim 3.58}{3.51}$	1.00

① 分子为波动范围，分母为平均值。

含氮马氏体钢耐磨性高的原因，是由于回火处理时，氮马氏体钢中析出的 $(\text{Fe}、\text{Cr})_2\text{N}$ 比碳马氏体钢中析出的 $(\text{Fe}、\text{Cr})_7\text{C}_3$ 的颗细小，而且弥散度高，从而提高了钢的韧性和耐磨性。

图 4-2 示出含碳、氮马氏体不锈钢的回火温度与硬度的关系。

3. 改善焊缝金属的冶金质量

在低碳和超低碳马氏体镍铬焊材用 Cr13Ni4Mo、Cr13Ni5Mo、Cr13Ni6Mo 等钢中，加入微量氮（质量分数小于 0.10%），可以显著降低焊缝金属中 δ 铁素体的数量，从而改善了焊缝的冶金质量。因为，焊缝金属中晶粒粗大的 δ 铁素体，使回火后焊缝金属的韧性下降。同时还增强对冷裂纹的敏感性。为此，要求焊缝金属中 δ 铁素体的质量分数控制在 5.0% 以下。

前面对氮在马氏体镍铬不锈钢中的作用只作了简单介绍。但是，氮在超低碳马氏体钢中所起作用的重要性，会日益显现出来。

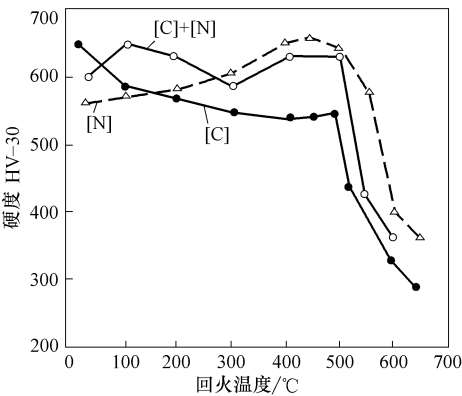


图 4-2 含碳、氮马氏体不锈钢的回火温度与硬度的关系

4.2.5 铌元素的作用

超低碳马氏体镍铬不锈钢，作为焊材已得到迅速发展。钢中加入微量铌（质量分数为 0.04% ~ 0.10%）会对钢的各项性能产生良好的作用。

1. 提高钢的强度

图 4-3 示出铌对焊接用 00Cr13Ni5Mo 钢室温强度的影响。从图中数据可知：微

量铌能显著提高钢的抗拉强度和屈服强度。微量铌在钢中形成化合物 Nb(CN)，回火处理时以细小的弥散状析出而使钢强化。

2. 提高钢的冲击韧性

微量铌合金化的超低碳马氏体镍铬不锈钢，不仅具有高强度，而且具有高韧性。表 4-9 列出铌、氮对马氏体镍铬不锈钢韧性的影响。从表中数据可知：铌对提高韧性的作用，比氮要强。

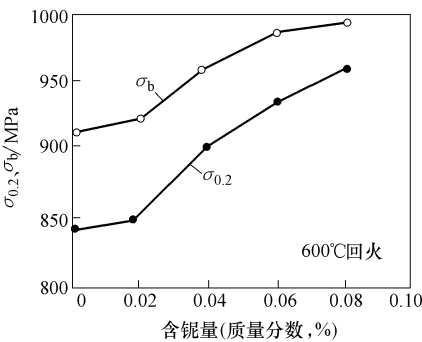


图 4-3 铌对焊接用 00Cr13Ni5Mo 钢室温强度的影响

表 4-9 铌、氮对马氏体镍铬不锈钢韧性的影响

钢 号	[C]	[N]	[Nb]	回火温度 /℃	冲击吸收能量 /J
	(质量分数,%)				
0Cr13Ni5Mo	0.038	0.018	—	600	140
0Cr13Ni5MoN	0.032	0.054	—	600	180
00Cr13Ni5MoNb	0.035	0.008	0.058	520	205

3. 改善钢的焊接性

表 4-10 列出了 00Cr13Ni5Mo (Nb) 钢焊材的力学性能。从表中数据可知：含铌钢的室温力学性能高于无铌钢。另外，含铌钢焊后不需要进行回火处理，其力学性能均能达到母材的水平。

表 4-10 00Cr13Ni5Mo (Nb) 钢焊材的力学性能

钢 号	状态	热处理	室温力学性能				
			σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)	A_{KV} /J
00Cr13Ni5Mo	母材	回火	880	735	16.1	65.3	103
	焊态	无	1110	985	12.7	63.3	57
		回火	890	815	19.9	70.0	92
00Cr13Ni5MoNb	母材	回火	1031	908	22.0	71.0	278
	焊态	无	1093	1034	24.0	74.0	—
		回火	1085	1083	26.0	75.0	—

微量铌对超低碳 Cr13Ni5Mo 型焊材的焊接性具有有利的作用，是因为铌对碳、氮有很强的亲和力。焊接时，钢中铌首先形成 NbN，随后形成 NbC 和 Nb(CN)。铌将钢中游离的碳和氮全部固定起来，消除了碳化物 (Fe, Cr)₂₃C₆ 给焊缝金属带来的危害。焊后回火时，NbN、Nb(CN)、NbC 以细小弥散状分布在钢的基体上，

显著地改善了钢的力学性能。

4.3 马氏体镍铬不锈钢冶炼操作要点

4.3.1 钢中氢含量的控制

1. 氢对马氏体镍铬不锈钢的危害

(1) 氢使钢脆化而失去使用价值 在不锈钢系列中, 马氏体不锈钢是对氢脆最敏感的钢系。由于晶体结构和马氏体转变等原因, 造成了氢在钢中溶解度的急降, 从而导致氢脆现象发生。

氢在奥氏体中的溶解度远远高于在铁素体与马氏体中的溶解度。奥氏体在高温冷却过程中产生 $A \rightarrow M$ 转变时, 氢的溶解度迅速下降, 导致大量氢气析出。氢在析出过程伴随发生由氢原子聚合成氢分子的聚合反应, 即 $2H \rightarrow H_2$ 。聚合反应时会产生巨大的压应力, 该压应力会超过钢的强度。在温度应力的双重作用之下, 金属内部产生大量的微细裂纹。最终导致转变产物马氏体基体上分布着大量微细裂纹, 使钢的硬度升高、塑性下降而脆化。这就是氢对马氏体镍铬不锈钢造成的最大的危害——氢脆。

(2) 氢在钢中的最高允许含量 Cr13、Cr13Ni5Mo 类型的马氏体不锈钢, 特别是作为焊接材料使用的钢中, 要求氢的质量分数应不大于 3.0×10^{-6} 。这个数据是对焊缝金属提出的。如果用作非焊接材料时, 应当适当放宽, 通常将氢的质量分数控制在不大于 4.0×10^{-6} 。

采用中频感应炉冶炼时, 通常的工艺方法可以达到钢中氢的质量分数不大于 4.0×10^{-6} 的水平; 如要求达到不大于 3.0×10^{-6} 水平时, 需要采取特殊措施, 但是合格率比较低。

采用真空感应炉冶炼时, 比较容易达到钢中氢的质量分数不大于 3.0×10^{-6} 水平。通常真空冶炼脱氢效果很好, 钢中氢的质量分数可达到不大于 2.0×10^{-6} 水平。

2. 中频感应炉冶炼钢中含氢量的控制

中频感应炉冶炼马氏体镍铬不锈钢时, 为了控制钢中含氢量, 应当注意下列操作要点。

(1) 强化对炉料和渣料的烘烤制度

1) 直接加入钢液的炉料。加入前必须除去油污, 并在 400°C 左右充分烘烤。烘烤后的炉料应当及时使用。

2) 造渣材料的烘烤: 冶炼低氢钢时, 应选用中性渣。中性渣由粘土耐火材料碎块 (约 80%) 与萤石 (约 20%) 组成。渣料应在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 下保温烘烤, 热态下使用。

(2) 强化对耐火材料和钢包的干燥与烘烤 浇注系统使用的漏斗、中注管、保温帽、保护渣等，均应在 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 下充分干燥，除去水分。

浇注用钢包，应预先烘烤至 700°C 左右，保持 $1 \sim 2\text{h}$ ，出钢时使用。

修补后的坩埚内壁、出钢口等部位，应烘烤 $1 \sim 2\text{h}$ ，完全烧结后方可使用。

(3) 降低炉渣碱度 碱性渣对大气隔离作用比酸性渣差。冶炼马氏体不锈钢时，选用中性渣，降低炉渣碱度，强化隔离作用。炉渣的隔离作用对降低钢液含氢量有明显效果。

(4) 控制冶炼环境的湿度 冶炼车间环境湿度对钢中含氢量有显著的影响。图 4-4 所示为大气中水分含量与钢液含氢量的关系。从图中数据可以看出：随着大气湿度的增大，钢液中的含氢量升高，另外炉渣的隔离作用对减少钢液含氢量是显著的。因此，冶炼马氏体镍铬不锈钢时，应当选择在湿度不大于 60% 的干燥环境进行。

(5) 钢包底吹氩降低含氢量 吹氩用气必须经过干燥脱水装置充分脱水，否则将会得到相反的结果。氩气流量根据钢包容量而定；供气压强以液面轻微沸腾为宜；吹氩时间以浇注温度而定。钢包吹氩是降低钢中含氢量的有效措施。

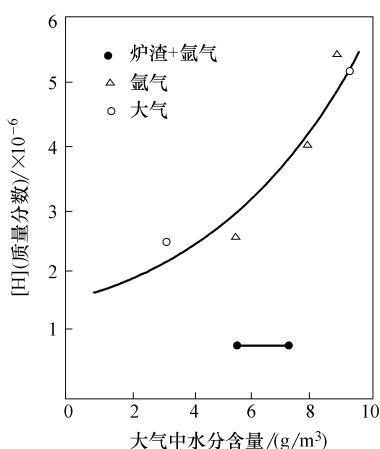


图 4-4 中频感应炉冶炼 0.18C-2.5Cr-1.2Mo 钢时大气水分含量与钢液含氢量的关系

3. 真空感应炉冶炼钢中含氢量的控制

真空冶炼是生产低氢钢的最佳方法。通过真空感应冶炼的超低碳（碳的质量分数不大于 0.030% ）和极低碳（碳的质量分数不大于 0.015% ）镍铬不锈钢中，含氢量（质量分数）可以达到 2.0×10^{-6} 水平。

(1) 真空冶炼脱氢的基础条件 根据西华特定律，钢液中含氢量 $[H]$ 与真空冶炼时炉内氢气的分压力 p_{H_2} 之间存在下列关系：

$$[H] = K_H p_{H_2}^{0.5}$$

式中 K_H ——常数，即 $p_{H_2} = 1\text{MPa}$ 时氢在钢液中的溶解度。

钢液中的含氢量与真空炉内炉气的氢气分压强 p_{H_2} 的平方根成正比。真空感应炉内真空度越高，钢中溶解的氢越少。通过冶炼时炉内真空度的控制，达到控制钢中含氢量的目的。

图 4-5 示出纯铁液中氢的溶解度与真空度的关系。由于氢在钢液中不形成化合物，合金元素的含量对氢在钢中溶解度的影响不明显，故图中的关系可以代表氢在马氏体镍铬不锈钢中的近似关系。

(2) 冶炼真空度与钢中含氢量的控制 真空感应炉冶炼为钢液脱氢提供了优良的条件。根据图 4-5 可以预测出冶炼马氏体镍铬不锈钢时，为使氢的质量分数小于 3.0×10^{-6} 所需要的精炼真空度。表 4-11 列出真空感应炉冶炼时钢中含氢量与真空度关系。真空感应炉精炼期，真空度通常均在 0.5 ~ 5Pa，完全可以满足钢液脱氢的要求。因此使用真空感应炉，可以生产出氢的质量分数低于 3.0×10^{-6} 的马氏体铬和镍铬不锈钢。

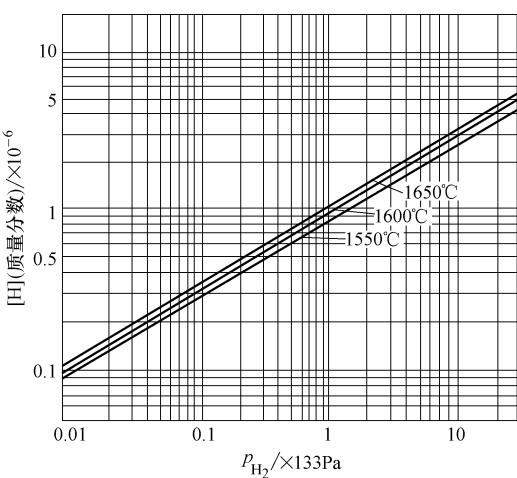


图 4-5 在纯铁液中氢的溶解度与真空度关系

表 4-11 真空感应炉冶炼时钢中含氢量与真空度关系

Fe-Cr18.5 钢（实际值）		Fe-Cr13-Ni5Mo（预测值）	
真空度/Pa	含氢量/ $\times 10^{-6}$	真空度/Pa	含氢量/ $\times 10^{-6}$
931	3.7	1330	3.0
133	1.6	660	2.0
0.01	0.5	0.13	1.0

为了使冶炼过程顺利进行，还必须采取以下措施：炉料的清洁与干燥、炉体的漏气率需合格、钢液用电磁搅拌等。

(3) 严格控制炉体的压升率 炉体的压升率是表示炉子泄漏情况的指标。有时尽管真空度很高，一旦停抽真空时，炉内真空度迅速下降。这种情况表明，真空机组抽气能力很大，而炉体漏气量也大，大量空气穿膛而过，俗称“过堂风”。这给钢液脱氢和冶金质量带来不利影响。大量湿度较高的冷空气进入熔炼室，越过高温钢液表面，会给脱氢带来不利影响。因此，必须严格控制炉体压升率，不得超标。500kg 以下容量炉子压升率应小于 $5 \times 10^{-3} Pa/h$ ；500kg 以上容量炉子压升率应小于 $1 \times 10^{-1} Pa/h$ 。

(4) 入炉原材料、耐火材料的烘烤与干燥 炉料应清洁无油污，减少带入的碳氢化合物。浇注用耐火材料，如流钢槽、挡渣器、浇口、保温帽，以及锭模等，应烘烤后使用，以降低浇注过程钢液增氢。通常在真空下浇注时，因为浇注系统耐火材料烘烤不当，能使钢液增氢量（质量分数）达到 $(0.5 \sim 1.0) \times 10^{-6}$ 。

(5) 改善脱氢过程动力学条件 大量氢气是在熔化期去除。特别在熔化期末，

借助熔池中碳氧沸腾，为脱氢提供了有利条件。精炼期主要进行深度脱氢。为了提高脱氢效率，应当起动电磁搅拌或采取大功率短期搅拌，来改善脱氢的动力学条件。由于氢在钢液中扩散速度比氧、氮快，精炼期的真空度、精炼时间以及温度，完全满足脱氢的要求。所以在完成钢液脱氧和降氮的同时，含氢量也达到最低水平。

4.3.2 钢的微量氮合金化及冶炼操作

焊接用低碳和超低碳马氏体镍铬不锈钢中，为了弥补因降碳而造成的强度损失和减少钢中铁素体数量，需要加入质量分数为 0.020% ~ 0.080% 的氮。为了使氮有效地加入钢中，要求冶炼过程提供相应的控氮措施。以下介绍中频感应炉和真空感应炉冶炼时的控氮措施。

1. 中频感应炉冶炼时的控氮措施

(1) 平衡原始配料中的含氮量 为了把握冶炼过程的主动，原始配料中含氮量最好控制在成品钢目标含氮量的 30% 左右。因为冶炼过程的熔化期、精炼期和出钢浇注过程，均发生增氮现象。

由原材料铬铁、纯铁、返回料等带入的氮量力求稳定。准确掌握铬铁含氮量尤其重要。因为铬铁带入氮量占炉料带入总氮量的 70% ~ 80%。为了避免冶炼操作的被动，控制原始配料中的含氮量是必要的控氮措施。

(2) 控制熔化期钢液自大气吸氮 中频感应炉冶炼铬不锈钢时，当铬铁随炉料装入坩埚加热熔化时，熔化期钢液自大气吸收的氮量，占冶炼全程吸收氮量的 90% 左右。熔化期是主要增氮的过程，而铬铁又是重要的吸收氮的炉料。选择好铬铁的加入方式，是降低熔化期增氮的关键。

表 4-12 列出冶炼铬不锈钢时铬铁加入方式与熔化吸氮量。从表中数据可以看出，熔化期末，将铬铁分批加入钢液是避免吸氮的最佳方式。因此，为了减少熔化期含铬钢液自大气吸收氮，熔化期末调整好炉渣流动性之后，提高加热功率，分批加入铬铁是控氮的又一重要措施。

表 4-12 冶炼铬不锈钢时铬铁加入方式与熔化吸氮量

铬铁种类	加入方式	计算带入 [N]	熔清钢液 [N]	熔化期吸收 [N]
		(质量分数, %)		
普通铬铁 FeCr69C0.03	装入坩埚加热熔化	0.0196	0.0375	0.0179
真空铬铁 ZKFeCr67C0.02	装入坩埚加热熔化	0.0140	0.0882	0.0742
	熔化期末加入钢液	0.0140	0.0142	0.0002

(3) 钢液增氮用铁合金的选择 选择含氮量高、氮分布均匀稳定、易熔化的增氮用铁合金，对精确控制成品钢中的含氮量具有重要意义。表 4-13 列出含氮铁合金的特性。

表 4-13 含氮铁合金的特性

含氮铁合金	熔点 /℃	[N]	[C]	[Cr] [Mn]	特 性
		(质量分数, %)			
氮化铬铁	约 1600	5	0. 06	60	熔点高, 熔速慢、氮不均匀
氮化锰铁	约 1380	5	1. 00	75	熔点低、含碳高、氮均匀
氮化金属锰	约 1250	6	0. 05	90	熔点低、易熔化、氮均匀

如果钢中加氮量与含锰量匹配合适, 选用氮化金属锰作为增氮合金最合适。因为氮化金属锰中含氮量均匀稳定、熔点低、熔化迅速, 能精确控制含氮量。

使用氮化铬铁时, 要注意氮在合金中分布很不均匀, 氮的偏析比较严重。对同批号氮化铬铁要多点取样, 分析含氮量, 然后通过试用才能确定含氮量。

(4) 微量氮合金化操作 含氮铁合金的加入量多少, 应当以钢液扩散脱氧中期, 取样分析钢中含氮量为基准计算得出。氮的回收率可按 96% ~ 100% 计算。

含氮铁合金的加入时间, 应当在钢液终脱氧之前。含氮铁合金加入后的 3 ~ 5min 内, 要求大功率搅拌或电磁搅拌钢液, 使其熔化和分布均匀, 然后进行终脱氧和出钢。

含氮钢液的出钢温度不宜过高, 以减少出钢过程自大气中吸收氮。通常出钢过程钢液增氮量约占成品钢中含氮量 5% 左右。

2. 真空感应炉冶炼含氮钢的控氮措施

真空感应炉冶炼超低碳含氮马氏体镍铬不锈钢 00Cr13Ni5MoN、00Cr16Ni5MoN 等钢时, 需要对钢中含氮量进行有效控制, 以便获得良好的强化效果。

(1) 氮在马氏体镍铬不锈钢中的溶解度 在 98kPa、1600℃时, 氮在纯铁液中的饱和溶解度为 0.045%。随着钢液中含铬量和含碳量的增加, 氮的饱和溶解度升高。在 Cr = 13% (质量分数) 的钢中达到约 0.16%, 在 Cr = 16% (质量分数) 的钢中达到约 1.18%。随着温度的下降, 氮的溶解度变化不大, 随冶炼空间氮分压 p_{N_2} 的增加, 溶解度升高。

真空感应炉冶炼超低碳马氏体镍铬不锈钢中, 含氮量 (质量分数) 在 0.020% ~ 0.080%, 处于低含量水平, 远远低于氮的饱和溶解度。如果冶炼钢中含氮量接近或超过饱和含氮量时, 必须采取对冶炼空间增大氮气压强, 使其超过 1MPa, 否则得不到预期的含氮量。因为, 超过饱和溶解度的氮, 在钢液凝固时会逸出, 使钢锭内部形成大量气孔而报废。

(2) 钢液加氮的条件

1) 向钢液加氮的时间, 应当在精炼期结束, 钢液温度约 1600℃, 真空度 0.5 ~ 2.0Pa, 化学成分调整完毕。

2) 向炉内或熔炼室充入干燥的、含氮量 (质量分数) 不小于 99.8% 的氮气。氮气压强应稳定保持在 20 ~ 30kPa。氮气压强直接影响到氮的回收率。

图 4-6 示出真空感应炉冶炼时炉内氮气压强与氮回收率的关系。从图中可以看

出，当炉内氮气分压强达到 25 ~ 30kPa、氮的加入量（质量分数）为 0.05% ~ 0.10% 时，钢中氮的回收率达到 96% ~ 100%。

炉内充氩加氮达不到上述效果。表 4-14 列出真空感应炉冶炼 00Cr16Ni5Mo 钢时，炉内充入压强为 0.13MPa 氩气，并用含氮铬铁增氮时，氮的回收率情况。由于充入纯氩后，液面上氮的分压强 $p_{N_2} = 0$ ，氮会自钢液中逸出，导致氮的回收率下降，只有 60% ~ 75%。

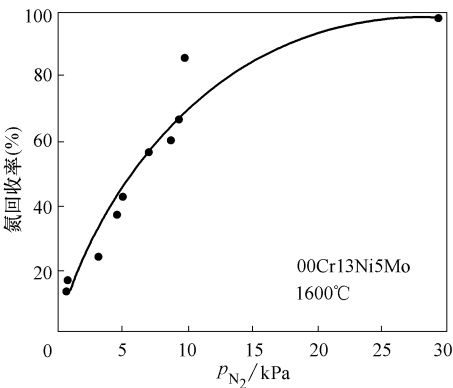


图 4-6 真空感应炉冶炼时炉内
氮气压强与氮回收率的关系

表 4-14 真空感应炉内充氩压强情况下氮加入量与氮回收率

钢 号	氮加入量 (质量分数, %)	成品含氮量 (质量分数, %)	氮回收率 (%)
00Cr16Ni5Mo (充氩压强为 130kPa)	0.12	0.084	70.0
	0.12	0.087	72.5
	0.13	0.096	73.8
	0.18	0.120	66.7
	0.22	0.140	63.7

熔炼室完成充氮之后，可以向钢液加入含氮合金。随后应采用大功率搅拌或电磁搅拌，以加快含氮合金的熔化和使氮均匀分布。

完成加氮操作后，立即进行终脱氧和出钢浇注。

(3) 含氮钢液的浇注 为了稳定钢中含氮量，出钢温度不宜过高。出钢浇注应当保持加氮时的氮气压强，直到钢锭凝固为止。这一点对冶炼含氮量接近饱和溶解度的钢尤其重要。如果抽除氮气而在真空下出钢浇注时，部分氮会逸出，使氮的回收率降低。当氮在钢液凝固时析出会产生钢锭内部气孔。

表 4-15 列出真空感应炉冶炼 00Cr16Ni5MoN 钢时的含氮量与钢锭的致密性。由于出钢浇注时，炉内氮气压强不足，钢液含氮量接近饱和溶解度的三个炉号钢锭内部出现大量气孔。含氮量低于饱和溶解度的另外三个炉号，在相同的氩气压强下却未发生氮的逸出现象，钢锭致密无气孔。但是，使用氩气保护，尽管 $p_{Ar} = 0.13 \text{ MPa}$ 时氮的回收率仅为 60% ~ 75% 仍然有大量的氮自钢中逸出。

总之，出钢浇注过程控制炉内氮气分压强对冶炼含氮量接近饱和溶解度的钢尤其重要。

表 4-15 真空感应炉冶炼 00Cr16Ni5MoN 钢时的含氮量与钢锭的致密性

化学成分 (质量分数, %)				钢锭含氮量 (质量分数, %)	钢锭的致密性
C	Cr	Ni	Mo		
0.009	14.85	4.73	0.84	0.159	大量气孔 ^①
0.009	14.68	4.53	0.93	0.175	
0.009	14.81	4.70	0.93	0.185	
0.008	15.76	4.95	0.97	0.084	无气孔 ^②
0.011	16.32	5.03	0.98	0.096	
0.011	16.26	5.01	1.03	0.120	

① 氮化铬铁在 $p_{N_2} = 0.13\text{MPa}$ 时加入钢液。

② 氮化铬铁在 $p_{Ar} = 0.13\text{MPa}$ 时加入钢液。

4.3.3 钢中 δ 铁素体含量的控制

1. 控制马氏体镍铬不锈钢中 δ 铁素体含量的作用

与马氏体铬不锈钢相比，马氏体镍铬不锈钢由于降低了含碳量而提高了钢的韧性；通过加入质量分数为 4% ~ 7% 的镍而降低了钢中 δ 铁素体含量；从而消除了焊后对冷裂纹的敏感性，提高了钢的强度。但是，随着含碳量的降低，淬火组织中 δ 铁素体含量增多，马氏体数量减少。经回火处理后，钢的韧性提高，硬度和强度下降。同时，焊后焊缝金属中 δ 铁素体数量增多，晶粒粗化，强度下降。因此，为了得到焊后优良的综合力学性能，必须对钢中 δ 铁素体的含量进行控制。

2. 钢中 δ 铁素体含量的控制方法

(1) 钢中 δ 铁素体的形成 δ 铁素体是在 Fe-Cr-Ni 三元合金凝固前沿，在 L + δ + γ 三相区内，随着温度的下降。自液态合金中与 γ 相同时析出。

马氏体镍铬不锈钢在高温下为亚稳奥氏体和少量 δ 铁素体组织。淬火后，在室温下由马氏体、 δ 铁素体、残留奥氏体组成。其中， δ 铁素体和残留奥氏体的数量约占 10% ~ 15%。由此可见， δ 铁素体是与化学成分相关的、高温下形成的组织。要控制其含量，必须通过调配钢中铁素体和奥氏体形成元素的含量来加以解决。

(2) 马氏体镍铬不锈钢中 δ 铁素体含量的控制方法 作为焊接用钢， δ 铁素体的允许含量随钢号不同而异。Cr13Ni5Mo、Cr13Ni4Mo 类钢中， δ 铁素体的允许含量（质量分数）应小于 5%；Cr16Ni5Mo 钢中，应小于 3%。

控制马氏体镍铬不锈钢中 δ 铁素体含量的方法：在化学成分规格范围内，通过合理调整奥氏体形成元素和铁素体形成元素的含量，利用舍夫勒组织相图来调整 δ 铁素体含量。

通常利用氮来调整镍当量，用铬来调整铬当量，以取得理想的 δ 铁素体含量。

现在以 00Cr13Ni5Mo 钢中 δ 铁素体含量的控制方法为例进行介绍如下。

1) 确定钢的控制成分。00Cr13Ni5Mo 钢用于生产 $\phi 1.2\text{mm}$ 自动焊丝，用于大

型水轮机部件磨损修复。该钢采用中频感应炉冶炼，钢的化学成分和控制成分列于表 4-16。控制成分作为调控钢中 δ 铁素体含量的基础。

表 4-16 00Cr13Ni5Mo 焊材钢的化学成分 (质量分数) (%)

钢的成分	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
规定范围	≤0.030	≤0.80	0.40 ~ 1.00	≤0.025	≤0.025	12.00 ~ 14.00	4.00 ~ 6.00	0.50 ~ 1.00	0.04 ~ 0.08
控制成分	0.025	0.50	0.80	0.015	0.010	12.50	4.80	0.60	—

2) 调控元素的确定。调整镍当量主要是通过添加氮元素。不宜用镍元素进行调控、应尽量节省镍资源和降低成本。碳元素不宜使用，因为冶炼钢中碳是有害元素，而且继续降碳有困难。锰元素可以使用，但用量有限。因此，主要使用氮元素来调整镍当量，而且对改善钢的性能是有利的。

氮的加入量 (质量分数) 分别为 0.040%、0.060%，其他元素与控制成分保持相同。设计的钢号为 2 号和 3 号，铁素体含量的调控见表 4-17。

表 4-17 00Cr13Ni5Mo 钢中铁素体含量的调控方法举例

钢号	化学成分 (质量分数,%)							镍当量	铬当量	铁素体含量
	N	C	Ni	Mn	Cr	Si	Mo	Ni _{eq}	Cr _{eq}	(质量分数,%)
1	—	0.025	4.80	0.80	12.50	0.50	0.60	5.95	13.85	7 ~ 8
2	0.04	0.025	4.80	0.80	12.50	0.50	0.60	7.15	13.85	0 ~ 1
3	0.06	0.025	4.80	0.80	12.50	0.50	0.60	7.75	13.85	0
4	0.04	0.025	4.80	0.80	12.80	0.50	0.60	7.15	14.15	3 ~ 4
5	0.04	0.025	4.80	0.80	13.10	0.50	0.60	7.15	14.45	4 ~ 5
6	0.04	0.025	4.80	0.80	13.40	0.50	0.60	7.15	14.75	6 ~ 7

调整铬当量主要是通过改变铬的含量。硅、钼元素的含量少，调整幅度小，通常不宜用来调整铬当量。而且一般情况很少调整铬当量。对于马氏体镍铬不锈钢，控制其铁素体含量，主要是通过加氮，对镍当量进行调整而达到目的。这里为了介绍调整方法，才进行了铬的调整。

本例设计三个不同含铬量 (质量分数) 12.80%、13.10%、13.40%，钢号是 4 号、5 号、6 号。钢中其他元素含量与 2 号相同，具体内容见表 4-17。

3) 利用焊缝金属的舍夫勒图确定 δ 铁素体含量。调整镍当量和铬当量的五个钢号和基础钢号 (1 号) 的镍当量和铬当量的计算值列于表 4-17。在舍夫勒图 4-7 中查出这些数据的位置。按照图中铁素体的含量分区线，就可以估计出钢中铁素体的近似含量。这是简便估算马氏体镍铬不锈钢中铁素体含量的常用方法。精确地测定钢中铁素体含量，是用试样在磁性测量仪中进行。对于炼钢操作来讲，舍夫勒图的解法很实用。

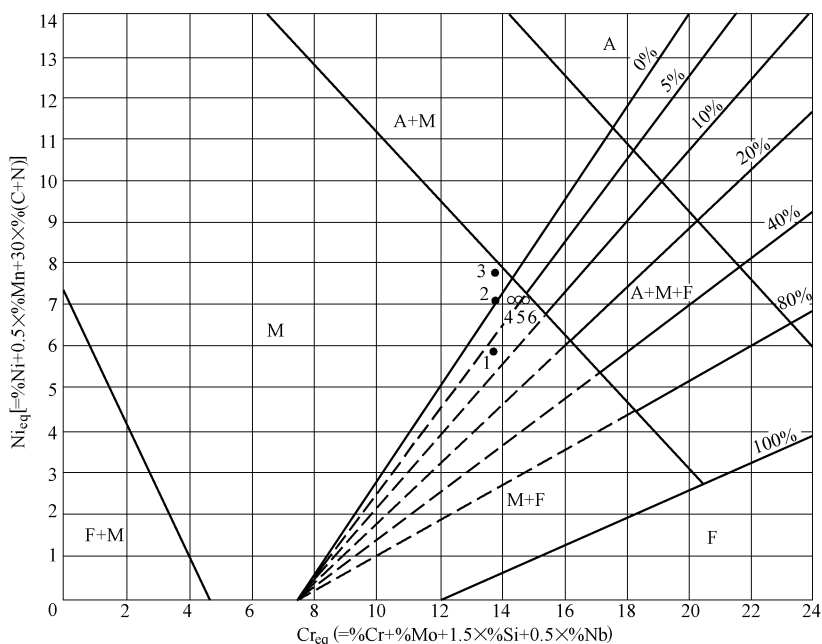


图 4-7 不锈钢焊缝金属舍夫勒相组织图（美国金属学会授权）

A—奥氏体 F—铁素体 M—马氏体

4.3.4 钢中硫和磷含量的控制

作为焊接用钢，对钢中硫、磷含量有较严格的要求。特别是超低碳马氏体镍铬不锈钢，用于制造高强度部件及其焊材时，要求很低的硫含量。部分国外钢号，例如：00Cr12Ni4M。钢规定含硫量（质量分数）为 0.0020%；00Cr13Ni5MoNb 钢中元素含量（质量分数）：C=0.010%，S≤0.0020%。对含磷量（质量分数）的要求均在 0.015% 以下。因此，控制钢中硫、磷含量成为一项重要任务。

1. 钢中含磷量的控制

（1）磷对马氏体镍铬不锈钢的危害 磷的危害主要表现在同铁、镍形成低熔点共晶，引起焊后热裂纹。Fe-P 系中，共晶熔点为 1050 ~ 1260℃；Ni-P 系中，共晶熔点为 880 ~ 1106℃。但是，由于磷在 γ-Fe 和 δ-Fe 中的溶解度高，在通常钢中含磷量水平下，不会形成低熔点共晶析出。因此，在马氏体镍铬不锈钢中，磷的危害远小于硫。作为焊接材料钢，要求把含磷量（质量分数）控制在 0.010% 以下，才能够满足使用要求。

焊接材料中的允许含磷量，与焊缝中 δ 铁素体含量有关。随焊缝中 δ 铁素体含量的增加，允许含磷量水平升高。焊缝中含体积分数为 5% 左右 δ 铁素体时，磷的安全含量（质量分数）可增加到 0.015%。因为，磷在 δ 铁素体中的溶解度，比在 γ-Fe 中高，焊缝中存在的 δ 铁素体，具有抑制磷的有害作用的功能。

(2) 控制钢中含磷量的措施 感应炉冶炼不具备脱磷的条件。冶炼过程主要依靠选择低磷炉料，来控制成品钢中含磷量。目前国产的原材料含磷量较低，可以保持冶炼成品钢中磷的质量分数小于 0.010%。

表 4-18 列出冶炼 00Cr13Ni5MoNb 钢配料计算平衡含磷量。采用部分返回料用真空感应炉冶炼时，配料计算平衡含磷量（质量分数）为 0.0087%。这样可以保证冶炼成品钢中磷的质量分数小于 0.010%。因为，真空感应炉冶炼过程不会发生增磷现象。采用国产原材料，完全可以生产出满足焊材要求的低含磷量马氏体镍铬不锈钢。

表 4-18 00Cr13Ni5MoNb 钢配料计算平衡含磷量

炉 料 名 称 ^①	炉料含磷量 (质量分数,%)	100kg 配料计算	
		加入量/kg	带入磷量/kg
本钢种返回料 (Cr = 13% , Ni = 5%)	0.015	20	0.00300
真空微碳铬铁 (Cr = 70%)	0.025	15	0.00375
电解镍 (Ni = 99.9%)	0.0010	4	0.00004
钼条 (Mo = 99%)	0.0010	1	0.00001
铌铁 (Nb = 75%)	0.040	0.13	0.00005
硅铁、锰 (Si = 75% 、 Mn = 98%)	0.010	1.6	0.00016
纯铁 (C = 0.010% (EF + VOD))	0.0030	58.27	0.00175
配料计算平衡含磷量	0.00867	100.00	0.00876

① 括号中元素的百分数为质量分数。下同。

2. 降低钢中含硫量的措施

(1) 硫对马氏体镍铬不锈钢的危害 硫对钢的危害远比磷严重。因为硫与铁、镍形成的低熔点共晶温度更低。在 Fe-S 系中共晶温度为 988℃，Ni-S 系中共晶温度为 645℃；硫在 δ-Fe 和 γ-Fe 中的溶解度，远远低于磷的溶解度。因此，硫是极易形成低熔点共晶，危害性大于磷的有害杂质。

硫在 γ-Fe 中的溶解度小于 0.010%，随着镍、铬元素的加入硫的溶解度继续下降。因此，在马氏体镍铬不锈钢中硫的溶解度小于 0.010%。钢中多余的硫将形成低熔点共晶，沿晶界析出，成为产生焊后热裂纹的源头。

焊接实践表明，马氏体镍铬不锈钢焊后不会产生热裂纹的最高含硫量（质量分数）为 0.005%。因此，马氏体镍铬不锈钢的安全硫含量（质量分数）应当小于 0.005%。通常冶炼超低碳高强度马氏体不锈钢时，要求硫的质量分数达到 0.002%。

(2) 中频感应炉冶炼降低钢中含硫量的措施 首先选择低含硫量原材料进行配料。表 4-19 列出中频感应炉冶炼含 S < 0.005%（质量分数）超低碳马氏体镍铬不锈钢（00Cr13Ni5MoNb）的配料计算平衡含硫量。从计算结果可知，配料含硫量（质量分数）为 0.007%。选择低含硫量原材料是生产 S < 0.005%（质量分数）低硫钢的重要条件。在此基础上，通过还原渣脱硫和沉淀脱硫之后，可以生产出含硫量（质量分

数) 达到 0.003% ~0.004% 的低硫超低碳马氏体镍铬不锈钢。

表 4-19 00Cr13Ni5MoNb 钢配料计算平衡含硫量

炉料名称	炉料含硫量 (质量分数,%)	100kg 配料计算	
		加入量/kg	带入硫量/kg
本钢返回料 (Cr = 13% , Ni = 5%)	0.005	20	0.00100
真空微碳铬铁 (Cr = 70%)	0.015	15	0.00250
电解镍 (Ni = 99.9%)	0.0010	4	0.00004
钼条 (Mo = 99%)	0.0010	1	0.00001
铌铁 (Nb = 75%)	0.030	0.13	0.00004
硅铁、锰 (Si = 75% 、 Mn = 98%)	0.030	1.6	0.00048
纯铁 (C = 0.010%)	0.005	58.27	0.00291
配料计算平衡含硫量	0.00698	100.0	0.00698

碱性还原渣脱硫，是中频感应炉冶炼高合金钢通用的脱硫方法。该脱硫方法的操作要点如下：装料前，在坩埚底部装入石灰约 70%、萤石约 30% 的渣料，熔化过程中成渣并进行脱硫反应。渣量约占装料量的 1.0% ~2.0%。熔化期利用还原渣脱硫时，对于镍铬不锈钢脱硫率可以达到 20% ~40%。原始含硫量（质量分数）0.007% 的 00Cr13Ni5MoNb 钢溶清后，钢液含硫量（质量分数）下降到约 0.005% 以下。在此基础上配合终脱氧后，向钢中加入质量分数为 0.20% ~0.30% 混合稀土合金进行沉淀脱硫，其脱硫率为 40% ~50%，最终使钢中含硫量（质量分数）能达到 0.003% 水平。

(3) 真空感应炉冶炼降低钢中含硫量的措施 利用真空感应炉冶炼超低碳马氏体镍铬不锈钢时，所用的降低钢中含硫量措施，与中频感应炉冶炼基本相同。不同点是还原渣的纯度高、成渣速度快和用量少。

真空感应炉使用的还原渣，是将含 CaO ≥90% 活性石灰、含 CaF₂ ≥95% 萤石，按 8:2 比例混合后，在专用的单相电渣炉进行熔化，并加铝粉脱氧精炼制成。熔渣冷却后，破碎至需要的粒度备用。作为底渣加入坩埚底部，加入量占炉料重量的 0.2% ~0.3%，粒度 5 ~10mm。随后装料，合炉抽真空进行加热和熔化、精炼。脱硫率可以达到 40% ~60%。若钢中原始含硫量（质量分数）0.007% 时，脱硫后含硫量（质量分数）可以降低到 0.0035% 左右。若配合用混合稀土合金进行沉淀脱硫，当其加入量（质量分数）为 0.20% ~0.25% 时，脱硫率为 40% ~50%，使钢中含硫量（质量分数）可以降低到 0.002% 水平。

综上所述，利用上述脱硫方法，采用中频感应炉冶炼低碳和超低碳马氏体镍铬不锈钢时，可以使钢中含硫量（质量分数）达到 0.005% 水平，最低含硫量（质量分数）达到 0.003%。采用真空感应炉冶炼超低碳和极低碳（碳的质量分数 ≤ 0.015%）马氏体镍铬不锈钢时，可以使钢中含硫量（质量分数）达到小于 0.003% 水平，最低含硫量（质量分数）达到 0.002%。

第 5 章 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的冶炼

5.1 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢概况

5.1.1 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的含义

该类钢是指含碳量小于 0.030%，以铁、铬、镍为基体，室温下为稳定奥氏体组织，可作焊接材料的不锈钢，并具备下列特性：

- 1) 钢的含碳量（质量分数）不大于 0.030%。
- 2) 钢的室温组织应由奥氏体 + 体积分数 5% ~ 15% 铁素体组成。
- 3) 钢的纯净度高，磷、硫、硼、有色金属杂质元素含量低。
- 4) 焊缝金属的力学性能、耐蚀性等应不低于母材的水平。

5.1.2 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的化学成分

1. 焊材用钢标准规定的化学成分

各国常用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的典型钢号大致相同。现将中国相关标准和美国焊接协会标准中，焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的化学成分列于表 5-1 中。在化学成分中，未就特殊用途的钢号对个别元素的限制含量列入。例如，核反应堆用焊接材料、硝酸级用钢中对 Co、B、Si 等限制含量。

2. 焊材用钢非标准钢号的化学成分

非标准用钢钢号很多，表 5-2 列出典型的焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢（焊带）的化学成分，以供参考。表中所列钢号均为用于埋弧堆焊工艺的超低碳奥氏体镍铬不锈钢焊带用钢。焊带主要用于石油化工、核电工程压力容器内表面耐蚀层的堆焊，以及轧辊、连铸辊、料钟耐磨面的堆焊。

5.1.3 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的用途

根据焊接方法的不同要求，可将焊材钢加工制成焊条、焊丝和焊带，分别用于焊条电弧焊、保护气体自动焊和堆焊。表 5-3 列出焊接用超低碳镍铬奥氏体不锈钢的用途。

表 5-1 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的化学成分

GB 标准 (中国)	AWS 标准 (美国)	化学成分(质量分数,%) ≤									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	其他
H03Cr21Ni10Si	ER308L	0.030	0.30 ~ 0.65	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	19.50 ~ 22.00	9.00 ~ 11.00	0.75	0.75	—
H03Cr21Ni10Si1	ER308LSi	0.030	0.65 ~ 1.00	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	19.50 ~ 22.00	9.00 ~ 11.00	0.75	0.75	—
H04Cr21Ni11Mo2	ER308LMo	0.040	0.30 ~ 0.65	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	18.00 ~ 21.00	9.00 ~ 12.00	2.00 ~ 3.00	0.75	—
H03Cr24Ni13	—	0.030	0.35	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	23.00 ~ 25.00	12.00 ~ 14.00	0.75	0.75	—
H03Cr24Ni13Si	ER309L	0.030	0.30 ~ 0.65	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	23.00 ~ 25.00	12.00 ~ 14.00	0.75	0.75	—
H03Cr24Ni13Si1	ER309LSi	0.030	0.65 ~ 1.00	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	23.00 ~ 25.00	12.00 ~ 14.00	0.75	0.75	—
H03Cr24Ni13Mo2	ER309LMo	0.030	0.30 ~ 0.65	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	23.00 ~ 25.00	12.00 ~ 14.00	2.00 ~ 3.00	0.75	—
—	ER309LMoSi	0.030	0.65 ~ 1.00	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	23.00 ~ 25.00	12.00 ~ 14.00	2.00 ~ 3.00	0.75	—
H03Cr19Ni12Mo2Si	ER316L	0.030	0.30 ~ 0.65	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	18.00 ~ 20.00	11.00 ~ 14.00	2.00 ~ 3.00	0.75	—

(续)

GB 标准 (中国)	AWS 标准 (美国)	化学成分(质量分数,%) ≤									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	其他
H03Cr19Ni12Mo2Si1	ER316LSi	0.030	0.65 ~ 1.00	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	18.00 ~ 20.00	11.00 ~ 14.00	2.00 ~ 3.00	0.75	—
H03Cr19Ni12Mo2	—	0.030	0.35	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	18.00 ~ 20.00	11.00 ~ 14.00	2.00 ~ 3.00	0.75	—
H03Cr19Ni12Mo2Cu2	—	0.030	0.65	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	18.00 ~ 20.00	11.00 ~ 14.00	2.00 ~ 3.00	1.00 ~ 2.50	—
H03Cr19Ni14Mo3	ER317L	0.030	0.30 ~ 0.65	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	18.50 ~ 20.50	13.00 ~ 15.00	3.00 ~ 4.00	—	—
H02Cr20Ni34Mo2Cu3Nb	ER320LR	0.025	0.15	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	19.00 ~ 21.00	32.00 ~ 36.00	2.00 ~ 3.00	3.00 ~ 4.00	Nb = 8 × C ~0.4
H02Cr27Ni32Mo3Cu	ER383	0.025	0.50	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	26.50 ~ 28.50	30.00 ~ 33.00	3.00 ~ 4.00	0.75 ~ 1.50	—
H02Cr20Ni25Mo4Cu	ER385	0.025	0.50	1.00 ~ 2.50	0.030	0.030	19.50 ~ 21.50	24.00 ~ 26.00	4.20 ~ 5.20	1.20 ~ 2.00	—

表 5-2 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢（焊带）的化学成分

钢 号	化学成分（质量分数,%）≤									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	其他
D00Cr20Ni10	0. 025	0. 30 ~ 0. 65	1. 00 ~ 2. 50	0. 030	0. 030	19. 5 ~ 20. 5	9. 5 ~ 10. 5	—	—	—
D00Cr20Ni10Nb	0. 020	0. 30 ~ 0. 65	1. 00 ~ 2. 50	0. 030	0. 030	18. 5 ~ 20. 5	9. 0 ~ 11. 0	—	8C ~ 1. 0	—
D00Cr18Ni12Mo2	0. 020	0. 65 ~ 1. 00	1. 00 ~ 2. 50	0. 030	0. 030	17. 0 ~ 19. 5	11. 0 ~ 14. 0	2. 0 ~ 3. 0	—	—
D00Cr24Ni13	0. 020	0. 30 ~ 0. 65	1. 00 ~ 2. 50	0. 030	0. 030	23. 0 ~ 25. 0	12. 0 ~ 14. 0	—	—	—
D00Cr24Ni13Nb	0. 020	0. 30 ~ 0. 65	1. 00 ~ 2. 50	0. 030	0. 030	23. 0 ~ 25. 0	12. 0 ~ 14. 0	—	8C ~ 1. 0	—
D00Cr25Ni22Mn4Mo2N	0. 020	0. 50	4. 0 ~ 6. 0	0. 030	0. 030	24. 0 ~ 26. 0	21. 0 ~ 23. 0	2. 0 ~ 2. 5	—	N =0. 10 ~ 0. 15

表 5-3 焊接用超低碳镍铬奥氏体不锈钢的用途

钢 号	典 型 用 途
ER 308L	焊接 304L 和核电站压力容器内衬耐蚀材料
ER 308MoL	焊接同类不锈钢和异种钢
ER 309L	焊接核电站压力容器、加氢反应器、尿素塔等容器
ER 309MoL	焊接核电压力容器、加氢反应器、尿素塔等的内衬材料
ER 316L	焊接化肥尿素、合成纤维等设备用不锈钢构件
ER 317L	焊接耐晶间腐蚀不锈钢和耐蚀层的堆焊
H00Cr19Ni12Mo2Cu2	焊接化肥尿素、合成纤维设备中同类材料
H00Cr25Ni22Mn4Mo2N	焊接尿素设备中同类材料和堆焊尿素塔内衬材料

5.2 合金元素在焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢中的作用

作为焊材钢，其各种性能要求均应与母材相同。但是，合金元素在焊材钢中的作用除适应母材要求之外，还必须满足焊接冶金的要求。

5.2.1 碳元素的作用

1. 碳元素的有益作用

(1) 形成和稳定钢中的奥氏体组织 在超低碳奥氏体不锈钢中，碳是强烈形成、稳定和扩大 γ 相区的元素，其形成奥氏体的能力与氮相同，是镍的 30 倍。在钢中，C 与 N、Ni、Mn 等元素共同作用，保持钢的奥氏体组织稳定。但是，随着氮的应用，碳的作用将减弱。

(2) 碳的固溶强化作用 碳为间隙原子，具有小的原子半径，可以溶入具有面心立方晶格的 γ 固溶体中，使其强化。所以，碳能显著提高奥氏体不锈钢的强度。但是，在超低碳奥氏体不锈钢中，随着含碳量的降低，碳的固溶强化作用明显减弱。表 5-4 中数据很好的证明了这个问题。

表 5-4 奥氏体镍铬不锈钢含碳量与力学性能的关系

钢 号	含碳量 (质量分数, %)	热处理工艺	室温力学性能			
			σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)
1Cr18Ni9Ti	0.15	920 ~ 1150℃ 水冷	540	205	40	45
0Cr18Ni9Ti	0.08	950 ~ 1050℃ 水冷	541	196	40	55
00Cr18Ni10	0.03	1050 ~ 1100℃ 水冷	480	177	40	60

注：表中数据含碳量为不大于，力学性能为不小于。

2. 碳的有害作用

(1) 降低钢的耐蚀性能 碳的主要危害是降低不锈钢的耐蚀性能。因为室温下，碳在奥氏体镍铬不锈钢中的溶解度小于 0.010%。钢中过量的碳会与铬结合，形成碳化铬 Cr_{23}C_6 和 Cr_7C_3 ，并沿晶界析出，导致晶界区贫铬，产生晶间腐蚀并降低耐蚀性。因此，在不锈钢中力求降低含碳量，越低越好。

(2) 降低钢的焊接性 碳是焊后形成焊缝热裂纹的主要元素。碳还增加磷、硫等有害元素的偏聚，使局部形成低熔点共晶的几率增加，从而导致焊后焊缝热裂纹的产生。

总之，在焊接用的超低碳奥氏体镍铬不锈钢中，在有氮存在的条件下（允许氮的质量分数为 0.04% ~ 0.10%），碳已成为有害杂质元素。应当尽量降低在钢中的含量，使焊材钢保持优良的耐蚀性、焊接性和力学性能。

5.2.2 铬元素的作用

铬在奥氏体镍铬不锈钢中的主要作用是提高耐蚀性，对其他性能大多产生不利影响。

1. 对钢组织的作用

(1) 促进钢中 δ 铁素体的形成 铬是强烈形成和稳定铁素体、缩小 γ 相区的元素。在奥氏体镍铬不锈钢中，随着含铬量的增加，会出现 δ 铁素体。当 δ 铁素体

数量过多,会产生不利影响,必须加入适量 Ni、N、Mn 等进行平衡。

(2) 促进金属间化合物形成 在奥氏体镍铬不锈钢中,当铬的质量分数增加至 20% 以上时,继续提高含铬量,就有可能形成金属间化合物 σ 相。图 5-1 示出奥氏体不锈钢中镍、铬含量与 σ 相形成的关系。随含碳量降低,ABCD 线将会下移,超低碳奥氏体镍铬不锈钢产生 σ 相的机会将增大。

钢中出现 σ 相,会显著降低钢的塑性、韧性和耐蚀性。

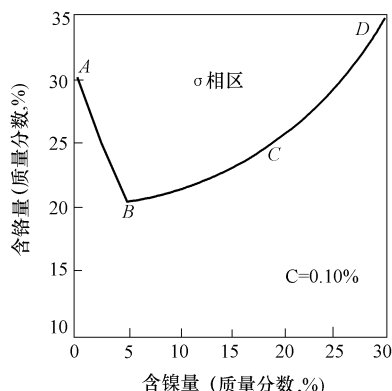


图 5-1 奥氏体不锈钢镍、铬含量与 σ 相关系

2. 对钢耐蚀性的作用

(1) 提高钢在氧化性酸介质中的耐蚀

性 在不含钼、铜的钢中,随着含铬量的增加,钢的耐硝酸的能力增强。当钢中元素含量(质量分数) $C \leq 0.015\%$ 、 $Si \leq 0.20\%$ 、 $Mo \leq 0.20\%$ 时,具有优良的耐硝酸介质腐蚀性。

(2) 提高钢在酸性氯化物介质中的耐蚀性 $Cr \geq 25\%$ (质量分数) 的超低碳奥氏体镍铬不锈钢,在含 Cl^- 、 F^- 离子的酸性介质中具有优良的耐蚀性。

(3) 提高钢在还原性酸、碱介质中的耐蚀性 在 Ni、Mo、Cu 等元素的参与下, $Cr \geq 20\%$ (质量分数) 时,能明显提高在强还原酸(硫酸、磷酸等)介质中的耐蚀性。同时,铬还能同 Mo、N 元素一起增强耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能。

5.2.3 镍元素的作用

1. 镍对钢组织的作用

(1) 形成和稳定钢中奥氏体 镍是形成和稳定奥氏体元素,同钢中 C、N、Mn 等元素保持完全奥氏体组织。镍不形成碳化物,镍的固溶强化能力很弱,因此对钢的强度影响不明显。

(2) 形成低熔点共晶 钢中镍与硫结合,形成 Ni-S 低熔点共晶,熔点为 $645^{\circ}C$; 镍与磷结合,形成 Ni-P 低熔点共晶,熔点为 $880 \sim 1100^{\circ}C$ 。这些低熔点共晶的存在,降低了钢的焊接性,促进焊后热裂纹的产生;同时还降低了钢的热加工塑性,增加了热加工的困难。

2. 镍对钢力学性能的作用

镍对超低碳奥氏体镍铬不锈钢室温力学性能的影响,主要表现在对奥氏体稳定性的影响。在可发生马氏体转变的含镍量范围内,随着含镍量的提高,奥氏体稳定性增强,淬火或焊后冷却过程中,马氏体形成数量减少,钢的强度下降、塑性增加。相反,马氏体数量增多,强度提高、塑性下降。

图 5-2 示出镍含量对奥氏体镍铬不锈钢中马氏体含量与抗拉强度的影响。

镍能降低奥氏体镍铬不锈钢冷加工硬化倾向。因为随着镍含量的增加，奥氏体稳定性增强，自 M_s 点冷却后形成的马氏体数量减少，所以冷加工硬化倾向减弱。

3. 镍对钢耐蚀性的作用

(1) 提高钢的耐蚀性 随着含镍量的增加，钢的耐氧化性酸

介质、耐还原性酸介质、耐碱性介质的性能增强，在这些介质中的腐蚀速度下降。

(2) 降低钢的耐晶间腐蚀性能 随着含镍量的增加，钢耐晶间腐蚀敏感性增大，产生晶间腐蚀的临界含碳量下降，使钢更容易发生晶间腐蚀。

镍对奥氏体不锈钢的耐点蚀、耐缝隙腐蚀的作用不明显。

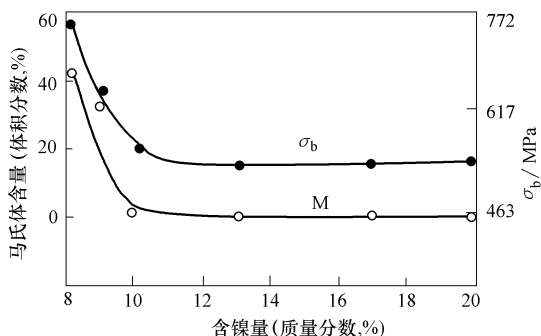


图 5-2 镍含量对奥氏体镍铬不锈钢中马氏体含量和抗拉强度 (20℃) 的影响

5.2.4 钼元素的作用

1. 钼对钢组织的作用

钼与铬同为形成和稳定铁素体，缩小 γ 相区的元素。钼形成铁素体的能力与铬相同。

钼能促进奥氏体镍铬不锈钢中形成 σ 相和 χ 相，对钢的塑性、韧性和耐蚀性产生不良影响。

2. 钼对钢力学性能的作用

钼对奥氏体镍铬不锈钢室温力学性能的影响不明显，只有在含钼量大于 4%，含铬量（质量分数）大于 18% 的高铬高钼耐点蚀和缝隙腐蚀的奥氏体不锈钢中，产生 σ 相和 χ 相时，会降低钢的力学性能。

钼能提高奥氏体镍铬不锈钢的高温持久强度和高温蠕变强度。

3. 钼对钢耐蚀性的作用

奥氏体镍铬不锈钢加钼的主要作用，是与铬配合提高在还原性酸介质 (H_2SO_4 、 H_3PO_4 等) 中的耐蚀性，包括耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能。

钼除在氧化性酸介质以外，在其余各种腐蚀介质中的作用都是有益的。

5.2.5 铜元素的作用

1. 铜对钢组织的作用

铜是形成和稳定奥氏体的元素。铜形成奥氏体的能力很弱，仅为镍的 30%。奥氏体镍铬不锈钢中加入质量分数为 1.0% ~ 4.0% 的铜，对钢的组织影响很小。

2. 铜对力学性能的作用

铜加入奥氏体镍铬不锈钢的一个重要目的，是降低钢的强度、提高塑性、降低冷加工硬化倾向，显著改善钢的冷变形性能。

随着铜含量的增加，钢的热加工塑性明显下降，给钢的锻轧开坯增加了困难。为了改善热加工性能，通常要适当提高含镍量。

3. 铜对耐蚀性的作用

铜和铬、钼元素配合，能显著提高钢在还原性酸介质中的耐蚀性。在氧化性酸性介质中，铜的有利作用不明显。

铜会降低奥氏体镍铬不锈钢的耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能。

5.2.6 氮元素的作用

近期研究表明：在超低碳奥氏体镍铬不锈钢，包括焊材钢中，加入氮对改善综合性能是非常有益的。尽管焊材用钢的标准钢号中，尚未列出含氮量要求。但是，在非标准钢号中已规定了氮的加入量。

1. 氮对钢组织的作用

氮是强烈形成和稳定奥氏体、扩大 γ 相区的元素。其形成奥氏体的能力与碳相同。

氮能形成氮化铬 Cr_2N 和 CrN ，还能形成碳氮化合物。氮可以抑制碳化物的析出，降低其有害作用。

氮作为间隙原子，可溶入奥氏体，产生固溶强化作用。

2. 氮对钢力学性能的作用

氮通过固溶强化作用，能提高奥氏体镍铬不锈钢的强度。图 5-3 示出氮对 00Cr19Ni10 钢室温力学性能的影响。随着钢中含氮量的增加，钢的抗拉强度和屈服强度提高。每增加质量分数为 0.10% 氮，相应提高强度 60 ~ 80MPa。氮对提高屈服强度尤其显著。图 5-4 示出氮对不同温度下 00Cr17Ni14Mo2 钢屈服强度的影响。氮在提高强度的同时，对塑性的影响较小，这方面比碳的强化作用要好。

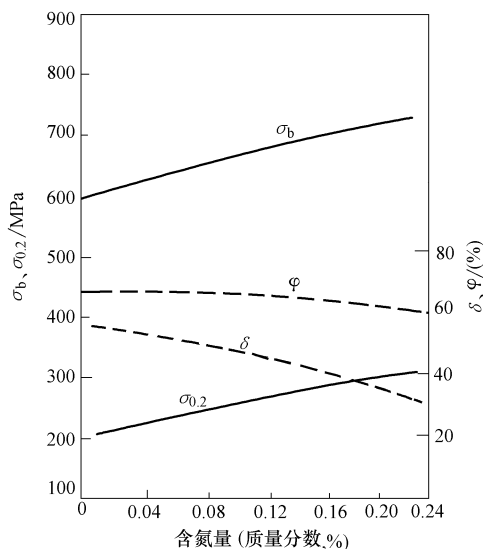


图 5-3 氮对 00Cr19Ni10 钢室温力学性能的影响

3. 氮对钢耐蚀性的作用

氮能提高奥氏体镍铬不锈钢的耐蚀性。图 5-5 示出氮对 21Cr (21 ~ 30) Ni 不

锈钢耐缝隙腐蚀性的影响。

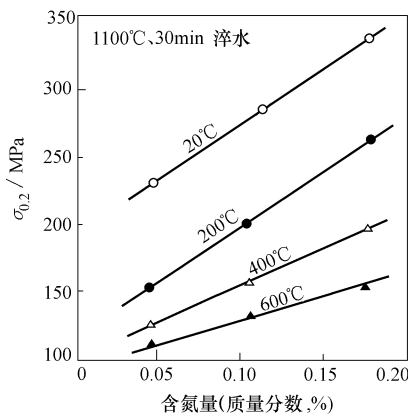


图 5-4 氮对 00Cr17Ni14Mo2 钢屈服强度的影响

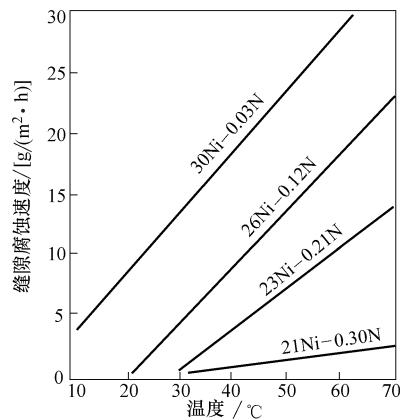


图 5-5 氮对 21Cr (21 ~ 30) Ni 不锈钢缝隙耐蚀性的影响
(实验介质: 6% FeCl₃ + 0.05N, HCl)

图 5-6 示出氮对奥氏体镍铬不锈钢耐蚀性的影响。随着钢中含氮量的增加，耐缝隙腐蚀速度下降，点蚀电位提高，耐点蚀性能显著改善。

氮改善耐蚀性的原因是多方面的：首先，氮能中和氢离子形成 NH₄⁺，抑制微区内 pH 值下降，改善耐蚀性；其次，氮富集在 Cr₂O₃ 钝化膜中，使膜中含铬量增加，强化了保护作用；再次，氮沿晶界偏聚，抑制了 Cr₂₃C₆ 碳化物的析出，提高了晶界铬含量，改善了耐晶间腐蚀性能。

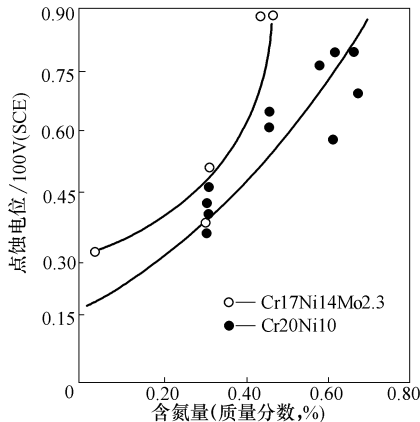


图 5-6 氮对奥氏体镍铬不锈钢耐蚀性的影响

5.3 超低碳奥氏体镍铬不锈钢焊缝金属的冶金特性

超低碳奥氏体不锈钢焊材，焊后焊缝及热影响区金属呈现的冶金特性有：焊缝金属的组织结构；焊缝及热影响区裂纹敏感性；焊缝金属耐蚀性；焊缝金属的塑性变化等。这些焊后特性同冶金质量有着密切的关系。关注这些问题的解决，是生产优质焊材的技术关键。

5.3.1 奥氏体不锈钢焊缝金属的组织结构

奥氏体不锈钢焊缝金属组织结构如图 5-7 所示。按照奥氏体不锈钢焊后金属熔池的凝固模式来分类,焊缝金属的组织结构可分为图 5-8 所示的 A、AF 和 FA 三种。

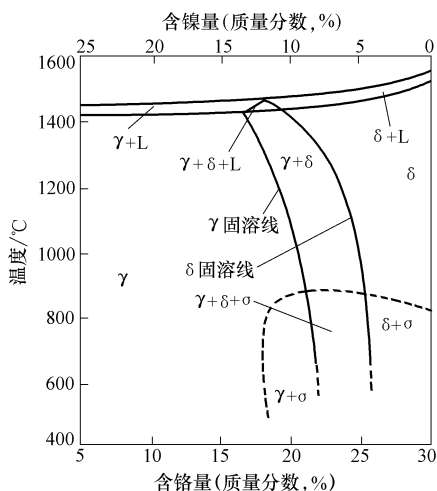


图 5-7 奥氏体不锈钢焊缝金属组织结构

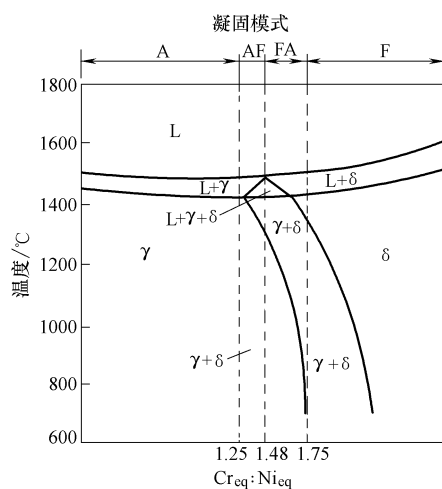


图 5-8 凝固模式与 Fe-Cr-Ni 相图的示意图

现将这三种凝固模式形成的焊缝金属组织结构特点分述如下:

1. A 凝固模式形成全奥氏体组织

凝固时,最初析出相为奥氏体 (γ),凝固结束时仍为奥氏体,直到室温还是奥氏体。因此,焊缝金属为全奥氏体。这种凝固模式发生在合金 Fe-Cr-Ni 相图左侧,高镍低铬含量的钢种,即 $Cr_{eq}:Ni_{eq} \leq 1.25$ 的情况下 (Cr_{eq} 、 Ni_{eq} 参阅本章 5.4.6 节)。

全奥氏体焊缝金属的特点是热导率低,焊接时高温区热量集中、不易散开,熔池温度很高,导致奥氏体晶粒粗大,合金元素与杂质偏析严重。另外,奥氏体热膨胀系数大,会导致温差热应力大。因此,全奥氏体焊缝金属的热裂纹敏感性很强,极易产生热裂纹。

2. AF 凝固模式形成奥氏体与铁素体混合组织

凝固时,最初析出相为奥氏体,凝固期间发生共晶反应 $A \rightarrow \delta$,凝固结束时产生 δ 铁素体。高温下铁素体存在于奥氏体的晶界处,直到室温得到两相混合组织。这种凝固模式发生在铬、镍含量居中的钢种,即 $Cr_{eq}:Ni_{eq} = 1.25 \sim 1.48$ 的情况。

奥氏体与铁素体混合组织焊缝金属的特点是晶粒比较细,均匀性较好。由于存在较多的铁素体,高温产生的热应力比全奥氏体小,焊后仍然会产生热裂纹。

3. FA 凝固模式形成奥氏体为主,含有少量铁素体的组织

凝固时最初析出相为 δ 铁素体,凝固期间发生共晶反应 $\delta \rightarrow \gamma$,大部 δ 铁素体

在凝固结束时转变为奥氏体，到室温下形成奥氏体与少量铁素体的组织结构。这种凝固模式发生在高铬低镍含量的钢种中，即 $C_{req}:Nieq = 1.48 \sim 1.75$ 的情况下。室温下 δ 铁素体的体积分数为 5% ~ 15%。

这种组织结构的焊缝金属的特点是：高温下由 δ 铁素体转变形成奥氏体，具有细小的、分布均匀的晶粒，少量 δ 铁素体均匀分布在奥氏体中。这种组织结构具有很强的抗热裂纹能力，焊后产生热裂纹的几率很小。

综上所述，超低碳奥氏体镍铬不锈钢焊缝的组织结构取决于钢的化学成分。焊缝金属的凝固模式对焊缝金属热裂纹的产生具有重要作用。合理控制焊缝金属的化学成分和杂质元素含量，是生产优质焊材的技术途径。

5.3.2 奥氏体不锈钢焊缝金属的裂纹敏感性

奥氏体不锈钢焊缝金属容易产生热裂纹而导致焊接质量下降。这是奥氏体不锈钢焊材生产中必须认真对待的重要问题。下面介绍影响焊后产生热裂纹的主要因素。

1. 钢的物理特性对焊后裂纹敏感性的影响

奥氏体镍铬不锈钢与碳素钢、其他不锈钢相比，具有热导系数低和热膨胀系数大的特点。表 5-5 列出典型不锈钢和低碳钢的物理常数。奥氏体不锈钢的这些特性是导致容易产生焊后热裂纹的物理因素。

表 5-5 典型不锈钢和低碳钢的物理常数

钢 号	组 织	热导率 (100℃) / [W/ (cm · K)]	线膨胀系数 (0 ~ 1000℃) / $\times 10^{-6} K^{-1}$
低碳钢	—	0.60	14.8
1Cr13	M	0.25	13.7
1Cr17	F	0.26	13.1
0Cr18Ni9	A	0.20	20.1
00Cr18Ni5Mo3Si2	A + F	0.25	14.3

奥氏体不锈钢的热导率低。仅为低碳钢的三分之一。焊接时，焊区产生的热量不易散开，致使焊区内热量集中而产生高温熔池。金属在长时间高温下，使杂质元素偏析加重；奥氏体晶粒粗化；焊缝金属脆化，焊后容易产生裂纹。

奥氏体不锈钢的线胀系数大，约为低碳钢的 1.35 倍。焊接升温时金属线膨胀量大，冷却时收缩量也大。热胀冷缩在焊缝金属内部产生的拉伸、压缩应力大，加之上述焊缝金属的脆化，会加剧焊后裂纹的产生。

因此，由于奥氏体不锈钢的热导率比低碳钢低，线胀系数比低碳钢大，就导致低碳钢焊接性优于不锈钢，焊后不会产生裂纹，而奥氏体镍铬不锈钢会产生焊后裂纹。

2. 化学成分对焊后裂纹敏感性的影响

钢的化学成分，特别是合金元素的含量，决定焊缝金属的组织结构。合理的组织结构是获得优良抗热裂性能的基础。

研究与生产实践表明：奥氏体镍铬不锈钢焊缝金属组织中，含有体积分数 5%

~15% δ 铁素体时，具有最佳的抗热裂性能。

δ 铁素体在奥氏体焊缝组织中所起的作用如下：细化奥氏体晶粒的晶核作用，凝固时首先析出 δ 铁素体，随后又发生 $\delta \rightarrow \gamma$ 转变，得到细小分布均匀的奥氏体和少量铁素体的组织；少量 δ 铁素体能抑制奥氏体晶粒粗化，防止焊缝金属脆化，增强抗热裂性能。

通过调节钢中奥氏体形成元素 C、N、Ni、Cu 等含量，以及铁素体形成元素 Cr、Mo、Nb 等含量，来控制焊缝金属的凝固模式。其中，FA 凝固模式具有最佳抗热裂性能，AF 凝固模式较差，A 凝固模式最差。

3. 杂质元素对焊后裂纹敏感性的影响

奥氏体镍铬不锈钢，特别是纯奥氏体焊缝金属（A 凝固模式），奥氏体与铁素体混合组织焊缝金属（AF 凝固模式）的焊材钢中，随着杂质元素含量升高，焊后抗热裂性能明显恶化。常见的杂质元素有：磷、硫、硅、硼、铌等。其中，危害最大的是磷、硫、硼三种元素。

这些杂质元素都是焊后促进产生热裂纹的元素，其作用机制如下：在焊接过程中，杂质元素同铁、镍等合金元素形成低熔点相（见表 5-6），沿晶界以薄膜状分布，降低奥氏体晶界强度，使焊后抗热裂性能显著下降。因此，在 A、AF 凝固模式的焊材钢中，为了降低焊后裂纹的发生，必须严格控制杂质元素的含量。

表 5-6 热裂纹促进元素与铁、镍形成的低熔点相

二元系	低熔点相	熔点/℃	二元系	低熔点相	熔点/℃
Fe-P	Fe-Fe ₃ P	1048	Ni-P	Ni-Ni ₃ P	875
Fe-S	Fe-FeS	988	Ni-S	Ni-NiS	630
Fe-Si	Fe-Fe ₂ Si	1212	Ni-Si	Ni-Ni ₃ Si ₂	964
Fe-B	Fe-Fe ₂ B	1177	Ni-B	Ni-Ni ₂ B	1140
Fe-Nb	Fe-Fe ₂ Nb	1370	Ni-Nb	Ni-NiNb	1160

冶炼超低碳奥氏体不锈钢时，磷、硫含量应分别不大于 0.010%（质量分数，下同）；硼含量应不大于 0.005%；硅含量应不大于 0.50%，特殊要求时应不大于 0.20%；铌含量应不大于 0.10%；有色金属含量应分别小于 0.010%，其中铅含量应小于 0.002%。

5.3.3 奥氏体不锈钢焊缝金属的耐蚀性

超低碳奥氏体不锈钢焊缝会因下列原因产生耐蚀性下降。为此，应当采取相应措施来消除这些影响，保证焊缝具有优良的耐蚀性。

1. 焊缝金属增碳现象

超低碳不锈钢焊材最容易发生焊缝增碳现象，而且钢中含碳量越低增碳现象越严重。增碳形成的碳化铬 Cr₂₃C₆ 沿晶界析出，降低焊缝金属的耐蚀性。超低碳奥氏体不锈钢焊接过程，平均增碳量（质量分数）为 0.005%。

产生焊缝增碳的原因：在有焊剂和焊药参与的焊接过程中，焊接产生的高温使焊剂或焊药中的碳酸盐成分发生分解，产生的 CO₂ 参与了熔渣物化反应而使焊缝

金属增碳。

为了保持焊缝金属的耐蚀性，要求焊材钢中含碳量（质量分数）比母材低约 0.010%。这样即使增碳（质量分数）0.005%，焊缝金属的含碳量（质量分数）仍小于 0.030%。另外，还可以在焊剂或焊药中加入氧化性组元；在保护气体中加入氧来防止焊缝金属增碳。但是，尽量降低焊材钢中含碳量是最有效的办法。

2. 焊缝金属中非金属夹杂物的影响

超低碳奥氏体不锈钢焊缝的耐蚀性随着非金属夹杂物数量增加、尺寸增大而下降。焊缝金属熔池的体积小、凝固时间快，非金属夹杂物来不及上浮而被凝固在枝晶间。枝晶间聚集的夹杂物就成为点蚀和应力腐蚀的源头。为了保证焊缝金属的耐蚀性，要求提高焊材钢的纯净度，降低夹杂物数量和细化夹杂物尺寸。使焊材钢的纯净度高于母材。

3. 合金元素的偏析现象

在焊接高温作用下，焊缝金属熔池容易发生 Cr、Mo、Si、Nb 等元素的局部偏析现象。特别当 Cr、Mo 元素局部浓度富集到一定程度时，就会形成 σ 相和 χ 相等。这些金属间化合物的析出，会降低焊缝的耐蚀性并引起金属脆化。

5.3.4 奥氏体不锈钢焊缝金属的脆化倾向

超低碳奥氏体不锈钢焊缝金属，在正常情况下不会产生脆化现象。只有在下列情况下才会呈现出脆化倾向。

1. 焊缝金属中析出金属间化合物

这种情况大多出现在含 Cr、Mo、Si 较高的焊材，例如元素含量（质量分数）含 $\text{Cr} \geq 20\%$ 、 $\text{Mo} \geq 3\%$ 的钢号。高温下，Cr、Mo、Si 等元素在凝固过程中发生偏析，在微区内浓度升高，将会导致 σ 相或 χ 相析出，使焊缝金属脆化。为了避免焊缝中脆性相的析出，在冶炼高铬、钼、低镍含量的钢号时，应将铬、钼按中下限控制，镍按中上限控制，以降低金属间化合物的析出几率。

2. 焊后需要进行热处理的部件

有些焊件焊后需要在 750℃ 左右进行消除应力热处理。此时焊缝中 Cr_{23}C_6 碳化物将会沿奥氏体晶界析出，使塑性下降而脆化。为了保持焊缝金属的塑性，应当降低焊材含碳量，使焊缝含碳量（质量分数）小于 0.030%。

3. 长期在高温下使用的焊件

当焊件长期在 600 ~ 850℃ 下使用时，即使焊缝金属中碳的质量分数小于 0.030%，同样会析出碳化铬 Cr_{23}C_6 ，并沿奥氏体晶界分布，降低耐蚀性，并使焊缝脆化。降低碳的质量分数至 0.010%，只能减轻脆化程度。但不能完全消除。

5.3.5 提高超低碳奥氏体不锈钢焊材冶金质量的途径

根据超低碳奥氏体不锈钢焊缝金属的冶金特点和反映的问题，可以认为提高焊

材钢冶金质量的途径，归纳起来有以下几个方面。

(1) 降低焊材用钢含碳量 碳是降低奥氏体不锈钢的耐蚀性、焊接性和焊缝塑性的有害元素，应尽量降低其含量。按照钢的不同用途，通过冶炼技术将碳的质量分数控制在 0.020%、0.015%、0.010% 三个水平，以确保焊材用钢的冶金质量。

(2) 提高焊材用钢的纯洁度 焊缝金属的纯洁度对焊接质量具有重要作用。要求焊材中杂质元素和非金属夹杂含量优于母材。即使焊接过程增加了对焊缝的污染，其纯洁度依然不会超过母材。

(3) 降低焊缝产生热裂纹的几率 采取冶金措施降低焊缝热裂纹是一项综合性的技术工作。针对不同凝固模式的钢种，采用不同的方法，实现减少焊后热裂纹的目的。

5.4 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢的冶炼工艺要点

5.4.1 焊接用超低碳奥氏体不锈钢冶炼工艺方法的选择

工业规模生产超低碳不锈钢母材的方法有氩氧脱碳法（AOD）和真空吹氧脱碳法（VOD）。但对于冶金质量要求严格的焊接用奥氏体不锈钢，炉外精炼工艺不能满足要求，必须采用由中频感应炉、真空感应炉与电渣重熔组合的工艺方法进行冶炼。

根据冶炼原材料的杂质含量，结合焊材钢的质量要求，进行综合评估和生产实践证明：焊接用超低碳奥氏体不锈钢，采用以下两种冶炼工艺生产，其产品质量完全达到要求。

1. 双联法冶炼工艺

由中频感应炉进行初炼，获得化学成分合格的自耗电极；然后经过电渣重熔进行二次精炼得到合格钢锭，供继续加工成材。

双联法冶炼的 308L、309L、316L 等焊接用超低碳不锈钢中各元素含量（质量分数）： $C < 0.020\%$ 、 $O < 0.0060\%$ 、 $P < 0.015\%$ 、 $S < 0.005\%$ ；经电渣重熔后，钢中非金属夹杂物明显下降；电渣钢锭表面光洁平整，不经修磨直接开坯，成坯率为 92% ~ 94%，比模铸钢锭成坯率提高 8% ~ 10%。钢的冷热加工性能很好，可加工制成焊条、焊丝和焊带。

2. 真空感应炉冶炼工艺

利用真空感应炉，可以直接冶炼优质焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢。真空感应炉冶炼的 308LMo、309LMo、309LMoSi 等钢号中各元素含量（质量分数）： $C < 0.015\%$ 、 $O < 0.0030\%$ 、 $P < 0.015\%$ 、 $S < 0.003\%$ ，钢中非金属夹杂物 B 类和 D 类评级均小于 0.5 级。真空感应炉冶炼钢的化学成分控制精确而且稳定，钢的冷热加工性能优良。真空冶炼的钢号主要用于石油化工和核电工程压力容器管道的焊接与堆焊用焊接材料。

综上所述,由中频感应炉和电渣重熔组成的双联法工艺,适合冶炼含 $C \leq 0.020\%$ (质量分数,下同) 的焊材钢;真空感应炉工艺适合冶炼含 $C \leq 0.015\%$ 的焊材钢。

5.4.2 焊接用超低碳奥氏体不锈钢中碳含量的控制水平

在焊接用超低碳奥氏体不锈钢中,有氮存在的情况下,可以认为碳是完全有害的杂质元素。这是因为碳降低耐蚀性、引起焊缝脆化、增大焊缝热裂纹敏感性等。因此,尽量降低奥氏体不锈钢中的含碳量,对提高焊缝的冶金质量具有重要意义。这点也是冶炼焊接用奥氏体不锈钢的首要任务。

1. 碳在超低碳奥氏体不锈钢中的存在形式

通常将含 $C \leq 0.030\% \sim 0.020\%$ (质量分数) 的奥氏体不锈钢称为超低碳奥氏体不锈钢。这个含碳量并不表示碳对钢的有害影响完全消除。因为该含碳量远高于室温下碳在奥氏体不锈钢中的溶解度 0.006% 。

图 5-9 示出碳在奥氏体不锈钢中的溶解度曲线。从图中可以看出:即使在含碳量极低的情况下,如果热处理不当,同样可以产生碳化物而对钢的性能造成影响。

含碳量(质量分数)为 0.030% 的奥氏体不锈钢,在加热和冷却过程中,钢中碳的存在形式将发生如下变化:高温时碳全溶入奥氏体中;随着温度的降低,碳的溶解度下降,当温度低于 850°C 时,多余的碳从奥氏体内析出,并同钢中铬结合形成碳化铬 Cr_{23}C_6 沿晶界分布;温度下降到室温时,碳在钢中的溶解度约为 0.006% 。

高温快速冷却时(固溶处理或焊后冷却),碳以过饱和状态溶解于奥氏体内,不会有碳化物析出。将固溶处理或焊后的超低碳奥氏体不锈钢加热到 $450 \sim 850^\circ\text{C}$,并进行较长时间的保温之后,多余的碳同样会从奥氏体中析出,并形成碳化铬沿晶界分布,对钢或焊缝的性能造成危害。

总之,超低碳奥氏体不锈钢,当焊后自然冷却或经固溶处理之后,碳完全固溶于奥氏体中,对各项性能不产生有害影响。当焊后进行去应力退火或缓慢冷却时,碳会以碳化物 Cr_{23}C_6 的形式沿晶界析出,给钢的性能带来危害。

2. 焊接用奥氏体不锈钢含碳量的控制水平

作为焊接用超低碳奥氏体不锈钢,标准规定含碳量为不大于 0.030% (质量分数,下同),但是在实际生产中,钢中含碳量控制在 $0.020\% \sim 0.015\%$ 水平。

手工电弧焊、埋弧焊和堆焊等,都是焊剂和熔剂参与下的焊接方法。在焊接高

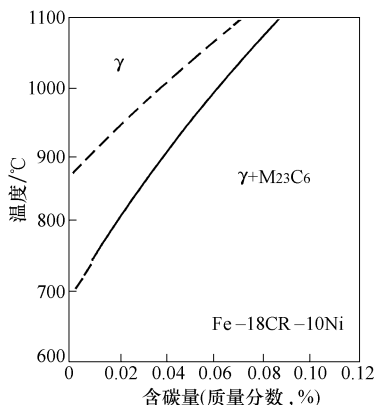
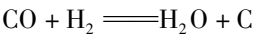


图 5-9 碳在奥氏体不锈钢中的溶解度

温作用下，熔剂中的碳酸盐组分会分解产生 CO_2 、 CO 、 H_2 等气体。其中 CO 与 H_2 会发生如下反应：



反应产生的 C 会被焊缝金属吸收而产生增碳现象。因此，凡有焊剂和熔剂参与的焊接方法的焊缝金属，均有增碳的可能；而无熔剂参与的惰性气体保护焊，如 TIG 焊和 MIG 焊，均无增碳现象。

通常超低碳奥氏体不锈钢焊条、焊带，在焊后焊缝金属最高增碳量小于 0.005%（质量分数，下同）。作为焊接用钢含碳量，应低于母材含碳量；超低碳奥氏体不锈钢母材含碳量控制在 0.020% ~ 0.025%；作为焊材含碳量应控制在 0.015% ~ 0.020% 水平；特殊焊材含碳量要求控制在 0.010% 水平。

5.4.3 双联法冶炼焊接用奥氏体不锈钢中碳含量的控制

双联法是由中频感应炉与电渣重熔组成的冶炼工艺方法。下面介绍冶炼过程中，控制钢中含碳量的工艺要点。

1. 中频感应炉冶炼控制含碳量的操作要点

（1）选择低碳原材料进行配料 冶炼含碳量小于 0.030%（质量分数，下同）钢时，冶炼成品含碳量应控制在小于 0.020%。由于中频感应炉和电渣重熔均无降碳功能，因此钢中含碳量必须通过原材料加以控制，选用低碳原材料供冶炼使用。表 5-7 列出冶炼焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢原材料的碳、磷、硫含量。

表 5-7 冶炼焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢原材料的碳、磷、硫含量（质量分数）
(%)

原材料	原材料规格标准	中频感应炉用			真空感应炉用		
		C	P	S	C	P	S
真空法微碳铬铁	GB 5684—1987, ZKFeCr67—1965	0.010	0.025	0.030	0.020	0.025	0.030
铝热法微碳铬铁	GB 5683—1987, FeCr69—1955	0.030	0.030	0.030	0.060	0.025	0.025
原料纯铁	GB/T 9971—2004, M000108—1958	0.008	0.012	0.009	0.008	0.012	0.009
电解镍	GB/T 6516—1997, Ni9996—9990	0.010	0.001	0.001	0.010	0.001	0.001
钼铁	GB/T 3649—1987, FeMo70, 60A	0.10	0.05	0.10	0.10	0.05	0.10
铌铁	GB 7737—1997, FeNb70, 60A	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.03
含氮金属锰	JMn4、JMn6	0.05	0.01	0.05	0.05	0.01	0.05
氮化铬铁	YB/T 5140—1993, FeNCr6-B	0.06	0.03	0.04	0.06	0.03	0.04
电解金属锰	GB/T 051—2003, DJMnC、D	0.03	0.001	0.04	0.03	0.001	0.04
低碳硅铁	YB/T 4114—2003, FeSi77A0.1B	0.03	0.02	0.004	0.03	0.02	0.004

利用表 5-7 提供的低碳和低磷、硫原材料，以 H03Cr21Ni10Si（ER308L）为例进行配料计算，使用 30% 本钢返回料时，计算结果列于表 5-8。从配料计算结果可知：配料含碳量为 0.0124%（质量分数，下同）时，如果考虑到中频感应炉冶炼过程平均增碳量为 0.005%，电渣重熔过程平均增碳量为 0.002%，则冶炼成品钢中含碳量小于 0.0194%。

表 5-8 H03Cr21Ni10Si(ER308L) 中频感应炉冶炼 100kg 配料

序号	冶炼炉料组成			化学成分(质量分数, %)							
				C	N	P	S	Si	Mn	Cr	Ni
				≤0. 030	—	≤0. 030	≤0. 030	0. 30 ~ 0. 65	1. 00 ~ 2. 50	19. 50 ~ 22. 00	9. 00 ~ 11. 00 ^①
号	炉料名称	主要成分(质量分数, %)	加入量/kg	0. 020	0. 060	0. 015	0. 010	0. 45	1. 80	20. 0	10. 0 ^②
1	本钢返回料	C0. 02, Cr20, Ni10, P0. 012, S0. 01, Si0. 40, Mn1. 80	30	0. 006	—	0. 0036	0. 0030	0. 12	0. 54	6. 0	3. 0
2	真空法微碳铬铁 ^③	C0. 01, Cr70, P0. 02, S0. 03, Si1. 0	20	0. 002	—	0. 0040	0. 0060	0. 20	—	14. 0	—
3	电解镍	C0. 005, Ni99. 9, P0. 001, S0. 001	7	0. 0004	—	0. 0001	0. 0001	—	—	—	7. 0
4	氮化金属锰	C0. 05, N6. 0, P0. 01, S0. 05 Mn90	1	0. 0005	0. 060	0. 0001	0. 0005	—	0. 90	—	—
5	电解金属锰	C0. 02, Mn99. 8, P0. 001, S0. 02	0. 36	0. 0001	—	—	0. 0001	—	0. 36	—	—
6	低碳硅铁	C0. 030, Si80, P0. 04, S0. 005	0. 16	0. 0001	—	0. 0001	—	0. 13	—	—	—
7	原料纯铁	C0. 008, Mn0. 12, P0. 012 S0. 009	41. 58	0. 0033	—	0. 0049	0. 0037	—	0. 05	—	—
8	炉料合计	—	100. 00	0. 0124	0. 060	0. 0128	0. 0134	0. 45	1. 85	20. 0	10. 0

① 此行数据为钢的化学成分。下同。

② 此行数据为计算配料的化学成分。下同。

③ 真空法微碳铬铁应在熔化期末加入钢液中。

总之，利用低碳原材料，采用双联法冶炼，可以生产含碳量（质量分数）小于 0.020% 的焊接用钢。

（2）中频感应炉冶炼防止钢液增碳的措施 冶炼过程防止增碳的具体措施，可参阅本书 1.3.2 节相关内容。中频感应炉冶炼 $C \leq 0.030\%$ （质量分数，下同）不锈钢时，增碳量波动范围在 0.004% ~ 0.006%，平均为 0.005%。

2. 电渣重熔过程钢中含碳量的控制

电渣重熔焊接用超低碳奥氏体不锈钢，采用 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系。重熔渣料在石墨电极化渣炉内熔化精炼后使用。因此，熔渣中含有极少量以 CaC_2 形式存在的碳，偶尔使电渣钢锭底部增碳。如果定期对熔渣进行吹氧处理，就完全可以 将 CaC_2 氧化，避免重熔过程钢液增碳。

表 5-9 列出 ER308L 钢电渣重熔前后含碳量的变化。

表 5-9 ER308L 电渣重熔前后含碳量的变化

炉号	含碳量（质量分数,%）		碳含量变化 （%）
	自耗电极	电渣钢锭	
640	0.015	0.017	+0.002
641	0.017	0.016	-0.001
642	0.017	0.017	0
643	0.015	0.015	0
644	0.017	0.017	0
645	0.016	0.016	0
646	0.017	0.015	+0.002
647	0.015	0.015	0
648	0.017	0.015	-0.002
649	0.015	0.015	0
平均	0.0161	0.0159	+0.002

注：表中数据为生产数据。

综上所述，采用双联法冶炼含碳量（质量分数）小于 0.030% 的超低碳奥氏体不锈钢时，冶炼过程的增碳量（质量分数）完全可以控制在 0.007% 以内。

5.4.4 真空感应炉冶炼焊接用超低碳奥氏体不锈钢中碳含量的控制

真空下碳具有很强的脱氧能力，利用碳氧反应可以同时达到降碳和脱氧的双重目的。真空碳脱氧产物为气体 CO，随着抽气排出炉外，不会污染钢液，可以生产 出含碳量很低、夹杂物少、纯净度高的焊接用奥氏体不锈钢。

真空感应炉冶炼含 $C \leq 0.015\%$ （质量分数）焊接用奥氏体不锈钢的工艺重点 是：炉料中碳、氧含量的合理匹配；真空下碳氧沸腾；钢液的真空精炼。

1. 炉料的选择与碳、氧含量的合理匹配

(1) 炉料的选择 真空感应炉冶炼含 $C \leq 0.015\%$ (质量分数)、 $P \leq 0.015\%$ (质量分数)、 $S \leq 0.010\%$ (质量分数) 焊接用奥氏体不锈钢时, 为了控制硫、磷、碳含量, 必须选择这三种元素含量适合的原材料。表 5-7 推荐的原材料均能符合冶炼的要求。现以 ER309LMoSi 钢为例进行配料验证, 并将 100kg 配料计算结果列于表 5-10。

配料计算结果表明: 配料含 $C = 0.0246\%$ (质量分数, 下同)、 $S = 0.0149\%$ 、 $P = 0.0148\%$, 其他元素含量均在标准规定之内。含碳量通过真空气降碳可达到 0.010% ; 含硫量通过脱硫可达到小于 0.010% ; 含磷量经沉淀脱磷可达到 0.0135% 。配料计算结果证明: 推荐的原材料完全适合用于冶炼焊接用超低碳奥氏体不锈钢。

(2) 炉料中碳、氧含量的合理匹配 真空下为了实现降碳, 必须有氧配合。降碳量越大, 需氧量越大。因此, 冶炼配料时要按照降碳量配入相应的氧量, 才能实现预计的降碳目标。

理论分析, 真空下碳的氧化是按照下列反应式进行的:



每 1mol 碳 (原称克原子碳) 完全氧化需要消耗 1mol 氧。碳的相对原子质量 (原称原子量) 为 12, 氧的相对原子质量为 16。每 1g 碳完全氧化需要消耗的氧量为 $16:12 = 1.33$ (g)。生产实践表明: 真空下要达到良好的降碳效果, 氧的配入量应为降碳量的 1.5 ~ 2.0 倍。

配氧量由炉料自身带入的氧和加入的氧化剂两部分组成。表 5-11 列出炉料中 $[C]$ 、 $[O]$ 、 $[N]$ 含量, 以供参考。常用氧化剂为铁鳞, 主要成分为 Fe_3O_4 。每 1kg 铁鳞可提供的氧量约 250g。使用前应进行脱脂和烘干。通常情况下, 当炉料中带入氧量足够时, 就不另加氧化剂。

以 ER309LMoSi 钢 100kg 配料为例 (见表 5-10 数据), 由铝热法微碳铬铁 (氧的质量分数为 0.150%) 带入氧量为 $0.150\% \times 23kg = 0.0345kg$; 本钢返回料 (氧的质量分数为 0.005%) 带入氧量为 $0.005\% \times 30kg = 0.0015kg$; 原料纯铁 (氧的质量分数为 0.005%) 带入氧量为 $0.005\% \times 33.58kg = 0.0017kg$; 以上三项共计带入氧量为 $0.0377kg$ 。冶炼过程需要降碳量为 $(0.0246 - 0.0120) = 0.0126kg$, 需要配氧量为 $0.0126 \times 1.5 = 0.0189kg$ 。炉料带入的氧量为需要配氧量的 2 倍, 即使扣除成品钢中含氧量 (质量分数) 为 0.0050% 时, 仍然有足够的氧量供降碳使用。因此, 不需要再加入氧化剂。

2. 真空下碳氧沸腾降碳操作

真空感应炉冶炼超低碳不锈钢时, 主要通过熔化期碳氧沸腾实现降碳操作。为保证沸腾顺利进行, 应当注意以下操作要点。

表 5-10 ER309LMoSi 真空感应炉冶炼 100kg 配料

序号	冶炼炉料组成			化学成分(质量分数,%)								
				C	N	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
				≤0.030	—	≤0.030	≤0.030	0.65 ~ 1.00	1.00 ~ 2.50	23.00 ~ 25.00	12.00 ~ 14.00	2.00 ~ 3.00 ^①
	炉料名称	主要成分(质量分数,%)	加入量/kg	0.015	0.08	0.015	0.010	0.80	1.70	23.00	13.50	2.20 ^②
1	本钢返回料 ^③	C0.015, Si0.75, Mn1.8, Cr23, Ni13.8, Mo2.0 P0.012 S0.010 N0.05	30	0.0045	0.015	0.0036	0.0030	0.23	0.54	6.9	4.05	0.60
2	铝热法微碳铬铁	C0.06, Cr70, N0.03, Si1.0, P0.025, S0.025	23	0.0138	0.0069	0.0058	0.0058	0.23	—	16.1	—	—
3	电解镍	C0.01, Ni99.8, P0.001, S0.001	9.47	0.001	—	0.0001	0.0001	—	—	—	9.45	—
4	钼铁	C0.10, Mo0.70, P0.05, S0.10	2.29	0.0023	—	0.0011	0.0023	—	—	—	—	1.60
5	氮化金属锰	C0.02, Mn90, N6, P0.01, S0.05	0.97	0.0002	0.0581	0.0001	0.0005	—	0.87	—	—	—
6	电解金属锰	C0.02, Mn99.8, P0.001, S0.02	0.26	—	—	—	—	—	0.26	—	—	—
7	低碳硅铁	C0.03, Si80, P0.02, S0.04	0.43	0.0001	—	0.0001	0.0002	0.34	—	—	—	—
8	原料纯铁	C0.008, Mn0.12, P0.012, S0.009	33.58	0.0027	—	0.004	0.003	—	0.04	—	—	—
9	炉料合计	—	100.00	0.0246	0.08	0.0148	0.0149	0.80	1.71	23.0	13.5	2.2

① 此行数据为钢的化学成分。
② 此行数据为计算配料的化学成分。
③ 本钢返回料中,含氧量(质量分数)为0.005%。

表 5-11 炉料中 [C]、[O]、[N] 含量 (质量分数,%)

冶炼用炉料	[O]	[C]	[N]
超低碳奥氏体不锈钢 (VOD)	0.0040 ~ 0.0060	0.015 ~ 0.025	0.0030 ~ 0.0050
超低碳奥氏体不锈钢 (中频 + 电渣)	0.0060 ~ 0.0090	0.018 ~ 0.025	0.0080 ~ 0.0150
真空法微碳铬铁	0.500 ~ 0.700	0.008 ~ 0.010	0.0100 ~ 0.0200
铝 (硅) 热法微碳铬铁	0.150 ~ 0.200	0.050 ~ 0.060	0.0300 ~ 0.0600
原料纯铁 (氧气顶吹转炉)	0.0900 ~ 0.1200	0.015 ~ 0.025	0.0040 ~ 0.0060
原料纯铁 (炉外精炼)	0.0040 ~ 0.0060	0.0080 ~ 0.0100	0.0040 ~ 0.0050

注：表中数据主要来源于作者生产分析实物所得结果。

(1) 高真空下加热炉料 合炉后炉内真空度达到小于 5Pa 之后，开始送电加热炉料。炉料开始熔化之前，应保持高的真空度，以利于气体充分排除。在此期间，以最大功率送电，使炉料快速升温。

(2) 保持适度熔速，防止炉内喷溅 炉料开始熔化后，要降低加热功率，保持适当的熔速，防止喷溅，使熔化顺利进行。尽可能保持炉内较高真空度。通过降低加热功率和充入氩气，来控制喷溅和沸腾。

碳、氧反应为弱放热反应，温度对反应速度的作用远小于真空度。为此，应保持低熔化速与尽量高的真空度，以利于碳氧反应的进行。通常在熔化中后期，为了抑制沸腾强度，充入氩气的压力不超过 3kPa。

(3) 熔清后钢液的高温沸腾 炉料完全熔化后，提升钢液温度到 1550 ~ 1580℃，逐步提高真空度，钢液维持较强的沸腾。随着钢液含碳量的降低，沸腾强度逐渐减弱，直到液面比较平静为止。取样分析钢液的化学成分，碳含量应达到预计的目标。随后冶炼转入精炼期。

3. 精炼期的操作要点

真空感应炉冶炼焊接用奥氏体不锈钢，精炼期的操作重点，是在保证含碳量合格的前提下，进一步通过碳氧反应，降低钢中含氧量，并使其他合金元素进入规格要求的含量。应当注意以下操作要点。

(1) 提高冶炼真空度 当钢液含碳量 (质量分数) 很低时 (C = 0.010%)；碳氧反应速度明显减慢。为了促进碳脱氧过程的进行，必须保持高真度。通常精炼

期真空度应达到 0.5 ~ 2Pa (小型炉为 0.5Pa)。

(2) 精炼时间不宜过长 精炼期维持高温、高真空度的时间取决于对成品钢中含氧量的要求。焊接用超低碳奥氏体不锈钢的含氧量 (质量分数) 为 0.0040% ~ 0.0060%。这个指标要求不高, 容易达到。因此, 精炼时间不宜过长, 小型炉 30 ~ 50min, 大型炉 60 ~ 100min。

(3) 精炼期温度控制 精炼期温度应控制在 1580 ~ 1600℃, 不宜过高, 以免强化坩埚材料供氧反应, 增加钢液含氧量。

(4) 钢液的终脱氧操作 精炼期末钢液含碳量 (质量分数) 不应过低, 应保持在 0.010% ~ 0.012% 水平最佳。钢液终脱氧使用镍镁合金, 加入的质量分数为 0.05% ~ 0.10%, 在 20 ~ 30KPa 氩气压下加镍镁合金。

5.4.5 降低焊材钢中磷、硫、硼杂质元素的冶金措施

焊接用超低碳焊接用奥氏体不锈钢中, 磷、硫、硼等杂质元素能同铁、镍、铬元素形成低熔点共晶化合物, 它是形成焊后热裂纹的根源。必须降低它在钢中的含量, 改善钢的焊接性。

1. 焊材钢中磷、硫、硼的安全含量

安全含量即最高允许含量, 是综合考虑杂质元素对超低碳奥氏体不锈钢的焊接热裂纹、耐蚀性和高温热加工等方面的影响后而制订的。表 5-12 列出焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢中磷、硫、硼的安全含量。从防止焊接热裂纹角度考虑, 要求钢中元素含量 (质量分数) 满足 $P \leq 0.015\%$ 、 $S \leq 0.010\%$ 、 $B \leq 0.005\%$, 才能符合工艺要求。

表 5-12 焊接用超低碳奥氏体镍铬不锈钢 [P]、[S]、[B] 含量

技术条件	杂质元素的安全含量 (质量分数, %) ≤					
	[P]		[S]		[B]	
	母材	焊材	母材	焊材	母材	焊材
技术标准规定	0.035	0.030	0.030	0.025	0.0050	0.0050
一般技术要求	0.025	0.015	0.020	0.010	0.0020	0.0015
特殊技术要求	0.015	0.010	0.010	0.005	0.0015	0.0010

2. 降低磷、硫、硼含量的措施

(1) 降低焊材钢中磷含量的方法 中频感应炉冶炼时, 通过控制原材料含磷量的方法来保证成品钢中磷含量合格。在配料时, 应将平衡含磷量控制在比上限低 0.005% 左右, 冶炼过程不会增磷, 可以保证含磷量不会超出要求。

真空感应炉内, 在脱氧良好 ($[O]$ 的质量分数 $\leq 0.0005\%$)、和充分脱硫 ($[S]$ 的质量分数 $\leq 0.0050\%$) 的条件下, 加入稀土元素后可以实现沉淀脱磷。真空下用稀土元素沉淀脱磷的试验结果列于表 5-13。该脱磷方法实行的难点是如何使钢液中的含氧量和含硫量达到很低的水平, 否则脱磷无效果。

表 5-13 镍铬奥氏体不锈钢脱磷前的氧、硫含量

稀土加入量 (质量分数,%)	钢液中元素含量 (质量分数,%)		
	[P]	[S]	[O]
0	0.0180	0.0080	0.0089
0.15	0.0175	0.0060	0.0005
0.25	0.0155	0.0030	0.0004
0.32	0.0100	0.0025	0.0004

注：表中数据为两只试样的平均值。

真空感应炉冶炼焊材钢时，通过选择低含磷量原材料完全可以生产出 $P \leq 0.015\%$ （质量分数）的焊接用超低碳奥氏体不锈钢。

（2）降低焊材钢中硫含量的方法 钢液的脱硫工艺比较成熟，通过碱性脱硫和沉淀脱硫，能使脱硫率达到 50% 以上，使超低碳奥氏体不锈钢含硫量小于 0.005%（质量分数，下同）。

1）碱性渣脱硫法。利用 $30CaF_2-70CaO$ 渣，在中频感应炉内和真空感应炉内（用预熔渣）进行脱硫，渣量（质量分数）为 0.5% ~ 1.0%，可实现脱硫率 30% ~ 40%。

2）沉淀脱硫法。这是在中频感应炉内和真空感应炉内经常使用的脱硫方法。在脱氧良好的钢液中，加入质量分数为 0.20% ~ 0.30% 的混合稀土合金后，可以实现脱硫率 40% ~ 60%（真空炉）和 20% ~ 30%（中频炉），奥氏体镍铬不锈钢中含硫量（质量分数）小于 0.006%。

3）利用沉淀脱氧剂进行脱硫。利用沉淀脱氧的系列合金，进行同时脱氧与脱硫试验，试验钢种为 316L。表 5-14 列出沉淀脱氧剂对 316L 的脱硫效果。从表中数据可知：当沉淀脱氧剂的加入量（质量分数）为 1% 时，脱硫率达到 70%，最低含硫量（质量分数）小于 0.005%。但是，使用含硅合金时，应注意调整加入前钢液含硅量，以免加入合金之后，硅含量超标。脱氧、脱硫用合金的化学成分列于表 5-15，这些合金市场均有销售。

表 5-14 沉淀脱氧剂对 316L 的脱硫效果

沉淀脱氧剂	硫含量变化 (质量分数,%)		脱硫率 (%)
	原始	脱硫后	
SiCa	0.010	0.003	70
AlCa	0.010	0.003	70
SiCaBa	0.011	0.004	63.6
SiAlCaBa	0.012	0.003	75
SiCaBaMg	0.010	0.005	70

注：脱硫剂加入量为 10kg/t。

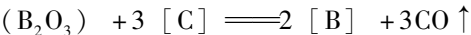
表 5-15 脱氧、脱硫用合金的化学成分

合金	合金化学成分（质量分数,%）					
	Si	Ca	Ba	Al	Mg	Fe
SiCa	60 ~ 63	28 ~ 32	—	—	—	余量
AlCa	—	58 ~ 62	—	38 ~ 42	—	余量
SiCaBa	50 ~ 55	12 ~ 14	13 ~ 15	≤1	—	余量
SiCaBaAl	45 ~ 50	6 ~ 8	15 ~ 18	8 ~ 10	—	余量
SiCaBaMg	42 ~ 46	6 ~ 9	15 ~ 18	≤1	5 ~ 8	余量

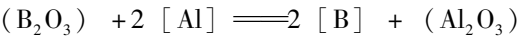
（3）焊材钢中含硼量的控制方法 硼与奥氏体不锈钢中的 Fe、Cr、Ni 等合金元素进行化学反应，能形成低熔点共晶化合物 $\text{Fe-F}_2\text{B}$ （1177℃）、 $\text{Ni-Ni}_2\text{B}$ （1140℃）、 $(\text{Fe、Cr})_2\text{B}$ （1180℃）。这些化合物分布在晶界，是造成焊后热裂纹的根源。另外，硼元素在核反应堆内经中子照射后，便具有感生放射性，增加中子吸收截面积。因此，在核反应堆用超低碳不锈钢（如 304L、308L、309L、316L 等钢）及其相应焊材钢中，要严格控制含硼量应小于 0.0015%（质量分数，下同）。作为防止焊后热裂纹，含硼量应小于 0.005%。

微量硼的来源：制作坩埚时添加的硼酸粘结剂，被钢液中的铝、碳等元素按下式还原反应而进入钢液中，引起钢液增硼。

真空感应炉冶炼时：



中频感应炉冶炼时：



含硼坩埚在炉龄前期的增硼量（质量分数）可以达到 0.005% ~ 0.008%，超过了焊接用奥氏体不锈钢的允许含量（质量分数）0.005%。当采用冶炼控制含硼量时，为避免硼的污染，应当使用无硼酸粘结剂坩埚进行冶炼。这种坩埚是采用纯镁砂砂料，在高温 1700 ~ 1800℃ 下烧结制作的坩埚。这样可以完全避免硼对钢液的污染。

5.4.6 提高超低碳奥氏体不锈钢焊缝抗热裂纹能力的冶金措施

焊后热裂纹是奥氏体不锈钢焊接的重要缺陷。焊后焊缝热裂纹产生的原因是多种因素综合作用的结果。其中，最重要的影响因素是焊缝的组织结构、焊缝的塑性和强度下降等。这些影响因素都与焊材的化学成分、杂质元素含量等密切相关。因此，要想提高焊缝的抗热裂纹能力，应当采取相应的冶金措施，从根本上解决焊缝热裂纹问题。

1. 焊缝金属的组织结构与热裂纹敏感性的关系

奥氏体不锈钢焊缝的组织结构对焊后热裂纹的产生具有重要的影响。焊缝的组织结构又取决于合金元素的含量。因此，合金元素的含量、组织结构与焊缝热裂纹

三者之间存在着密切的关联。

图 5-10 示出奥氏体镍铬不锈钢焊缝的合金元素含量、组织结构与焊缝热裂纹敏感性三者之间的关联。该曲线是通过实验数据绘制的。

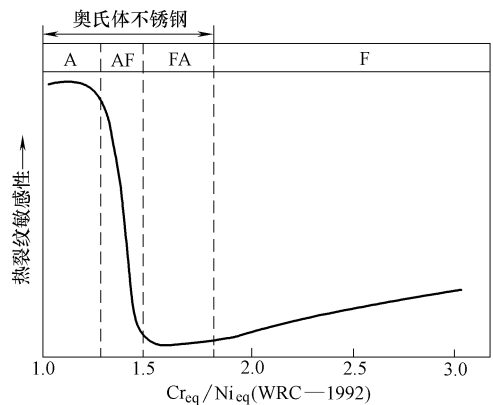


图 5-10 奥氏体镍铬不锈钢的成分与
焊缝热裂纹敏感性的关系

表 5-16 列出奥氏体镍铬不锈钢焊缝金属的成分（铬当量/镍当量）与焊缝热裂纹倾向。从表中可以看出：只有 FA 凝固模式的组织结构焊材，可以通过调节合金元素含量，利用控制铬当量和镍当量的比值来获得理想的抗热裂纹能力。具有 A 和 AF 凝固模式的组织结构焊材，不能采用相同方法来降低焊缝热裂纹，必须采取其他措施，如降低杂质元素含量、改善焊缝塑性和强度等方法来提高抗热裂能力。

表 5-16 奥氏体镍铬不锈钢焊缝金属成分与焊缝热裂纹倾向

铬当量/镍当量	凝固模式	焊缝组织结构 ^①	热裂纹倾向
≤1.25	A	100% 奥氏体	最严重
>1.25 ~ <1.48	AF	奥氏体 + 铁素体（<5%）	比较严重
1.48 ~ 1.75	FA	奥氏体 + 铁素体（5% ~ 15%）	热裂几率小

① 此栏的百分数是指体积分数。

2. 控制焊缝铁素体含量提高抗热裂纹能力

（1）焊缝中铁素体含量的控制水平 根据焊接超低碳奥氏体不锈钢的生产实践积累的数据证明：具备 FA 凝固模式的焊缝组织结构，奥氏体和少量铁素体（体积分数 5% ~ 15%）具有最佳的抗热裂纹能力。但是，对于不同类别的奥氏体不锈钢焊材和部件，对焊缝中铁素体含量的要求则不同。表 5-17 列出不同类型的奥氏体不锈钢焊缝中铁素体含量的控制水平。

表 5-17 不同类型的奥氏体不锈钢焊缝中铁素体含量的控制水平

焊接钢种类别	适应温度 /℃	铁素体含量 (体积分数,%)	铁素体数 /FN
无磁钢	20	≤0.10	≤0.10
尿素级用钢	-150 以下	≤0.50	≤0.50
焊后热处理钢件	500 ~ 900	3.0 ~ 7.5	3.0 ~ 8.0
非稳定化处理钢	-150 ~ 150	4.0 ~ 10.5	4.0 ~ 12.0
稳定化处理钢	-150 ~ 150	6.0 ~ 13.0	6.0 ~ 15.0

表 5-18 列出奥氏体不锈钢焊缝中铁素体含量与铁素体数的对应关系。

表 5-18 奥氏体不锈钢焊缝中铁素体含量与铁素体数的对应关系

铁素体含量 (体积分数,%)	铁素体数/FN
0	0
2	2
4	4
6	6
7.6	8
9.2	10
10.7	12
12.3	14
13.8	16

(2) 评定焊缝铁素体含量的组织结构相图 1992 年由美国焊接学会 (WRC) 修订公布的镍铬奥氏体不锈钢焊缝金属组织相图 (见图 5-11), 是公认的、精确度较高的焊缝组织相图。以该图为准来评定焊缝中铁素体含量。

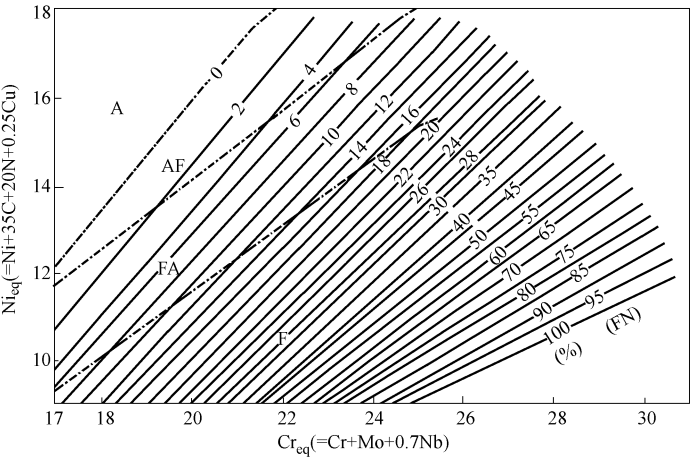


图 5-11 镍铬奥氏体不锈钢焊缝金属组织相图 (WRC 1992)

相图的纵坐标为镍当量，用符号 $Nieq$ 表示，计算式中 Ni、C、N、Cu 均为质量分数。横坐标为铬当量，用符号 $Creq$ 表示，计算式中 Cr、Mo、Nb 均为质量分数。

相图共分四个相区，A 区为奥氏体、AF 区为奥氏体 + 铁素体（<5%，体积分数）、FA 区为奥氏体 + 铁素体（5% ~ 15%，体积分数）、F 区为铁素体。

相图中四个相区用三条粗体点划线分开。这四个相区还表示不锈钢的四种凝固模式，其中 A、AF、FA 为奥氏体镍铬不锈钢的凝固模式。

相图中的斜线表示铁素体含量和铁素体数：下面一组数据表示铁素体的体积分数（%），上面一组数据表示铁素体数（FN）。铁素体含量与铁素体数对应关系参见表 5-18。

(3) 焊缝铁素体含量的相组分图预测方法

- 1) 根据焊材钢的规定成分，设定 C、N、Ni、Cu 和 Cr、Mo、Nb 元素的控制含量。
- 2) 根据 WRC—1992 相组分图（图 5-11）的纵、横坐标的公式，求出镍当量和铬当量值。
- 3) 从图 5-11 中查出铁素体含量。如果所得数值在 FA 相区内，而且铁素体含量也符合控制水平，即可认为设定的合金元素含量合理。如果所得铁素体含量偏高，可以提高镍当量值（增加 N、Ni 含量）和降低铬当量（减少 Cr、Mo 含量）进行调节。相反，若铁素体含量偏低，可以提高铬当量值（增加 Cr、Mo 含量）和降低镍当量值（减少 Ni、N 含量）进行调节。调节镍当量时，氮的允许加入量（质量分数）为 0.04% ~ 0.12%。

表 5-19 列出四种奥氏体镍铬不锈钢焊材（FA）中合金元素的控制含量。

表 5-19 奥氏体镍铬不锈钢焊材（FA）中合金元素的含量

钢 号	铬当量/镍当量 (铁素体含量 ^①)	焊材成分	合金元素含量（质量分数，%）					
			C	N	Ni	Cu	Cr	Mo
H03Cr21Ni10Si ER308L	20. 5: 12. 5 = 1. 64 (8 ~ 9)	规定成分	≤0. 030	—	9. 00 ~ 11. 00	≤0. 75	19. 50 ~ 22. 00	—
		控制成分	0. 020	0. 06	10. 50	0. 40	20. 50	—
H03Cr24Ni13Si ER309L	25. 4: 16. 1 = 1. 58 (14 ~ 15)	规定成分	≤0. 030	—	12. 00 ~ 14. 00	≤0. 75	23. 00 ~ 25. 00	2. 00 ~ 3. 00
		控制成分	0. 020	0. 10	13. 50	0. 40	23. 20	2. 20
H03Cr19Ni12Mo2 ER316L	21. 2: 14. 2 = 1. 49 (6 ~ 7)	规定成分	≤0. 030	—	11. 00 ~ 14. 00	≤0. 75	18. 00 ~ 20. 00	2. 00 ~ 3. 00
		控制成分	0. 015	0. 06	12. 00	0. 40	19. 00	2. 20
H03Cr19Ni14Mo3 ER317L	23. 2: 15. 4 = 1. 51 (9 ~ 10)	规定成分	≤0. 030	—	13. 00 ~ 15. 00	≤0. 75	18. 50 ~ 20. 50	3. 00 ~ 4. 00
		控制成分	0. 015	0. 04	14. 00	0. 40	20. 00	3. 20

注：焊材含其他元素（质量分数）为：Si = 0.45%、Mn = 1.80%、P = 0.015%、S = 0.010%。

① 铁素体含量体积分数（%）。

3. 利用铬当量、镍当量比值来控制焊缝抗热裂纹能力

这种方法是通过控制凝固模式来达到降低焊缝热裂纹的目的。该方法仅适用于 FA 凝固模式的奥氏体不锈钢焊材。但是，不能满足铁素体定量控制。

基本原理是将铬当量与镍当量的比值控制在 1.48 ~ 1.75 之间，以保证焊缝金属组织为奥氏体 + 少量铁素体。这样可以得到抗热裂纹能力最佳的焊缝。

该方法的操作步骤如下：

1) 设定焊材的合金元素控制含量。根据焊材钢规定化学成分，设定 C、N、Ni、Cu 和 Cr、Mo、Nb 等元素的控制成分。其中氮的加入量允许范围为 0.040% ~ 0.12%（质量分数，下同），铌的加入量应小于 0.050%。

2) 计算铬当量、镍当量及其比值。根据 WRC—1992 相组分图，列出下列公式计算：

$$\text{Creq} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 0.7 \times \% \text{Nb}$$

$$\text{Nieq} = \% \text{Ni} + 35 \times \% \text{C} + 20 \times \% \text{N} + 0.25 \times \% \text{Cu}$$

Creq: Nieq 的比值

3) 根据铬当量与镍当量比值，判断最终结果的合理性。通常 Creq: Nieq 在 1.48 ~ 1.75 之间，即表示设定的控制成分合理。最佳比值应控制在 1.48 ~ 1.65 之间。

若比值偏高，应下调铬当量、上调镍当量。相反，若比值偏低，应上调铬当量、下调镍当量，直至达到理想的结果。

4. 提高全奥氏体焊缝焊材的抗热裂纹能力的措施

对于 A 凝固模式形成的全奥氏体焊缝，以及 AF 凝固模式形成奥氏体 + 体积分数 < 5% 铁素体焊缝焊材，不能采用控制铁素体含量的方法来提高抗热裂纹能力，只能采取以下措施来降低焊后产生热裂纹的几率。

(1) 严格控制焊材中促进热裂纹元素的数量 促进全奥氏体焊缝产生热裂纹的元素有：P、S、B、Si、Nb 等。为了提高焊缝抗热裂纹能力，这些元素与焊材中的含量应控制在以下水平。

1) 硫元素的控制含量。硫元素是对全奥氏体焊缝热裂纹敏感性最强的元素。在全奥氏体焊材中，含硫量应控制在 0.005% ~ 0.010%（质量分数，下同）。通过还原渣脱硫和沉淀脱硫处理后，可以达到小于 0.005% 水平。为了抑制硫对焊后热裂纹的不利影响，还要控制钢中 $[\text{Mn}] : [\text{S}] \geq 60$ ，同时加入质量分数为 0.10% 左右的富钪稀土合金，将显著降低硫的不利影响。尽管将硫含量控制在很低水平，但是要完全消除全奥氏体焊缝中的热裂纹仍有困难。图 5-12 示出硫对 00Cr25Ni20 全奥氏体焊缝热裂纹的影响。从图中可知：当含硫量（质量分数）为 0.005% 时，焊缝中仍然存在热裂纹。

2) 磷元素的控制含量 磷对焊缝热裂纹敏感性的影响与硫相同。但是利用冶金手段降低磷含量的难度远比硫大。在全奥氏体焊缝中，磷的控制含量（质量分

数) 小于 0.015%。必须通过选择低含磷量原材料和沉淀脱磷等措施才能实现。更低的含磷量用现行的冶炼工艺很难实现。图 5-13 示出磷对全奥氏体焊缝热裂纹的影响。从图中可以看出, 即使将含磷量 (质量分数) 降低到 0.010%, 焊缝中仍然存在热裂纹。

但是, 在 AF 凝固模式的焊缝中、如果能保持铁素体的体积分数小于 5% 时, 可以抑制硫、磷的不利影响。当焊缝中能保持铁素体的体积分数在 4% 时, 焊材中硫 + 磷总量 (质量分数) 小于 0.030 时, 不会对热裂纹产生明显的不利影响。

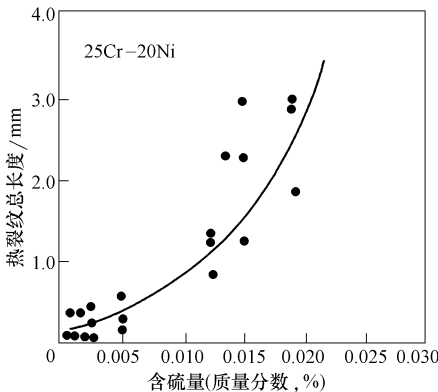


图 5-12 硫对 00Cr25Ni20 全奥氏体焊缝热裂纹的影响

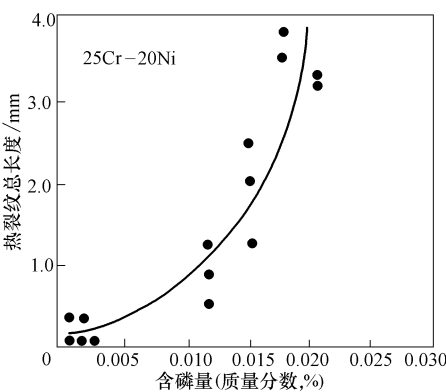


图 5-13 磷对全奥氏体焊缝热裂纹的影响

3) 硅元素的控制含量 硅对焊后热裂纹敏感性的影响, 仅限于全奥氏体不锈钢焊材。硅在奥氏体中的溶解度仅为在铁素体的十分之一。多余的硅形成熔点为 1212℃ 的低熔点共晶, 分布在奥氏体晶界, 降低了金属的抗热裂纹能力。因此, 要严格控制硅在全奥氏体焊材钢中含量。通常焊材钢硅的质量分数应小于 0.50%, 特殊情况要求小于 0.35%。但是, 考虑到硅的脱氧作用, 在中频感应炉冶炼时, 硅的质量分数不应低于 0.20%。

4) 铌元素的控制含量 铌对全奥氏体焊缝的热裂纹敏感性产生不利影响。铌在非稳定化奥氏体不锈钢焊材钢中, 同镍形成熔点为 1160℃ 共晶化合物, 同 P、Cr、Mn 一起形成低熔点磷化物, 沿奥氏体晶界析出, 降低焊缝的抗热裂纹能力。因此, 全奥氏体不锈钢中铌的质量分数应当控制在小于 0.050%。

5) 硼元素的控制含量 硼是对全奥氏体焊缝抗热裂纹性能影响较大的元素之一。硼能同 Fe、Cr、Ni 形成多种熔点小于 1180℃ 的低熔点共晶, 显著增加焊缝的热裂敏感性。因此, 要求全奥氏体焊缝含硼的质量分数控制在小于 0.005%, 特殊情况, 如核电用焊材要求控制在小于 0.0015% 或 0.0018%。低含硼全奥氏体焊材, 采用无硼坩埚真空感应炉冶炼工艺生产, 完全可以达到无硼水平。

(2) 降低焊材钢中氧含量 氧对焊缝热裂纹产生不利影响。氧主要以非金属夹杂形式存在于焊材钢中。其中危害最大的是呈球状的复合氧化物夹杂, 又称 D

类夹杂物。D 类夹杂物质硬而脆，不会变形。焊缝冷却时，其四周金属界面处产生拉应力。这种拉应力会促进热裂纹的形成与发展。因此，降低含氧量，减少 D 类脆性夹杂物的数量，对提高焊缝抗热裂纹能力是有利的。

通常焊缝金属含氧量高于母材，因为焊接时，金属熔池自焊药或大气中吸收氧形成氧化物夹杂，由于熔池迅速凝固，来不及分离出来即被凝固在焊缝中。因此，焊缝含氧量均高于母材。分析焊缝金属含氧量：高铬镍奥氏体不锈钢的含氧量为 0.010% ~ 0.020%（质量分数，下同），焊材的含氧量为 0.006% ~ 0.008%；特殊焊材的含氧量约为 0.005%。由此可见，作为全奥氏体不锈钢焊材，从减少焊后热裂纹考虑，要求含氧量应在小于 0.005% 和小于 0.008% 两级。

真空感应炉工艺冶炼的奥氏体不锈钢，利用真空下碳脱氧，可以生产出含氧量（质量分数）为 0.0040% ~ 0.0060% 的品种。操作要点是严格控制精炼真空度、温度和精炼时间，其中重点控制好精炼时间不宜过长，防止坩埚供氧增速。

中频感应炉 + 电渣重熔双联法冶炼时，在中频感应炉冶炼时的操作要点是：采用中性渣硅钙粉扩散脱氧和复合脱氧剂终脱氧，加上钢包吹氩等措施，可以实现脱氧率达到 40% 以上，保持钢中含氧量（质量分数）达到 0.0060%，D 类夹杂物评级不大于 0.5 级。

（3）提高焊缝金属的强度和塑性来增强抗热裂纹能力 全奥氏体不锈钢焊缝产生热裂纹的原因之一，是焊缝金属的强度和塑性储备不足，从而不能抵抗因冷却而产生的收缩应力的作用而形成热裂纹。因此，提高焊材的强度与塑性，将有利于降低热裂纹发生几率。

生产实践证明：氮和稀土元素对降低全奥氏体不锈钢焊缝热裂纹起着有利的作用。

1) 氮元素的作用。氮是奥氏体形成元素，通过固溶强化可以提高强度和韧性。氮在奥氏体不锈钢中已经得到广泛的应用。在全奥氏体不锈钢焊材中，加入质量分数为 0.05% ~ 0.12% 的氮，可以提高钢在高温和室温下的强度，而塑性降低得比较少。另外，氮在钢中同铬形成化合物 Cr_2N ，减少了碳化铬 Cr_{23}C_6 的数量。 Cr_2N 沿晶内析出而减少了沿晶界析出 Cr_{23}C_6 数量，从而改善了塑性，对提高抗热裂纹能力产生有利作用。

2) 稀土元素的作用。全奥氏体不锈钢中加入微量镧、铈混合稀土合金（0.10% ~ 0.20%，质量分数），其中大部分消耗在脱硫和脱氧，少量溶于钢中沿晶界分布，起净化晶界增强结合力，提高钢的塑性有利于降低焊缝热裂纹。

总之，全奥氏体焊缝金属为了提高抗热裂纹能力，应当尽量降低杂质元素的含量，使 $\text{P} < 0.015\%$ （质量分数，下同）、 $\text{S} < 0.005\%$ 、 $\text{Si} < 0.50\%$ 、 $\text{Nb} < 0.05\%$ 、 $\text{B} = 0.0015\% \sim 0.0050\%$ ；降低 D 类夹杂物含量，使其小于 0.5 级，含氧量小于 0.0060%；加入微量元素，提高焊缝强度和塑性，加入氮 0.04% ~ 0.12%，稀土元素 0.10% ~ 0.20%。这样可以获得良好的抗热裂纹能力。

第 6 章 冷镦与冷顶锻用不锈钢的冶炼

6.1 冷镦不锈钢概况

6.1.1 冷镦不锈钢的含义

这类不锈钢，除具备不锈性和耐蚀性之外，还要具有优良的冷变形塑性；此外还应具备：冷变形抗力小（低的屈服强度）、冷加工硬化倾向小（奥氏体稳定性高）、低的裂纹率（常温塑性好）等特性。适合用于冷镦或冷顶锻工艺生产螺栓、螺钉、螺柱、螺母等紧固件的不锈钢，称为冷镦与冷顶锻不锈钢，简称为冷镦不锈钢。

用冷镦不锈钢生产的紧固件的形状一般如图 6-1 所示。通常把紧固件的形体分为顶部、头部、肩部、螺纹、尾部等组成部分。这些不同形状的部分是通过连续冷变形之后成形的。因此，作为冷镦用不锈钢线材或棒材，应具备优良的表面质量和内在冶金质量。

6.1.2 冷镦不锈钢应具备的特性

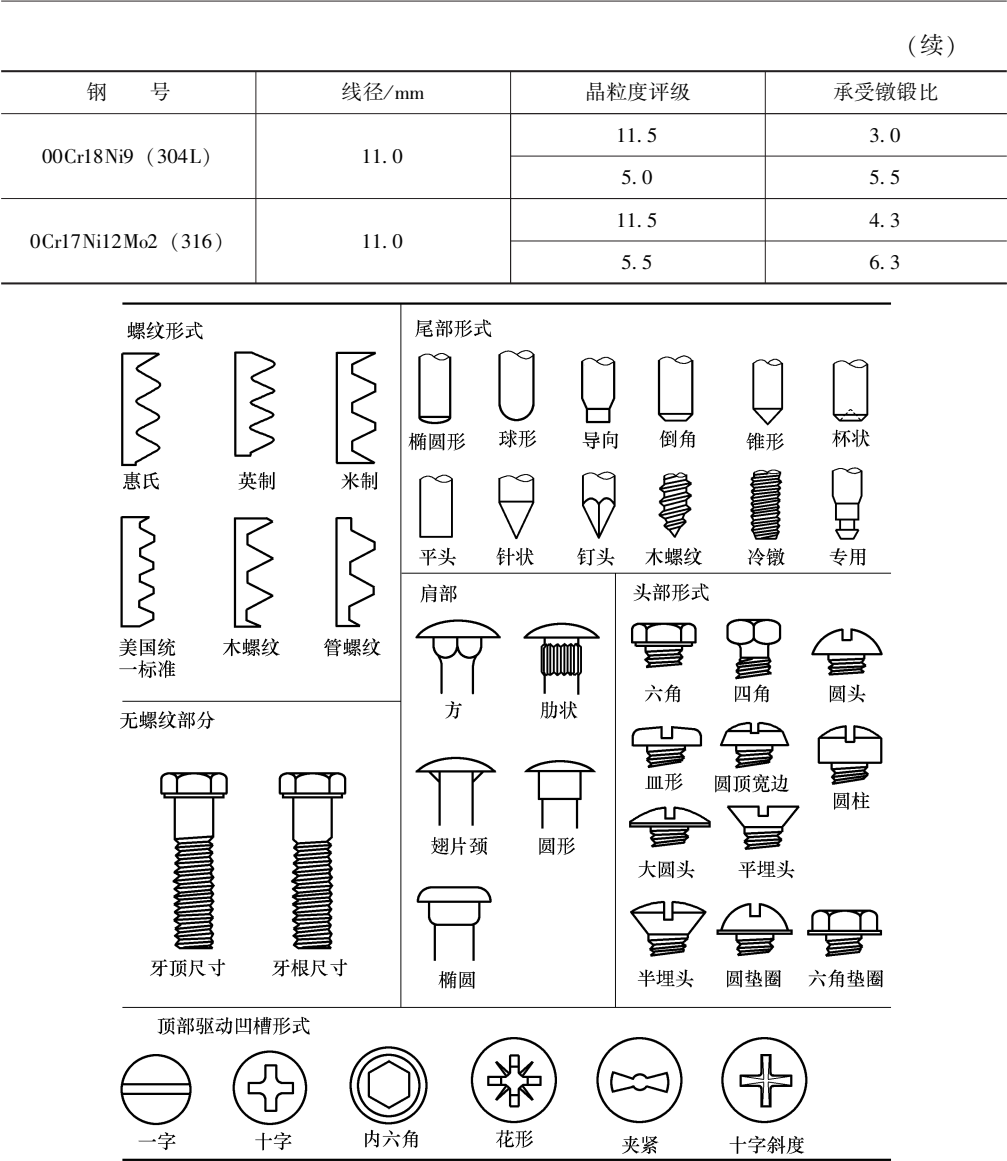
紧固件制作过程中，钢材要经受快速大变形量不均匀的冷变形，要求材料不产生裂纹。因此，作为冷镦不锈钢必须具备下列特性。

1. 钢的冷变形抗力小

冷变形抗力的大小主要取决于屈服强度和塑性。屈服强度越高，塑性越低，则冷变形抗力越大，冷变形困难，容易开裂。钢材的屈服强度和塑性的好坏，首先取决于化学成分和组织结构。但是，在同类组织结构的钢号中，屈服强度又随晶粒的细化而升高。例如，奥氏体冷镦不锈钢的晶粒度与所能承受不产生裂纹的镦锻比的关系见表 6-1。从表中数据可以看出：奥氏体冷镦不锈钢钢材晶粒度应控制在 5 ~ 7 级最佳，冷镦过程产生裂纹的几率比较低。

表 6-1 晶粒度与镦锻比的关系

钢 号	线径/mm	晶粒度评级	承受镦锻比
0Cr18Ni9（304M）	8.0	11.0	4.0
		6.0	5.5
00Cr18Ni9（304L）	7.5	10.5	3.3
		5.0	5.0
	9.5	11.0	3.8
		5.0	6.3



稳定性相关。亚稳定状态的奥氏体，在冷变形过程会发生奥氏体转变为马氏体的 $A \rightarrow \alpha'$ 变化，产生的马氏体使钢迅速强化，硬度升高、塑性下降，这种现象即加工硬化倾向。稳定状态的奥氏体，其冷加工硬化现象不明显。由此可见，作为冷镦用不锈钢，应当选择奥氏体稳定性高的钢号。

3. 钢应具有良好的塑性

钢材的塑性是保证紧固件加工成型的基础。不锈钢的塑性除组织结构的因素以外，钢的纯洁度具有重要作用。作为冷镦用不锈钢，要求严格控制钢中碳、氮含量；降低杂质元素含量；降低钢中非金属夹杂含量和存在的形态等。提高钢的纯洁度是保持良好塑性的基础。

冷镦不锈钢中应尽量降低含碳量，将含氮量控制在不影响强度的水平之下。表 6-2 列出冷镦不锈钢中杂质元素的控制水平。

表 6-2 冷镦不锈钢中杂质元素的控制水平

元素	最大允许含量 (质量分数, %)	元素	最大允许含量 (质量分数, %)
P	0.010	Sn	0.010
S	0.015	Sb	0.006
O	0.005	Se	0.006
H	0.0007	As	0.010
Pb	0.002	Cd	0.010

钢中非金属夹杂的类型、尺寸、分布等，对钢的冷镦性能具有重要作用。其中，B 类脆性不变形夹杂物 (Al_2O_3)、D 类球状氧化物夹杂物，均是产生冷镦裂纹的源头，应严格控制，其评级应小于 1.0 级。夹杂物的尺寸最好应小于 $10\mu m$ ，其分布应均匀，以减少冷镦裂纹发生的几率。

4. 紧固件制品应具有良好的力学性能

各种类型的紧固件，均在一定应力下使用。因此，要求紧固件具有良好的力学性能，对紧固件的强度、塑性、硬度等有一定的技术要求。表 6-3 列出部分不锈钢紧固件力学性能的要求，是美国紧固件协会制订的技术条件，可供检验参考。

表 6-3 部分不锈钢紧固件力学性能的要求

钢号	钢类	材料 状态	用螺栓、螺柱、螺钉加工的试样				螺母	
			$\sigma_{0.2}$ /MPa $\geq$	σ_b /MPa $\geq$	δ_4 (%) $\geq$	洛氏硬度 $\geq$	载荷应力 /MPa	洛氏硬度 $\geq$
0Cr18Ni9 (304)	奥氏体	固溶	207	517	20	B75	517	B75
		冷变形	310	586	20	B85	621	B85
0Cr18Ni12 (305)	奥氏体	固溶	207	517	20	B70	517	B70
		冷变形	310	586	20	B85	621	B85

(续)								
钢号	钢类	材料 状态	用螺栓、螺柱、螺钉加工的试样				螺母	
			$\sigma_{0.2}$ /MPa $\geq$	σ_b /MPa $\geq$	δ_4 (%) $\geq$	洛氏硬度 $\geq$	载荷应力 /MPa	洛氏硬度 $\geq$
0Cr17Ni12Mo2 (316)	奥氏体	固溶	207	517	20	B70	517	B70
		冷变形	310	586	20	B85	621	B85
0Cr18Ni9Cu3 (302HQ)	奥氏体	固溶	207	517	20	B70	517	B70
		冷变形	310	586	20	B85	621	B85
0Cr16Ni18 (384)	奥氏体	固溶	207	517	20	B70	517	B70
		冷变形	310	586	20	B85	621	B85
1Cr13 (410)	马氏体	高温淬火、回火	655	862	20	C22	862	C22
		低温淬火、回火	931	1241	12	C36	1241	C36
Y1Cr13 (416)	马氏体	高温淬火、回火	655	862	20	C22	862	C22
		低温淬火、回火	931	1241	12	C36	1241	C36
0Cr17 (Mo) (430、434)	铁素体	冷变形	276	483	20	B75	483	B75

注：高温淬火（593℃）+回火，低温淬火（274℃±28℃）+回火。

6.1.3 冷镦不锈钢的分类及其特点

根据使用的不锈钢线材、棒材的组织类别不同，冷镦不锈钢可分为铁素体、马氏体、奥氏体、沉淀硬化、双相五类。这五类冷镦不锈钢中，应用较广的为铁素体和奥氏体。不同种类冷镦不锈钢的特点如下。

1. 铁素体冷镦不锈钢

作为冷镦用铁素体不锈钢，主要是指含 C≤0.12%（质量分数，下同）、Cr = 15% ~ 18%、Mo≤1.25%的低铬级铁素体不锈钢。室温下具有铁素体和少量碳化物组成的组织，而且碳化物以弥散状分布在铁素体基体上。当含碳量（质量分数）控制在小于 0.05%，或碳、氮含量（质量分数）达到 0.030% 水平时，钢的组织几乎全部为铁素体。这种组织具有最佳的冷镦性能，同其他不锈钢类相比，具有最低的屈服强度、最小的冷加工硬化倾向及最低的成本。

铁素体冷镦不锈钢适用制形状复杂、变形量不均的、对强度要求不高、能耐大气腐蚀，以及在含氯离子介质腐蚀的紧固件。另外，由于不含镍和制作工艺简便，具有成本低廉的优势，因而得到广泛的应用。

典型的代表钢号有：0Cr15（429）、0Cr17（430）、0Cr17Mo（434）等。

2. 马氏体冷镦不锈钢

冷镦用马氏体不锈钢含 C≤0.15%（质量分数，下同）、Cr = 11% ~ 17%、Ni ≤2.5%。高温下为亚稳型奥氏体，淬火后室温下为马氏体组织。钢的强度和硬度

随含碳量的升高而增加,冷锻性能随之下降。

马氏体冷锻不锈钢的冷锻性能,比铁素体不锈钢差,钢的屈服强度高,冷锻变形容易产生裂纹。适合制作高强度、耐蚀性好的紧固件。马氏体不锈钢紧固件通过热处理,可以得到具有很高强度和良好韧性。

典型的代表钢号有:1Cr13 (410)、2Cr13 (420)、0Cr17Ni2 (431)。

3. 奥氏体冷锻不锈钢

奥氏体镍铬系冷锻不锈钢,按照奥氏体的稳定性可分为亚稳型和稳定型两类,其冷锻性能各不相同。

(1) 亚稳型奥氏体不锈钢 钢的成分特点是铬含量高、镍含量低,室温下由奥氏体与少量铁素体组成。亚稳型奥氏体不锈钢在冷变形过程中,容易发生 $A \rightarrow \alpha'$ 马氏体转变,而产生马氏体使钢硬化,即冷加工硬化倾向大、冷锻性能差,不适合加工形状复杂的紧固件。代表性钢号为:ML0Cr18Ni9 (304)、ML1Cr18Ni9Ti。

(2) 稳定型奥氏体不锈钢 钢的成分特点是铬含量低、镍含量高,室温下为全奥氏体组织。稳定型奥氏体不锈钢在室温下进行冷变形时,不会发生 $A \rightarrow \alpha'$ 马氏体转变,其冷加工硬化效应弱,不会出现马氏体。其硬化起因于晶粒细化、晶格扭曲所引起的硬度升高和塑性下降。但是,由晶粒细化引起的硬化效果,远比马氏体析出产生的硬化效果小。因此,稳定型奥氏体不锈钢的冷锻性能优于亚稳型奥氏体不锈钢。代表性钢号为:ML0Cr18Ni12 (305)、ML0Cr16Ni18 (384)、ML1Cr18Ni12 等。奥氏体镍铬不锈钢中,含 $Ni \geq 12.0\%$ (质量分数) 的钢号均为稳定型奥氏体不锈钢。

综上所述,奥氏不锈钢具有优良的耐蚀性和一定强度,虽然加工硬化比其他不锈钢显著,但是通过降碳、加铜和提高镍含量等措施之后,其冷锻性能显著改善。主要用于制作要求高耐蚀性、较高强度及韧性的紧固件。

4. 沉淀硬化冷锻不锈钢

沉淀硬化冷锻不锈钢列入标准的钢号较少,大多为非标准钢号。主要用于制作高强度、高耐蚀性、高韧性的特殊紧固件。钢的冷锻性能随其组织结构而定。紧固件的力学性能是通过固溶处理后的时效处理以获得所需要的性能的。代表钢号为SUS660、SUS631、SUS630 等。

5. 奥氏体 + 铁素体双相冷锻不锈钢

双相不锈钢具有 $\alpha + \gamma$ 双相组织结构,它兼有奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的特性,是一类高强度与高耐蚀性匹配最佳的不锈钢。

双相不锈钢的冷锻性能比镍铬奥氏体不锈钢差。因为氮的加入使钢的屈服强度很高,变形抗力大、塑性低、各向异性大。通常不适合直接冷变形成形。目前,各国冷锻不锈钢和冷挤压用钢标准中,很少将双相不锈钢列入。德国将X2CrNiMoN22—5—3 (近似S39255) 纳入标准,主要是用于冷挤压工艺制作紧固件。随着双相不锈钢应用范围的扩大,对紧固件的需求必将得到相应的发展,双相

不锈钢作为紧固件用钢只是时间问题。

6.1.4 冷镦不锈钢的化学成分

1. 中国冷顶锻用不锈钢丝

表 6-4 列出 GB/T 4232—1993 冷顶锻用不锈钢丝化学成分。该标准仅列出 9 个钢号，制订于 1993 年，有待补充修订。

表 6-4 GB/T 4232—1993 冷顶锻用不锈钢丝化学成分

钢 号	化学成分（质量分数，%） ≤								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	其他
ML 1Cr13（M）	0.15	1.00	2.00	0.035	0.030	11.5 ~ 13.5	0.60	—	—
ML 1Cr17（F）	0.12	0.75	1.00	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	0.60	—	—
ML 1Cr17Ni2（M）	0.11 ~ 0.17	0.80	0.80	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	1.5 ~ 2.5	—	—
ML0Cr18Ni9（A）	0.07	1.00	2.00	0.035	0.030	17.0 ~ 19.0	8.0 ~ 11.0	—	—
ML0Cr18Ni12（A）	0.08	1.00	2.00	0.035	0.030	16.5 ~ 19.0	11.0 ~ 13.5	—	—
ML0Cr18Ni9Cu3（A）	0.08	1.00	2.00	0.035	0.030	17.0 ~ 19.0	8.5 ~ 10.5	3.0 ~ 4.0	—
ML0Cr16Ni18（A）	0.08	1.00	2.00	0.035	0.030	15.0 ~ 17.0	17.0 ~ 19.0	—	—
ML1Cr18Ni9Ti（A）	0.12	1.00	2.00	0.035	0.030	17.0 ~ 19.0	8.0 ~ 11.0	—	Ti = 5C ~ 0.80
ML1Cr18Ni12（A）	0.12	1.00	2.00	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	10.5 ~ 13.0	—	—

注：（A）为奥氏体，（F）为铁素体，（M）为马氏体，下列各表相同。

2. 日本、美国冷镦和冷顶锻用不锈钢

日本工业标准 JIS G4315—2000 和美国材料试验协会（ASTM）编制的 UNS 中纳入的冷镦和冷顶锻用不锈钢的化学成分合并列于表 6-5 中。表中列入的钢号比较齐全，得到比较广泛的采用。

3. 德国冷镦和冷挤压用不锈钢棒材与线材

德国冷镦和冷挤压用不锈钢棒材和线材标准 DIN EN 10265—5—2000 中所列钢号及化学成分列于表 6-6。该标准纳入的钢号最多、钢种最全，并将双相不锈钢纳入。同时在钢的化学成分中，明确规定了作为残留元素的铜含量和作为微量控制元素的氮含量。

表 6-5 冷锻和冷顶锻用不锈钢的化学成分 (JIS G4315—2000, UNS)

JIS	UNS	化学成分(质量分数,%) ≤								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	其他
SUS430(F)	S 43000	0.12	0.75	1.00	0.040	0.030	16.0 ~ 18.0	0.60	—	—
SUS 434(F)	S 43400	0.12	1.00	1.00	0.040	0.030	16.0 ~ 18.0	0.60	0.75 ~ 1.25	—
SUS 403(M)	S 40300	0.15	0.50	1.00	0.040	0.030	11.5 ~ 13.0	0.60	—	—
SUS 410(M)	S 41000	0.15	1.00	1.00	0.040	0.030	11.5 ~ 13.5	0.60	—	—
SUS 304(A)	S 30400	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	18.0 ~ 20.0	8.0 ~ 10.5	—	—
SUS 304L(A)	S 30403	0.03	1.00	2.00	0.045	0.030	18.0 ~ 20.0	9.0 ~ 13.0	—	—
SUS 304J3(A)	—	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	17.0 ~ 19.0	8.0 ~ 10.5	—	Cu = 1.0 ~ 3.0
SUS 305(A)	S 30500	0.12	1.00	2.00	0.045	0.030	17.0 ~ 19.0	10.5 ~ 13.0	—	—
SUS 305J1(A)	—	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	16.0 ~ 19.0	11.0 ~ 13.0	—	—
SUS 316(A)	S 31600	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	16.0 ~ 18.0	10.0 ~ 14.0	2.0 ~ 3.0	—
SUS 316L(A)	S 31603	0.03	1.00	2.00	0.045	0.030	16.0 ~ 18.0	12.0 ~ 15.0	2.0 ~ 3.0	—
SUS 384(A)	S 38400	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	15.0 ~ 17.0	17.0 ~ 19.0	—	—
SUS XM7(A)	S 30430	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	17.0 ~ 19.0	8.5 ~ 10.5	—	Cu = 3.0 ~ 4.0
SUS 660(P)	—	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	13.5 ~ 16.0	24.0 ~ 27.0	1.0 ~ 1.5	V = 0.10 ~ 0.5, Ti = 1.9 ~ 2.3 B = 0.001 ~ 0.010, Al = 0.035

注:(P)为沉淀硬化。

表 6-6 冷镦和冷挤压用不锈钢棒材与线材的化学成分 (DIN EN 10265—5—2000)

钢 号	材料代号	化学成分 (质量分数, %) ≤									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	其他
X6Cr17(F)	1.4016	0.080	1.00	1.00	0.040	0.030	16.0 ~ 18.0	—	—	—	—
X6CrMo 17-1(F)	1.4113	0.080	1.00	1.00	0.040	0.030	16.0 ~ 18.0	—	0.90 ~ 1.40	—	—
X12Cr13 (M)	1.4006	0.080 ~ 0.15	1.00	1.00	0.040	0.030	11.5 ~ 13.5	0.75	—	—	—
X5CrNi 18-10 (A)	1.4301	0.070	1.00	2.00	0.045	0.030	17.0 ~ 19.0	8.0 ~ 10.5	—	1.00	N = 0.11
X4CrNi 18-12 (A)	1.4303	0.060	1.00	2.00	0.045	0.030	17.0 ~ 19.0	11.0 ~ 13.0	—	—	N = 0.11
X2CrNi 19-11 (A)	1.4306	0.030	1.00	2.00	0.045	0.030	18.0 ~ 20.0	11.0 ~ 12.0	—	1.00	N = 0.11
X2CrNi 18-9 (A)	1.4307	0.030	1.00	2.00	0.045	0.030	17.5 ~ 19.5	8.0 ~ 10.0	—	1.00	N = 0.11
X10CrNi 18-8 (A)	1.4310	0.05 ~ 0.15	2.00	2.00	0.045	0.030	16.0 ~ 19.0	6.0 ~ 9.0	—	1.00	N = 0.11
X5CrNiMo 17-12-2 (A)	1.4401	0.070	1.00	2.00	0.045	0.030	16.5 ~ 18.5	10.0 ~ 13.0	2.0 ~ 3.5	1.00	N = 0.11
X2CrNiMo 17-12-2 (A)	1.4404	0.030	1.00	2.00	0.045	0.030	16.5 ~ 18.5	10.0 ~ 13.0	—	1.00	N = 0.11

(续)

钢 号	材料代号	化学成分(质量分数,%) ≤									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	其他
X2CrNiMoN 17-13-3 (A)	1.4429	0.030	1.00	2.00	0.045	0.030	16.5 ~ 18.5	11.0 ~ 14.0	—	1.00	N = 0.12 ~ 0.22
X2CrNiMo 17-12-3 (A)	1.4432	0.030	1.00	2.00	0.045	0.030	16.5 ~ 18.5	10.5 ~ 13.0	—	1.00	N = 0.11
X3CrNiMo 17-13-3 (A)	1.4436	0.050	1.00	2.00	0.045	0.030	16.5 ~ 18.5	10.5 ~ 13.0	—	1.00	N = 0.11
X6CrNiTi 18-10 (A)	1.4541	0.080	1.00	2.00	0.045	0.030	17.0 ~ 19.0	9.0 ~ 12.0	—	1.00	Ti5C ≤ 0.70
X3CrNiCu 19-9-2 (A)	1.4560	0.035	1.00	1.5 ~ 2.0	0.045	0.030	18.0 ~ 19.0	8.0 ~ 9.0	—	1.00	N = 0.11
X3CrNiCu 18-9-4 (A)	1.4567	0.040	1.00	2.00	0.045	0.030	17.0 ~ 19.0	8.5 ~ 10.5	—	3.0 ~ 4.0	N = 0.11
X6CrNiMoTi 17-12-2 (A)	1.4571	0.080	1.00	2.00	0.045	0.030	16.5 ~ 18.5	10.5 ~ 13.5	2.0 ~ 2.5	1.00	Ti5C ≤ 0.70
X3CrNiCuMo 17-11-3-2 (A)	1.4578	0.040	1.00	2.00	0.045	0.030	16.5 ~ 17.5	10.0 ~ 11.0	2.0 ~ 2.5	3.0 ~ 3.5	N = 0.11
X2CrNiMoN 22-5-3 (A + F)	1.4462	0.030	1.00	2.00	0.045	0.030	21.0 ~ 23.0	4.5 ~ 6.5	2.5 ~ 3.5		N = 0.10 ~ 0.22

6.2 合金元素对不锈钢冷敏性能的影响

6.2.1 合金元素对铁素体不锈钢冷敏性能的影响

1. 铬元素对冷敏性能的影响

铁素体不锈钢的冷敏性能随含铬量的升高而改善，其原因如下：

(1) 铬能降低铁素体钢中马氏体的含量 含 $[C] + [N] > 0.030\%$ （质量分数）的铁素体不锈钢，在高温下具有 $\alpha + \gamma$ 双相组织。其中 γ 相数量随着铬含量增加而下降。自高温冷却过程中，少量 γ 相会发生 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 转变而形成少量马氏体，从而使硬度升高、冷敏性能下降。当增加钢中铬含量时，由于 γ 相数量下降而使残留马氏体量减少，导致抗拉强度下降，冷敏性能得到改善。

图 6-2 示出铬含量对铁素体不锈钢抗拉强度的影响。从图中可以看出： $Cr \leq 23\%$ （质量分数）的铁素体不锈钢，随着含铬量的增加钢的抗拉强度明显下降，有利于改善冷敏性能。

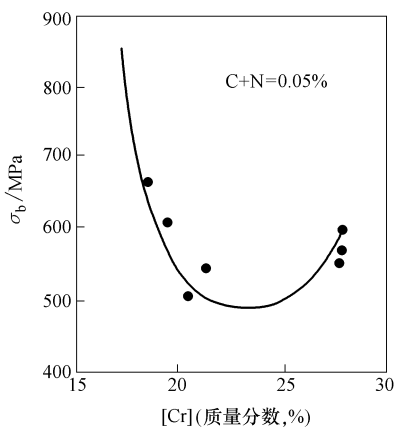


图 6-2 含铬量对铁素体不锈钢抗拉强度的影响

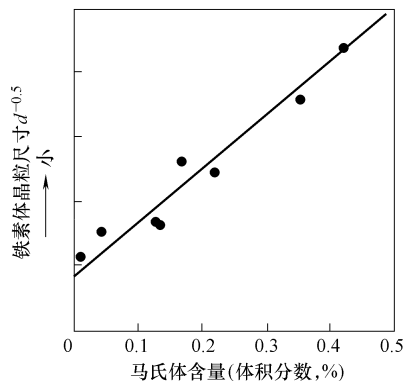


图 6-3 铁素体不锈钢中马氏体含量对铁素体晶粒尺寸的影响

(2) 铬能粗化铁素体不锈钢的晶粒尺寸 图 6-3 示出铁素体不锈钢中马氏体含量对铁素体晶粒尺寸的影响。从图中可以看出：随着残留马氏体含量的增加，铁素体的晶粒细化，冷敏性能变差。残留马氏体含量又随着含铬量的增加而下降。因此，提高铬含量可以间接实现粗化铁素体晶粒尺寸，达到改善冷敏性能的目的。在冶炼冷敏铁素体不锈钢时，铬元素的这种作用应给予重视。

综上所述，铬对铁素体不锈钢冷敏性能产生有利影响。在冶炼钢中含铬量应当按照中上限进行控制是有利的。

2. 碳和氮元素对冷敏性能的影响

碳、氮是铁素体不锈钢中的有害元素，对铁素体不锈钢冷锻性能的危害作用主要表现在下列几方面：

(1) 碳、氮同铬形成化合物降低钢的冷锻性能 碳、氮在铁素体中的溶解度很低，室温下的溶解度碳为 0.004% 以下，氮为 0.006% 以下。因此，钢中多余的碳、氮与铬形成 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 和 CrN 、 Cr_2N 。这些化合物形成后，沿铁素体晶界析出，降低晶界结合力使晶界脆化，使钢的塑性下降，冷锻性能恶化。只有当钢中 $[\text{C}] + [\text{N}] < 0.030\%$ （质量分数）时，才能使冷锻性能得到改善。这样增加冶炼成本，失去铁素体冷锻不锈钢的使用价值。

(2) 提高铁素体不锈钢的脆性转变温度

作为冷锻不锈钢，要求脆性转变温度低于冷加工温区。当铁素体不锈钢中含 $\text{Cr} = 15\% \sim 18\%$ （质量分数）、 $[\text{C}] + [\text{N}] \geq 0.030\%$ （质量分数）时，其脆性转变温度为 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ （见图 6-4）。为了进行冷锻作业就必须将材料加热至 300°C 左右，避开脆性温区。否则，不能进行冷锻作业。

(3) 增加铁素体不锈钢中残留马氏体含量 碳、氮均为强烈形成和稳定 γ 相元素。在铁素体不锈钢中，随着碳、氮含量的增加，能扩大高温下 γ 相区，增加奥氏体数量。冷却过程会增加因奥氏体转变而形成的残留马氏体数量，增加钢硬度、降低塑性，使冷锻性能明显下降。

总之，在铁素体冷锻不锈钢中，碳、氮是有害元素，随其含量的增加钢的冷锻性能下降。因此，应当尽量降低其在钢中含量，以提高铁素体不锈钢的冷锻性能。

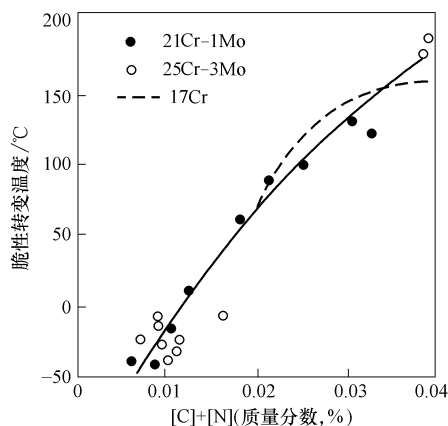


图 6-4 碳、氮总量对铁素体不锈钢脆性转变温度的影响

6.2.2 合金元素对马氏体不锈钢冷锻性能的影响

1. 铬元素对冷锻性能的影响

铬元素对马氏体不锈钢冷锻性能的影响，随钢的热处理状态的不同而异。不同热处理状态下铬的影响如下：

(1) 退火状态时铬对冷锻性能的影响 随着含铬量的增加，退火后马氏体不锈钢的强度和硬度升高，塑性下降，加工硬化倾向增大，最终使钢的冷锻性能下降。因此，马氏体不锈钢不能在退火状态进行冷锻加工。

(2) 淬火 + 回火状态时铬对冷锻性能的影响 随着含铬量的增加，马氏体不锈钢经淬火 + 回火处理后，由于马氏体形态的改变和逆变奥氏体的形成，改变了钢的组织结构，使其强度有所降低，塑性升高，冷锻性能得到明显改善。因此，马氏体冷锻不锈钢在使用前，对材料进行合理的热处理具有非常重要的作用。

2. 其他元素对冷敏性能的影响

(1) 镍元素对冷敏性能的影响 马氏体不锈钢 0Cr17Ni12 (431) 中, 含质量分数为 1.25% ~ 2.50% 的镍。镍能增加高温下奥氏体的稳定性, 淬火后减少生成的马氏体数量, 降低钢的屈服强度, 对改善冷敏性能有利。

(2) 碳、氮元素对冷敏性能的影响 随着碳、氮含量的增加, 淬火后马氏体不锈钢的硬度和强度升高, 塑性下降。回火处理后, 钢的塑性得到部分恢复, 但是仍然较高。氮对钢的强化效果比碳强, 对冷敏性能产生的不利影响也大于碳。

总之, 随着碳、氮含量的升高, 钢的冷敏性能明显下降。对于马氏体冷敏不锈钢而言, 应在保证强度条件的前提下, 降低碳含量。氮也与碳相似, 钢中含氮量 (质量分数) 应控制在小于 0.025%, 以保持不对屈服强度产生影响。

6.2.3 合金元素对奥氏体镍铬不锈钢冷敏性能的影响

奥氏体不锈钢在四类不锈钢中, 其合金化程度最高、合金元素种类最广、冷加工硬化倾向的影响因素最复杂。深入细致地分析奥氏体不锈钢的冷敏性能及其影响因素, 具有重要的意义。

图 6-5 示出合金元素对奥氏体镍、铬不锈钢室温屈服强度的影响。图中概括地说明了奥氏体不锈钢中, 合金元素对冷敏性能影响程度的分类。大体上可分为以下三种类型:

1) 间隙固溶强化元素急剧降低冷敏性能。碳、氮、硼属于此类元素, 对 γ 相产生强烈固溶强化作用、很少的含量能显著提高屈服强度, 急剧降低钢的冷敏性能。

2) 铁素体形成元素能显著降低冷敏性能。奥氏体不锈钢中常见的铁素体形成元素有铬、硅、钼等, 而钨、钒则少见。这些元素除能形成碳化物和金属间化合物等降低钢的塑性之外, 还能降低奥氏体的稳定性, 增加冷加工过程中马氏体转变数量, 提高钢的屈服强度, 降低钢的冷敏性能。

3) 奥氏体稳定化元素有利于改善冷敏性能。稳定奥氏体元素有镍、锰、铜等。这些元素能增加奥氏体的稳定性, 减少或消除冷加工过程中由 $A \rightarrow \alpha'$ 转变而产生的马氏体数量, 有利于改善钢的冷敏性能。

下面将重点分析碳、氮、铬、镍、铜诸元素, 对奥氏体冷敏不锈钢性能的影响与作用。

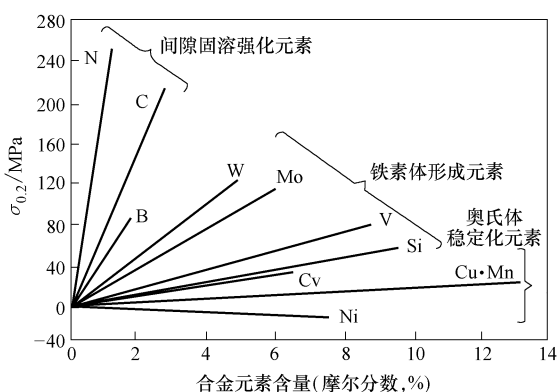


图 6-5 合金元素对奥氏体镍铬不锈钢室温屈服强度的影响

1. 碳元素对奥氏体不锈钢冷镦性能的影响

随着钢中含碳量的升高，钢的硬度和屈服强度增加，冷镦性能下降。具体分析如下：

(1) 碳对奥氏体的强化作用 碳为间隙原子，对 γ 相主要起固溶强化作用。随着钢中含碳量的提高，碳与铬还能形成碳化铬 Cr_{23}C_6 而产生强化作用。因此，增加含碳量会使奥氏体不锈钢的室温屈服强度明显升高，冷镦性能显著下降。

表 6-7 列出了碳对 18-8 奥氏体不锈钢强度的影响。钢中含碳量（质量分数）每增加 0.010%，屈服强度就增加 10 ~ 15MPa。对于冷镦用钢而言，在保证制品强度指标的前提下，应尽量降低含碳量，以利于改善冷镦性能和耐蚀性。

表 6-7 碳对 18-8 奥氏体不锈钢强度的影响

含碳量 (质量分数, %)	钢的室温强度/MPa	
	$\sigma_{0.2}$	σ_b
0.020	176.4	589.0
0.065	249.9	627.2
0.140	303.8	705.6
0.210	333.2	744.8
0.305	357.7	796.7

(2) 碳对奥氏体不锈钢加工硬化的影响 亚稳定型奥氏体不锈钢产生加工硬化的主要原因是马氏体的生成；稳定型奥氏体不锈钢产生加工硬化的原因是晶粒细化。图 6-6 示出碳对稳定型（Cr18Ni12）和亚稳定型（Cr18Ni8）奥氏体不锈钢冷加工硬化倾向的影响。

从图中曲线可以看出：对于 Cr18Ni8 亚稳定型奥氏体不锈钢，随着含碳量增加，钢的加工硬化倾向减缓；对于 Cr18Ni12 稳定型奥氏体不锈钢，碳对加工硬化倾向的影响不明显。另外，当亚稳定型奥氏体不锈钢的含碳量（质量分数）大于 0.06% 时，碳对加工硬化倾向的影响，与对稳定型奥氏体不锈钢的影响基本一致，碳主要因细化奥氏体晶粒而使强度升高而导致冷镦性能的细小变化。

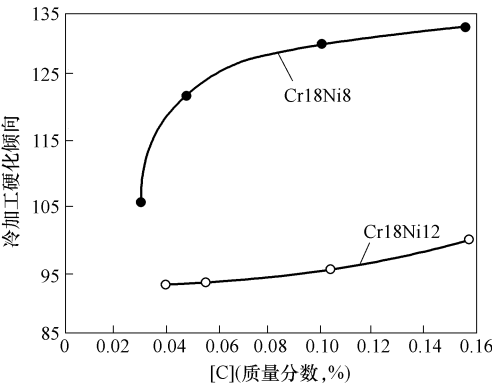


图 6-6 碳对稳定型（Cr18Ni12）和亚稳定型（Cr18Ni8）奥氏体不锈钢冷加工硬化倾向的影响

2. 氮元素对奥氏体不锈钢冷镦性能的影响

(1) 氮对奥氏体的固溶强化作用 氮为间隙原子，由于原子半径比碳小，因

此，对 γ 相的强化作用比碳强烈。氮在奥氏体不锈钢中主要起固溶强化作用。只有在含铬量较高的钢中，才会形成铬的氮化物 Cr_2N 、 CrN ，起析出强化作用。

表 6-8 列出氮对奥氏体不锈钢屈服强度的影响。氮对屈服强度的强化作用明显大于抗拉强度。氮含量对 00Cr19Ni10 钢室温力学性能的影响见图 6-7。

表 6-8 氮对奥氏体不锈钢强度的影响

含氮量 (质量分数, %)	钢的室温强度/MPa	
	$\sigma_{0.2}$	σ_b
0.10	289.6	586.1
0.14	344.7	692.9
0.25	413.7	792.9
0.35	482.6	861.8

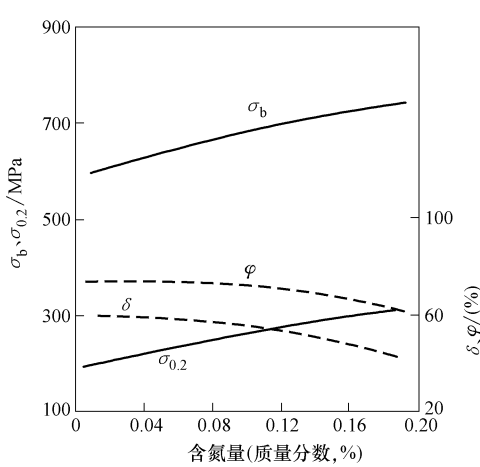


图 6-7 氮对 00Cr19Ni10 钢室温力学性能的影响

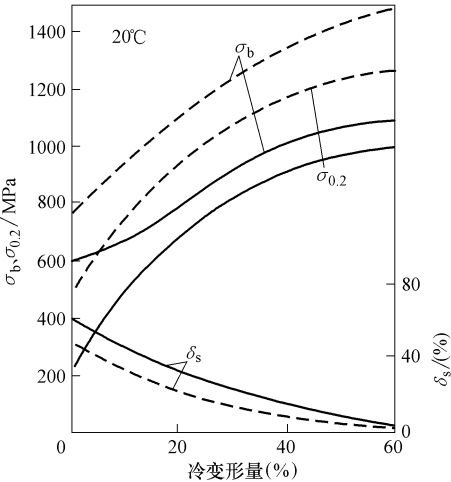


图 6-8 氮对 0Cr19Ni9 冷加工硬化的影响
——0Cr19Ni9 ---- 0Cr19Ni9N

总之，由于氮的强化作用，对钢的冷镦性能产生不利的影响。

(2) 氮对奥氏体不锈钢加工硬化的影响 氮对加工硬化的作用与碳相似。图 6-8 示出氮对稳定型奥氏体不锈钢（氮的质量分数为 0.10% ~ 0.25%）冷加工硬化的影响。从图中对比结果可知：氮的影响是随冷变形量的增大而增加。0Cr19Ni9N 为稳定型奥氏体不锈钢，其强化作用主要是因氮的细化晶粒和晶粒扭曲的结果。

图 6-9 示出氮对奥氏体不锈钢 1Cr17Mn6Ni5Cu1.7 加工硬化指数的影响。该钢号为以锰、氮代替部分镍的低加工硬化奥氏体不锈钢。从图中曲线可知：随着钢中含氮量的增加，加工硬化指数增大，冷镦性能下降。同样也由于氮的细化奥氏体晶粒，提高了钢的屈服强度，导致冷镦性能下降。

总之，尽管氮能增加奥氏体的稳定性，减少因马氏体而引起的冷加工硬化倾

向,改善冷镦性能。但是,氮又能强化奥氏体、细化晶粒,提高屈服强度,对冷镦性能产生不利影响。氮的正负两面作用在生产奥氏体冷镦不锈钢时应认真分析,权衡利弊,取其利而避其弊。

3. 铜元素对奥氏体不锈钢冷镦性能的影响

铜是改善奥氏体不锈钢冷镦性能的重要合金元素。部分冷镦不锈钢中加入质量分数为1.0%~4.0%的铜,以提高冷镦性能,适应生产形状结构复杂的紧固件的需要。铜在冷镦不锈钢中的作用有以下两方面。

(1) 降低钢的抗拉强度和塑性 图

6-10 和图 6-11 示出含铜量对奥氏体不锈钢 0Cr16Ni7 和 0Cr18Ni9 室温下抗拉强度和伸长率的影响。随着含铜量的增加,抗拉强度下降、伸长率增加。当含铜量(质量分数)为3.0%时,伸长率达到最佳值。

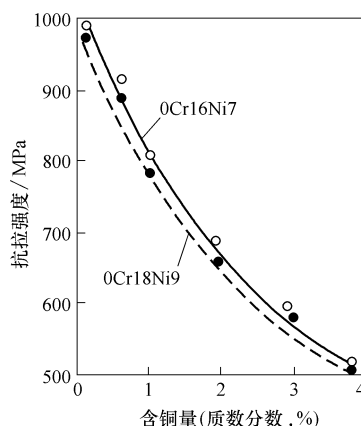


图 6-10 铜对奥氏体不锈钢抗拉强度的影响

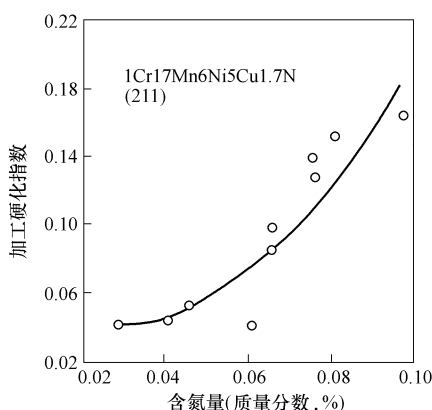


图 6-9 氮对奥氏体不锈钢加工硬化指数的影响

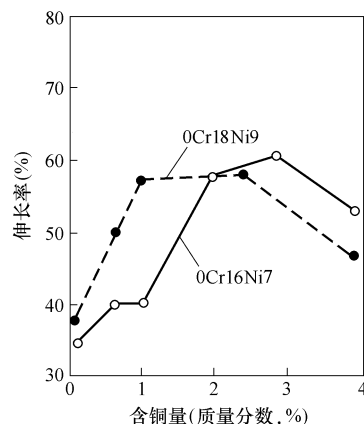


图 6-11 铜对奥氏体不锈钢伸长率的影响

铜为奥氏体形成元素,溶入奥氏体不起强化作用,只增加奥氏体的稳定性。能减少冷变形过程中产生的马氏体数量,从而能显著地提高钢的冷镦性能。因此,在部分奥氏体不锈钢中得到应用。

但是,铜能降低不锈钢的热加工塑性,给钢锭的热开坯带来一些困难,低镍钢尤其明显。

(2) 改善钢的冷加工成形性 由于铜能稳定奥氏体,减少冷变形过程中产生的马氏体数量和提高钢的塑性。因此,铜能明显降低奥氏体不锈钢的加工硬化倾向和

冷裂纹的产生几率，使成形性得到明显的改善。

图 6-12 示出铜对 0Cr18Ni9 钢冷变形强化的影响。当钢中加入质量分数为 3.0% 的铜时，明显地降低冷变形强化效应，有利于改善了冷成形性。

图 6-13 示出铜对奥氏体不锈钢冷加工硬化倾向的影响。从图中不同含镍量的不锈钢与含铜量的关系可以看出：当奥氏体不锈钢中的含镍量（质量分数）小于 12% 时，该钢号为亚稳定型奥氏体。随含铜量增加奥氏体稳定性增大，冷加工过程产生的马氏体量减少，钢的冷加工硬化倾向减弱（指数下降）。当含镍量（质量分数）大于 12% 时，钢变为稳定型奥氏体，冷变形过程中不会发生马氏体转变，因此，铜不起作用。由此可知：铜对冷镦性能的可利作用只发生在亚稳定型奥氏体钢中。

综上所述，在亚稳定型奥氏体不锈钢中，加入适量铜，可以降低强度、提高塑性，显著改善冷成形性和冷镦性能。表 6-9 列出奥氏体不锈钢冷加工性能参数。从表中参数可知：在亚稳奥氏体不锈钢中加铜得到的新钢号 0Cr18Ni9Cu3，具有最佳的冷加工性能，两项性能参数均优于稳定奥氏体的 1Cr18Ni12 钢。因此，0Cr18Ni9Cu3 完全适用于制作形状复杂、变形量不均匀的难加工紧固件。

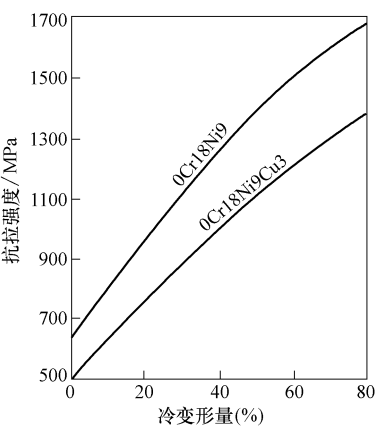


图 6-12 铜对 0Cr18Ni9 钢冷变形强化的影响

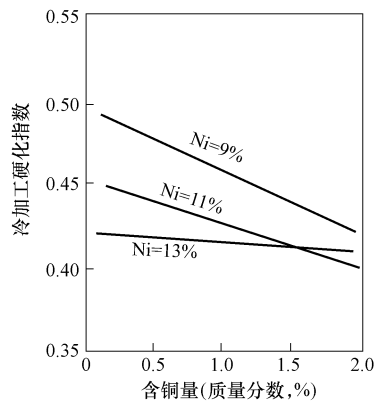


图 6-13 铜对奥氏体不锈钢冷加工硬化倾向的影响

表 6-9 奥氏体不锈钢冷加工性能参数

钢 号	奥氏体稳定性	杯突深度/mm	加工硬化指数 n
0Cr18Ni9	亚稳状态	10.0	0.50 ~ 0.55
0Cr18Ni9Cu3	稳定状态	12.7	0.40 ~ 0.45
1Cr18Ni12	稳定状态	12.2	0.45 ~ 0.50

4. 镍元素对奥氏体不锈钢冷镦性能的影响

镍在奥氏体不锈钢中，是形成和稳定奥氏体的主要元素，使钢具有稳定的奥氏体组织，良好的塑性和优良的冷镦性能。镍对奥氏体不锈钢冷镦性能的良好作用，主要表现在以下两方面。

（1）增加奥氏体的稳定性，降低冷加工硬化倾向 镍是形成和稳定奥氏体的主要元素。随着含镍量的增加，奥氏体稳定性增大。在 18-8 奥氏体不锈钢中，当含

镍量（质量分数）大于12%时，奥氏体从亚稳状态转变为稳定状态。稳定奥氏体钢在冷加工过程中，不会发生 $A \rightarrow \alpha'$ 转变，也就不会产生马氏体，即无冷加工硬化倾向。钢在冷加工过程产生硬化的原因，归结为晶粒细化和晶格扭曲。图6-14示出镍对镍铬奥氏体不锈钢中马氏体量和强度的关系。从图中可知：当含镍量（质量分数）大于12%时，冷加工不会产生马氏体，钢的强度不会增加。

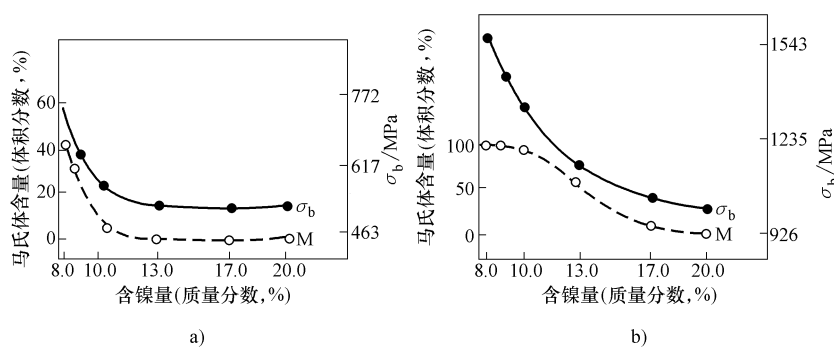


图 6-14 镍对镍铬奥氏体不锈钢中马氏体量及强度的影响

a) 室温 b) -196°C

(2) 降低强度提高塑性，改善钢的冷锻性能 由于镍能使铁碳平衡图中共析S点向左下方移动，从而降低碳在 γ 相区溶解度，减弱了碳对奥氏体的固溶强化效果。因此，随着含镍量的增加，奥氏体不锈钢的强度下降、塑性升高，冷锻性能得到改善。

总之。奥氏体冷锻不锈钢中，镍对改善冷锻性能来说是有益的合金元素。在控制钢中含镍量时，应按中上进行控制。

5. 铬元素对奥氏体不锈钢冷锻性能的影响

铬对18-8奥氏体不锈钢冷锻性能的影响随奥氏体稳定性不同而异。

(1) 铬对亚稳奥氏体不锈钢冷锻性能的影响 亚稳奥氏体钢中，含镍量（质量分数）小于12%。提高含铬量，会增大奥氏体的不稳定性。在冷变形过程中，会增加马氏体量，使冷加工硬化倾向增强，最终导致冷锻性能下降。因此，低含镍量亚稳奥氏体不锈钢中，铬含量应按中下限控制比较有利。冶炼技术水平许可时，可按下限控制。

(2) 铬对稳定型奥氏体不锈钢冷锻性能的影响 稳定型奥氏体钢中，含镍量（质量分数）大于12%。提高含铬量对奥氏体的稳定性影响不大，冷变形过程中也不会产生马氏体。因此，对钢的冷锻性能影响不明显。含镍量较高的稳定型奥氏体不锈钢中，含铬量水平应以耐蚀性能为主，考虑控制其含量。

总之，铬对奥氏体不锈钢的冷锻性能产生不利影响。但是，铬是保证耐蚀性能的重要元素。因此，在确定其控制含量时，要两个因素兼顾，通常按照中下限进行

控制。

6. 钼元素对奥氏体不锈钢冷敏性能的影响

奥氏体不锈钢中加钼的作用，是提高钢在还原介质，如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 中的耐腐蚀性能。作为冷敏用钢中，含钼量（质量分数）在 2.0% ~ 3.5% 范围。

钼为铁素体形成元素。形成铁素体的能力与铬相同。亚稳奥氏体不锈钢中，含钼会增加冷变形过程产生马氏体量，降低冷敏性能。稳定奥氏体不锈钢中，钼对室温力学性能的影响不明显。因此，对钢的变形硬化作用不显著。但是，随钢中加入钼之后，应相应提高奥氏体形成元素镍、锰、氮的含量，增加奥氏体的稳定性，保持钢的冷敏性能少受影响。

7. 提高奥氏体不锈钢冷敏性能的途径

综合以上合金元素对奥氏体不锈钢冷敏性能的影响因素，可以归纳以下提高其冷敏性能的途径。

(1) 提高奥氏体不锈钢的组织稳定性 提高奥氏体的稳定性，减少冷变形过程中产生的马氏体量，是改善亚稳奥氏体不锈钢冷敏性能的关键措施。

图 6-15 示出 1Cr17Ni7 (301) 亚稳奥氏体不锈钢的加工硬化倾向。图 6-16 示出 0Cr18Ni12 (305) 稳定奥氏体不锈钢的加工硬化倾向。

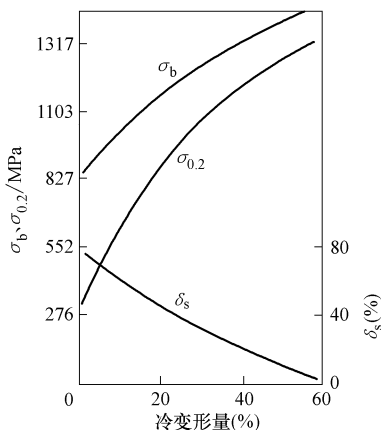


图 6-15 1Cr17Ni7 (301) 亚稳奥氏体不锈钢的加工硬化倾向

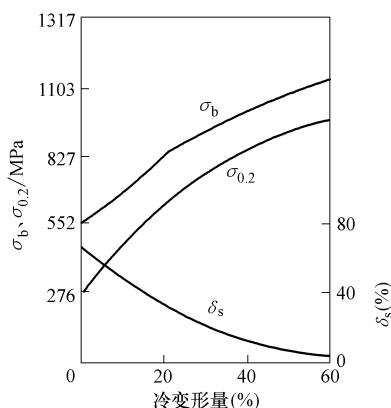


图 6-16 0Cr18Ni12 (305) 稳定奥氏体不锈钢的加工硬化倾向

对比两者的屈服强度变化情况可以看出：在相同的冷变形量时，1Cr17Ni7 钢比 0Cr18Ni12 钢的屈服强度高出 16% ~ 27%。表 6-10 给出不同冷变形量时两钢屈服强度的差别。两者屈服强度的差别主要是 1Cr17Ni7 钢的奥氏体稳定性低，属亚稳奥氏体钢。冷变形过程发生 $\text{A} \rightarrow \alpha'$ 转变、室温下产生大量马氏体组织而使钢硬化，导致屈服强度升高。0Cr18Ni12 钢为稳定奥氏体钢，冷变形过程中奥氏体是稳定的，不会发生转变马氏体的过程。即使屈服强度升高，不是由马氏体引起的，而是由冷变形引起的奥氏体晶粒细化和晶格扭曲，产生强化效应所致。由此可见，提

高奥氏体的稳定性，对改善冷锻性能起重要作用。

表 6-10 不同冷变形量时的屈服强度 (单位: MPa)

钢 号	钢的冷变形量 (%)			
	0	20	40	60
1Cr17Ni7 (亚稳定)	331	830	1210	1317
0Cr18Ni12 (稳定)	276	690	880	965
两者屈服强度差值	55	140	330	352

提高亚稳奥氏体不锈钢的组织稳定性，主要是通过提高钢中奥氏体形成元素 Ni、Mn、N、Cu 等含量，降低铁素体形成元素 Cr、Si、Mo 等含量，利用不锈钢相组分图来调整钢的组织结构。

(2) 降低含碳量改善冷变形抗力 碳是间隙原子，通过固溶强化能显著提高奥氏体不锈钢强度。随着含碳量的下降，钢的屈服强度降低、塑性提高，冷锻性能得到改善。表 6-11 列出冷锻用低碳、超低碳奥氏体不锈钢的力学性能。含碳量从 0.08% 下降至 0.03% 时，其中屈服强度下降 20% 以上，明显地降低了变形抗力，提高了冷锻性能。

表 6-11 冷锻用低碳、超低碳奥氏体不锈钢的力学性能

钢 号	室温力学性能			
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)
0Cr18Ni9 (304)	539 ~ 686	221 ~ 402	51 ~ 71	66 ~ 76
00Cr18Ni10 (304L)	541 ~ 618	235 ~ 274	53 ~ 69	69 ~ 77
0Cr18Ni12Mo2Ti (316)	539 ~ 767	216 ~ 414	41 ~ 67	55 ~ 78
00Cr17Ni14Mo2 (316L)	505 ~ 554	230 ~ 255	56 ~ 64	76 ~ 81

奥氏体不锈钢通过降低含碳量来改善冷锻性能，具有普遍意义。部分紧固件对力学性能有一定要求时，其含碳量不能控制过低。通常应将含碳量（质量分数）控制在 0.04% 左右。对力学性能要求不高的紧固件用钢，含碳量应尽量往低含量控制，以利于改善冷锻性能和耐蚀性。

(3) 添加铜元素提高冷锻性能 铜能有效地降低奥氏体不锈钢的冷加工硬化倾向，显著降低屈服强度，改善冷锻性能。钢中加铜和降低含碳量结合使用，能极其有效地提高奥氏体不锈钢的冷锻性能。302HQ 冷锻奥氏体不锈钢是最佳典范。图 6-17 和图 6-18 分别示出 302 和 302HQ 两种钢的冷变形量对力学性能的影响。对照钢的屈服强度变化曲线，可以明显地看出加铜降碳的双重效果。302HQ 钢的加工硬化倾向明显小于 302 钢。302HQ 钢在冷变形量为 80% 时的屈服强度不大于 400MPa，而 302 钢相同冷变形量时，屈服强度达到约 1150MPa。因此，对于亚稳奥氏体冷锻不锈钢（302 钢）降碳和加铜，可以显著提高钢的冷锻性能。

综上所述，对奥氏体冷锻不锈钢采取降碳、加铜和增大奥氏体稳定性三项冶金

措施后，可以显著改善其加工硬化趋势。图 6-19 示出不同类别的不锈钢在冷加工硬化性能方面的差异。

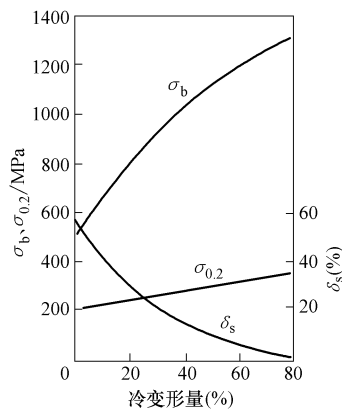
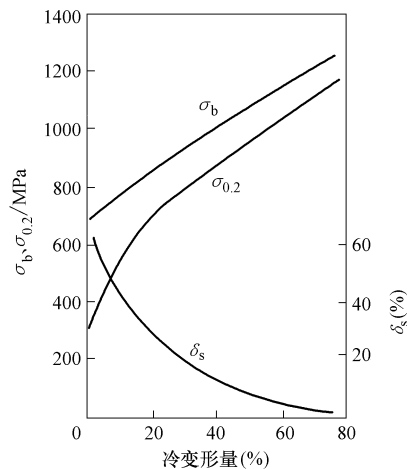


图 6-17 302 钢的冷变形量对力学性能的影响 图 6-18 302HQ 钢的冷变形量对力学性能的影响
注：302 钢的化学成分（质量分数）：C0.9%，Mn1.39%，Si0.50%，Cr17.56%，Ni9.69%。
注：302HQ 钢的化学成分（质量分数）：C0.010%，Mn0.79%，Si0.26%，Cr17.52%，Ni9.58%，Cu3.23%。

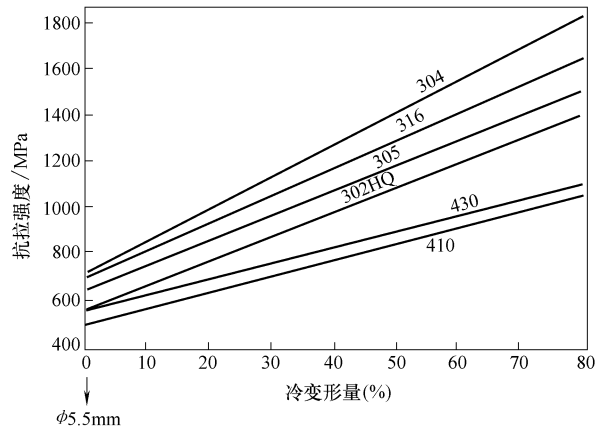


图 6-19 不同类别的不锈钢在冷加工硬化性能方面的差异

6.3 冷镦不锈钢的冶炼工艺及操作要点

6.3.1 冷镦不锈钢化学成分的控制

合理控制冶炼钢号的化学成分，是获得良好冷镦性能的基础。以下介绍不同类

别冷锻不锈钢的化学成分的控制原则和参考控制成分。

1. 铁素体冷锻不锈钢化学成分的控制

钢的化学成分控制重点是如何降低碳、氮含量，以及根据碳、氮总量来调整含铬量。

(1) 钢中碳、氮总量的控制 铁素体不锈钢中，碳、氮均为有害元素。随其含量增加，钢的强度升高、脆性增大，在不同温区引起脆性等。目前利用中频感应炉冶炼含 $\text{Cr} = 12\% \sim 18\%$ （质量分数，下同）铁素体不锈钢时，钢中碳、氮总量可以达到小于 0.050% ；真空感应炉冶炼同类钢时，碳、氮总量可以达到小于 0.020% 。

从经济上分析，将铁素体不锈钢中的碳、氮总量（质量分数）控制在小于 0.060% 和 0.030% 是比较经济的。但是，这将难以消除碳、氮对冷锻性能的危害，只能减弱其不利影响。因此，为了保证钢的冷锻性能，应当将含碳量控制在小于 0.04% （质量分数，下同）、含氮量小于 0.020% ，碳、氮总量小于 0.050% 的水平。

(2) 钢中含铬量的控制 在 $\text{Cr} = 12\% \sim 18\%$ （质量分数，下同）、 $(\text{C} + \text{N}) > 0.030\%$ 的铁素体不锈钢中，铬能降低高温下 $\delta + \gamma$ 两相区内 γ 相的数量，减少冷却过程发生 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 转变产生的马氏体数量，从而降低了室温下铁素体不锈钢的强度，提高了冷锻性能。因此，冶炼钢中含铬量应当按规格的中上限控制，对改善冷锻性能和保持不锈钢性与耐蚀性都是有利的。

当 $\text{Cr} = 12\% \sim 18\%$ （质量分数，下同）、 $(\text{C} + \text{N}) \leq 0.030\%$ 的铁素体不锈钢在真空感应炉冶炼时，高温下钢具有单一铁素体组织，冷却过程中不会发生 $\text{A} \rightarrow \alpha'$ 转变，室温下为纯铁素体组织。这种情况下，铬对降低强度的作用已减弱，钢中含铬量可按规格的中限或中下限控制。

(3) 钢中硅、锰元素的控制 硅、锰是不锈钢中的常规元素。硅作为脱氧元素主要起降低钢中含氧量的作用；锰主要起抑制钢中硫的危害和脱氧双重作用。因此，硅、锰是不锈钢中不可缺少的元素。在冷锻用铁素体不锈钢中，含硅量应控制在小于 0.50% （质量分数，下同），但是不能低于 0.20% ；含锰量应控制在小于 0.60% ，但是不能低于 0.30% 。

2. 马氏体冷锻不锈钢的化学成分控制

含 $\text{C} = 0.08\% \sim 0.20\%$ 、 $\text{Cr} = 11.0\% \sim 18.0\%$ 的低碳马氏体不锈钢，主要用于制作高强度螺栓、螺柱和螺母等紧固件。低碳马氏体不锈钢的化学成分控制重点是对钢中含碳量和含铬量的控制。

(1) 钢中含碳量的控制 低碳马氏体不锈钢制成品要经过淬火 + 回火热处理后，才能获得具有高强度、高韧性的紧固件。钢的强度和韧性取决于含碳量。低碳马氏体不锈钢随着含碳量的升高，强度增加、塑性下降。要使制品的强度和韧性达到规定标准、就必须严格控制含碳量和热处理工艺。因此，低碳马氏体冷锻不锈钢

中含碳量均按规格的中上限控制。这样控制的目的是，首先是使淬火后得到较高的强度，然后通过回火再调整塑性。如果含碳量控制过低，得不到需要的淬火硬度，即使进行回火处理，也难以获得高的强度和韧性。

(2) 钢中铬含量的控制 低碳马氏体冷锻不锈钢，随着含铬量的增加，高温下 $\gamma + \delta$ 双相组织中， δ 铁素体量增多。冷却过程产生的马氏体量减少，残留铁素体量增多，室温下钢的强度降低、塑性升高、有利于改善冷锻性能。但是，高温下 δ 铁素体量不宜过多，体积分数应当控制在 20% 以下。否则会因双相组织而降低钢的热加工塑性，容易产生热轧裂纹。因此，钢中含铬量应当同含碳量、含镍量进行平衡考虑之后而定。

当钢中含镍和含碳量较高时，铬含量可按规格的中限或中上限控制；钢中不含镍和含碳量居中时，含铬量可按规格的中下限控制。总之，铬含量与碳、镍含量起平衡作用，避免钢中铁素体含量过多。

(3) 钢中硅、锰含量的控制 钢中硅、锰元素的作用，与铁素体不锈钢相似，含量控制原则相同，这里不多重复。

3. 奥氏体冷锻不锈钢化学成分的控制

奥氏体冷锻不锈钢化学成分的控制重点有：通过调整铬当量和镍当量，提高奥氏体稳定性，降低冷加工硬化倾向；利用降碳、加铜和控制含氮量，降低冷变形抗力，改善冷锻性能和成型性。

(1) 钢中含碳量的控制 由于碳对奥氏体的稳定化和固溶强化的双重作用，在奥氏体冷锻不锈钢中，应当适当保留部分含碳量，不是含碳量越低越好。针对不同用途来确定相应的含碳量。

对于制作形状复杂、要求变形抗力小、成型性好的紧固件时，钢中含碳量（质量分数）应控制在小于 0.030%，如 304L、316L 钢等。

对于含镍量（质量分数）低于 10% 的亚稳定型不锈钢，为了降低冷加工硬化倾向，可以适当提高含碳量，将含碳量（质量分数）控制在小于 0.06%，如 304、304HC 钢等。

稳定型奥氏体不锈钢，由于不存在冷加工硬化倾向，钢中含碳量（质量分数）控制 0.040% 以下，有利于改善冷锻性能，如 305、384 钢等。

(2) 钢中氮含量的控制 奥氏体不锈钢中，含氮量（质量分数）小于 0.060% 时，氮的固溶强化作用不明显。但是，对奥氏体的稳定化作用很显著。这样，可以用氮来增加奥氏体的稳定性，降低钢的冷加工硬化倾向。在亚稳定型奥氏体不锈钢中，适当增加含氮量是非常有益的。通常钢中含氮量（质量分数）可以控制在小于 0.060% 的水平。

(3) 钢中铬当量和镍当量的控制 冷锻用奥氏体不锈钢，随着奥氏体稳定性的增加，冷变形过程中产生的马氏体量减少，钢的加工硬化倾向降低，冷锻性能得到改善。因此，通过对铬、镍当量的调控，来合理决定铬、镍、碳、氮、铜、钼等元

素在钢中含量、对改善冷镦钢的质量是非常必要的。

对钢中铁素体形成元素的控制原则，是按规格含量范围的中下限控制，降低铬当量值。铬当量的计算经验公式如下：

$$\text{Creq} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 0.7 \times \% \text{Nb}$$

对钢中奥氏体形成元素的控制原则，是按规格含量范围的中上限控制，提高镍当量值。镍当量的计算经验公式如下：

$$\text{Nieq} = \% \text{Ni} + 35 \times \% \text{C} + 20 \times \% \text{N} + 0.25 \times \% \text{Cu}$$

表 6-12 列出奥氏体冷镦不锈钢铬、镍当量的控制。表中数据是按照设定成分计算出的铬当量和镍当量及其比值，以及利用 WRC—1992 不锈钢相组分图查出的铁素体含量。

表 6-12 奥氏体冷镦不锈钢铬、镍当量的控制

钢 号	铬当量 (%)	镍当量 (%)	Creq: Nieq	铁素体量 (体积分数,%)
0Cr18Ni9Cu3 (302HQ)	17.5	13.4	1.30	0
1Cr18Ni9 (303)	18.0	13.8	1.30	0
0Cr18Ni9 (304)	17.5	12.7	1.38	0~2
00Cr19Ni12 (304L)	18.5	14.4	1.28	0
0Cr18Ni9Cu (304M)	18.0	12.7	1.42	0~2
0Cr18Ni9Cu2 (304HC)	17.5	12.5	1.40	0~2
0Cr18Ni2 (305)	17.5	15.4	1.14	0
0Cr17Ni12Mo2 (316)	18.7	15.5	1.21	0
00Cr17Ni14Mo2 (316L)	18.7	15.8	1.18	0
0Cr19Ni14Mo3 (317)	21.8	16.5	1.32	0~2
0Cr16Ni18 (384)	16.5	19.4	0.85	0

注：根据 WRC—1992 不锈钢相组分图测定（见图 5-10）。

表中 Creq: Nieq 的比值表示奥氏体稳定性的大小：数值小，奥氏体稳定性大；数值大，奥氏体稳定性小。当比值大于 1.30 时，奥氏体由稳定状态下降成为亚稳定状态，常温下存在少量铁素体并表现有磁性。

（4）钢中硅、锰元素的控制 硅在奥氏体不锈钢中起脱氧作用，防止钢液的过氧化。通常硅含量控制在小于 0.50%（质量分数，下同），但不应低于 0.20%。

在奥氏体不锈钢中，当锰含量小于 2.0%（质量分数，下同）时，锰具有脱氧和抑制硫的危害的作用，改善钢的热塑性；当锰含量超过 2.0% 时，才能对奥氏体起着稳定作用。通常冷镦用奥氏体不锈钢中，含锰量控制在 1.0%~1.5%。

4. 冷镦不锈钢化学成分的控制范围

表 6-13 列出冷镦不锈钢的化学成分及控制范围。这是根据上述三类冷镦不锈钢化学成分的控制原则，结合生产实践经验，提出的铁素体、马氏体、奥氏体和沉淀硬化等冷镦不锈钢的化学成分的控制范围，供冶炼时参考。

表 6-13 冷锻不锈钢的化学成分及控制范围

钢类	钢 号	标准、控制成分	化学成分(质量分数,%)										铁素体含量
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	
奥氏体不锈钢	0Cr18Ni9Cu3 (302HQ)	标准	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	17.0 ~ 19.0	8.50 ~ 10.50	—	3.00 ~ 4.00	≤0.06	—
		控制	0.030	0.20 ~ 0.40	0.60 ~ 0.90	≤0.030	≤0.015	17.0 ~ 17.5	9.50 ~ 10.0	—	3.50 ~ 4.00	0.04	0
	1Cr18Ni9 (303)	标准	≤0.15	≤1.00	≤2.00	≤0.020	≤0.015	17.0 ~ 19.0	8.00 ~ 10.00	≤0.60	—	≤0.06	—
		控制	0.10	0.30 ~ 0.50	0.30 ~ 0.50	≤0.015	≤0.010	17.5 ~ 18.0	9.00 ~ 9.50	—	—	0.04	0
	1Cr18Ni9Se (303Se)	标准	≤0.15	≤1.00	≤2.00	≤0.020	≤0.015	17.00 ~ 19.00	8.00 ~ 10.00	Se≥0.15	—	≤0.06	—
		控制	0.10	0.30 ~ 0.50	0.30 ~ 0.50	≤0.015	≤0.010	17.50 ~ 18.00	9.00 ~ 9.50	0.16	—	0.04	0
	0Cr18Ni9 (304)	标准	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	17.00 ~ 19.00	8.00 ~ 11.00	—	—	≤0.06	—
		控制	0.04	0.20 ~ 0.40	1.00 ~ 1.50	≤0.030	≤0.020	17.00 ~ 17.50	10.00 ~ 10.50	—	—	0.04	0 ~ 2
	0Cr18Ni9Cu (304M)	标准	≤0.06	≤0.80	≤1.50	≤0.035	≤0.030	18.00 ~ 19.00	9.00 ~ 10.00	—	≤1.00	≤0.06	—
		控制	0.05	0.20 ~ 0.40	1.00 ~ 1.50	≤0.030	≤0.020	18.00 ~ 18.50	9.00 ~ 9.50	—	0.6 ~ 0.8	0.06	0 ~ 2

(续)

钢 类	钢 号	标准、控 制成分	化学成分(质量分数,%)										铁素体含量
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	
奥氏体不 锈钢	0Cr18Ni9Cu2 (304HC)	标准	≤0.05	≤0.60	≤2.00	≤0.035	≤0.030	17.00 ~ 19.00	8.00 ~ 9.50	—	1.00 ~ 3.00	≤0.06	—
		控制	0.04	0.20 ~ 0.40	1.00 ~ 1.50	≤0.030	≤0.020	17.00 ~ 17.50	8.50 ~ 9.00	—	2.50 ~ 3.00	0.06	0 ~ 2
	00Cr19Ni12 (304L)	标准	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	18.00 ~ 20.00	9.00 ~ 13.00	—	≤1.00	≤0.06	—
		控制	0.020	0.20 ~ 0.40	1.00 ~ 1.50	≤0.030	≤0.020	18.00 ~ 18.50	12.00 ~ 12.50	—	0.80 ~ 1.00	0.06	0
	0Cr18Ni12 (305)	标准	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	16.50 ~ 19.00	11.00 ~ 13.50	—	≤1.00	≤0.06	—
		控制	0.04	0.20 ~ 0.40	1.00 ~ 1.50	≤0.030	≤0.020	17.00 ~ 17.50	12.00 ~ 13.00	—	0.80 ~ 1.00	0.04	0
	0Cr17Ni12Mo2 (316)	标准	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	16.00 ~ 18.00	10.00 ~ 14.00	2.00 ~ 3.00	—	≤0.030	—
		控制	0.04	0.20 ~ 0.40	1.00 ~ 1.50	≤0.030	≤0.020	16.00 ~ 16.50	12.00 ~ 13.50	2.00 ~ 2.20	—	0.030	0
	00Cr17Ni14Mo2 (316L)	标准	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	16.00 ~ 18.00	12.00 ~ 15.00	2.00 ~ 3.00	—	≤0.030	—
		控制	0.020	0.20 ~ 0.40	1.00 ~ 1.50	≤0.030	≤0.020	16.00 ~ 16.50	13.50 ~ 14.50	2.00 ~ 2.20	—	0.030	0

(续)

钢 类	钢 号	标准、控 制成分	化学成分(质量分数,%)										
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	铁素体含量
奥氏体 不锈钢	0Cr16Ni18 (384)	标准	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	15.00 ~ 17.00	17.00 ~ 19.00	—	—	≤0.030	—
		控制	0.04	0.20 ~ 0.40	1.00 ~ 1.50	≤0.030	≤0.020	15.50 ~ 16.50	17.50 ~ 18.00	—	—	—	0
	0Cr19Ni14Mo3 (317)	标准	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	18.00 ~ 20.00	11.00 ~ 15.00	3.00 ~ 4.00	—	≤0.03	—
		控制	0.04	0.20 ~ 0.40	1.00 ~ 1.50	≤0.030	≤0.020	18.00 ~ 18.50	13.50 ~ 14.50	3.00 ~ 3.30	—	0.03	0 ~ 2
钢 类	钢 号	标准、控 制成分	化学成分(质量分数,%)										
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	其他	
马氏体 不锈钢	1Cr13 (403)	标准	≤0.15	≤0.50	≤1.00	≤0.040	≤0.030	11.50 ~ 13.00	—	—	—	—	
		控制	0.08 ~ 0.15	0.30 ~ 0.50	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.020	11.50 ~ 12.50	—	—	≤0.025	—	
	0Cr13 (409)	标准	≤0.08	≤1.00	≤1.00	≤0.045	≤0.045	10.50 ~ 11.75	≤0.50	—	—	Ti = 6 × C ~0.75	
		控制	0.08	0.30 ~ 0.50	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.030	10.50 ~ 11.00	≤0.50	—	≤0.025	Ti = 0.50 ~0.70	
	1Cr13 (410)	标准	≤0.15	≤1.00	≤1.00	≤0.040	≤0.030	11.50 ~ 13.50	—	—	—	—	
		控制	0.08 ~ 0.15	0.30 ~ 0.50	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.020	11.50 ~ 12.00	—	—	≤0.025	—	

(续)

钢 类	钢 号	标准、控制成分	化学成分(质量分数,%)									
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	其他
马氏体不锈钢	1Cr13Ni2 (414)	标准	≤0.15	≤1.00	≤1.00	≤0.040	≤0.030	11.50 ~ 13.50	1.50 ~ 2.50	—	—	—
		控制	0.08 ~ 0.15	0.30 ~ 0.50	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.020	12.00 ~ 13.00	1.80 ~ 2.20	—	≤0.025	—
	2Cr13 (420)	标准	0.15 ~ 0.20	≤1.00	≤1.00	≤0.040	≤0.030	12.00 ~ 14.00	—	—	—	—
		控制	0.15 ~ 0.18	0.30 ~ 0.50	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.020	12.00 ~ 13.00	—	—	≤0.025	—
	1Cr17Ni2 (431)	标准	0.11 ~ 0.17	≤0.80	≤0.80	≤0.035	≤0.030	16.00 ~ 18.00	1.50 ~ 2.50	—	—	—
		控制	0.13 ~ 0.16	0.30 ~ 0.50	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.020	16.50 ~ 17.00	1.80 ~ 2.20	—	≤0.025	—
铁素体不锈钢	0Cr15 (429)	标准	≤0.12	≤1.00	≤1.00	≤0.040	≤0.030	14.00 ~ 16.00	—	—	—	—
		控制	0.04	0.20 ~ 0.40	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.020	15.00 ~ 15.50	—	—	≤0.025	—

(续)

钢 类	钢 号	标准、控制成分	化学成分(质量分数,%)									
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	其他
铁素体不锈钢	0Cr17 (430)	标准	≤0.12	≤0.75	≤1.00	≤0.035	≤0.030	16.00 ~ 18.00	—	—	—	—
		控制	0.04	0.20 ~ 0.40	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.020	16.50 ~ 17.50	—	—	≤0.025	—
	0Cr17Mo (434)	标准	≤0.12	≤1.00	≤1.00	≤0.030	≤0.020	16.00 ~ 18.00	—	0.75 ~ 1.25	—	—
		控制	0.04	0.20 ~ 0.40	0.30 ~ 0.50	≤0.020	≤0.015	16.50 ~ 17.50	—	0.95 ~ 1.20	≤0.025	—
沉淀硬化不锈钢	0Cr16Ni4Cu4Nb (SUS 630)	标准	≤0.07	≤1.00	≤1.00	≤0.040	≤0.030	15.00 ~ 17.50	3.00 ~ 5.00	—	—	Cu = 3.00 ~ 5.00 , Nb = 0.15 ~ 0.45
		控制	0.05	0.20 ~ 0.40	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.020	16.00 ~ 17.00	3.80 ~ 4.50	—	—	Cu = 3.50 ~ 4.50 , Nb = 0.30 ~ 0.40
	0Cr17Ni7Al (SUS 631)	标准	≤0.09	≤1.00	≤1.00	≤0.040	≤0.030	16.00 ~ 18.00	6.50 ~ 7.75	—	—	Al = 0.75 ~ 1.50
		控制	0.06	0.20 ~ 0.40	0.30 ~ 0.50	≤0.030	≤0.020	16.50 ~ 17.50	7.00 ~ 7.75	—	—	Al = 1.00 ~ 1.20

5. 不锈钢成品化学成分允许偏差值

冷镦不锈钢的成品化学成分中，许多情况下要求合金元素含量按照规格范围的上限或下限进行控制。但是，超出上限或低于下限成分范围的情况时有发生。这种情况一旦发生，应当按照 GB/T 222—2006 规定判定。

不锈钢成品化学成分允许偏差应符合表 6-14 的规定。成品分析所得值，不能超过规定化学成分范围的上限加上偏差，或不能超过规定化学成分范围的下限减下偏差。同一炉号的成品分析，同一元素只允许有单相偏差，不能同时出现上偏差和下偏差。

表 6-14 不锈钢成品化学成分允许偏差

元素	规定化学成分范围 (%)	允许偏差 (%)	
		上偏差	下偏差
Si	≤1.00	0.05	0.05
	>1.00	0.10	0.10
Mn	≤1.00	0.03	0.03
	>1.00 ~ 3.00	0.04	0.04
P	≤0.040	0.005	—
	>0.040 ~ 0.20	0.010	—
S	≤0.040	0.005	—
	>0.040 ~ 0.20	0.010	—
Al	≤0.15	0.01	0.005
	>0.15 ~ 0.50	0.05	0.05
Ti	≤1.00	0.05	0.05
	>1.00 ~ 3.00	0.07	0.07
C	≤0.010	0.002	0.002
	>0.010 ~ 0.030	0.005	0.005
	>0.030 ~ 0.20	0.010	0.010
Mo	>0.20 ~ 0.60	0.03	0.03
	>0.60 ~ 2.00	0.05	0.05
	>2.00 ~ 7.00	0.10	0.10
Cr	>3.00 ~ 10.00	0.10	0.10
	>10.00 ~ 15.00	0.15	0.15
	>15.00 ~ 20.00	0.20	0.20
	>20.00	0.25	0.25
Cu	≤0.50	0.03	0.03
	>0.50 ~ 1.00	0.05	0.05

(续)			
元素	规定化学成分范围 (%)	允许偏差 (%)	
		上偏差	下偏差
Cu	> 1.00 ~ 3.00	0.10	0.10
	> 3.00 ~ 5.00	0.15	0.15
Ni	≤ 1.00	0.03	0.03
	> 1.00 ~ 5.00	0.07	0.07
	> 5.00 ~ 10.00	0.10	0.10
	> 10.00 ~ 20.00	0.15	0.15
	> 20.00 ~ 30.00	0.20	0.20

注：1. 此表部分摘录于 GB/T 222—2006 标准。
2. 表中百分含量为质量分数。

6.3.2 冷镢不锈钢中频感应炉冶炼工艺

冷镢不锈钢采用中频感应炉冶炼，钢的冶金质量可以完全达到相应的技术条件。冶炼工艺可以选用全新原料冶炼和部分返回料冶炼两种工艺方法。现将冶炼操作要点按钢的类别分述如下。

1. 铁素体冷镢不锈钢的冶炼操作要点

(1) 冶炼用原材料的选择 主要冶炼用原材料有：原料纯铁、微碳铬铁、钼铁、金属锰、中碳硅铁等。表 6-15 列出了铁素体冷镢不锈钢冶炼用原材料的化学成分。表中本钢返回料是指与冶炼钢号相同的返回料，这里是用 0Cr17（430）作为代表钢号。

表 6-15 铁素体冷镢不锈钢冶炼用原材料的化学成分

原材料	规格	化学成分（质量分数,%）≤							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N
本钢返回料	0Cr17（430）	0.04	0.40	0.50	0.030	0.020	17.0	—	0.020
微碳铬铁	FeCr69C0.06	0.06	1.00	—	0.030	0.025	63.0 ~ 75.0	—	0.050
钼铁	FeMo60	0.15	2.00	—	0.050	0.150	—	60	—
金属锰	JMn95A	0.15	0.50	95.0	0.030	0.020	—	—	—
中碳硅铁	FeSi75A	0.10	74.0 ~ 80.0	0.40	0.035	0.020	—	—	—
原料纯铁	YT1	0.01	0.06	0.20	0.015	0.012	—	—	0.010

(2) 配料计算平衡元素含量 以铁素体冷镢不锈钢 0Cr17（430）为例，利用表 6-15 中给出的原材料进行配料计算和平衡元素含量，检验原材料是否适用。

0Cr17（430）钢中频感应炉冶炼 100kg 的配料列于表 6-16。现将表中结果分析如下：

表 6-16 0Cr17（430）钢中频感应炉冶炼 100kg 的配料

序号	炉料组成		化学成分（质量分数，%）						
			C	Si	Mn	P	S	Cr	N
			≤0.12	≤0.75	≤1.00	≤0.035	≤0.030	16.0 ~ 18.0	≤0.025 ^①
	炉料名称	加入量/kg	0.04	0.40	0.40	0.030	0.020	17.5	0.025 ^②
1	0Cr17 返回料	30.0	0.012	0.12	0.15	0.0090	0.0060	5.10	0.0060
2	微碳铬铁（70%）	17.7	0.011	0.18	—	0.0053	0.0035	12.40	0.0090
3	金属锰（95%）	0.16	—	—	0.15	—	—	—	—
4	原料纯铁	52.14	0.005	0.03	0.10	0.0078	0.0063	—	0.0050
5	炉料合计	100.0	0.028	0.33	0.40	0.0221	0.0158	17.50	0.0200

① 此行数据为钢的化学成分。下同。

② 此行数据为计算配料的化学成分。下同。

1）含碳量。配料控制含碳量为 0.040%（质量分数，下同），配料平衡含碳量为 0.028%。考虑到冶炼过程中增碳量为 0.004% ~ 0.006% 之后，预计成品钢中含碳量将达到 0.040%。

2）含氮量。配料控制含氮量小于 0.025%（质量分数，下同），平衡含氮量为 0.020%。考虑到熔化期钢液增氮量为 20% ~ 30% 之后，预计成品钢中含氮量可能达到 0.026%，超过控制含量。因此，应将二分之一微碳铬铁在熔化期末直接加入钢液，以减少铬铁吸收氮量，使成品钢中含氮量小于 0.025%。

3）含磷量。感应炉冶炼没有脱磷功能，预计成品钢中含磷量（质量分数）将达到 0.025%。

4）含硫量。通过碱性底渣熔化期可实现脱硫率约 20%，在不采取其他脱硫措施的情况下，成品钢中含硫量（质量分数）将会达到小于 0.015%。

硅、锰、铬含量将在精炼期全分析结果得出后，进行调整并进入控制含量。

综上所述，表 6-15 选用的原材料的杂质元素 C、P、S、N 含量，以及 Si、Mn、Cr 元素含量，完全适用于冶炼铁素体冷镦不锈钢。

（3）熔化期操作要点 主要防止微碳铬铁在熔化过程中从大气吸氮，导致增加钢液含氮量。冶炼不锈钢的生产实践表明：铬铁随炉料装入，熔清后钢液增氮率为 40% ~ 60%；熔化末期加入时，增氮率为 10% ~ 20%；熔清后加入钢液中则不会增氮。因此，冶炼控氮的铁素体冷镦不锈钢时，50% 铬铁应在熔化末期加入，余量在熔清时加钢液。另外，底渣要足量，保证炉渣具有良好的覆盖作用。为此，可适当增加渣中萤石比例。

（4）钢液的脱氧、出钢与浇注 铁素体冷镦不锈钢的脱氧、出钢、浇注等操作要点，可参阅本书 1.3 节有关内容。

2. 马氏体冷镢不锈钢的冶炼操作要点

(1) 冶炼用原材料的选择 冶炼用原材料种类，与铁素体冷镢不锈钢使用的基
本相同。区别在于因冷镢用马氏体不锈钢含碳量（质量分数）为 0.08% ~ 0.20%，
远高于铁素体冷镢不锈钢，因此，可以适当放宽对原材料含碳量的要求。表 6-17
列出马氏体冷镢不锈钢冶炼用原材料的化学成分。

表 6-17 马氏体冷镢不锈钢冶炼用原材料的化学成分

原材料	规 格	化学成分（质量分数，%） ≤							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
本钢返回料	1Cr17Ni2（431）	0.14	0.50	0.50	0.030	0.020	17.0	2.0	0.025
微碳铬铁	FeCr69C0.5	0.50	1.50	—	0.030	0.025	63.0 ~ 75.0	—	0.050
电解镍	Ni9950	0.02	—	—	0.003	0.003	—	99.5	—
金属锰	JMn95A	0.15	0.50	95	0.030	0.020	—	—	—
中碳硅铁	FeSi75A	0.10	74.0 ~ 80.0	0.40	0.035	0.020	—	—	—
原料纯铁	YT4	0.025	0.15	0.30	0.010	0.010	—	—	0.010

(2) 配料计算平衡元素含量 以马氏体冷镢不锈钢 1Cr17Ni2（430）为例，利
用表 6-17 中给出的原材料进行配料计算和平衡元素含量，检验原材料是否适用。
1Cr17Ni2（430）钢 100kg 配料计算结果列于表 6-18。现将表中结果分析如下：

表 6-18 1Cr17Ni2（430）钢中频感应炉冶炼 100kg 的配料（质量分数）（%）

序 号	炉料组成		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
			0.11 ~ 0.17	≤0.80	≤0.80	≤0.035	≤0.030	16.0 ~ 18.0	1.50 ~ 2.50	≤0.025 ^①
	炉料名称	加入量/kg	0.14	0.50	0.50	0.030	0.020	17.0	2.0	0.025 ^②
1	本钢返回料	30.0	0.042	0.15	0.15	0.0090	0.0060	5.10	0.60	0.0075
2	微碳铬铁（65%）	18.3	0.092	0.27	—	0.0055	0.0046	11.90	—	0.0091
3	电解镍	1.4	—	—	—	—	—	—	1.40	—
4	金属锰（95%）	0.2	—	—	0.19	—	—	—	—	—
5	原料纯铁	50.1	0.013	0.08	0.16	0.0050	0.0050	—	—	0.0050
6	炉料合计	100.0	0.147	0.40	0.50	0.0195	0.0156	17.0	2.0	0.0216

① 此行数据为钢的化学成分。下同。

② 此行数据为计算配料的化学成分。下同。

1) 含碳量。平衡含碳量（质量分数）为 0.147%，高于控制含碳量 0.140%。
在配料中含硅量小于 0.50% 时，熔化期碳的烧损率约 10%。因此，熔清后钢液含
碳量（质量分数）将达到 0.13% ~ 0.14%，不会超过 0.14%。

2) 含氮量。与铁素体冷镢不锈钢中控氮措施相同, 应将铬铁分批在熔化末期加入钢液、可以避免增氮, 保持成品钢中含氮量低于控制含氮量。

3) 含磷量。成品钢中含磷量预计达到 0.020% ~ 0.025%, 因为冶炼过程中, 含磷量不会降低。

4) 含硫量。通过底渣熔化期脱硫之后, 成品钢中含硫量(质量分数)预计达到小于 0.015%。

硅、锰、铬含量将在精炼期全分析结果得出后, 进行调整并进入控制含量。

综上所述, 表 6-17 选用的原材料的杂质元素和合金元素含量, 完全适用于冶炼马氏体冷镢不锈钢。

(3) 熔化期操作要点 冶炼低碳马氏体冷镢不锈钢时, 熔化期除保证炉料顺利熔化之外, 最重要的操作是保持含碳量稳定, 即保持碳的烧损率稳定。为此, 要减少原材料的锈蚀, 特别是返回料和原料纯铁应做好除锈工作, 尽量少带入锈蚀料。其次, 炉料开始熔化后, 应造好覆盖渣, 减少钢液与大气的接触, 降低碳的氧化与钢液吸氮。

(4) 钢液的脱氧、去氢、出钢浇注、钢锭冷却等操作要点 可参阅本书 3.3 节相关内容。

3. 含铜奥氏体冷镢不锈钢的冶炼操作要点

铜加入不锈钢中, 可以显著降低冷加工硬化倾向、提高冷加工成形性、改善耐腐蚀性。因此, 在冷镢奥氏体不锈钢中得到比较多的应用。但是, 由于铜在钢中容易产生枝晶间偏析, 随着含铜量的增加, 会给钢的热加工带来困难。含铜钢在锻轧开坯时, 容易产生热裂而导致钢锭报废。因此, 冶炼含铜冷镢不锈钢的首要任务, 是如何降低钢中铜的偏析, 获得含铜分布比较均匀的钢锭, 以改善其热加性能。为此, 下面提出具体操作要点。

(1) 正确选用含铜原材料 冶炼含铜冷镢不锈钢时, 应当选用合格的铜原料。表 6-19 列出冶炼冷镢不锈钢用含铜材料的技术要求。采用表中所列含铜原料冶炼时, 成品钢中杂质元素含量不会超过安全含量。

表 6-19 冶炼冷镢不锈钢用含铜原材料的技术要求

含铜原料	技术标准	含铜量(质量分数,%) ≥	杂质允许含量(质量分数,%) ≤				
			As	Bi	Pb	Sb	Sn
冶炼要求	冷镢不锈钢	5.0	0.010	0.001	0.002	0.006	0.010
电解铜	GB/T 467—1997	99.95	0.0015	0.0006	0.002	0.0015	0.001
电工铜线	GB/T 468—1997	99.90	0.002	0.001	0.005 ^①	0.002	0.002
粗炼铜	YS/T 70—1993	99.30	0.060	0.010	0.050	0.050	—

注: 铜最高加入量(质量分数)为 5%。

① 要求含量(质量分数)达到 0.005% 才能使用。

若使用再生铜作为铜原料时，一定要分析其中 Cu、As、Bi、Pb、Sb、Sn 的含量，合格后再使用，以免带入杂质元素超过允许含量，降低钢的热塑性而导到钢锭热变形时开裂。

(2) 铜的加入时机 铜不宜随炉料装入坩埚加热熔化。因为铜的熔点为 1083°C 、密度为 $8.96\text{g}/\text{cm}^3$ ，送电加热时，铜先于钢铁料熔化并聚积在坩埚底部，其中一部分铜将被炉衬吸收，降低了铜的回收率。

冶炼含铜量（质量分数）大于 1% 的钢时，铜应当在扩散脱氧中期加入，并用大功率搅拌钢液使铜均匀分布。随后取全分析化验样品；冶炼含铜量（质量分数）小于 1% 的钢时，在出钢时将铜投入钢液中冲熔。冶炼过程铜不烧损，回收率可达 100%。

(3) 含铜钢液的出钢与浇注 铜能提高不锈钢液的流动性，出钢温度和浇注温度应比同类不含铜钢降低 20°C 左右。过高的浇注温度会加剧钢锭内部铜的偏析。浇注含铜不锈钢时，应当掌握低温快浇的原则，这样可以减少铜的偏析。

浇注含铜不锈钢时，应选用小锥度、圆断面、锭身长、模壁厚度的钢锭模。这种结构的钢锭模可以减少表面裂纹，缩短凝固时间，减少枝晶间铜的偏析。

(4) 含铜不锈钢钢锭的脱模、冷却和退火 含铜奥氏体不锈钢钢锭，应在温度低于 900°C 脱模。脱模后钢锭应在热砂中缓冷。

含铜量（质量分数）大于 1% 的不锈钢钢锭，在锻轧开坯前应进行扩散退火，使铜的分布均匀化。钢锭扩散退火温度为 $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，保温时间随钢锭单重不同在 $8 \sim 12\text{h}$ 之间。钢锭扩散退火必须控制炉温 $< 1100^{\circ}\text{C}$ ，气氛为弱还原性。如果在氧化性气氛中加热含铜量较高的不锈钢钢锭时，在钢锭表面氧化层下，将形成一层熔点约 1100°C 的富铜金属层。在钢锭进行锻轧开坯时会产生裂纹。

(5) 加强炼钢车间现场管理 炼钢车间冶炼含铜不锈钢时，应加强对坩埚的使用、含铜钢的注余、汤道、中注管、废钢锭、铜原料等进行认真细致的管理，以免含铜物料混入其他钢中，造成不应有的损失。

6.3.3 降低冷镢不锈钢中非金属夹杂物的措施

冷镢不锈钢中，非金属夹杂物的含量和状态，对钢的冷镢裂纹的产生起着重要的影响。其中危害最大的是 D 类球状不变形夹杂物，它是产生冷镢裂纹的根源。因此，欲降低冷镢制品的裂纹率，必须降低 D 类夹杂在钢中含量。下面介绍降低冷镢不锈钢中非金属夹杂物的措施。

1. 控制钢中 D 类夹杂物的来源

D 类夹杂物主要是由 MgO 、 CaO 和 Al_2O_3 等组成的复合氧化物。典型的球状复合氧化物的矿物组成为 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ，其中， $\text{CaO} = 12\%$ （质量分数，下同）、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 60\%$ 、 $\text{MgO} = 25\%$ 。这些氧化物分别来自炉衬、炉渣和终脱氧用铝。如果控制这些氧化物的来源，可能会降低其在钢中的含量，达到降低 D 类夹杂物的目

的。为此,应当采取以下措施:

(1) 用铝镁尖晶石坩埚替代镁砂坩埚冶炼 镁砂坩埚用砂料含 $\text{MgO} > 90\%$ (质量分数,下同),铝镁尖晶石坩埚用砂料含 $\text{MgO} = 12\% \sim 15\%$ 。坩埚砂料中 MgO 在高碱度 CaO 渣的侵蚀作用下进入炉渣,并转入钢液,促进了 D 类夹杂物的形成。当使用铝镁尖晶石坩埚时,会显著地减少 MgO 对炉渣与钢液的污染,降低了 D 类夹杂物形成的机会。

(2) 用中性渣替代高碱度渣冶炼 改变冶炼过程造渣制度,用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 中性渣系替代 CaO-CaF_2 高碱度渣系,减少炉渣对炉衬的侵蚀作用,降低炉渣对钢液的 CaO 和 MgO 传递污染,从而降低 D 类夹杂物的形成机会。

总之,采用中性铝镁尖晶石坩埚和中性炉渣来冶炼冷镦不锈钢,会明显地降低钢中 D 类夹杂物。因为从源头上控制了形成 D 类夹杂物的组元。

(3) 双渣法操作要点 为了降低 D 类夹杂物的产生,实行中性渣冶炼。但是,为了降低钢中的硫还必须使用熔化期碱性底渣脱硫。因此,就应当采用双渣法操作。

具体操作方法如下:

1) 熔化期强碱性渣脱硫。用 70% 的石灰与 30% 的萤石配制的渣料作为底渣,在装料前加入坩埚底部,渣量约占钢液质量的 1.0% ~ 2.0%。熔清后,用硅钙粉还原渣中 Cr_2O_3 ,随后除去熔化期炉渣,另造新渣。

2) 新渣为中性炉渣,其组成为一级粘土砖碎块约占质量的 70%,与约占质量 30% 的萤石组成。一级粘土砖碎块,通常使用浇注用耐火材料精选破碎后备用。一级粘土砖的矿物组成(质量分数)为: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\% \sim 35\%$ 、 $\text{SiO}_2 = 55\% \sim 65\%$ 。如条件允许,也可以用高铝耐火材料碎块,矿物组成(质量分数)为: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 50\% \sim 70\%$ 、 $\text{SiO}_2 = 30\% \sim 40\%$ 。

3) 换渣时,为促进成渣,应提高钢液温度,用萤石调整炉渣流动性,保持不对炉衬造成明显侵蚀为准。调渣结束后,冶炼转入精炼期。中性渣保持到出钢。

2. 钢液的扩散脱氧操作

扩散脱氧是降低钢中非金属夹杂物的主要方法。脱氧效果好坏取决于下列操作水平。

(1) 对炉渣流动性的调控 扩散脱氧的效果,主要取决于炉渣流动性的好坏。中性渣的熔点约为 1350°C ,钢液温度控制在 $1550 \sim 1580^\circ\text{C}$ 时,炉渣应当具有良好的流动性。通过用萤石和钢温的配合调控,中性渣应当能够适应扩散脱氧的要求。

(2) 扩散脱氧操作 扩散脱氧剂选用硅钙粉或硅铁($\text{Si} = 70\% \sim 75\%$,质量分数)粉,用量约占钢液质量的 0.10% ~ 0.20%。调渣结束,分 4 ~ 5 批加至渣层表面,并点渣促进反应。粉状脱氧剂不得加至裸露的钢液表面,以免引起增硅。每批脱氧剂加入时间间隔为 10min 左右。钢液在还原渣层下,保持时间不得少于 40min (1 ~ 2t 炉) 和 60min (3 ~ 5t 炉),更大容量炉应相应延长保持时间,以利于钢液

脱氧。

扩散脱氧期间钢液温度应维持炉渣具有良好流动性为准。

3. 钢液的终脱氧操作

为了减少 B 类氧化铝夹杂的危害，终脱氧不使用铝，改用复合脱氧剂硅钡合金（质量分数：Ba = 25% ~ 35%、Si = 35% ~ 40%、Fe 余量）。加混合稀土合金（(La + Ce) ≥ 98%，质量分数）终脱氧。硅钡合金用量（质量分数）为 0.20% 左右，稀土合金用量为 0.10% ~ 0.20%。出钢时，将终脱氧剂投入钢流中冲熔。

第 7 章 铁素体-奥氏体双相不锈钢的冶炼

7.1 铁素体-奥氏体双相不锈钢概况

7.1.1 铁素体-奥氏体双相不锈钢的含义

钢在室温下为固溶体组织，由体积各约一半的铁素体和奥氏体组成，其中较少相不应少于 30%。双相钢兼有铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢的特性，是一种具备高强度、高耐蚀性、焊接性良好和综合性能优良的不锈钢。把这种新系列不锈钢统称为铁素体-奥氏体双相不锈钢，简称为双相不锈钢。

与铁素体不锈钢相比，双相不锈钢的脆性转变温度低，室温韧性高，耐晶间腐蚀和焊接性有显著改善。并保留了铁素体不锈钢的 475℃ 脆性、中温和高温脆性等缺点。

与奥氏体不锈钢相比，双相不锈钢的屈服强度显著提高，耐晶间腐蚀、耐应力腐蚀、耐腐蚀疲劳和耐磨蚀等性能明显改善。

双相不锈钢的特性，随着相比比例的不同而变化。铁素体相占比例大时，显示铁素体不锈钢的特性；奥氏体相占比例大时，显示奥氏体不锈钢的特性。

7.1.2 双相不锈钢的特性

1. 双相不锈钢的力学性能特点

由于双相不锈钢具有细小的组织结构，含有较多的氮、钼等强化元素，因此其强度，特别是屈服强度，远高于铁素体和奥氏体不锈钢。表 7-1 列出铁素体、奥氏体、双相不锈钢的室温力学性能比较。从表中数据可以看出，双相不锈钢的塑性低于而强度高于铁素体和奥氏体不锈钢。

表 7-1 铁素体、奥氏体、双相不锈钢的室温力学性能比较

钢 号	室温力学性能			
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)
1Cr17 (430) (铁素体)	412 ~ 632	245 ~ 485	20 ~ 57	50 ~ 80
0Cr18Ni9 (304) (奥氏体)	539 ~ 686	221 ~ 402	51 ~ 71	60 ~ 81
00Cr22Ni5Mo3N (双相)	734 ~ 812	582 ~ 670	28 ~ 34	—

双相不锈钢继承了铁素体不锈钢的 475℃ 脆性、中温脆性和高温脆性。在此三种温区内进行加工和热处理应注意冷却速度的控制。

2. 双相不锈钢的耐蚀性特点

双相不锈钢中含碳量很低、并含有较多的铬、钼、氮等元素，以及微细的双相组织结构，使双相不锈钢兼容了铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢的耐蚀性等优点，成为具有优良的耐点蚀、耐应力腐蚀、耐缝隙腐蚀等性能的不锈钢。表 7-2 列出奥氏体、双相不锈钢在不同介质中的耐应力腐蚀性能的比较。试验结果表明，双相不锈钢的耐应力腐蚀性能远高于奥氏体不锈钢。同样，在耐孔蚀性能方面也是如此。从图 7-1 可以看出：在相同的介质中，双相不锈钢的临界孔蚀温度远高于 304L 和 316L 等奥氏体不锈钢。

表 7-2 奥氏体、双相不锈钢耐应力腐蚀性能的比较

钢 号	试验介质出现应力腐蚀的时间/h		
	25% NaCl + 1% KCr ₂ O ₇	40% CaCl ₂	40% CaCl ₂
	108℃ pH = 5	120℃ pH = 5	100℃ pH = 5
00Cr18Ni10	93	313	47
00Cr22Ni5Mo3N	> 1000	> 500	> 1000

此外，在耐缝隙腐蚀和耐腐蚀疲劳性能等方面，双相不锈钢的耐蚀性均超过奥氏体镍铬不锈钢，并能有效地替代了 304L、316L 等钢号。

3. 双相不锈钢的焊接特点

由于双相不锈钢具有 $\alpha + \gamma$ 双相组织结构，与奥氏体不锈钢相比，焊接热裂纹敏感性显著下降；与铁素体不锈钢相比，焊缝和热影响区金属的脆化倾向减弱。因此，双相不锈钢具有较好的焊接性，可以适应多种焊接方法。

4. 双相不锈钢的冷、热加工特性

双相不锈钢的热塑性低于铁素体和奥氏体不锈钢。因为高温下 α 相变形抗力小， γ 相变形抗力大，高温变形时，铁素体变形量大于奥氏体，两相界面处产生应力差导致裂纹，降低了双相不锈钢的热塑性。

图 7-2 示出相比比例对双相不锈钢高温下塑性的影响。从图中曲线可以看出：在双相不锈钢高温变形的温区内，当保持 α 相与 γ 相的体积分数比在 ab 或 cd 区域时，具有最佳的高温塑性。双相不锈钢在室温下， α 与 γ 相大体上各占 50%。随着温度升高，奥氏体减少、铁素体增多。如何控制不同钢号的 α 和 γ 相组成达到理想含量是比较困难的，这就是双相不锈钢热加工工艺的难点。

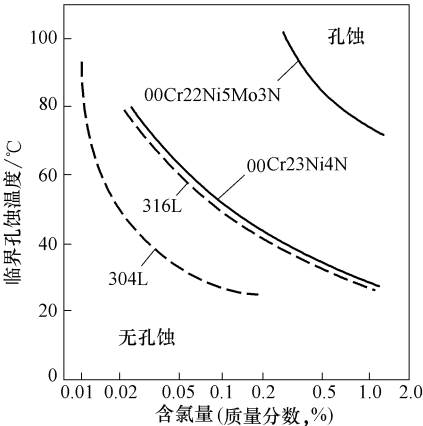


图 7-1 中性氯化物溶液中 Cl^- 含量与不同钢种的临界孔蚀温度的关系

生产实践总结：双相不锈钢的热加工温度上限为 1050℃，最佳为 1000℃，下限为 900℃，即在较低温度和较窄温度区间完成热加工。

双相不锈钢由于晶粒细小，屈服强度很高，其冷成形性能低于中铬铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢。

综上所述，双相不锈钢的强度和耐蚀性等优于铁素体和奥氏体不锈钢；热加工塑性和冷成形性能比铁素体和奥氏体不锈钢差；焊接性优于铁素体不锈钢，与奥氏体不锈钢相当。

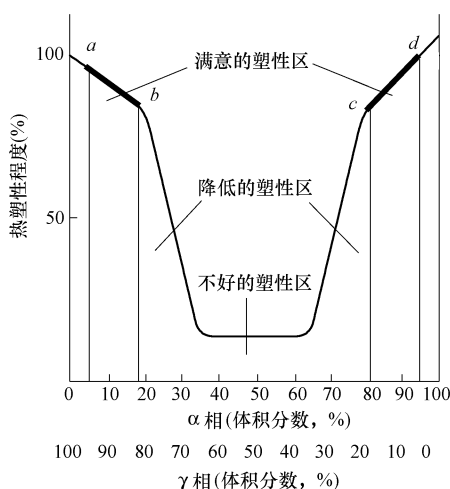


图 7-2 相比比例对双相不锈钢
高温下塑性的影响

7.1.3 双相不锈钢的化学成分与分类

1. 双相不锈钢的化学成分

双相不锈钢在我国尚未系统地列入标准。现将美国 UNS 系列中的有关双相不锈钢钢号分类列于表 7-3 中，以供参考。

2. 双相不锈钢的分类

双相不锈钢按照孔蚀指数 PREN 值 ($PREN = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N$)，可分为以下四类：

1) 低合金类。PREN 值为 24 ~ 25，代表钢号为 UNS S39230。耐应力腐蚀可替代钢号 304 和 316。

2) 中合金类。PREN 值为 32 ~ 33，代表钢号为 UNS S39209。耐蚀性相当于 316L。

3) 高合金类。PREN 值为 38 ~ 39，代表钢号为 UNS S39255。耐蚀性高于含铬 22%（质量分数）的双相不锈钢。一般高合金类双相不锈钢含铬 25%（质量分数），还含有钼、氮，甚至还有铜、钨等。

4) 超级双相不锈钢类。PREN 值大于 40，含高钼、氮，甚至含钨、铜。代表钢号为 UNS S32750。具有良好的耐蚀性和力学性能。

7.1.4 双相不锈钢的用途

双相不锈钢可用作变形钢材和铸造钢件，主要用于下列领域。

1. 耐孔蚀和应力腐蚀部件

炼油工业中，HCl、H₂S 的水溶液介质中使用的蒸馏、催化裂化、加氢脱硫装置等；化学工业中，氯化物、硫化物介质中使用的换热器、蒸发器、冷凝器等部件；石油天然气管道。

表 7-3 双相不锈钢的典型化学成分

钢类	UNS	钢 号	化学成分(质量分数,%)										
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu	其他
低合金	S39230	00Cr23Ni4MoN	≤0.030	≤1.0	≤2.50	≤0.040	≤0.040	3.0 ~ 5.5	21.5 ~ 24.5	0.05 ~ 0.60	0.05 ~ 0.20	0.05 ~ 0.60	—
中合金	S39209	00Cr22Ni5Mo3N	≤0.030	≤0.90	0.5 ~ 2.0	≤0.030	≤0.030	7.0 ~ 9.0	21.5 ~ 23.5	2.5 ~ 3.5	0.08 ~ 0.20	≤0.75	—
	S39215	00Cr18Ni5Mo3Si2	≤0.030	1.3 ~ 2.0	1.0 ~ 2.0	≤0.035	≤0.030	4.5 ~ 5.5	18.0 ~ 19.5	2.5 ~ 3.0	≤0.06	—	—
高合金	S31200	00Cr25Ni6Mo2N	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	5.5 ~ 6.5	24.0 ~ 26.0	1.2 ~ 2.0	0.14 ~ 0.20	—	—
	S39255	0Cr25Ni6Mo3CuN	≤0.04	≤0.75	0.5 ~ 1.5	≤0.030	≤0.030	4.5 ~ 6.5	24.0 ~ 27.0	2.9 ~ 3.9	0.10 ~ 0.25	1.5 ~ 2.5	—
	S39295	00Cr28Ni4Mo2N	≤0.030	≤0.60	≤2.00	≤0.035	≤0.010	3.5 ~ 5.2	26.0 ~ 29.0	1.0 ~ 2.5	0.15 ~ 0.35	—	—
超级 双相钢	S39274	00Cr25Ni7Mo3WCuN	≤0.030	≤0.80	≤1.00	≤0.030	≤0.020	6.0 ~ 8.0	24.0 ~ 26.0	2.50 ~ 3.50	0.24 ~ 0.32	0.20 ~ 0.80	W0.10 ~ 0.50
	S39275	00Cr25Ni7Mo4N	≤0.030	≤0.80	≤1.20	≤0.035	≤0.020	6.0 ~ 8.0	24.0 ~ 26.0	3.0 ~ 4.0	0.24 ~ 0.32	—	—
	S39276	00Cr25Ni7Mo4WCuN	≤0.030	≤1.0	≤1.0	≤0.030	≤0.010	6.0 ~ 8.0	24.0 ~ 26.0	3.0 ~ 4.0	0.20 ~ 0.30	0.50 ~ 1.00	W0.5 ~ 1.0
	S39553	0Cr26Ni5Mo3Cu2N	≤0.040	≤1.0	≤1.5	≤0.040	≤0.030	4.5 ~ 6.5	24.0 ~ 27.0	2.9 ~ 3.9	0.10 ~ 0.25	1.5 ~ 2.5	—

2. 耐腐蚀疲劳和耐磨蚀部件

石油、化工、化学工业生产过程中、腐蚀介质输送用泵类、阀门；含氯及化合物、醋酸、醇类、醛类生产过程中，使用的反应器、合成塔、换热器等部件。

随着双相不锈钢冶炼加工技术的不断进步，双相不锈钢作为替代高镍不锈钢和耐蚀合金材料，会有新的进展，使用领域将更加广泛。

7.2 影响双相不锈钢耐蚀性的冶金因素

影响双相不锈钢耐蚀性的原因很多，以下仅对冶金方面的影响因素（如化学成分、相比例、杂质元素等）进行分析，为保证其耐蚀性提供技术依据。

7.2.1 合金元素对双相不锈钢耐蚀性的影响

合金元素对双相不锈钢耐蚀性的影响，概括地列于表 7-4。从表中可以看出，对双相不锈钢耐蚀性起主要作用的合金元素是氮、铬、钼、镍。以下介绍这四个元素对钢的耐蚀性的作用。

表 7-4 合金元素对双相不锈钢耐蚀性的影响

耐蚀性	C	N	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	W
耐孔蚀性能	-	+	+	○	+	-	±	+
耐应力腐蚀性能	-	±	+	○	+	-	±	+
耐缝隙腐蚀性能	-	+	+	○	+	+	+	+

注：+ 为有利影响；- 为不利影响；○ 为间接影响。

1. 镍元素对耐蚀性的作用

镍对双相不锈钢的耐蚀性不产生直接影响，而是通过调控 α 、 γ 相的比例起作用。在钢中 Cr、Mo、N 含量不变的条件下，每个钢号都有一个最佳镍含量，使 α 相与 γ 相各占体积分数 50% 左右。此时该钢号具有最佳的性能，包括耐蚀性。镍在双相不锈钢中主要就是起着调控两相组织的作用。

若钢中镍含量高于最佳含量时， γ 相体积分数 $>50\%$ ， α 相中会显著富积铬。这种组织结构在 700 ~ 950℃ 温区时，将会析出金属间化合物 σ 相和 χ 相，而使钢脆化和耐蚀性下降。

若钢中镍含量低于最佳含量时， α 相体积分数 $>50\%$ 会产生高温铁素体晶粒粗化，焊接性和耐蚀性下降。因此，镍在双相不锈钢中只是间接影响耐蚀性。

2. 铬元素对双相不锈钢耐蚀性的影响

铬是双相不锈钢中最重要的合金元素。随着含铬量的升高，双相不锈钢的耐蚀性明显提高。因为，铬能降低钢的钝化电流，使双相不锈钢容易钝化，使钝化膜更加稳定。

钢中含铬量（质量分数）大于 25% 时，双相不锈钢的耐孔蚀性能明显下降。

此时，随着含铬量增加，孔蚀速率显著升高，由此而引起的其他耐蚀性也下降。因此，含铬量更高的双相不锈钢的耐蚀性较差。高铬含量还会容易析出 σ 相或 χ 相而使钢脆化，耐蚀性下降。

尽管随着含铬量的升高，可以提高双相不锈钢的耐蚀性，但是通常把含铬量（质量分数）控制在 25% 以下，调控镍、钼含量来提高钢的耐蚀性。

3. 钼元素对双相不锈钢耐蚀性的影响

双相不锈钢中，除氧化性介质外，钼能提高在还原性介质中的耐一般腐蚀、耐孔蚀、耐缝隙腐蚀。

钼主要富集在靠近基体金属的钝化膜内，提高钝化膜的稳定性，改善双相不锈钢的耐蚀性。

钼对双相不锈钢耐孔蚀性能的影响见图 7-3。从图中可知：含铬的质量分数为 $\text{Cr} = 20\%$ 和 $\text{Cr} = 25\%$ 的两个钢号，随着含钼量增加，腐蚀速度明显下降，含钼量（质量分数）达到 2.0% 时趋于最佳状况。

钼对双相不锈钢耐应力腐蚀断裂时间的影响见表 7-5。从表中数据可知：当双相不锈钢中含钼量（质量分数）为 2.0% ~ 3.0% 时，耐应力腐蚀断裂时间处于相近水平。

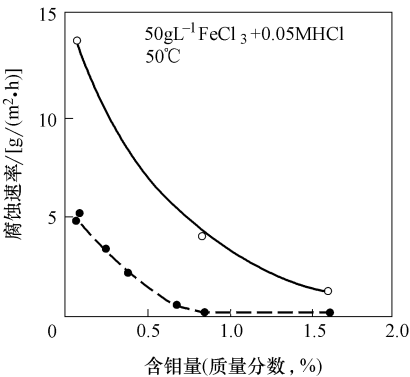


图 7-3 钼对双相不锈钢孔蚀性能的影响
○—00Cr25Ni9MoN ●—00Cr20Ni5MoN

表 7-5 钼对双相不锈钢耐应力腐蚀断裂时间的影响

钢 种	耐应力腐蚀裂纹时间/h
00Cr25Ni7Mo3N	> 500
00Cr25Ni6Mo2. 5N	142 ~ 500
00Cr25Ni6Mo2N	> 500
00Cr25Ni5Mo1. 5N	142
00Cr19Ni13Mo2. 5 (316L)	6

总之，双相不锈钢中钼是提高耐蚀性的主要合金元素之一。但是，钢中含钼量（质量分数）大多控制在质量分数 3.5% 以下，可以满足钢耐蚀性的要求。过高的含钼量（ $\text{Mo} = 5\% \sim 6\%$ ，质量分数）会促进 σ 相和 χ 相的析出而降低钢的加工性能。

4. 氮元素对双相不锈钢耐蚀性的影响

氮是双相不锈钢中重要的合金化元素。对钢的综合性能起着重要的作用。氮对提高双相不锈钢耐蚀性的作用有以下方面。

（1）氮提高双相不锈钢的耐孔蚀性能 图 7-4 示出氮对 00Cr25Ni6Mo3N 双相不锈钢耐孔蚀电位的影响。

氮提高双相不锈钢耐孔蚀性能的原因是铬、钼、氮元素综合作用的结果。合金元素与腐蚀性能的关系用下列数学式表达：

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N}$$

PREN 称为孔蚀抗力当量值或孔蚀指数。数值大小表示耐孔蚀能力的强弱。另外，评价孔蚀抗力的方法还用产生孔蚀的临界温度 CPT 来表示。温度高低表示耐孔蚀能力的强弱。

(2) 氮元素对双相不锈钢耐缝隙腐蚀的影响 缝隙腐蚀是在腐蚀介质中，金属与金属、金属与非金属之间的接触表面构成的狭窄的空隙内，产生的一种局部腐蚀现象。

氮能提高双相不锈钢的耐缝隙腐蚀能力。图 7-5 示出 00Cr25Ni6Mo3N 钢含氮量与缝隙腐蚀失重的关系。从图中数据可知：随着钢中含氮量的增加，缝隙腐蚀失重下降，耐蚀性得到提高。图 7-6 示出 00Cr25Ni6Mo3N 钢含氮量与临界缝隙腐蚀温度的关系。该温度值的高低表示缝隙腐蚀发生的温度高低。氮可以提高缝隙腐蚀发生的温度，有利于改善耐缝隙腐蚀的性能。

氮对双相不锈钢耐缝隙腐蚀的良好作用，是因为氮促进了钼在铁素体相中的含量，增加了氮在奥氏体相中的含量，最终提高了铁素体相和奥氏体相的耐缝隙腐蚀能力。

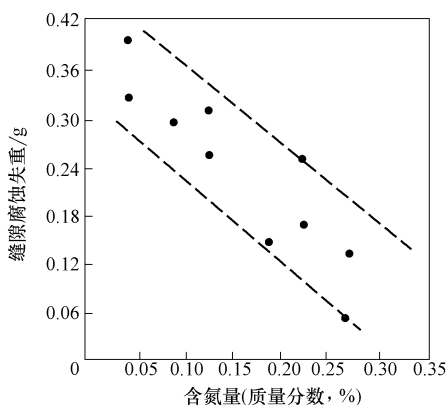


图 7-5 00Cr25Ni6Mo3N 钢含氮量与
缝隙腐蚀失重的关系
(6% FeCl₃ 溶液, 50℃, 7h)

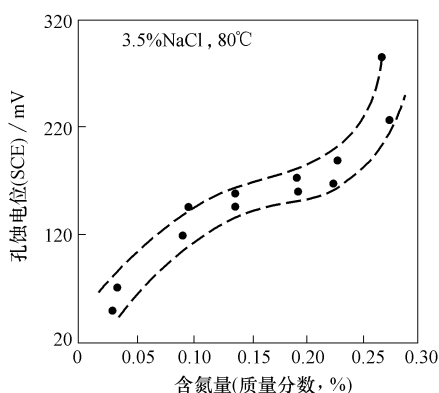


图 7-4 氮对 00Cr25Ni6Mo3 双
相不锈钢耐孔蚀电位的影响

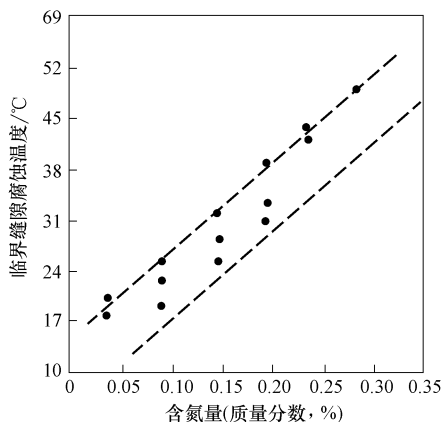


图 7-6 00Cr25Ni6Mo3N 钢含氮量与
临界缝隙腐蚀温度的关系
(6% FeCl₃ 溶液)

(3) 氮元素对双相不锈钢耐应力腐蚀的影响 氮对双相不锈钢耐应力腐蚀的影响, 随其使用或实验介质的不同而异。

图 7-7 示出氮对 00Cr18Ni5Mo3Si2 钢耐应力腐蚀的影响。当含氮量(质量分数)为 0.12% 时达到最大值, 随后再增加含氮量, 耐应力腐蚀性能下降。所以, 只有在一些介质中, 在一定含氮量情况下, 氮对双相不锈钢耐应力腐蚀产生有利影响。

在一些介质中, 氮对双相不锈钢耐应力腐蚀产生良好作用的原因: 氮提高了钢的耐点蚀性能, 防止了以点蚀为源头的应力腐蚀的产生; 另外, 氮在表面钝化膜中富集, 改善了钝化膜的钝化能力, 降低了产生裂纹的几率。

综上所述, 氮能显著提高双相不锈钢的耐孔蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀能力。其主要原因是氮

与钼、铬、镍元素的综合作用的结果。氮的作用在于: 氮同钼一起富集于表面钝化膜和膜与基体金属结合部, 增加了钝化层的稳定性; 氮固溶于 γ 相中, 并增加 γ 相的耐蚀性; 氮原子能消耗处于微区里的 H^+ 形成的 NH_4 , 使 pH 值下降, 减缓了腐蚀速率, 从而提高了双相不锈钢的耐蚀性。

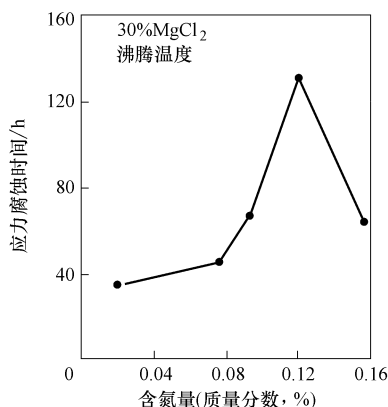


图 7-7 氮对 00Cr18Ni5Mo3Si2 钢耐应力腐蚀的影响

7.2.2 相比比例对双相不锈钢耐蚀性的影响

1. 合金元素在 α 相与 γ 相中的分配

决定双相不锈钢耐蚀性的关键元素、铬、钼、氮在 α 相与 γ 相中的分配是不平均的。这些元素的贫化相, 其耐蚀性下降, 优先遭到腐蚀。铬和钼大多分配在铁素体相中, 必然导致 γ 相的耐孔蚀能力低于 α 相。唯一能提高 γ 相耐孔蚀能力的是氮。高氮钢中氮主要分配在 γ 相中, 这样就完全平衡了两相的耐孔蚀能力。使双相不锈钢显示出高的抗孔蚀能力。

表 7-6 给出在 1075℃ 固溶处理后得到的双相不锈钢 00Cr25Ni7Mo3N 钢两相合金元素的分配和 PREN 值。从表中元素分配可知: 铁素体形成元素 Cr、Mo 在 α 相中的含量高于 γ 相; 奥氏体形成元素 Ni、N 在 γ 相中的含量高于 α 相, 其中氮主要分配在 γ 相中。如何使合金元素能比较合理地分配在两相中, 需要通过固溶处理工艺来实现。

2. 相比比例对双相不锈钢耐蚀性的影响

在含氮双相不锈钢中, 当 α 相与 γ 相比比例达各占 40% ~ 60% 时, 具有良好的耐蚀性。

图 7-8 示出 α 相对 00Cr23Ni6-14Si4N 钢应力腐蚀断裂时间的影响。图 7-9 示出

α 相对 00Cr22Ni5Mo3N 钢孔蚀速率的影响。

表 7-6 00Cr25Ni7Mo3N 钢两相合金元素的分配（质量分数）（%）

相	Cr	Ni	Mo	N	PREN
铁素体	26.5	5.8	4.5	0.06	42.5
奥氏体	23.5	8.2	3.5	0.48	42.5

注：PREN = % Cr + 3.3 × % Mo + 16 × % N。

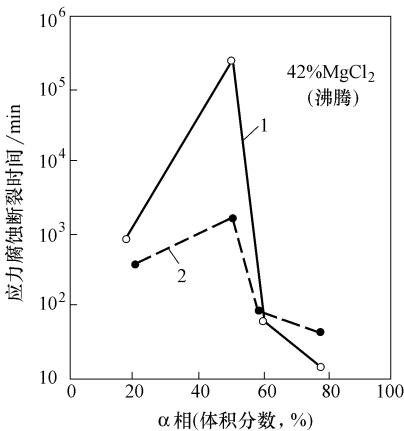


图 7-8 α 相对 00Cr23Ni6-14Si4N 钢
应力腐蚀断裂时间的影响
1—1050℃ 水冷 2—1050℃ 空冷

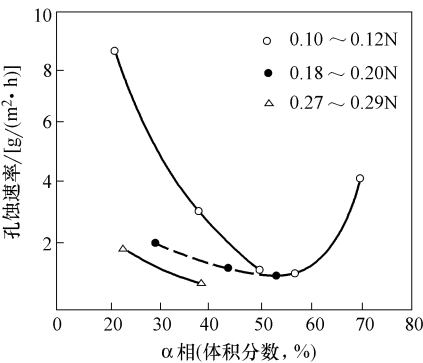


图 7-9 α 相对 00Cr22Ni5Mo3N
钢孔蚀速率的影响

7.2.3 非金属夹杂物对双相不锈钢耐蚀性的影响

钢中非金属夹杂物的特性对双相不锈钢的耐蚀性产生重要影响。

1. 硫化物夹杂对双相不锈钢耐蚀性的影响

硫化物夹杂包括：简单硫化物，如 MnS、CaS 等；硫氧化物夹杂，如以 Al₂O₃ 为核心外包 CaS 的夹杂；以及稀土氧硫化物夹杂，如 RE₂O₂S 等。

硫化物和硫氧化物夹杂对双相不锈钢的耐孔蚀性能危害较大。因为，硫化物夹杂在腐蚀介质中会发生化学溶解，并在夹杂物与基体金属界面形成细微裂纹或孔洞，这些部位就成为产生孔蚀的源头。因此，双相不锈钢的耐孔蚀性能随钢中硫化物夹杂含量的增加而下降。

图 7-10 示出钢中硫化锰含量对孔蚀击穿电位的影响。从图中可以看出：钢的耐孔蚀性能随 MnS 含量的增加而下降。

表 7-7 列出硫化物夹杂对双相不锈钢孔蚀性能的影响。

分析表中的数据，同样说明随钢中 MnS 含量的增加，双相不锈钢的耐孔蚀性能下降。

表 7-7 硫化物夹杂对双相不锈钢孔蚀性能的影响

冶炼方法	Mn (%)	S (%)	MnS (%)	Al (%)	孔蚀率 /[g/(m ² ·h)]	孔蚀电位 /mV
电弧炉	1.34	0.012	0.0366	>0.15	1.51	220
感应炉	1.48	0.004	0.0127	0.015	2-2.5	310
感应炉	0.60	0.004	0.009	0.018	1.28	>800

注：1. 化学浸泡溶液为 1.5% FeCl₃·6H₂O，室温；电化学试验溶液为 3% NaCl，35℃。

2. 表中百分数是元素的质量分数。

总之，降低钢中含硫量是提高双相不锈钢耐孔蚀性能和耐应力腐蚀性能的重要措施，因为产生孔蚀的源头也是产生应力腐蚀的源头。

2. 球状氧化物夹杂物对双相不锈钢耐蚀性的影响

球状氧化物夹杂也称为 D 类夹杂物。这是不变形的脆性夹杂物。当钢热加工变形时，在 D 类夹杂物的周围与钢的界面处产生相对位移，夹杂物的周围会产生孔洞或微细裂纹。这些孔洞和微细裂纹在腐蚀介质中，就成为产生各类腐蚀的源头。因此，随着钢中 D 类夹杂物含量的增加，双相不锈钢的耐蚀性会明显下降。采取合理的脱氧制度，降低 D 类夹杂物含量，是提高双相不锈钢耐蚀性的又一项重要措施。

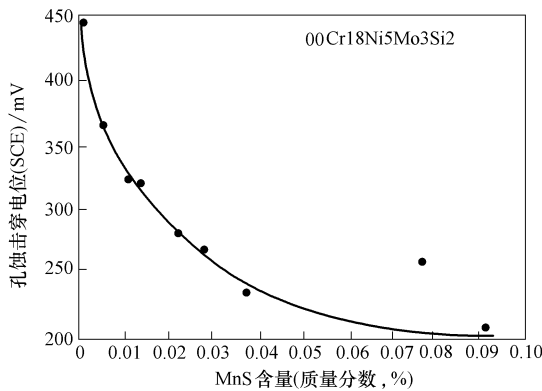


图 7-10 钢中硫化锰含量对孔蚀击穿电位的影响

7.3 双相不锈钢的冶炼工艺要点

7.3.1 双相不锈钢冶炼方法的选择

适合双相不锈钢小批量生产的冶炼方法，主要有中频感应炉 + 电渣重熔双联法和真空感应炉两种。下面介绍这两种冶炼方法的适用性和特点。

1. 中频感应炉 + 电渣重熔双联法

该方法适合冶炼合金总量较低、含氮范围较宽的低合金级和中合金级双相不锈钢。冶炼钢具有的特点：比较准确地控制化学成分与相比例；可以降低含硫量（质量分数）小于 0.005%；使 D 类夹杂物含量小于 1.0 级；可以得到表面质量良好的钢锭和高的成坯率。

2. 真空感应炉冶炼

真空感应炉适合冶炼高合金级和超级双相不锈钢。真空感应炉冶炼钢具有的特点：精确地控制化学成分和相比例；显著地降低 D 类夹杂物，使其评级小于 0.5 级；能使钢中 $C < 0.020\%$ （质量分数，下同）， $S < 0.005\%$ ， $O < 0.0050\%$ ；显著改善钢的热加工塑性等。另外，真空感应炉冶炼含氮钢时，除准确控制含氮量以外，还可以利用增加炉内氮分压对钢液进行氮合金化，节约含氮铁合金的用量。总之，真空感应炉是生产高合金级和超级双相不锈钢的最佳冶炼方法。

7.3.2 双相不锈钢相比例的冶金控制方法

双相不锈钢相比例的控制，可以通过化学成分来调控，也可以通过热处理方法，即利用不同固溶处理工艺来调控。以下仅介绍通过调整化学成分来控制相比例。

1. 合金元素对不锈钢相组成的影响

双相不锈钢与镍铬不锈钢一样，钢中的合金元素可分为铁素体形成元素和奥氏体形成元素两类。双相不锈钢在室温时的组织结构取决于这两类合金元素在钢中的含量。

(1) 奥氏体形成元素对 γ 相的影响 不锈钢中促进形成 γ 相的元素有 C、N、Ni、Mn、Cu 等，其形成 γ 相的能力差别很大。以镍为基准，把质量分数为 1.0% 镍形成 γ 相的能力标定为 1 时，质量分数为 1.0% 其他元素形成 γ 相的能力，由于研究者和发表年代的不同，数据有所波动。该数值称为元素的镍当量系数。

形成 γ 相元素的镍当量系数如下：

1) 碳元素的镍当量系数为 30 ~ 35，采用的有 30 或 35。

2) 铜元素的镍当量系数为 0.25 ~ 0.41，采用的有 0.25 和 0.33。

3) 锰元素的镍当量系数为 0.50 ~ 2.0，采用的为 0.50。但是近期在美国焊接协会推荐使用的不锈钢焊缝相组织图 WRC—1992 中，取消了锰的镍当量系数。因为在一般不锈钢中，若使用 $0.5 \times \% \text{Mn}$ 预测 γ 相数量过高，与实际 γ 相数量不符合。因此，在预测含 $\text{Mn} < 2.5\%$ （质量分数）的不锈钢中 γ 相数量时，在镍当量中取消了锰当量。如果预测 $\text{Mn} > 2.5\%$ （质量分数）的不锈钢中的 γ 相时，应将锰当量值改为 0.87 计入镍当量而不考虑锰含量。

4) 氮元素的镍当量系数为 20 ~ 30。采用时，随含氮量高低分为三档：含氮量（质量分数）为 0% ~ 0.20% 时取 30；含氮量为 0.21% ~ 0.25% 时取 22；含氮量为 0.26% ~ 0.35% 时取 20。

(2) 铁素体形成元素对 α 相的影响 不锈钢中促进形成 α 相的元素有 Cr、Si、Mo、Nb、Ti、Al 等，其形成 α 相的能力差别不大。以铬为基准，把质量分数为 1.0% 的铬形成 α 相的能力标定为 1 时，来评定质量分数为 1.0% 的其他元素形成 α 相的能力，该数值称为铬当量系数。

形成 α 相元素的铬当量系数如下：

- 1) 硅元素的铬当量系数为 1.0 ~ 2.0, 采用的为 1.5。
- 2) 钼元素的铬当量系数为 0.9 ~ 2.0, 采用的为 1.0。
- 3) 铌元素的铬当量系数为 0.5 ~ 2.0, 采用的为 0.5 或 0.7。
- 4) 钛元素的铬当量系数为 1.0 ~ 10, 采用的为 2.5。

(3) 元素当量系数采用的原则 各元素当量系数的采用, 是建立在焊接试验数据的基础上的, 使用时不可随意改动元素的当量系数。应当严格按照选用的不锈钢焊缝相组织图中规定的当量系数进行计算。

2. 双相不锈钢相组织预测用图的确定

根据镍、铬不锈钢化学成分预测钢的相组成方法, 来源于镍、铬不锈钢焊缝金属相组织预测方法。目前常见的镍、铬不锈钢焊缝相组织图有四种, 其中三种不能用于预测双相不锈钢的相组成, 下面分析其原因。

(1) DeLong 相组织图 DeLong 不锈钢焊缝相组织图如图 7-11 所示。该图不适用于预测双相镍、铬不锈钢 α 相的理由如下:

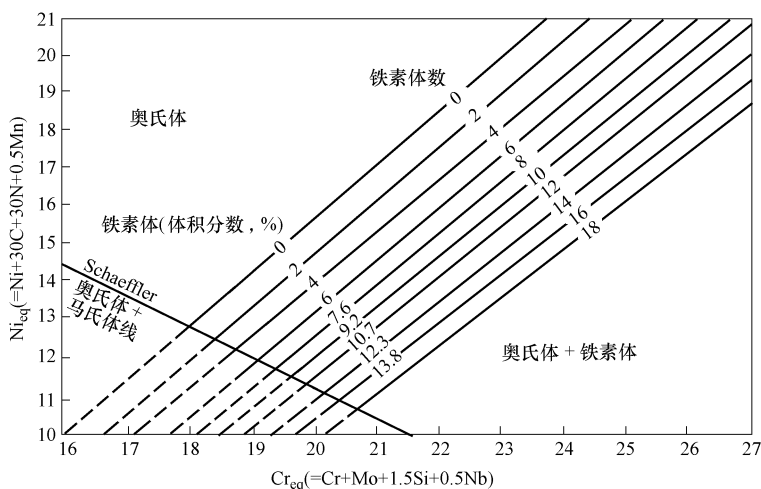


图 7-11 DeLong 不锈钢焊缝相组织图

1) 不能预测含镍量小于质量分数 10% 的钢中 α 相数量, 而双相不锈钢含镍量均小于此值。

2) 图中只能预测至铁素体的体积分数约 14%, 而双相不锈钢中 α 相的含量 (体积分数) 为 30% ~ 60%。

基于以上两个原因, DeLong 相组织图不能用于双相不锈钢相组成的预测。

(2) Schaeffler 相组织图 Schaeffler 不锈钢焊缝相组织图如图 7-12 所示。该图同样不适用于预测双相镍、铬不锈钢 α 相。理由如下: 在镍当量计算式中, 没有列入氮和铜元素对形成 γ 相的作用。特别是氮元素, 是双相不锈钢中形成 γ 相最重要的元素。因此, 该图不能用于预测双相不锈钢的相组成。

(3) WRC—1992 相组织图 WRC—1992 不锈钢焊缝相组织图如图 7-13 所示。

该图由美国焊接委员会于1986年,通过对大量不锈钢样品进行焊后测定铁素体含量后而制定的新组织相图。目前该图主要用于预测奥氏体镍、铬不锈钢中的相组成。但是,同样不能预测含镍量(质量分数)小于9%的双相不锈钢中 α 相的含量。

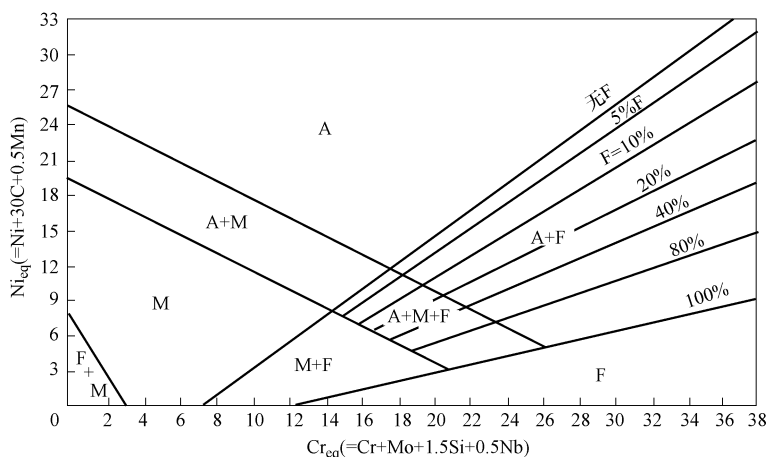


图 7-12 Scheffler 不锈钢焊缝相组织图

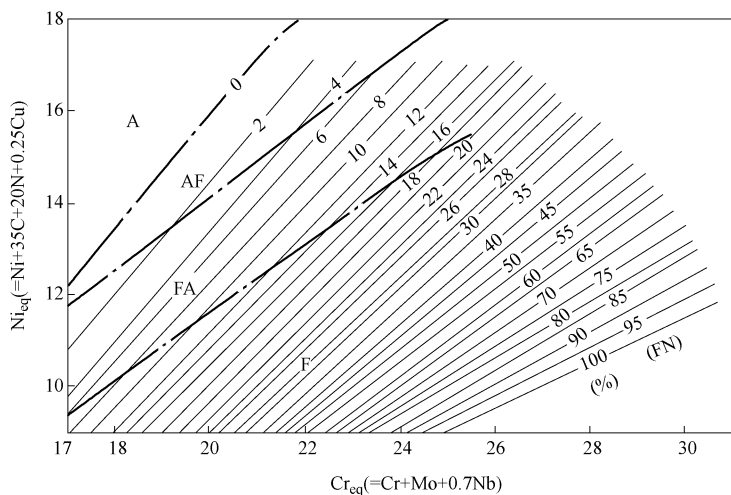


图 7-13 WRC—1992 不锈钢焊缝相组织图

综上所述,以上三种不锈钢焊缝相组织图,均不适用于预测双相不锈钢中 α 相和 γ 相的含量。为此,必须开发适合双相不锈钢使用的相组织图。

(4) 双相不锈钢相组织预测用图 Espy 对 Schaeffler 不锈钢相组织图进行了修正:在镍当量中,补充加入了氮、铜、锰三元素,并细分了不同含氮量时,氮的当量系数;在铬当量中,补充加入了铝、钒元素。从而扩大了应用范围,能准确有效地预测高氮、高锰含量的双相不锈钢中 α 相的含量。

适用于双相不锈钢的 Espy-Scheaffler 相组织图如图 7-14 所示。该图的铬、镍当量计算式如下：

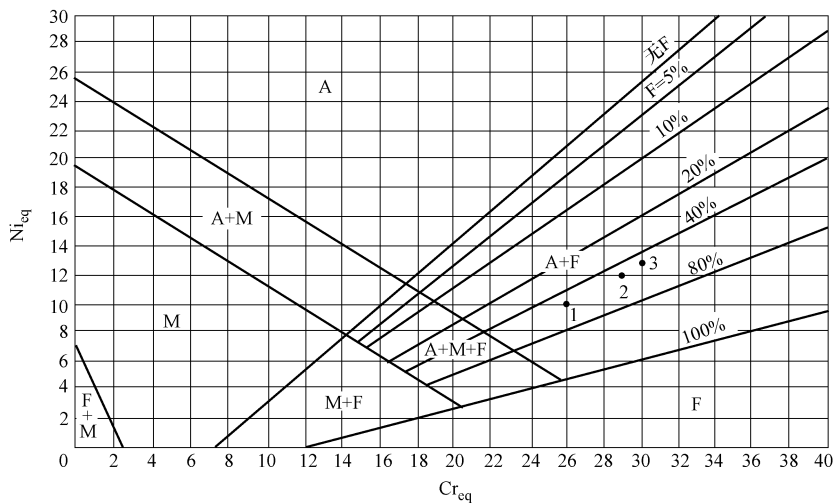


图 7-14 Espy-Scheaffler 相组织图

(由美国焊接学会授权)

铬当量 $Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb + 5 \times \%V + 3 \times \%Al$

镍当量 $Ni_{eq} = [\%Ni + 30 \times \%C + 0.33 \times \%Cu + 0.87^{\ominus} + m^{\ominus} (\%N - 0.045)]$

3. 双相不锈钢相组织的预测方法

双相不锈钢相组织的预测和控制方法，按照下列步骤进行：

(1) 确定双相不锈钢 α 与 γ 相的比例 大多数双相不锈钢都规定了相比例。表 7-8 列出部分双相不锈钢相组成和 PREN 值。

表 7-8 部分双相不锈钢相组成与 PREN 值

钢 号	钢的相组成 (体积分数, %)		PREN ^① 值
	铁素体 (α)	奥氏体 (γ)	
00Cr20Ni3Mo1.5N	50	50	≥ 21
00Cr26Ni6Ti	70	30	18 ~ 29
00Cr18Ni5Mo3Si2	30	70	18 ~ 29
00Cr18Ni5Mo3Si2N	50	50	29 ~ 38
00Cr18Ni6Mo3Si2NbN	50	50	29 ~ 38
00Cr22Ni5Mo3N	45 ~ 50	55 ~ 50	29 ~ 38

① 数值 0.87 是作为 $Mn \geq 2.5\% \sim 18.0\%$ (质量分数, 下同) 钢中, 锰对镍当量的贡献。当钢中 $Mn \leq 2.0\%$ 时, 应取消 0.87。

② $N = 0.00\% \sim 0.20\%$ (质量分数, 下同) 时, $m = 30$; $N = 0.21\% \sim 0.25\%$ 时, $m = 22$; $N = 0.26\% \sim 0.35\%$ 时, $m = 20$ 。

(续)

钢 号	钢的相组成 (体积分数,%)		PREN ^① 值
	铁素体 (α)	奥氏体 (γ)	
00Cr25Ni6Mo3CuN	60	40	29 ~ 38
00Cr25Ni6Mo2N	50	50	29 ~ 38
00Cr25Ni7Mo3WCuN	50	50	29 ~ 38
00Cr25Ni7Mo4N	50	50	≥40
00Cr25Ni7Mo3.5WCuN	50	50	≥40
00Cr25Ni6.5Mo3.5CuN	40 ~ 60	40 ~ 60	≥40
00Cr25Ni6Mo3.8CuN	50	50	≥40

① $PREN = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N$ 。

(2) 设定控制元素的含量 控制元素是指铬当量和镍当量计算式中涉及到的元素,例如铬、硅、钼、铌、镍、碳、氮、铜等。按照冶炼钢号规定的化学成分,并参照该元素在钢中的作用,初步设定出控制元素的含量。然后计算出 PREN 值,合格后再进行下一步操作。

(3) 计算铬当量和镍当量预测 α 相数量 利用 Espy-Scheaffler 不锈钢相组织图,以及给出的铬当量、镍当量计算式,将设定的控制元素含量代入式中,求出铬当量 C_{req} 值和镍当量 N_{eq} 值。然后利用 C_{req} 值和 N_{eq} 值在不锈钢相组织图中查出 α 相的体积分数,判定是否进入要求的含量范围。如果不符合预定的 α 相数量,应修正铬当量或镍当量,直至达到预定的结果为止。最后控制元素作为冶炼该钢号的目标成分。

修正铬当量或镍当量时,是通过调整控制元素的含量来实现的。铬当量修正时,可先调整铬,依次调整硅、钼含量;镍当量修正时,可先调整氮,依次调整碳、镍含量。

钢中含锰量(质量分数) >2.5% 时,镍当量计算时应加上 0.87,但是不必考虑实际含锰量;含锰量 ≤2.5% 时,锰不计入镍当量。

(4) 双相不锈钢预测相比比例举例 表 7-9 列出双相不锈钢控制元素含量与铬、镍当量、孔蚀指数。表中三种双相不锈钢的预测相比比例 α 相(体积分数)约为 50%、γ 相(体积分数)约为 50% 时,PREN 值达标时,钢中主要合金元素达到目标含量。

表 7-9 双相不锈钢控制元素含量与铬、镍当量、孔蚀指数

钢号	控制元素含量 (质量分数,%)							铬当量 (%)	镍当量 (%)	孔蚀指数 (PREN) ^①
	C	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu			
00Cr22Ni5Mo3N (S 39209)	≤0.030	≤0.90	21.5 ~ 23.5	5.5 ~ 6.5	2.5 ~ 3.5	0.08 ~ 0.20	—	—	—	—
	0.020	0.60	22.0	5.8	3.2	0.18	—	26.1	10.5	35.0

(续)										
钢号	控制元素含量 (质量分数,%)							铬当量 (%)	镍当量 (%)	孔蚀指数 (PREN) ^①
	C	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu			
00Cr25Ni6Mo3CuN (S 39255)	≤0. 04	≤0. 75	24. 0 ~ 27. 0	4. 5 ~ 6. 5	2. 9 ~ 3. 9	0. 10 ~ 0. 25	1. 5 ~ 2. 5	— 28. 8	— 11. 9	— 39. 7
	0. 035	0. 50	24. 5	6. 0	3. 5	0. 23	2. 3			
00Cr25Ni7Mo4N (S 39275)	≤0. 030	≤0. 80	24. 0 ~ 26. 0	6. 0 ~ 8. 0	3. 0 ~ 4. 0	0. 24 ~ 0. 32	—	— 30. 0	— 12. 9	— 42. 2
	0. 025	0. 60	25. 5	7. 0	3. 6	0. 30	—			

① PREN = % Cr + 3.3 × % Mo + 16 × % N。

三个钢号在 Espy-Scheaffler 不锈钢相组织图中标出了各自位置，表明 α 相数量符合要求（见图 7-14 中的 1，2，3）。

7.3.3 双相不锈钢中氮含量的控制

氮是双相不锈钢中重要的合金化元素。氮在双相不锈钢中起着形成、稳定、固溶强化 γ 相，提高耐孔蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀能力，防止焊后出现过多铁素体而使焊缝金属脆化等重要作用。因此，氮已成为双相不锈钢中不可缺少的重要合金化元素。准确控制钢中氮含量，是冶炼双相不锈钢的重要工艺措施。

1. 中频感应炉冶炼双相不锈钢时的控氮操作要点

中频感应炉冶炼全过程均在大气中进行，炉料和钢液会从大气中吸收氮。因此，整个冶炼过程中，钢液含氮量逐步增加。必须从各个环节来减少增氮量和控制含氮量，才能保证钢中含氮量合格。

(1) 控制由炉料带入的氮量 控制由该钢返回料、铬铁、原料纯铁等带入的氮量。通过配料计算平衡得出炉料平均含氮（不包括含氮合金）量不超过成品含氮量的 30%。

(2) 减少熔化期钢液增氮量 冶炼镍、铬奥氏体不锈钢时，熔化期钢液吸收氮量，约占成品钢中含氮量的 40% ~ 50%，是冶炼过程吸收氮量最多的时期。控制熔化期钢液增氮量，是准确控制成品含氮量的关键环节。

熔化期钢液增氮主要来源于以下两方面：

1) 在铬铁加热和熔化过程中，自大气中吸收氮。通常使用的真空微碳铬铁吸氮量，是铝热法微碳铬铁的 15 ~ 20 倍。前者从 700℃ 开始吸氮，到熔化前吸氮量（质量分数）达到 4% 以上。因此，中频感应炉冶炼双相不锈钢时，真空微碳铬铁不准随炉料加入加热熔化，可以直接加入熔清后的钢液中，不会发生增氮。铝热法微碳铬铁应装入坩埚中下部的高温区，坩埚下部应装入易熔的返回料，以加速铬铁熔化。

2) 熔化末期熔池形成之后，高温钢液从大气中吸收氮，是熔化期钢液增氮的

另一原因。这种增氮量远少于铬铁的吸氮量。通过增加底渣用量,增加萤石比例,提高炉渣的流动性,使炉渣具有良好的覆盖作用,可以降低来自大气的吸收氮量。同时,为了减少炉气的流动,大型感应炉应配备液压移动炉盖。

(3) 出钢、浇注过程减少钢流吸氮或逸出 出钢和浇注过程中,钢液增氮量约占成品含氮量的5%~8%,应该给予重视。为此,应注意以下操作:

1) 控制出钢温度不能过高,一般应控制在低于1600℃。因为,氮在钢液中的溶解度随温度的升高而下降。冶炼含氮量(质量分数)为0.30%~0.45%的高铬低镍不锈钢时,当出钢温度为1600℃时,出钢量为5t,浇注前分析含氮量比炉内降低了7%~14%。因此,应严格控制出钢温度,减少氮自钢流中逸出。

2) 浇注时为了减少钢中含氮量的变化和二次氧化,可采用氩气保护注流浇注。注流氩气保护装置参阅本书3.3.4节有关内容。

2. 真空感应炉冶炼双相不锈钢中含氮量的控制

利用真空感应炉冶炼含氮双相不锈钢,是近期发展的新的真空冶炼技术。如何在真空下对钢液进行氮合金化,是必须解决的技术问题。目前采用两种钢液合金化方法:一种是向炉内充入高纯氮气,控制液面上方 p_{N_2} 的压强,使氮溶入钢液,达到氮合金化目的;另一种是将含氮合金,在一定 p_{N_2} 压强下加入钢液,达到氮合金化目的。前一种氮合金化方法尚处于研究阶段,生产上暂无应用。后一种氮合金化方法已开始得到应用。以下仅介绍后一种方法的操作要点。

(1) 含氮合金的选择 可用于冶炼双相不锈钢的含氮铁合金有两种:一种是含 $N=3.0\% \sim 5.0\%$ (质量分数)的低氮级含氮铬铁;另一种是含 $N=8\% \sim 10\%$ (质量分数)的高氮级含氮铬铁。这两种含氮铬铁的化学成分,可参阅参考文献[5]。

含氮铬铁的品质,一方面取决于Cr、Si、C、P、S含量,更重要的是含氮量的均匀性和稳定性。用熔化法生产的低氮级含氮铬铁,在含氮量的均匀性和稳定性方面,要优于真空法生产的高氮级氮化铬铁。因此,使用前要采样分析含氮铬铁的含氮量是否均匀和稳定,然后通过试用加以确认,再大量使用。

氮化锰铁、氮化金属锰,适用于冶炼高锰含氮钢种。双相镍铬不锈钢因含锰量低而不能使用。这两种含氮锰合金中,氮的含量是均匀的,含氮量稳定、熔点低,加入后能迅速熔化。

(2) 钢液氮合金化操作 真空感应炉冶炼含氮双相不锈钢时,氮合金化是在精炼期末进行。加氮操作的关键是根据氮的加入量,确定冶炼空间充入氮气的压强。在此氮分压强下,保持氮的回收率达到100%。

利用氮在不锈钢中的溶解度 $[N]$ 与氮气压强 p_{N_2} 、温度 T 、合金元素对氮的相互作用系数的计算式,可以得出 $[N]$ 与 p_{N_2} 的对应数据。该计算式如下:

$$\text{Lg}[N] = -188/T - 1.25 - [(3280/T - 0.75)(0.13\%C + 0.047\%Si + 0.01\%N$$

$$-0.01\% \text{ Mo} - 0.025\% \text{ Mn} - 0.045\% \text{ Cr}] + \frac{1}{2} \lg(p_{\text{N}_2}) \quad (7-1)$$

从式 (7-1) 可以看出：气相中氮气压强 p_{N_2} 越高，氮在钢液中溶解度 $[\text{N}]$ 越高。在一定氮分压强下，加入钢液的氮量低于溶解度时，氮的回收率将达到 100%。

利用式 (7-1) 计算 1600℃ 时，双相不锈钢 00Cr23Ni9Mo3N 和奥氏体不锈钢 0Cr25Ni19NbN 在不同氮气压强时，氮在钢中的溶解度，其结果如图 7-15 所示。该图可以用来作为真空感应炉冶炼含氮双相不锈钢时，在钢液加氮时选择充氮压强的参考使用。纵坐标为钢液的加氮量，横坐标为冶炼空间充氮气的最低压强。

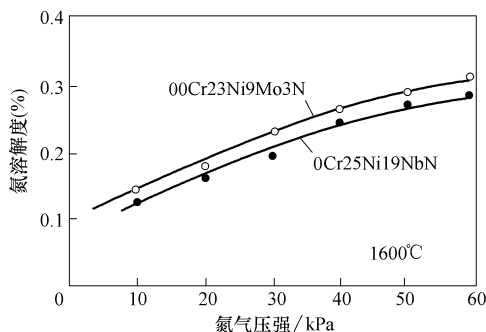


图 7-15 炉内 p_{N_2} 对镍铬不锈钢中氮溶解度的影响

双相不锈钢中，含 $\text{N} \leq 0.20\%$ （质量分数）时， $p_{\text{N}_2} \geq 30 \text{ kPa}$ ；含 $\text{N} = 0.21\% \sim 0.25\%$ （质量分数）时， $p_{\text{N}_2} \geq 50 \text{ kPa}$ ；含 $\text{N} = 0.26\% \sim 0.30\%$ （质量分数）时， $p_{\text{N}_2} \geq 60 \text{ kPa}$ ；含 $\text{N} = 0.31\% \sim 0.35\%$ （质量分数）时， $p_{\text{N}_2} \geq 70 \text{ kPa}$ 。

(3) 含氮钢液的出钢与浇注 真空感应炉冶炼双相不锈钢的出钢与浇注温度不宜过高，应控制在低于 1600℃。从出钢浇注一直到钢锭凝固，必须保持氮合金化时炉内的氮气压强。否则会发生氮的逸出，使钢锭冒涨或内部产生气泡，致使钢锭报废。

总之，真空感应炉是冶炼双相不锈钢的最佳工艺。它不仅能准确地控制含氮量，还能控制相比例，降低钢中各类夹杂物含量等。可以认为，该工艺将不断完善，成为冶炼双相不锈钢的重要工艺，并将得到广泛的应用。

7.3.4 双相不锈钢电渣重熔的操作要点

电渣重熔是与中频感应炉组成双联工艺，生产热塑性较低，对夹杂物要求严格的钢号。双相不锈钢电渣重熔的工艺操作要点有以下几方面。

1. 电渣重熔用渣系的选择

降低双相不锈钢中的含硫量、硫化物夹杂物和 D 类球状氧化物夹杂，是重熔的主要目的。为此，在重熔用渣料的选择方面，应要求脱硫和去除氧化物夹杂的能力强。首先，应当选用 CaF_2 - Al_2O_3 - CaO 渣系重熔。渣中 $\text{CaO} = 5\% \sim 10\%$ （质量分数，下同）， $\text{CaF}_2 = 60\% \sim 65\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\% \sim 25\%$ ， FeO 等总重小于 1.0%。重熔用渣应预先经过精炼，降低不稳定氧化物含量，提高渣的精炼能力。

2. 对自耗电极的质量控制

中频感应炉冶炼时,不宜使用铝终脱氧。应当使用硅钙或硅钡合金终脱氧。这样为电渣重熔过程降低夹杂物含量创造条件。

自耗电极表面应进行去除氧化层的处理。小型自耗电极用酸洗处理,大型自耗电极用剥皮处理,以减少带入钢中的氧量。

自耗电极含硫量(质量分数)应控制在小于0.010%,为电渣重熔后使含硫量达到0.005%创造条件。

3. 电渣重熔工艺控制及含氮量的变化

电渣重熔双相不锈钢时,应制订出低熔速、浅熔池的工艺参数。在保证电渣钢锭表面质量的前提下,执行上述工艺原则。

电渣重熔过程钢中,含氮量保持稳定。氮沿钢锭高度分布比较均匀。

7.3.5 双相不锈钢中锰和硫含量的控制

双相镍铬不锈钢中含锰量(质量分数)通常小于2.5%。锰在钢中主要以MnS形态沿晶界分布。由于MnS易溶于含氯离子的酸性介质中,就成为孔蚀的源头。随钢中MnS含量的增加,双相不锈钢耐孔蚀性能下降。因此,控制钢中含锰量、降低含硫量,就成为双相不锈钢冶炼成分控制的重要内容之一。

控制钢中MnS含量的关键,是降低含硫量。当钢中含硫量(质量分数)小于0.005%时,双相不锈钢的耐孔蚀性能得到明显的改善。此时,钢中含锰量应控制在0.40%~0.50%。下面着重介绍双相不锈钢冶炼过程钢中含硫量和含锰量的控制要点。

1. 冶炼原材料的选择

中频感应炉和真空感应炉冶炼过程使用的脱硫方法大致相同,脱硫效果差别不大。为了保持冶炼成品含硫量(质量分数)达到0.0050%水平,对原材料中的含硫量提出严格的要求。这些要求在原材料质量标准中均能达到。

以中频感应炉冶炼00Cr25Ni7Mo4N钢的配料为例,对原材料的质量提出要求,特别是对C、P、S等的要求。

表7-10列出中频感应炉冶炼00Cr25Ni7Mo4N钢100kg的配料。下面对表中内容作说明:

(1) 冶炼钢的控制目标和配料成分 钢的冶炼控制目标列于表中,即各成分(质量分数,%)为: C0.025, Si0.40, Mn0.50, P0.025, S0.005, Cr25.0, Ni7.0, Mo3.5, N0.28。

钢的配料成分(质量分数,%)总计为: C0.0236, Si0.61, Mn0.44, P0.0197, S0.0140, Cr25.0, Ni7.0, Mo3.5, N0.273。

(2) 关于元素含量的说明

1) 碳元素含量(质量分数)。碳的配料成分(质量分数)为0.0236%,中频感应炉冶炼后,由于冶炼过程增碳(质量分数)0.004%左右,成品含碳量约小于

表 7-10 中频感应炉冶炼 00Cr25Ni7Mo4N 钢 100kg 的配料单

序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%)								
				C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
				≤0.030	≤0.80	≤1.20	≤0.035	≤0.020	24.0 ~ 26.0	6.0 ~ 8.0	3.0 ~ 4.0	0.24 ~ 0.32 ^①
	炉料名称	主要成分(质量分数,%)	加入量/kg	0.025	0.40	0.50	0.025	0.005	25.0	7.0	3.5	0.28 ^②
1	本钢返回料	C0.025, Si0.40, Mn0.50, Cr25, Ni7.0, P0.020, S0.005, N0.28	30	0.0075	0.12	0.15	0.0060	0.0015	7.5	2.1	1.05	0.084
2	铝热法铬铁 FeCr69(0.03)	C0.03, Si1.0, Cr70, P0.030, S0.025, N0.030	21.9	0.0066	0.22	—	0.0066	0.0044	15.34	—	—	0.007
3	氮化铬铁 (FeNCr3-B)	C0.06, N5.0, Cr60, Si2.5, P0.030, S0.040	3.6	0.0022	0.09	—	0.0010	0.0014	2.16	—	—	0.18
4	钼铁 (FeMo70)	C0.10, Si1.5, P0.05, S0.10	3.5	0.0035	0.05	—	0.0018	0.0035	—	—	2.45	—
5	电解镍 (Ni9990)	C0.01, Si0.002, P0.001, S0.001	4.9	0.001	—	—	—	—	—	4.9	—	—
6	电解金属锰 (DJMnC)	C0.020, Mn99.9, P0.001, S0.035, Si0.01	0.25	—	—	0.25	—	—	—	—	—	—
7	原料纯铁 (YT2)	C0.008, Si0.03, P0.012, S0.009, Mn0.12, N0.005	35.85	0.0028	0.011	0.04	0.0043	0.0032	—	—	—	0.002
8	硅钙合金 (Ca31Si60)	Cl.0, Ca31, Si60, P0.04, S0.05	(0.20) ^③	—	0.12	—	—	—	—	—	—	—
9	炉料合计	—	100.00	0.0236	0.61	0.44	0.0197	0.0140	25.0	7.0	3.5	0.273

① 此行数据为钢的化学成分。
② 此行数据为计算配料的化学成分
③ 脱氧用硅钙合金,不计入配料总量。

0.028%。真空感应炉冶炼有降碳能力，成品含碳量可控制在0.015%~0.020%。

2) 硅元素含量（质量分数）。硅的配料成分为0.61%。中频感应炉冶炼时，熔化期硅脱氧消耗约0.2%，熔清后钢液含硅量，约为0.40%。

3) 氮元素含量（质量分数）。随坩埚装入的炉料带入的氮量应少于成品含氮量的30%。扣除氮化铬铁带入的含氮量0.18%，由炉料带入的含氮量为0.093%，符合要求。

4) 硫元素含量（质量分数）。配料含硫量为0.0140%，与目标含量0.005%差距为0.009%。这个差距将通过脱硫工艺使含硫量从0.014%降低到0.005%。

(3) 冶炼用原材料的综合要求

1) 对含硫量要求。配料含硫量（质量分数）不得大于0.014%，应尽量降低配料含硫量。因为，碱性渣+沉淀脱硫率为60%，配料含硫量（质量分数）为0.014%时，成品含硫量（质量分数）为0.0056%。

2) 对含碳量要求。要求配料含碳量（质量分数）应达到不大于0.022%应尽量降低中频感应炉冶炼配料含碳量。真空感应炉配料含碳量可以提高到0.030%~0.035%。

3) 对含磷量要求。配料含磷量（质量分数）应控制在不大于0.020%。

2. 碱性还原渣脱硫

利用碱性还原渣在中频感应炉和真空感应炉冶炼镍铬合金钢时，脱硫率可以达到40%~55%，钢中最低含硫量（质量分数）达到0.0080%~0.0060%。

(1) 碱性还原渣的制备 碱性还原渣由 $\text{CaO} = 80\%$ （质量分数，下同）、 $\text{CaF}_2 = 20\%$ 组成，经熔化精炼后，破碎成0~5mm粒度使用。原材料由 $\text{CaO} \geq 90\%$ 活性石灰和 $\text{CaF}_2 \geq 92\%$ 萤石，按照上述比例配料。烘烤干燥后，在单相石墨电极化渣炉（电渣重熔化渣炉）中进行熔化和精炼。精炼时，用铝粉加入熔渣，将渣中 FeO 、 SiO_2 、 MnO 还原，降低其含量以提高 CaO 活度。精炼渣注入铁模，冷却后破碎待用。

(2) 碱性还原渣的使用方法 碱性还原渣使用前应烘烤至400℃左右，除去水分。中频感应炉用量（质量分数）为0.30%~0.40%，真空感炉用量为0.15%~0.20%。渣料粒度0~5mm，大型炉为0~10mm。

装料前，将碱性还原渣料装入坩埚底部；然后装入易熔炉料，如返回料；再依次装入其他炉料。熔化期成渣后即进行脱硫反应。使用时，应根据脱硫效果适时调整渣量。

3. 活性石灰粉脱硫

真空感应炉冶炼双相不锈钢时，为了增强脱硫效果，可以补充使用活性石灰粉脱硫。脱硫率可以达到30%~40%，最低含硫量（质量分数）达到0.005%~0.003%。

使用方法：活性石灰粉应保持新鲜干燥状态，分期分批加入炉内和钢液表面。

装料前，在坩埚底部装一批；加料后期装入第二批；熔清后加入第三批，并启动电磁搅，取样分析含硫量。每间隔一定时间，连续取样分析含硫量，直至得到稳定含硫量，停止脱硫。

4. 沉淀脱硫

沉淀脱硫也是常用的脱硫方法。通过向脱氧良好的钢液中加入对硫亲和力强的元素，如钙、钡、稀土元素等，形成稳定的硫化物，减轻硫的危害和降低含硫量。

(1) 中频感应炉内的沉淀脱硫 中频感应炉冶炼镍铬不锈钢时，钢液终脱氧后，向钢包中加入质量分数为 0.20% ~ 0.30% 的混合稀土合金，可以实现脱硫率 30% ~ 45%，最低含硫量可以达到 0.013%（质量分数，下同）。如果原始含硫量降低到小于 0.010% 时，加入混合稀土合金，可使最低含硫量达到 0.005% 左右。

(2) 真空感应炉内沉淀脱硫 在精炼期结束后，向钢液加入稀土元素或合金，可以实现深度脱硫。当稀土元素加入量为质量分数 0.20% 时，脱硫率可达 40% 左右；加入量增加到 0.30% 时，脱硫率可达 60%。因此，当前期采用碱性渣脱硫，后期采用沉淀脱硫，如果原配料含硫量为 0.014%（质量分数，下同）时，真空感应炉冶炼双相钢的含硫量将达到 0.005%。

综上所述，利用中频感应炉冶炼 + 电渣重熔，可以生产含硫量小于 0.0040%（质量分数，下同）的双相不锈钢。利用真空感应炉控制配料含硫量小于 0.014% 时，完全可以生产含硫量为 0.0050% 的双相不锈钢。

总之，控制原料含硫量、采取有效地脱硫工艺方法是生产低硫双相不锈钢的关键。

5. 双相不锈钢中含锰量的控制

(1) 锰对双相不锈钢耐孔蚀性的影响 锰对耐孔蚀性能的不利影响，是由于锰与硫形成 MnS ，成为孔蚀之源。如果钢中含硫量降低到 0.005%（质量分数，下同），含锰量控制在 0.60% 时，钢的耐孔蚀性会得到显著改善（见表 7-7 中数据）。因此，只要钢中含硫量达到 0.005% 时，含锰量控制在 0.50% ~ 0.60% 是适宜的。

锰对含钼双相不锈钢的孔蚀性能的影响不明显。图 7-16 示出含锰量对双相不锈钢孔蚀电位的影响。其中对含钼钢无影响，对不含钼钢随着含锰量增加，孔蚀电位下降，孔蚀性能变差。锰量对双相不锈钢孔蚀速度的影响见图 7-17。由此可见，在含钼双相不锈钢中，含锰量可以适当提高；不含钼的双相不锈钢中，在降低含硫量的前提下，应将含锰量（质量分数）控制在 0.50% 左右。

(2) 双相不锈钢中锰的脱氧作用 双相

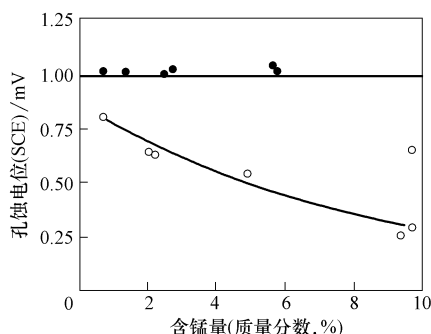


图 7-16 锰对双相不锈钢孔蚀电位的影响
(5% H_2SO_4 + 3% NaCl 溶液, 35℃)

○—25Cr5NiN ●—25Cr8NiMoN

不锈钢的炉料中,硅、锰、碳含量均很低。熔化期钢液主要依靠硅、锰脱氧以减少铬的氧化。锰的脱氧产物 MnO 与钢液中 SiO_2 结合,形成低熔复合氧化物 MnO-SiO_2 , 熔点 1291°C , 密度 $3.72\text{g}/\text{cm}^3$, 容易从钢液上浮排除。因此,从钢液脱氧和夹杂物去除考虑,钢中含锰量应控制在一定水平。通常作为熔化期预脱氧和防止钢液过氧化出发,炉料配料含锰量(质量分数)不应低于 0.50% 。

总之,双相不锈钢含锰量(质量分数)保持在 0.50% 左右比较合理。

7.3.6 双相不锈钢钢液的脱氧制度

脱氧制度对钢中非金属夹杂物的形态和数量产生重要的影响。对双相不锈钢性能影响最大的是硫化夹杂和球状氧化物夹杂,前者通过降低含硫量和调整含锰量得到有效控制;后者通过制订合理的脱氧制度加以解决。下面介绍冶炼双相不锈钢的脱氧制度。

1. 中频感应炉冶炼时的脱氧制度

钢中 D 类球状氧化物夹杂为脆性不变形夹杂物。当钢热变形时夹杂物不变形,在夹杂物与钢的界面处就产生裂纹。这些裂纹就成为金属断裂和腐蚀的源头。

D 类球状氧化物是由 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 等组成的尖晶石型复合氧化物,其组织结构简单,表示为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 。这些复合氧化物主要来源于炉衬、炉渣和脱氧元素。因此,应从这三方面解决问题。

(1) 钢液的扩散脱氧操作要点 扩散脱氧应使用低碱度中性炉渣。用高铝耐火砖碎块(Al_2O_3 的质量分数为 $50\% \sim 70\%$, SiO_2 的质量分数为 $30\% \sim 40\%$)或粘土耐火砖碎块(Al_2O_3 的质量分数为 $30\% \sim 35\%$, SiO_2 的质量分数为 $55\% \sim 65\%$)加入少量萤石造渣。扩散脱氧时,炉渣应具有较好的流动性。这种低碱度渣减少形成 D 类夹杂物。

扩散脱氧剂选用硅铁粉(Si 的质量分数 $\geq 70\%$)或硅钙粉(Si 的质量分数 $\approx 50\%$, Ca 的质量分数 $\geq 30\%$),不能使用铝粉或铝石灰,以减少形成 D 类夹杂的机会。

扩散脱氧时,钢液温度应保持在 1580°C 左右;脱氧剂用量(质量分数)为 $0.10\% \sim 0.20\%$,分 4~5 批加到渣层,每批间隔时间约 $10 \sim 15\text{min}$ 。扩散脱氧总时间,钢液在还原渣层下保持时间随炉子容量不同而异:1t 以下炉容不少于 40min ; 2~4t 炉容不少于 60min ; 5~10t 炉容不少于 80min 。渣子流动性和保持时

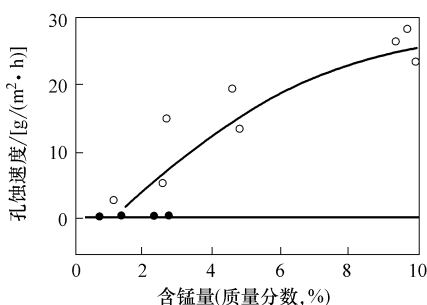


图 7-17 含锰量对双相不锈钢孔蚀速度的影响
($50\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3 + 0.05\text{M HCL}$, 50°C)
○—25Cr5NiN ●—25Cr8NiMoN

间是取得良好脱氧效果的关键。

(2) 钢液的终脱氧操作要点 终脱氧剂选用硅钙合金 (Ca 的质量分数为 28% ~ 31% , Si 的质量分数为 55% ~ 65%) 或硅钡合金 (Ba 的质量分数为 25% ~ 30% , Si 的质量分数为 35% ~ 40%) , 合金的块度约为 10 ~ 20mm。

终脱氧剂的用量 (质量分数) 约 0. 10% ~ 0. 20% , 随炉容增大用量递减。

2. 真空感应炉冶炼双相不锈钢的脱氧制度

真空感应炉内利用碳脱氧, 可以生产夹杂物少、纯净度高的双相不锈钢。为了保持真空下碳脱氧过程的顺利进行, 应当做好下列操作。

(1) 确定真空碳脱氧的用碳量 真空碳脱氧反应, 主要发生在熔化期末与精炼期初。还原钢中氧所需要的碳量, 可以通过炉料提供, 或加入碳块来补充不足。因此, 炉料中的碳、氧含量应匹配得当。但是, 炉料带入的氧量只能近似地进行估算或凭经验确定。根据炉料带入的氧量, 按下式计算出理论脱氧用碳量 $[C]_T$:

$$[C]_T = 0.75 \left([O]_L - [O] \right) \tag{7-2}$$

式中 $[O]_L$ ——炉料带入的氧量 (质量分数) (%) ;

$[O]$ ——冶炼成品钢中含氧量, 不锈钢含氧量 (质量分数) 为 0. 004% ~ 0. 010% 。

炉料带入氧量 $[O]_L$, 可以通过配料单和主要炉料含氧量 (见表 7-11) 计算得出。以 00Cr25Ni7Mo4N 双相不锈钢为例计算脱氧用碳量。

表 7-11 真空感应炉冶炼用炉料含氧量

炉料名称	状 况	含氧量 (质量分数, %)	备 注
本钢返回料	酸洗或重熔	0. 008 ~ 0. 010	估计值
普通原料纯铁	酸洗、铝镇静	0. 010 ~ 0. 020	实物分析
优质精炼纯铁	真空精炼 (VOD)	0. 003 ~ 0. 008	参考
微碳铬铁	铝 (硅) 热法	0. 100 ~ 0. 200	实物分析
微碳铬铁	真空还原法	0. 200 ~ 0. 500	实物分析

从表 7-10 的配料单中的本钢返回料、微碳铬铁、含氮铬铁、原料纯铁等主料的加入量, 参照表 7-11 中含氧量 (取平均值), 可以计算出炉料的平衡含氧量 (质量分数) 约为 0. 046% 。

设定成品钢中含氧量为 0. 0070% (质量分数, 下同), 利用式 (7-2) 可以计算出脱氧用碳量为 0. 029% 。

从表 7-10 配料单中可知, 由炉料带入的碳量为 0. 0236% (质量分数, 下同)。若将成品钢中含碳量控制在 0. 020% 时, 则由炉料可提供的脱氧用碳量为 0. 004% 。因此, 尚需要补充加入脱氧用碳量为 0. 025% 。

综上所述, 对真空碳脱氧用碳量只是理论分析, 只具有提示性作用。因为许多影响因素尚未纳入, 最终还需要通过实践积累起切合实际的数据, 用于指导生产。

(2) 熔化期碳脱氧的操作要点

1) 补充脱氧用石墨碳块分两次使用,一部分约70%左右随炉料加入,或在二次加料时加入。这部分碳供熔化期脱氧用。余下的碳可在精炼期加入钢液,供精炼期脱氧用。

2) 熔化期碳脱氧操作应注意以下两点:

① 防止炉料熔化时钢液喷溅。应适时调整炉内压强,利用充入氩气进行调节。通常熔化期炉内氩气压强保持在3kPa左右。

② 熔清后控制钢液沸腾强度,保持平稳的沸腾强度。炉内氩气压强不变,可适当降低加热功率,以维持平稳沸腾。当沸腾逐渐趋于平静后,冶炼应转入精炼期。

(3) 精炼期内碳脱氧操作要点

1) 抽出炉内氩气,使真空度达到精炼期要求,通常为0.5~2Pa(炉容小要求高、炉容大则低)。调高钢液温度到1580~1600℃。取钢样分析。

2) 根据分析含碳量来确定脱氧操作。若含碳量达标,可以不补加碳;否则应补加适量碳。如果液面氧化膜出现,应加入少量碳进行还原,以消除氧化膜。

(4) 双相不锈钢冶炼时终脱氧操作 钢液合金化结束后,是否进行终脱氧操作,对于双相不锈钢不是很重要的问题。如果需要终脱氧,只能使用镍镁合金(Mg的质量分数为15%~25%),用量(质量分数)约0.05%~0.10%,加入前炉内应充入保护气体,压强不应小于30kPa。用其他终脱氧剂无益而只会增多夹杂物。

第 8 章 高锰奥氏体铸钢的冶炼

8.1 高锰奥氏体铸钢的概况

8.1.1 高锰奥氏体铸钢的含义

通常将含 $C = 0.70\% \sim 1.50\%$ （质量分数，下同）、 $Mn = 10\% \sim 15\%$ 并含有少量铬、镍、钼等合金元素，具有高强度、高韧性、高抗磨性及加工硬化倾向很强的奥氏体铸钢统称为高锰奥氏体铸钢，简称为高锰钢。

随着高锰钢系的发展，又将含 $Mn = 6\% \sim 8\%$ （质量分数，下同）的中锰钢和含 $Mn = 15\% \sim 19\%$ 的超高锰钢列入高锰钢系中。为此，高锰钢包括含 $C = 0.70\% \sim 1.50\%$ 、 $Mn = 6\% \sim 19\%$ 的全部钢类的钢系。

铸态高锰钢质脆，无法使用。需要经过固溶处理之后才能获得上述性能，方可使用。

8.1.2 高锰钢的特性

高锰钢有别于其他高合金钢，具有自身的特性。这些特性为其使用提供了非常重要的条件。

1. 高锰钢的组织特点

钢的铸态组织由基体奥氏体、碳化物和共析体组成。碳化物 $(Fe, Mn)_3C$ 沿晶界呈网状分布。钢的铸态组织很脆，需要固溶处理后才能使用。

固溶处理为 $1050 \sim 1100^\circ\text{C}$ 加热淬水，又称水韧处理。固溶处理使网状碳化物消失，溶入奥氏体，在室温下得到单一奥氏体组织。经过固溶处理，钢的强度、塑性、韧性大幅度的提高。

2. 高锰钢的冷加工硬化特点

高锰钢的冷加工硬化倾向很强，极易产生冷变形硬化。这个特点为高锰钢的扩大使用提供了有利条件。

具有奥氏体组织的高锰钢工件，在使用条件下经受冲击、挤压、磨损载荷作用时，工件表面发生塑性冷变形，伴随着 $A \rightarrow \alpha'$ 奥氏体向马氏体转变。由于大量马氏体的产生，使钢的硬度明显升高而硬化，从而提高了表层的耐磨性。同时，钢件心部仍然保持高强度和高韧性。这个特点使高锰钢在冲击、挤压、磨损载荷下，是优良的耐冲击、抗磨损材料。

3. 高锰钢的铸造工艺性能特点

高锰奥氏体铸钢中含碳量和含锰量高，钢液的流动性良好，具有很好的充型能力，适合低温快浇获得优质铸件。但是，由于高锰钢的导热性低，钢液凝固速度慢，容易产生粗晶而导致裂纹与脆化。另外，高锰钢的体积收缩率大，高温浇注后容易产生缩孔和疏松等缺陷。这些缺陷可以通过控制浇注工艺等措施加以解决。

8.1.3 高锰钢的分类与化学成分

根据含锰量，高锰钢可分为以下三类：中锰钢，含 Mn = 6.0% ~ 8.0%（质量分数，下同）；高锰钢，含 Mn = 11.0% ~ 14.0%，超高锰钢，含 Mn = 16.0% ~ 19.0%。

表 8-1 和表 8-2 列出高锰奥氏体铸钢，以及超高锰、中锰奥氏体钢的化学成分。表中所列的钢号是国内常用的高锰钢和国外具有代表性的高锰钢。

表 8-1 高锰奥氏体铸钢的化学成分

钢 号	化学成分（质量分数，%） ≤								
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	P	S	其他
CB/T 5680—1998									
ZG Mn13—1	1.00 ~ 1.45	11.00 ~ 14.00	0.30 ~ 1.00	—	—	—	0.090	0.040	—
ZG Mn13—2	0.90 ~ 1.35	11.00 ~ 14.00	0.30 ~ 1.00	—	—	—	0.070	0.040	—
ZG Mn13—3	0.95 ~ 1.35	11.00 ~ 14.00	0.30 ~ 0.80	—	—	—	0.070	0.035	—
ZG Mn13—4	0.90 ~ 1.30	11.00 ~ 14.00	0.30 ~ 0.80	1.50 ~ 2.50	—	—	0.70	0.040	—
ZG Mn13—5	0.75 ~ 1.30	11.00 ~ 14.00	0.30 ~ 1.00	—	0.90 ~ 1.20	—	0.070	0.040	—
ASTM/A128M—1993									
UNS J91109（A）	1.05 ~ 1.35	≥11.0	1.00	—	—	—	0.070	0.040	—
UNS J91119（B—1）	0.90 ~ 1.05	11.5 ~ 14.0	1.00	—	—	—	0.070	0.040	—
UNS J91129（B—2）	1.05 ~ 1.20	11.5 ~ 14.0	1.00	—	—	—	0.070	0.040	—
UNS J91139（B—3）	1.12 ~ 1.28	11.5 ~ 14.0	1.00	—	—	—	0.070	0.040	—
UNS J91149（B—4）	1.20 ~ 1.35	11.5 ~ 14.0	1.00	—	—	—	0.070	0.040	—

(续)									
钢 号	化学成分 (质量分数,%) ≤								
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	P	S	其他
ASTM/A128M—1993									
UNS J91309 (C)	1.05 ~ 1.35	11.5 ~ 14.0	1.00	1.50 ~ 2.50	—	—	0.070	0.040	—
UNS J91459 (D)	0.70 ~ 1.30	11.5 ~ 14.0	1.00	—	—	3.00 ~ 4.00	0.070	0.040	—
UNS J91249 (E—1)	0.70 ~ 1.30	11.5 ~ 14.0	1.00	—	0.90 ~ 1.20	—	0.070	0.040	—
UNS J91339 (E—2)	1.05 ~ 1.45	11.5 ~ 14.0	1.00	—	1.80 ~ 2.10	—	0.070	0.040	—

注：钢号栏中，() 内符号为 ASTM/A128M—1993 钢号。

表 8-2 超高锰、中锰奥氏体铸钢的化学成分

钢 号	化学成分 (质量分数,%) ≤								
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	V	P	S
ISO 13521—1999 (E)									
GX120Mn17	1.05 ~ 1.35	16.00 ~ 19.00	0.30 ~ 0.90	—	—	—	—	0.060	0.045
GX120Mn17—2	1.05 ~ 1.35	16.00 ~ 19.00	0.30 ~ 0.90	1.50 ~ 2.50	—	—	—	0.060	0.045
GX120MnMo7—1	1.05 ~ 1.35	6.00 ~ 8.00	0.30 ~ 0.90	—	0.90 ~ 1.20	—	—	0.060	0.045
ASTM/A128M—1993									
F	1.05 ~ 1.35	6.00 ~ 8.00	1.00	—	0.90 ~ 1.20	—	—	0.070	0.040

8.1.4 高锰钢的用途

1. 中锰钢的用途

中锰钢含 Mn = 6% ~ 9% (质量分数)，主要用于低冲击载荷下工作的部件，例如：矿山用矿石破碎机衬板，拖拉机履带板和普通耐磨部件等。

2. 高锰钢的用途

高锰钢含 Mn = 11% ~ 14% ，适用于强冲击载荷和冷挤压载荷下工作的部件。例如：挖掘机的斗齿，圆锥破碎机的轧面壁；破碎锥，锤击破碎机的锤头，铁路道岔，坦克履带板等。

3. 超高锰钢的用途

超高锰钢含 $Mn = 16\% \sim 19\%$ ，适用于高锰钢制造的部件，可以延长部件的使用寿命。超高锰钢还能用于制造无磁耐磨损的部件。

8.2 高锰钢中合金元素的作用与冶金控制

8.2.1 碳元素的作用与控制

1. 碳元素在高锰钢中的作用

碳元素是高锰钢中最重要的元素。高锰钢中含碳量（质量分数）为 $0.70\% \sim 1.45\%$ 。其作用有以下两方面：

(1) 形成和稳定奥氏体 碳是钢中形成和稳定奥氏体的主要元素。碳形成奥氏体的能力是锰的 60 倍。随着钢中碳含量的增加，奥氏体稳定性增强，奥氏体在高温和室温存在的区域扩大。

碳与锰匹配合适，可以保持固溶处理后获得单一的固溶体组织。碳、锰含量对固溶处理组织的影响如图 8-1 所示。从图中可知：对于中锰钢，碳、锰含量的调配更为重要。含碳量过低，会出现马氏体；含碳量过高，又会出现碳化物。

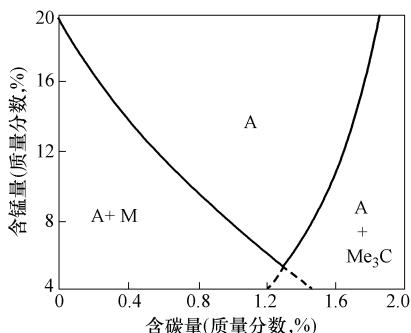


图 8-1 碳、锰含量对固溶处理组织的影响

A—奥氏体 M—马氏体 Me_3C —碳化物

(2) 奥氏体的固溶强化和碳化物强化 碳是使高锰钢实现固溶强化和碳化物强化，提高强度和耐磨损性能的主要元素。通过固溶处理，碳化物完全溶解使钢强化；通过固溶处理 + 时效处理，又使碳化物呈弥散状析出在奥氏体基体上，使钢进一步强化。由此可见，碳对强化高锰钢起着重要作用。

2. 碳对高锰钢力学性能的影响

(1) 碳对高锰钢冲击韧度的影响

冲击韧度是评价高锰钢在冲击载荷作用下使用的重要力学性能。图 8-2 示出碳对高锰钢冲击韧度的影响。从图中可以看出：随着钢中含碳量的增加，固溶处理后，钢的室温 ($20^\circ C$) 和 $-40^\circ C$ 低温冲击韧度下降。这是因为碳对奥氏体的固溶化效果随含碳量的升高而增强，而

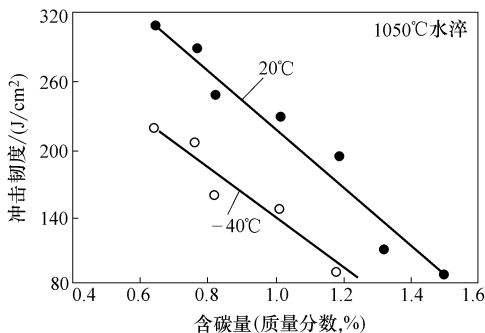


图 8-2 碳对高锰钢冲击韧度的影响

注：高锰钢的化学成分（质量分数）： $Mn = 11.6\%$ 、 $Si = 0.58\%$ 、 $S = 0.032\%$ 、 $P = 0.096\%$ 。

韧度下降。

(2) 碳对高锰钢强度和塑性的影响 图 8-3 示出碳对高锰钢室温下抗拉强度和伸长率的影响。图中试验数据表明：含 Mn = 11.6%（质量分数）的高锰钢，室温强度随含碳的增加而升高，而钢的伸长率则下降，即塑性下降。当含碳量（质量分数）达到 1.40% 时，伸长率小于 15%，塑性进一步降低。

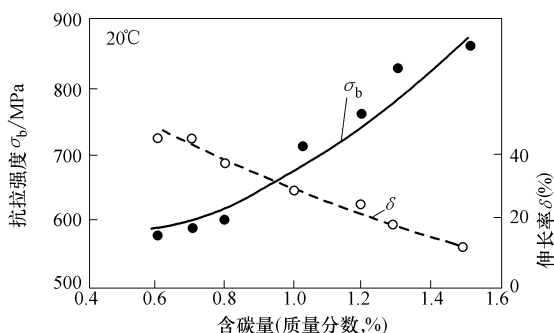


图 8-3 碳对高锰钢室温抗拉强度和伸长率的影响

注：高锰钢化学成分（质量分数）：Mn = 11.6%、Si = 0.58%、S = 0.032%、P = 0.096%。

总之，碳对高锰钢室温力学性能的影响非常明显。严格控制钢中含碳量，是获得优良综合力学性能的关键。

3. 钢中含碳量的冶金控制

在不同工作条件下使用的高锰钢部件，对钢材的强度、韧性有不同的要求，相对应冶炼钢中含碳量的要求也不相同。因此，根据高锰钢部件的工作条件来确定钢中含碳量是比较合理的。以下按此原则确定冶炼钢的含碳量。

(1) 高冲击、挤压载荷下工作部件用钢含碳量的控制 这种条件下工作的部件，多数属于厚壁而结构简单的部件。首先要求材质具有高的冲击韧性，对耐磨性能和强度要求居第二位。为此，冶炼配料时应将含碳量控制在中下限，以保证材质具有高的韧性。例如：含 C = 0.90% ~ 1.35%（质量分数，下同）的高锰钢，含碳量应控制在 0.90% ~ 1.00%。

(2) 低冲击、挤压载荷下工作部件用钢含碳量的控制 这种条件下工作的部件，多数属于薄壁而结构复杂的部件。要求材质强度高、耐磨性能好，而韧性居第二位。为此，冶炼配料时，含碳量应控制在中上限。以含 C = 0.90% ~ 1.35%（质量分数，下同）的高锰钢为例，含碳量应控制在 1.20% ~ 1.30%。

(3) 普通用途高锰钢含碳量的控制 普通用途的高锰钢铸件，其含碳量应根据结构而定。厚壁铸件冷速慢，碳化物容易偏析，含碳量应低控；薄壁铸件冷速快，碳化物析出量少，含碳量可以高控。结构简单的铸件，铸造应力小，允许含碳量高控；结构复杂的铸件，应力大容易产生裂纹，含碳量应低控。

8.2.2 锰元素的作用与控制

1. 锰元素在高锰钢中的作用

锰是高锰钢中重要性仅次于碳的合金元素。由铁、锰、碳组成的高锰钢中，锰的作用主要体现在以下两个方面。

(1) 形成和稳定奥氏体 锰形成奥氏体的能力比较弱，仅为镍的一半，但是锰具有强烈稳定奥氏体的作用。锰与碳配合，使高锰钢获得稳定的奥氏体组织。不同锰、碳含量与固溶处理后高锰钢的室温组织结构见图 8-1。从图中可知：当钢中含碳量一定时，随着含锰量提高，固溶处理后奥氏体稳定区域扩大。

(2) 锰的固溶强化作用 锰在钢中主要固溶于 γ 相中，形成置换式固溶体。因为锰的原子半径小，不能引起晶格强烈畸变，所以固溶强化效果不明显。少量锰存在于 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ 型碳化物中，能引起硬度升高。

2. 锰对高锰钢力学性能的影响

(1) 锰对高锰钢韧性的影响 锰能冲减因含碳量升高而引起高锰钢的脆化倾向。随着含碳量的增加，相应增加含锰量，可以保持高锰钢具有很高的冲击韧度。表 8-3 列出了锰、碳含量与高锰钢冲击韧度的关系。

表 8-3 锰、碳含量与高锰钢冲击韧度的关系

含锰量 (质量分数, %)		7.2	8.6	9.5	11.0	12.2	13.8
锰含量/碳含量		7.5	9.1	10.0	11.5	12.8	14.5
$\alpha_K / (\text{J}/\text{cm}^2)$	20℃	62.8	95.1	130.4	185.4	225.6	272.6
	-40℃	19.6	37.3	64.7	116.7	142.6	176.5

为了保持高锰钢良好的韧性，锰、碳含量之比保持在 8.5 ~ 10 比较适宜。过高含锰量会引起奥氏体晶粒粗大，铸态树枝状结晶发达等。给铸造质量带来不利影响。

(2) 锰对冷加工硬化性能的影响 含碳量一定时，随着含锰量的影响，奥氏体的稳定性增强，冷变形产生的马氏体量减少，冷加工硬化减弱，不利于高锰钢的使用；相反，随着含锰量的减少，奥氏体稳定性下降，冷变形产生的马氏体量增多，冷加工硬化增强，有利于高锰钢的使用。

(3) 促进奥氏体晶粒长大 锰是促进奥氏体晶粒长大的元素。随着钢中含锰量的增加，奥氏体晶粒长大趋势增强，会促进凝固过程树枝状结晶发达；铸件中引发柱状晶组织，严重时会引起穿晶断裂等铸造缺陷。

总之，高锰钢中的含锰量会对冲击韧度和铸造质量产生重要的影响。合理控制含锰量，对稳定高锰钢质量具有重要作用。

3. 钢中含锰量的冶金控制

高锰钢中含锰量的控制原则，与含碳量一样，应根据部件的使用条件而定。

(1) 高冲击、挤压载荷下工作部件用钢含锰量的控制 这种条件下工作的部

件，多数属于厚壁而形状简单的部件。为了减少碳化物析出，保持良好的韧性，应适当提高含锰量。冶炼配料时将含锰量控制在中上限。例如：含 $Mn = 11.0\% \sim 14.0\%$ （质量分数，下同）的高锰钢，含锰量应控制在 $12.5\% \sim 13.5\%$ ，锰、碳含量之比应在 $9 \sim 10$ 。

（2）低冲击、挤压载荷下工作部件用钢含锰量的控制 这种条件下工作的部件，多数属于薄壁而结构比较复杂的部件。为了得到良好的抗磨性能，希望具有较高的强度和硬度。因此，可以适当降低含锰量。冶炼配料时，将含锰量控制在中下限，锰、碳含量之比控制在 $8 \sim 9$ 。

（3）锰含量应配合钢中含碳量 高锰钢中锰、碳含量相互配合，以得到良好的使用性能。锰含量应跟随碳含量而调整，当含碳量高时，应相应调低锰含量；含碳量低时，可以相应调高锰含量。以锰来冲减因碳高而引起的脆化倾向，保持良好的综合力学性能。

8.2.3 硅元素的作用与控制

硅是高锰钢中的常规元素，在钢中含量（质量分数）小于 1.00% 。

1. 硅在高锰钢中的作用

（1）硅的脱氧作用 硅在高锰钢中的主要作用，是防止熔化期钢液的过氧化物和降低钢中非金属夹杂物。

硅的脱氧能力仅次于铝而高于锰。在有锰存在时，硅的脱氧能力得到提高。图 8-4 示出 1600°C 时锰对硅脱氧能力的影响。从图中数据可以推测出：在高锰钢中，当含 $Si \geq 0.20\%$ （质量分数，下同）时，钢液含氧量将达到约 0.0030% 。因此，从钢液脱氧出发，钢中含硅量为 $0.20\% \sim 0.30\%$ 就足够了。

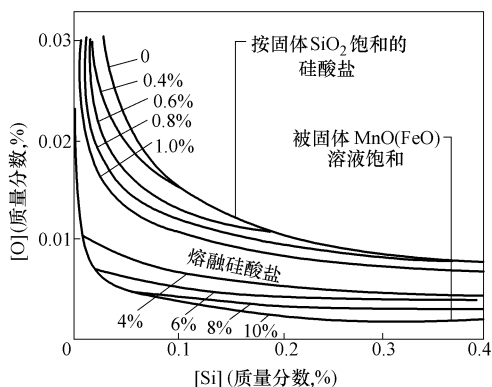


图 8-4 1600°C 时锰对硅脱氧能力的影响

（2）硅的强化作用 硅可以固溶于奥氏体中，起固溶强化作用。但是，当含硅量显示出强化作用时，又会促进高温下奥氏体晶粒粗化而降低钢的韧性。当钢中含硅量（质量分数）小于 1.00% 时，固溶强化作用很弱。

2. 钢中硅含量的冶金控制

硅在高锰钢中的含量（质量分数）应控制在 $0.30\% \sim 0.60\%$ ，主要用于脱氧和降低钢中非金属夹杂物。因为锰的脱氧能力弱，硅的脱氧能力强，两者结合使用时，脱氧产物 MnO 与 SiO_2 能形成液态密度低的硅酸锰（ $MnO-SiO_2$ ）复合氧化物自钢液中上浮排除，从而提高了脱氧效果。

高锰钢中含硅量不宜控制过高。当含硅量（质量分数）大于 0.80% 时，会促

进粗大碳化物析出、奥氏体晶粒粗化, 以及降低钢的韧性等不利影响。

8.2.4 磷元素的作用与控制

1. 磷在高锰钢中的作用

磷是钢中的常见元素, 在高锰钢中属有害元素, 其危害主要表现在以下几方面。

(1) 降低高锰钢的韧性 磷在奥氏体中溶解度很低, 室温时的溶解度约为 0.015%。磷在钢中主要以 Fe_3P 和 Fe_2P 低熔点化合物形式存在。钢液凝固时, 磷富集于树枝状结晶间, 形成磷偏析, 导致钢的韧性下降而脆化。表 8-4 列出含磷量对高锰钢冲击韧度的影响。

表 8-4 含磷量对高锰钢冲击韧性的影响

含磷量 (质量分数, %)	钢的冲击韧度 / (J/cm^2)				
	200℃	100℃	20℃	-20℃	-60℃
0.034	295.1	293.2	281.4	280.4	205.9
0.090	161.8	163.7	158.8	87.2	35.3

溶解于钢中的磷, 随着温度下降会沿晶界析出, 导致高锰钢的室温强度和塑性下降。表 8-5 列出含磷量对高锰钢力学性能与耐磨性的影响。

表 8-5 含磷量对高锰钢力学性能与耐磨性的影响

含磷量 (质量分数, %)	耐磨系数	室温力学性能			
		σ_b/MPa	δ (%)	φ (%)	$\alpha_k/(\text{J}/\text{cm}^2)$
0.07 ~ 0.09	1.00	689	20.1	17.6	162
0.07 ~ 0.09 + Ti	1.70	724	28.6	22.4	230
0.02 ~ 0.05	2.15	789	38.1	35.5	278

(2) 降低高锰钢耐磨部件的使用寿命 大多数高锰钢部件希望有良好的耐磨性能。随着含磷量升高耐磨性能下降, 表 8-5 中的耐磨系数表明, 钢中含磷量 (质量分数) 从 0.07% ~ 0.09% 降低到 0.02% ~ 0.05% 时, 耐磨系数提高了两倍。磷对高锰钢耐磨性能的危害, 是由于磷偏析和低熔点磷化物在冲击载荷作用下成为产生裂纹的源头。裂纹的扩展会导致部件断裂。因此, 降低含磷量是提高抗磨高锰钢部件使用寿命的关键。

2. 钢中含磷量的冶金控制

高锰钢标准中规定含 $\text{P} \leq 0.07\%$ (质量分数), 远高于合金钢的标准含磷量。对于高锰钢来讲, 希望把含磷量 (质量分数) 降低到 0.050% 的水平。但是, 由于原材料含磷量的限制和生产成本的限制, 使钢中含磷量普遍达到很低水平是有困难的。对要求性能特殊的高锰钢铸件, 可将含磷量 (质量分数) 控制在 0.050%。

感应炉冶炼高锰钢, 控制钢中含磷量的措施如下:

(1) 控制冶炼用原材料带入的磷量 感应炉冶炼高锰钢使用的原材料, 包括锰铁合金、碳素中高碳废钢、增碳用生铁, 以及高碳铁、高锰钢返回料等。其中含磷量较高的是中碳、高碳锰铁和高锰钢返回料。表 8-6 列出了感应炉冶炼高锰钢 ($\text{P} = 0.050\% \sim 0.070\%$) 对原材料含磷量的要求。

表 8-6 感应炉冶炼高锰钢对原材料含磷量的要求

原材料名称		标准牌号与规格	元素含量（质量分数,%）		
			C	P≤	S≤
电炉锰铁	低碳	FeMn88C0.2，GB/T 3795—2006	≤0.20	0.10	0.02
	中碳	FeMn78C2.0，GB/T 3795—2006	≤2.0	0.20	0.03
	高碳	GeMn78C8.0，GB/T 3795—2006	≤8.0	0.20	0.03
低磷铸造生铁		Z14，Z15，YB/T 14—1991	>3.3	0.06	Si<1.6
球墨铸铁用生铁		Q10-14，GB/T 1412—1985	>3.3	0.05	0.03
低磷硫高碳铁		自制增碳用高碳铁	>3.3	0.03	0.03
石墨块		电弧炉废石墨电极碎块	>95	0.03	0.03
碳素钢废料		碳的质量分数为0.40%~1.20%的碳素钢	0.40~1.20	0.035	0.035
高锰钢返回料		本钢返回使用	0.90~1.45	0.05~0.07	0.04

（2）冶炼高锰钢时合理调配炉料 针对不同品种确定不同含磷量，根据不同含磷量进行合理配料。这是控制高锰钢中含磷量的有效方法。

以下介绍中频感应炉部分返回料冶炼时，三种含磷量配料：

1）含磷量 0.070% 高锰钢 100kg 的配料。配料使用的原材料由本钢种返回料 30%，中、高碳锰铁，45 钢废料四种原材料组成。配料计算结果列于表 8-7。计算

表 8-7 含 P≤0.07%高锰钢 100kg 的配料

序号	炉料组成			化学成分（质量分数,%）				
				C	Si	Mn	P	S
				1.00 ~ 1.35	≤1.00	11.0 ~ 14.0	≤0.070	≤0.040 ^①
1	炉料名称	主要成分（质量分数,%）	加入量 /kg	1.20	0.50	13.0	0.070	0.040 ^②
2	本钢返回料（高磷）	C1.2，Si0.5，Mn13，P0.070，S0.040	30	0.36	0.15	3.9	0.021	0.012
3	中碳锰铁 FeMn78C2.0	C2.0，Si1.5，Mn90，P0.20，S0.030	5	0.10	0.08	4.0	0.010	0.0015
4	高碳锰铁 FeMn78C8.0	C8.0，Si1.5，Mn80，P0.20，S0.03	6	0.48	0.09	4.8	0.012	0.0018
5	废钢（45 钢）	C0.46，Si0.3，Mn0.6，P0.035，S0.035	59	0.27	0.18	0.35	0.020	0.020
6	炉料合计		100	1.21	0.50	13.05	0.063	0.035

① 此行数据为钢的化学成分。下同。
② 此行数据为计算配料的化学成分。下同。

结果是成品钢中含 $P \leq 0.070\%$ （质量分数），配料平衡含磷量（质量分数）为 0.063% 。主要带入磷的原材料是锰铁，占炉料重量的 11% ，带入约 35% 的磷。利用这种配料组成只能冶炼出 $P \leq 0.07\%$ （质量分数）的产品。

2) 含磷量（质量分数） 0.060% 高锰钢的配料。与含 $P = 0.07\%$ （质量分数）配料单相比，本配料为了降低含磷量，选用了含磷量较低的低碳锰铁代替中碳锰铁，所缺的含碳量用高碳铁补充。炉料组成包括：低、高碳锰铁、高碳铁、45 钢废钢、本钢种返回料五种原材料组成。配料计算结果列于表 8-8。计算结果表明，配料含磷量（质量分数）为 0.056% ，可以保持成品钢中含 $P \leq 0.060\%$ （质量分数）。原材料使用的高碳铁是自制的增碳材料。利用新坩埚烧结时，在洗炉烧结用碳素钢中，配入质量分数约 5% 石墨电极碎块，熔清完成坩埚烧结后，将钢液注入钢锭模中，冷却后取样分析制成。

表 8-8 含 $P \leq 0.06\%$ 高锰钢 100kg 配料单

序号	炉料组成			化学成分（质量分数，%）				
				C	Si	Mn	P	S
				1.00 ~ 1.35	≤ 1.00	11.0 ~ 14.0	≤ 0.060	≤ 0.040
1	炉料名称	主要成分（质量分数，%）	加入量 /kg	1.20	0.50	13.0	0.060	0.040
2	本钢返回料（中磷）	C1.2, Si0.5, Mn13, P0.065, S0.040	30.0	0.36	0.15	3.9	0.020	0.012
3	低碳锰铁 FeMn88C0.2	C0.20, Si1.0, Mn90, P0.10, S0.020	5.0	0.01	0.05	4.5	0.005	0.001
4	高碳锰铁 FeMn78C2.0	C8.0, Si1.5, Mn80, P0.20, S0.030	5.3	0.42	0.08	4.25	0.011	0.002
5	高碳铁（C3.5%）	C3.5, Si0.5, Mn0.6, P0.035, S0.035	4.2	0.15	0.02	0.03	0.001	0.001
6	废钢（45）	C0.46, Si0.30, Mn0.60, P. S0.035	55.5	0.26	0.17	0.33	0.019	0.019
7	炉料合计		100.00	1.20	0.47	13.01	0.056	0.035

3) 含磷量（质量分数） 0.050% 高锰钢的配料。为了进一步降低配料含磷量，将全部使用低碳锰铁配锰，所缺碳量由高碳铁和石墨块提供（因碳素工具钢废料难购）。炉料组成包括：低碳锰铁、本钢种返回料、高碳铁，以及石墨块、45 钢废钢五种。配料计算结果列于表 8-9。计算结果表明，配料含磷量 0.049% （质量分数，下同），可以保持成品钢中 $P \leq 0.050\%$ 。

表 8-9 低磷（P≤0.05%）高锰钢 100kg 配料单

序号	炉料组成			化学成分（质量分数,%）				
				C	Si	Mn	P	S
				1.00 ~ 1.35	≤1.00	11.0 ~ 14.0	≤0.050	≤0.040
1	炉料名称	主要成分（质量分数,%）	加入量/kg	1.20	0.50	13.0	0.050	0.040
2	本钢返回料（低磷）	C1.2, Si0.5, Mn13, P0.060, S0.040	30.0	0.36	0.15	3.9	0.018	0.012
3	低碳锰铁 FeMn88C0.2	C0.20, Si1.0, Mn90, P0.10, S0.020	9.8	0.02	0.10	8.82	0.010	0.002
4	高碳铁（C3.5%）	C3.5, Si0.5, Mn0.6, P0.035, S0.035	15.0	0.53	0.08	0.09	0.005	0.005
5	石墨块（电极）	C100	0.10	0.10	—	—	—	—
6	废钢（45 钢）	C0.46, Si0.30, Mn0.60, P. S0.035	45.10	0.21	0.13	0.26	0.016	0.016
7	炉料合计		100.00	1.22	0.46	13.07	0.049	0.035

综上所述，利用低价原材料冶炼，将含磷量（质量分数，下同）控制在 0.070% 是完全可行的。如果将含磷量降低到 0.050% 也是可以实现，但会使生产成本明显升高。

8.2.5 高锰钢的合金化

为了改善高锰钢的韧性、耐磨性等使用性能，分别向钢中加入铬、镍、钼、钛、铌和钒等元素，对高锰钢进行合金化。

1. 铬元素在钢中的作用

高锰钢加入质量分数为 1.0% ~ 2.0% 的铬，主要用来改善耐磨性能，延长部件的使用寿命。铬在高锰钢中以 (Fe, Cr)₃C、(Fe, Cr)₂₃C₆ 形式存在，增加钢的硬度，提高耐磨性能。但是，会降低钢的韧性和塑性。通常钢中含铬量（质量分数）控制在 2.0% 以下。铬对高锰钢（锰的质量分数为 11.7%）室温力学性能的影响列于表 8-10。

2. 钼元素在钢中的作用

高锰钢中钼的加入量（质量分数）约 2.0%。钼以固溶形态溶于奥氏体，少量钼以碳化物 (Fe, Mo)₂₃C₆、(Fe, Mo)₃C 形式析出而提高强度，改善耐磨性。另外，钼还能细化高锰钢的晶粒度，提高屈服强度。因此，高锰钢中含钼钢种的钼含量（质量分数）控制在 0.90% ~ 2.0%。

表 8-10 铬对高锰钢室温力学性能的影响

含铬量 (质量分数, %)	力学性能				
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	$\alpha_K / (J \cdot cm^2)$	
				30℃	-20℃
0	588.4	382.4	23.5	—	—
1.00	578.6	431.5	13.0	140.2	134.3
1.82	603.1	431.5	15.0	113.7	74.5
3.00	612.9	441.3	13.5	88.2	56.8

3. 镍元素的作用

高锰钢中加入质量分数为 3.0% ~4.0% 的镍，主要作用是提高奥氏体的稳定性，改善高锰钢的低温冲击韧度。镍对高锰钢冲击韧度的影响列于表 8-11。镍显著提高铸态高锰钢的冲击韧度，对改善大型铸件的铸造质量，提高合格率具有重要的意义。

表 8-11 镍对高锰钢冲击韧度的影响

含镍量 (质量分数, %)	铸态 $\alpha_K / (J/cm^2)$	1050℃ 固溶处理 $\alpha_K / (J/cm^2)$		
	20℃	20℃	-20℃	-40℃
0	27.5	180.4	124.5	104.0
1.46	36.3	188.3	155.0	134.4
2.84	62.8	186.3	161.8	140.2

4. 钛元素的作用

高锰钢中加入质量分数为 0.10% ~0.20% 微量钛，主要起细化铸件晶粒和增加耐磨性作用。因为，钛在高锰钢中首先形成 TiN 氮化物细化晶粒；少量钛形成 TiC 碳化物析出增加硬度，提高耐磨性。

但是，高锰钢中加钛时，还有少量钛形成氧化钛 TiO₂，会降低钢液流动性，降低铸造工艺性能。部分钛的化合物会以夹杂物的形式聚集在铸件表面形成表面缺陷，降低铸件表面质量。

5. 钒元素的作用

高锰钢中加入质量分数为 0.20% ~0.30% 的钒，主要形成碳化钒 VC。碳化钒在时效时，以弥散状从奥氏体基体中析出，会显著地提高钢的强度和硬度，但不降低钢的塑性与韧性，从而显著提高耐磨性。表 8-12 列出钒、钛、磷对高锰钢冲击磨损性能的影响。钒与钛结合使用取得最佳的效果。

6. 铌元素的作用

高锰钢中加入质量分数为 0.10% ~0.30% 的铌，主要作用是提高钢的强度和韧度，从而改善钢的耐磨性。铌在钢中主要以 NbC 和 NbN 的形式存在，起着细化晶粒、提高屈服强度的作用。铌对高锰钢力学性能的影响见表 8-13。铌对高锰钢

室温力学性能的影响与钒相似，提高硬度和强度，不降低韧性。对在高冲击载荷条件下使用的部件是非常有利的。

表 8-12 钒、钛、磷对高锰钢冲击磨损性能的影响

元素含量（质量分数,%）			圆锥破碎机壁 相对磨损	电铲斗齿条 相对磨损
V	Ti	P		
—	0.05 ~ 0.10	0.07 ~ 0.09	100	100
—	—	0.02 ~ 0.05	134	144
—	0.05 ~ 0.10	0.02 ~ 0.05	135	193
0.20 ~ 0.30	0.05 ~ 0.10	0.02 ~ 0.05	151	203

表 8-13 铌对高锰钢力学性能的影响

铌含量 (质量分数,%)	室温力学性能			
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	α_K / (J/cm ²) (20℃)	硬度 HV
0	550	360	41.0	209
0.10	630	407	49.5	118
0.20	702	463	63.5	220
0.30	785	503	79.2	223
0.40	752	466	75.3	222

铌是容易控制的合金元素。通常以含 Nb = 50% ~ 80%（质量分数）的铌铁加入钢中。但是，铌铁熔点高，密度大，直接加入钢液中容易沉入炉底而结底。为了提高铌的回收率，应将铌铁随炉料装入坩埚中部高温区。铌的冶炼回收率约为 92% ~ 96%。

7. 氮元素的作用

氮在高锰钢中的溶解度高于镍铬不锈钢。因为锰能促进氮在钢中溶解度。

氮在高锰钢中主要起稳定奥氏体作用。氮还能起固溶强化作用，提高钢的强度，同时不降低钢的韧性。表 8-14 列出含氮量对高锰钢室温力学性能的影响。氮作为强化元素，应在高锰钢铸件生产中推广应用。氮通常以含 N = 5% ~ 10%（质量分数）的锰合金形式，在出钢前加入炉内。含氮钢液的出钢温度应控制在低于 1600℃。温度过高会造成氮自钢液逸出而降低氮的回收率。

表 8-14 含氮量对高锰钢室温力学性能的影响

含氮量 (质量分数,%)	室温力学性能			
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	α_K / (J/cm ²)	硬度 HV
—	550	360	41.0	209
0.030	619	407	54.6	214
0.050	684	452	73.4	216
0.070	624	435	68.8	215

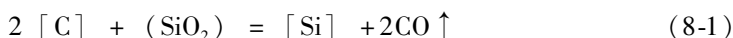
8.3 高锰钢感应炉冶炼工艺及操作要点

8.3.1 中频感应炉熔化法冶炼高锰钢的操作要点

1. 冶炼用坩埚材质的选用

冶炼高锰钢适合使用碱性镁砂坩埚和铝镁尖晶石中性坩埚,不宜使用石英砂质的酸性坩埚,其理由如下:

(1) 高温下钢液含硅量升高 冶炼过程中,当温度高于 1500℃ 时,钢液中碳与炉衬或炉渣中的 SiO_2 将发生以下还原反应:

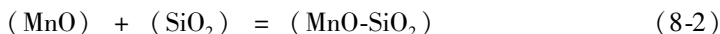


$$\Delta G^\circ = 133.8 - 0.0753T$$

$$\Delta G^\circ = 0 \text{ 时, } T = 1776.8\text{K} (1503.8^\circ\text{C})$$

当温度高于 1503℃ 时, $\Delta G^\circ < 0$, 式 (8-1) 向右进行。感应炉冶炼高锰钢时,钢液温度经常超过此值而达到 1600℃。由此可见,在酸性坩埚中冶炼含碳很高的高锰钢时,必须把冶炼温度控制在 1500℃ 以下,才能避免钢液增硅。

(2) 氧化锰对炉衬材料的化学侵蚀 熔化期,部分锰氧化形成 MnO ,将与坩埚材料中 SiO_2 结合成渣,对炉衬产生化学侵蚀作用。



MnO-SiO_2 的熔点为 1291℃,结合成渣进入炉渣。

(3) 酸性坩埚不能适应冶炼合金化要求 冶炼高锰钢时,为了改善钢的性能,需要加入微量易氧化元素钛、钒、铝、稀土等。这些元素将会与炉衬材料起还原反应,降低了合金化效果。

综上所述,冶炼高锰钢不宜使用酸性坩埚,应当使用碱性或中性坩埚。

2. 合理选择和调配炉料

为了有效地控制冶炼钢中碳、锰、磷的含量,应当经济合理地选择和搭配冶炼原材料。表 8-9 给出的低磷、高碳原材料可供参考。重要的是应结合生产实际情况,合理调配选用原材料。

为了合理使用原材料,应当按照不同产品的使用特性,选择相适用的冶炼配料。表 8-7 至表 8-9 给出的不同含磷量高锰钢配料可供参考。

总之,合理的选择冶炼原材料、有针对性的备料和配料,可以在确保产品质量的前提下,降低生产成本。

3. 熔化法冶炼时的脱氧制度

(1) 高锰钢液的扩散脱氧操作 在中性渣层下,使用硅铁粉或硅钙粉扩散脱氧。脱氧剂用量(质量分数)为 0.2% ~ 0.5%,脱氧时间为 40 ~ 80min,其间脱氧剂分 4 ~ 5 批加入。如果钢液含硅量过高时,可以在碱性渣层下,用铝石灰或铝粉

扩散脱氧。脱氧剂量与脱氧时间、加入批次同前。

(2) 高锰钢液的终脱氧操作 高锰钢液终脱氧剂选用硅钙合金、硅钡合金或硅钙钡铝等复合脱氧剂。因为, 复合脱氧剂产生的脱氧产物, 同钢液中 MnO 结合形成低熔点复合氧化物, 容易上浮除去。复合脱氧剂的成分可参阅参考文献 [27]。

8.3.2 中频感应炉氧化法冶炼高锰钢的操作要点

利用熔清后向钢液吹氧进行脱磷, 降低钢中含磷量。吹氧脱磷率可以达到 20% 左右。下面以 6t 感应炉冶炼锰钢为例, 介绍操作要点。

1. 冶炼炉料组成

炉料由本钢返回料、废碳素钢和铸铁组成, 冶炼品种为含锰 13% (质量分数) 高锰钢。

随炉装入的炉料有本钢返回料 2400kg, 占 40%; 废碳素钢 2946kg, 占 49%。其余炉料包括低、高碳铸铁, 均在吹氧后加入。冶炼钢液重量 6t。

炉料熔清后, 成分 (质量分数) 为: $\text{C} = 0.90\%$ 、 $\text{Mn} = 6\%$ 、 $\text{Si} = 0.35\%$ 、 $\text{P} = 0.037\%$ 、 $\text{S} = 0.008\%$ 。

2. 配料时熔清钢液碳、锰、硅含量的配比

高锰钢吹氧脱磷的操作关键是控制吹氧时钢液温度与锰、碳含量之间的关系。这三者之间的关系见图 8-5。从图中可知: 随着配料中含碳量增加和吹氧温度的升高, 熔清钢液的含锰量相应提高。例如: 当含碳量为 0.90% (质量分数, 下同), 吹氧温度达到 1650℃ 时, 与此平衡的钢液含锰量为 6.0%。这就是说, 如果配入锰量为 7.0% 时, 将有质量分数为 1.0% 的锰在吹氧过程被氧化。利用该图可以合理地制订出配料含锰量、含碳量和吹氧控制温度三者之间的关系。6t 感应炉冶炼锰钢时, 设订的熔清钢液含 $\text{C} = 0.90\%$ 、 $\text{Mn} = 6.0\%$, 温度应控制在 1650℃ 以下。

3. 钢液吹氧脱磷操作

熔清后钢液温度调至 1610℃, 除去部分熔化渣, 加入石灰和铁磷, 并用萤石调节炉渣的流动性。此时, 炉渣的主要组成 (质量分数): CaO 为 40% ~ 50%、萤石为 15% ~ 20%、 FeO 为 10% ~ 15%, 其余为 Al_2O_3 、 SiO_2 等。

向钢液吹氧, 吹氧管伸入坩埚中央钢液面以下约 300 ~ 400mm; 吹氧压力以钢液轻沸腾为准; 吹氧时间 3 ~ 4min。吹氧后取样分析; 钢液含碳量下降到 0.60% (质量分数, 下同), 含磷量从 0.037% 下降到 0.030%, 含锰量下降到 5.8%, 含硅量从 0.35% 下降到 0.05%。

吹氧完毕, 向钢液加入硅铁, 使含硅量达到 0.30% ~ 0.40%。除去氧化渣,

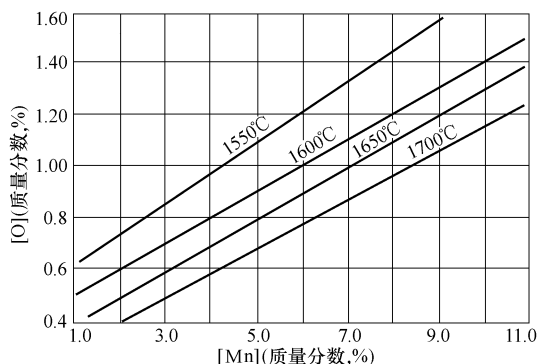


图 8-5 高锰钢液吹氧时钢液温度与锰、碳含量之间的关系

另造新渣 CaO-CaF_2 渣系，并调整好炉渣的流动性，冶炼转入还原期。

4. 后期冶炼操作内容

分批加入高、低碳锰铁，调整成分；进行扩散脱氧操作；调节温度准备出钢。包中取样分析（质量分数）： $\text{C} = 1.19\%$ 、 $\text{Si} = 0.37\%$ 、 $\text{Mn} = 13.4\%$ 、 $\text{S} = 0.009\%$ 、 $\text{P} = 0.057\%$ 。吹氧前后脱磷率为 18.9% 。

综上所述，6t 感应炉部分返回料吹氧冶炼高锰钢的脱磷方法是可行的。吹氧约 4min，使钢液含磷量（质量分数）从 0.037% 下降至 0.030% ，脱磷率达到了 18.9% 。如果适当加以改进，将会得到更好的脱磷效果。这个问题将在下面专题讨论。

8.3.3 高锰钢氧化脱磷工艺的改进

为强化高锰钢液氧化脱磷工艺，提高脱磷效果，吸收了高速工具钢氧化脱磷的经验，提出以下改进意见供参考使用。

1. 炉料的组成

冶炼含锰 13% （质量分数）的高锰钢时，炉料由高锰钢返回料、中碳和高碳锰铁、硅铁、碳素废钢等组成。其中高锰钢返回料的质量可占 40% 左右。冶炼随炉装入的炉料，只限高锰钢返回料和碳素钢废料。

2. 冶炼采用的脱磷方法

在原来吹氧脱磷法的基础上，增加氧化渣脱磷法。氧化渣的组成（质量分数）： $\text{CaO} = 50\% \sim 60\%$ 、 $\text{CaF}_2 = 15\% \sim 20\%$ 、 $\text{FeO} = 15\% \sim 20\%$ ，渣量占 $2\% \sim 3\%$ （质量分数，下同），包括底渣用量约 1.0% 。底渣在装料前装入坩埚底部。余量氧化渣在吹氧脱磷之后，分 $2 \sim 3$ 批使用。

3. 吹氧脱磷前钢液碳、锰含量的控制

在确定吹氧最高温度的前提下，根据图 8-5 来确定钢液含碳量和含锰量，按照碳、锰含量进行配料。

通常感应炉冶炼时，钢液温度控制在 1650°C 以下比较安全。因此，吹氧脱磷的控制温度应选定为 1650°C 。在此温度下当炉料配碳量（质量分数）为 1.0% 时，对应的含锰量（质量分数）为 7.0% ，需要配入的高锰钢返回料比例为 53.8% 。炉料配碳量（质量分数）为 0.90% 时，对应含锰量（质量分数）为 6.0% ，返回料比例为 46.1% 。根据生产实际情况，确定含碳量和含锰量。返回料比例以 $30\% \sim 50\%$ 为宜。

4. 熔清后调节炉渣碱度

熔清后，钢液温度控制在 $1580 \sim 1600^\circ\text{C}$ ，除去氧化渣，另造新的氧化渣，成渣后保持温度在 1550°C 左右，准备吹氧脱磷操作。

5. 吹氧脱磷操作

吹氧管应置于坩埚中央。吹氧开始，吹氧管伸入钢液由浅入深直至距液面 $300 \sim 400\text{mm}$ （ $3 \sim 6\text{t}$ 炉）。吹氧压力为 $0.10 \sim 0.15\text{MP}$ ，吹氧时钢液温度应低于 1650°C ，吹氧时间 $3 \sim 4\text{min}$ 。吹氧时注意防止钢液沸腾喷溅和氧气回火。

6. 换渣操作

吹氧结束后立即除渣，加入剩余氧化渣，成渣后点渣搅拌钢液（大功率搅拌 1~2min），然后除渣造还原渣 CaO-CaF_2 。冶炼转入下阶段。

7. 钢液的脱氧操作

首先加硅铁脱氧，使钢液含硅量达到 0.25%~0.30%（质量分数，下同），用硅钙合金粉或含硅 75% 的硅铁粉进行扩散脱氧。若钢液含硅量不易控制，可以改用铝石灰或铝粉扩散脱氧。扩散脱氧时间 40~100min（1~6t 炉）。

8. 加锰铁和调整钢成分

锰铁分 2~3 批加入，取样分析调整 C、Si、Mn 等元素，合格后调整温度到 1500~1520℃ 出钢。

预计改进后的氧化渣吹氧冶炼高锰钢试验工艺，可以利用 40% 本钢返回料，使用低价中碳和高碳锰铁冶炼出含磷量（质量分数） $\leq 0.05\%$ 的高锰钢。

8.3.4 高锰钢的稀土处理

高锰奥氏体铸钢的显著特点，是对冲击型磨损有较高的耐磨性。许多试验结果表明，稀土元素能提高这种耐磨性能。另外，高锰钢中加入稀土元素，还能明显地提高韧性和钢的铸造工艺性能等。总之，用稀土元素来处理高锰钢，成为全面改善铸钢性能的重要措施。下面将重点介绍稀土元素在高锰钢中的作用，以及冶炼过程如何有效地控制稀土元素，更好地发挥其作用。

1. 稀土元素在高锰钢中的作用

(1) 稀土元素对耐磨性能的影响 图 8-6 示出铈对高锰钢鄂板比磨损量的影响。比磨损量为每破碎 1kg 砾石，鄂板损失的重量均值。从图中可见，当铈加入量（质量分数）由 0.02% 增加到 0.08% 时，比磨损量从 129mg/kg 下降至 90mg/kg，钢的耐磨性提高了 32%。分析鄂板表层硬度得出，含铈 0.08%（质量分数）钢的硬度比不含铈钢高 34HV。稀土元素提高耐磨性的原因与力学性能的改善有直接的关系。

(2) 稀土元素对高锰钢力学性能的影响 表 8-15 列出稀土元素对高锰钢力学性能与耐磨性的影响。表中数据表明，加铈钢号具有最佳耐磨性。对应的综合力学性能也最好，钢的冲击韧度和屈服强度高，是获得优良耐磨性能的主要因素。

(3) 稀土元素对高锰钢晶粒度的影响 表 8-16 列出稀土元素对高锰钢晶粒度的影响。随着钢中稀土元素含量的增加，高锰钢的晶粒细化。稀土元素可以细化高锰钢晶粒，从而显著提高钢的屈服强度和冲击韧度。

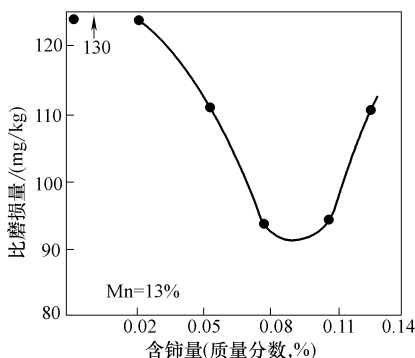


图 8-6 铈对高锰钢鄂板比磨损量的影响

表 8-15 稀土元素对高锰钢力学性能与耐磨性的影响

化学成分（质量分数,%）			耐磨指数	室温力学性能			
C	Mn	其他		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	α_K / (J/cm ²)
1.08	12.0	—	4.8	605	412	18	206
1.07	11.7	Ti0.14	7.3	689	470	17	265
1.03	12.1	Ce0.063	8.6	678	480	22	274
1.02	11.6	Ti0.10 V0.22	7.2	668	490	17	235
1.02	11.2	Mo0.58	6.8	633	451	16	216

注：钢中元素含量（质量分数）：Si = 0.45% ~ 0.55%、Al = 0.03% ~ 0.05%。

表 8-16 稀土元素对高锰钢晶粒度的影响

稀土含量 (质量分数,%)	固溶温度 /℃	元素含量（质量分数,%）			晶粒度评级
		C	Mn	S	
—	1050	1.04	12.94	0.007	1 ~ 2
0.027	1050	1.12	13.33	0.005	3 ~ 4
0.040	1050	1.07	12.25	0.006	4 ~ 5
0.059	1050	1.30	13.65	0.004	4 ~ 6

（4）稀土元素对高锰钢铸造性能的影响 稀土元素能显著改善高锰钢的铸造性能。表 8-17 列出了稀土元素改善钢的流动性，减少铸造应力和铸件热裂纹的试验结果。

表 8-17 稀土元素对高锰钢铸造性能的影响

稀土加入量 (质量分数,%)	铸造应力 /MPa	热裂纹	钢液流动性	
			浇注温度/℃	螺旋长度/mm
—	39.8	严重	1480	234
			1430	85
0.30	17.2	无裂纹	1470	392
			1430	165

总之，由于稀土元素能够起到降低高锰钢中的含硫量，提高钢的纯净度，改变夹杂物的形态，细化奥氏体晶粒等作用，从而提高了钢的强度、韧性和耐磨性。加入稀土元素是改善高锰钢性能的重要措施。

2. 稀土元素的加入形式

高锰铸钢中加入稀土元素，主要采用以下形式：

（1）稀土铁合金 稀土铁合金包括稀土硅铁合金、稀土硅钙合金、稀土硅镁合金等。稀土铁合金是利用高炉炼铁富稀土炉渣，用硅热还原法冶炼的稀土铁合金。

冶炼高锰钢常用稀土硅铁合金见 GB/T 4137—2004。稀土硅铁合金成分（质量分数）：RE = 21% ~ 42%、Si = 37% ~ 44%、Mn = 2% ~ 2.5%、Ca = 4.0% ~ 5.5%、Ti = 1.0% ~ 2.0%，余量为铁。稀土总量 RE 中，各元素的含量大致比例为：Ce = 47% ~ 53%、La = 16% ~ 30%、Pr = 5% ~ 7%、Nd = 11% ~ 17%、Sm = 2% ~ 3%。

稀土硅铁合金密度为 4.7g/cm³，比钢液轻。另外，硅与稀土的含量比接近 1，会影响钢液含硅量。这些情况使用时应注意。而且稀土合金要存放在干燥通风处。

（2）稀土金属合金 稀土金属合金是指混合稀土合金，主要由镧、铈组成。混合稀土合金的标准见 GB/T 4153—1993。合金成分（质量分数）：RE = 98% ~ 99%，其中，Ce = 45% ~ 48% 为一组，另一组 La = 40% ~ 80%。混合稀土合金的密度为 6.5 ~ 7.0g/cm³，熔点约 950℃。应存放在石蜡密封的容器中。使用前应进行脱腊处理。

纯稀土金属不适用于冶炼高锰钢，因为价格高，技术上没有必要。

3. 稀土元素的加入方法与回收率

稀土元素为活性很强的元素，很容易与大气、炉衬、钢液、炉渣以及耐火材料中的氧结合，形成稀土氧化物。因此，稀土元素都是在出钢前加入。稀土加入时的温度、渣况、钢液含氧量和含硫量，以及加入后停留时间的长短等因素，均会影响其回收率。目前常用的加入方法有以下两种。

（1）稀土元素炉内加入法 炉内加入法大多应用于小容量感应炉。为了减少稀土元素的烧损，可以用铝箔或薄铁片包敷稀土合金于钢棒末端，直接伸入炉内。充分搅拌钢液后出钢。当稀土加入量较大时，可以用钟罩将稀土合金装入罩内，然后伸入炉内，钟罩可以多次使用。

炉内加入法的缺点是稀土元素回收率不稳定，钢中稀土元素波动范围大。表 8-18 列出高锰钢（Mn 为 13%）包中炉内加入稀土硅铁合金时的稀土元素回收率。

表 8-18 高锰钢包中炉内加入稀土硅铁时的回收率

加入方法	稀土加入量 (质量分数, %)	稀土残留量 (质量分数, %)	稀土元素回收率 (%)
炉内加入	0.18	0.069 ~ 0.110	40 ~ 63 (28 炉)
	0.18	0.036 ~ 0.062	20 ~ 35 (22 炉)
	0.12	0.028 ~ 0.052	25 ~ 41 (5 炉)
包中加入	0.070	0.031	45
	0.070	0.026	37
	0.058	0.022	38
	0.058	0.024	41
	0.066	0.025	38
	0.075	0.028	37

注：稀土残留量为铸件中稀土平均含量。

(2) 稀土元素钢包内加入法 钢包内加入稀土元素的方法简单,易于操作。通常是在出钢约 1/3 时,将稀土合金投入包中,用钢液冲熔。这种加入方法适用于容量 1t 以上的感应炉。最好是钢包底部带吹氩透气砖,出钢过程启动供氩系统,向包内吹入氩气搅拌钢液,使稀土元素充分发挥作用,并分布均匀。

高锰钢包中加入稀土时,回收率列于表 8-18。其回收率稳定在 35% ~ 45%,比炉内加入法的回收率高而且稳定。

8.3.5 高锰钢浇注温度的控制

高锰钢的热导率低,钢液凝固时热量散失慢、树枝状结晶组织发达,使铸件的塑性、强度下降,容易产生热裂纹等缺陷。因此,控制浇注温度对提高铸件质量具有重要意义。

1. 浇注温度对高锰钢铸件晶粒结构的影响

铸态高锰钢的晶粒结构与钢锭的结晶结构相似,由激冷层等轴细晶粒、中间层柱状晶区及中心等轴晶区三层组成。

随着浇注温度的升高,铸件凝固时间延长,冷却方向性增强,导致柱状晶区扩大,中心等轴晶区缩小,铸件的强度和韧性下降。随着浇注温度的下降,铸件凝固时间缩短,柱状晶区缩小,中心等轴晶区扩大,铸件的强度和韧性提高。因此,合适的浇注温度对保持铸件的强度和韧性是十分重要的。

总之,浇注温度越高、铸件柱状晶就越发达,强度和韧性越低,铸件热裂纹严重。表 8-19 列出高锰钢的浇注温度、铸造晶粒结构、冲击韧度的关系。对壁厚大于 150mm 的铸件,为防止柱状晶过大,应将浇注温度控制在 $(1485 - 0.30\delta)^\circ\text{C}$ (δ 为铸件壁厚,单位为 mm)。

表 8-19 高锰钢的浇注温度、铸造晶粒结构、冲击韧度的关系

浇注温度/ $^\circ\text{C}$	晶粒特点	室温冲击韧度/ (J/cm^2)
1460	细等轴晶粒	166.7
1550	粗等轴晶粒	127.5
1620	柱状晶为主	58.4

2. 浇注温度对高锰钢晶粒度的影响

高锰钢铸件为了提高其强度和韧度,使用前必须进行奥氏体化固溶处理,以便获得细的奥氏体晶粒。但是,钢液的浇注温度直接关系到固溶处理后的晶粒度。表 8-20 列出浇注温度对高锰钢晶粒度与力学性能的影响。从表中试验数据可知:随着浇注温度的提高,高锰钢奥氏体晶粒度增大。奥氏体晶粒的增大,将引起强度和塑性下降。因此,合理控制高锰钢的浇注温度,是获得细晶粒铸件的基础。

3. 高锰钢的熔点与浇注温度

熔点即液相点,高锰钢的液相点主要取决于钢中碳、锰含量。随着钢中碳、锰

含量的增加，熔点下降。表 8-21 给出了高锰钢的液相点、固相点与浇注温度。

表 8-20 浇注温度对高锰钢晶粒度与力学性能的影响

浇注温度 /℃	晶粒度	室温力学性能	
		σ_b /MPa	δ (%)
1450	1	393	4.3
1400	3	484	11.0
1380	4	511	18.0
1350	5	567	21.2
1330	6	608	23.4

注：浇注温度仅供参考。

表 8-21 高锰钢的液相点、固相点与浇注温度

[C] (质量分数,%)	[Mn] (质量分数,%)	液相点 /℃	固相点 /℃	浇注温度 /℃
1.00	10.0	1425	1350	1450 ~ 1480
1.10	11.0	1414	1330	1430 ~ 1460
1.20	12.0	1404	1310	1420 ~ 1450
1.30	13.0	1394	1295	1410 ~ 1440
1.40	14.0	1383	1261	1400 ~ 1430

注：浇注温度由作者提出，仅供参考。

高锰钢浇注温度的确定，有别于其他高合金钢。因为高锰钢凝固温区宽，流动性好；高锰钢希望获得细晶粒的铸态组织；高锰钢大多数产品为铸件等原因，确定了高锰钢的过热度远低于其他高合金钢。表 8-21 给出的浇注温度仅供参考，应结合生产实际情况加以修正。

8.3.6 高锰钢铸件的冶金缺陷与控制

1. 缩孔延伸过度

铸件浇口和冒口处缩孔延伸到铸件内部，造成铸件废品。

产生原因：其一，浇注温度过高，浇注速度过快，补缩操作不当。应当降低浇注温度，采取先快后慢的注速，加强补缩操作。其二，浇口和冒口体积不足。高锰钢体积收缩率约为 6%，设计浇冒口时，应增大其体积，使其有足够的钢液补缩。

2. 铸件内部组织疏松

组织疏松是由高锰钢中碳化物 $(Fe, Mn)_3C$ 和夹杂物 $MnO-SiO_2$ 聚集而形成的缺陷。组织疏松会降低耐磨性能。

减轻组织疏松的措施：首先强化扩散脱氧和沉淀脱氧操作，降低非金属夹杂物数量。降低浇注温度、加快铸件凝固速度（增加冷铁冷却）、减少碳化物偏析。

3. 铸件产生热裂纹

铸件自高温冷却过程，由于内应力的产生和分布不平衡，造成热裂纹。

高锰钢铸件裂纹的产生与含磷量有关。钢中以 Fe_2P 和 Fe_3P 存在的低熔点磷化物，沿晶界分布和聚集，使晶界脆化。在应力作用下成为裂纹源。随着钢中含磷量的增加，裂纹发生率升高。

降低高锰钢中的磷含量，减少低熔点磷化物的危害，能显著降低裂纹发生的几率。表 8-22 给出磷对高锰钢铸件裂纹废品率的影响。

表 8-22 磷对高锰钢铸件裂纹废品率的影响

化学成分（质量分数，%）					裂纹废品率 （%）
C	Mn	Si	S	P	
1.17	12.28	0.66	0.009	0.067	0
1.23	11.58	0.51	0.014	0.078	4
1.20	10.87	0.83	0.022	0.090	70
1.24	12.90	0.81	0.021	0.106	68

4. 铸件的晶粒粗大和柱状晶发达

高锰钢导热性差，固液相温区宽，造成钢液凝固速度缓慢，为晶粒粗化创造了条件。这种缺陷使各向异性增大，塑性和韧性下降，使铸件使用寿命缩短。预防晶粒粗化的措施如下：

1) 高锰钢的初始晶粒度，随铸件浇注温度的升高而增大。降低浇注温度是得到细晶粒的重要条件。

2) 加入微量元素，如稀土、钛、钒、铌等元素，形成硫氧化物、氮化物高熔点化合物，在钢液凝固时起晶核作用而使晶粒细化。高锰钢细化晶粒元素的加入量及特点列于表 8-23。这种方法得到广泛的应用。微量细化晶粒元素是在出钢时，投入钢流中，用钢液冲熔。为使其均匀分布，可以通过钢包底部吹氩，或加强搅拌操作来实现。

表 8-23 高锰钢细化晶粒元素的加入量及特点

元素名称	加入量 （质量分数，%）	形成化合物	化合物熔点 /℃
镧铈合金	0.10 ~ 0.30	$\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$	1940, 1950
钛（Ti）	0.10 ~ 0.20	TiN , TiC	2950, 3200
钒（V）	0.20 ~ 0.50	VC , VN	2830, 2030
铌（Nb）	0.10 ~ 0.20	NbN , NbC	2050, 3500
锆（Zr）	0.10 ~ 0.20	ZrN , ZrC	2980, 3175

5. 高锰钢铸件粘砂

铸件表面化学粘结型砂，不易清除。产生粘砂的原因是浇注温度过高所致。当浇注温度高于 1600℃ 时，钢中锰氧化形成的 MnO ，与型砂中的 SiO_2 产生化合反应

形成 MnO-SiO（熔点 1291℃），粘结在铸件表面，形成化学粘砂。降低浇注温度到 1550℃ 以下，可以完全避免粘砂。

8.3.7 真空感应炉冶炼高锰钢的操作要点

作为少量锻造用高锰奥氏体钢，可以利用真空感应炉进行冶炼，以便获得优良的塑性和较高的强度。真空感应炉冶炼高锰钢的操作要点如下。

1. 防止冶炼过程锰的挥发

在炼钢温度下，锰的蒸气压仅次于镁、钙、钡，属于挥发性很强的合金元素。1600℃ 时，纯锰的蒸气压为 5.4kPa。因此，真空感应炉冶炼含 Mn = 6% ~ 19%（质量分数）的高锰钢时，控制锰的挥发成为必须解决的问题。

控制冶炼过程锰的挥发，是向真空炉内充入氩气，使氩气压强超过锰的蒸气分压。目前冶炼高锰钢时，装料后合炉抽真空至小于 3Pa 后，向熔炼室充入含 Ar > 99%（质量分数）的氩气，使其压强达到 10kPa。然后开始加热并一直保持下去，直到浇注完毕钢锭凝固为止。

2. 钢液的脱氧操作

高锰钢真空下主要依靠碳脱氧，辅助以硅脱氧。由于钢液成分简单、含碳量高，只需还原由炉料带入的、主要以 FeO 和 MnO 存在的氧化物，不需要很强的碳氧沸腾，就可以降低钢液含氧量。

3. 钢锭的浇注

浇注时，应控制钢液温度在 1400 ~ 1440℃，在氩气压强下浇注钢锭和凝固钢锭。

4. 真空感应炉冶炼高锰钢的力学性能

表 8-24 列出两种感应炉冶炼高锰钢的力学性能。从表中数据可知：真空感应炉冶炼的高锰钢，比中频感应炉冶炼的高锰钢具有更高的力学性能。其强度提高 1.3 倍，伸长率高出 1.9 倍，冲击韧度高出 2.3 倍以上。因此，利用真空冶金是大幅度提高高锰钢性能的重要手段。

表 8-24 两种感应炉冶炼高锰钢的力学性能

冶炼方法	化学成分（质量分数，%）					室温力学性能			
	C	Mn	Si	P	S	σ_b /MPa	δ (%)	α_K / (J/cm ²)	硬度 HBW
中频感应炉 (150)	1.23	12.30	1.18	0.070	0.049	662	26.7	92	185
真空感应炉 (50)	1.27	12.20	0.23	0.016	0.049	862	51.3	215	216

第9章 模具钢的冶炼

9.1 模具钢概况

9.1.1 模具钢的含义

模具钢按照用途，可分为冷作模具钢、热作模具钢、塑料模具钢三类。不同类别模具钢的含义如下。

1. 冷作模具钢的含义

在常温下，用于制造金属冷塑性变形、压力成形、冷剪切的模具或刀具用钢，如冷冲剪、冷挤压、剪切、滚压、冷镦锻等所用的模具和刀具用钢，称为冷作模具钢。

2. 热作模具钢的含义

在高温下（约高于 400℃），用于制造金属热塑性变形、热压力成形、热剪切的模具或刀具用钢，如热锻造、热挤压、压力铸造、热剪切等模具或刀具用钢，称为热作模具钢。

3. 塑料模具钢的含义

在腐蚀介质环境中，用于制作塑料制品成型加工使用的模具，称为塑料模具钢。

除以上三类模具钢之外，还有其他特殊用途的模具材料，如粉末冶金、拉丝、无磁材料加工等使用的钢或碳化物模具。

9.1.2 模具钢的基本特性

作为不同类别的模具用钢，根据模具不同的使用条件，应分别具备下列各项特性。

1. 耐磨性

在零部件成型过程中，模具材料应具有最小的磨损量，以维持模具的尺寸精度和延长模具的使用寿命。

代表模具钢耐磨性能的指标是钢的硬度。模具钢的硬度越高，模具的耐磨性越好。不同类别的模具，对钢的硬度有相应的要求，例如：对于耐磨性能最高的冷作模具钢，其硬度应达到 60 ~ 65HRC；其次为塑料模具钢，其硬度为 45 ~ 60HRC；热作模具钢，其硬度为 45 ~ 50HRC。

2. 强度和韧性

模具钢应具有高的屈服强度和冲击韧度。强度和韧性是保持模具在巨大的冲击应力和压应力的联合作用下，不变形、不开裂的重要条件。高的屈服强度和冲击韧度能显著延长模具的使用寿命。

模具钢的屈服强度和冲击韧度，主要取决于钢的组织结构和晶粒度，以及钢中碳化物、夹杂物的数量与形态。

3. 高温抗氧化性能

冷作模具因为工件与模壁的摩擦，局部温度可以达到 300 ~ 400℃；热作模具因为高温工件，使模具局部温度达到 500 ~ 850℃；塑料模具需要加热至约 200℃。因此，作为模具钢，尤其是热作模具钢，应当具有良好的抗氧化性能，使模具内表面不会因氧化而降低精度和缩短使用寿命。

模具钢的抗氧化性能，主要取决于钢中含铬量。随着含铬量增加，钢的抗氧化性能提高，耐氧化温度相应增高。

4. 疲劳强度

模具在工作过程中，长时间处在机械和热冷交变应力的作用下。这种情况下，模具因应力疲劳和热疲劳的作用，会产生裂纹而导致模具破坏。因此，要求模具钢具有良好的疲劳强度，防止疲劳裂纹的早期发生，延长模具的使用寿命。

模具钢的疲劳强度，主要取决于钢中非金属夹杂物的数量、结构、形态尺寸和分布状况等，同时还受到钢中杂质元素的影响。

5. 抛光性能

塑料模具要求其内表面粗糙度应当达到 $Ra0.16 \sim 0.08\mu m$ 。这就要求模具钢具有优良的抛光性能。

模具钢的抛光性能主要取决于钢的纯净度。具体来讲，要求钢中非金属夹杂物的数量少、粒度小、分布均匀。对钢的抛光性能影响较大的是球状氧化物和氧化铝类型的夹杂物。减少这些夹杂物的数量具有重要意义。

模具钢中碳化物对抛光性能的影响较轻。但是，大颗碳化物和碳化物偏析等均对抛光性能产生不良影响。

6. 加工性能

模具钢要求具备良好的热加工塑性、冷机械加工性能、热处理和焊接工艺性能等，以便于制成形状复杂、精度较高的各种模具。

综上所述，作为模具钢应当具备上述特性。但是，不同类别的模具钢对上述特性要求的重点不同。表 9-1 给出了不同种类模具钢对性能要求的侧重点。

表 9-1 不同种类模具钢对性能要求的侧重点

基本性能	模具钢的类别		
	冷作模具钢	热作模具钢	塑料模具钢
耐磨性能	A	B	C
强度韧性	B	A	C

(续)

基本性能	模具钢的类别		
	冷作模具钢	热作模具钢	塑料模具钢
耐热性能	C	A	B
耐蚀性	C	B	A
疲劳性能	B	A	C
抛光性能	B	C	A
加工性能	A	C	B

注：A—优，B—良，C—中。

9.1.3 模具钢的化学成分

模具钢因加工品种多，因此其钢号多、标准多。现将典型的冷作模具钢、热作模具钢、塑料模具钢的钢号，分别介绍如下。

1. 冷作模具钢的化学成分

冷作模具钢的化学成分列于表 9-2。表中钢号包括 GB/T 1299—2000 标准中所列合金冷作模具钢，1992 年和 1997 年标准所列现仍使用的部分钢号，以及用于冷作模具钢的量具刀具用钢和耐冲击的工具钢，如 9SiCr、Cr2、4-6CrW2Si 等。

表 9-2 冷作模具钢的化学成分（GB/T 1299—2000）

序号	钢 号	化学成分（质量分数,%） ≤										
		C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V	Nb	其他
1	9Mn2V	0.85 ~ 0.95	0.40	1.70 ~ 2.00	0.030	0.030	—	—	—	0.10 ~ 0.25	—	以下高碳低合金钢号
2	9SiCr	0.85 ~ 0.95	1.20 ~ 1.60	0.30 ~ 0.60	0.030	0.030	0.95 ~ 1.25	—	—	—	—	
3	9CrWMn	0.85 ~ 0.95	0.40	0.90 ~ 1.20	0.030	0.030	0.50 ~ 0.80	0.50 ~ 0.80	—	—	—	
4	CrWMn	0.90 ~ 1.05	0.15 ~ 0.35	0.80 ~ 1.10	0.030	0.030	1.20 ~ 1.60	—	—	—	—	
5	Cr2	0.95 ~ 1.10	0.40	0.40	0.030	0.030	1.30 ~ 1.65	—	—	—	—	
6	7CrSiMnMoV	0.65 ~ 0.75	0.85 ~ 1.15	0.65 ~ 1.05	0.030	0.030	0.90 ~ 1.20	—	0.20 ~ 0.50	0.15 ~ 0.30	—	

(续)

序号	钢 号	化学成分 (质量分数,%) ≤										其他
		C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V	Nb	
7	8Cr2MnWMoVS ^①	0.75 ~ 0.85	0.40	1.30 ~ 1.70	0.030	0.08 ~ 0.15	2.30 ~ 2.60	0.70 ~ 1.10	0.50 ~ 0.80	0.10 ~ 0.25	—	硫易切削钢
8	Cr2Mn2SiWMoV ^②	0.95 ~ 1.05	0.60 ~ 0.90	1.80 ~ 2.30	0.030	0.030	2.30 ~ 2.60	0.70 ~ 1.10	0.50 ~ 0.80	0.10 ~ 0.25	—	
9	6Cr4W3Mo2VNB	0.60 ~ 0.70	0.40	0.40	0.030	0.030	3.80 ~ 4.40	2.50 ~ 3.50	1.80 ~ 2.50	0.80 ~ 1.20	0.20 ~ 0.35	以下耐磨损 钢号
10	6Cr4W6Mo5V	0.55 ~ 0.65	0.40	0.60	0.030	0.030	3.70 ~ 4.30	6.00 ~ 7.00	4.50 ~ 5.50	0.70 ~ 1.10	—	
11	7Cr7Mo3V2Si ^②	0.70 ~ 0.80	0.70 ~ 1.20	0.50	0.030	0.030	6.50 ~ 7.50	—	2.00 ~ 3.00	1.70 ~ 2.20	—	
12	7Cr7Mo2V2Si ^①	0.70 ~ 0.80	0.70 ~ 1.20	0.50	0.030	0.030	6.50 ~ 7.50	—	2.00 ~ 2.50	1.70 ~ 2.20	—	
13	Cr4W2MoV	1.12 ~ 1.25	0.40 ~ 0.70	0.40	0.030	0.030	3.50 ~ 4.00	1.90 ~ 2.00	0.80 ~ 1.20	0.80 ~ 1.10	—	
14	Cr5Mo1V	0.95 ~ 1.05	0.50	1.00	0.030	0.030	4.75 ~ 5.50	—	0.90 ~ 1.40	0.15 ~ 0.50	—	
15	Cr6WV	1.00 ~ 1.15	0.40	0.40	0.030	0.030	5.50 ~ 7.00	1.10 ~ 1.50	—	0.50 ~ 0.70	—	
16	Cr12	2.00 ~ 2.30	0.40	0.40	0.030	0.030	11.50 ~ 13.00	—	—	—	—	
17	Cr12MoV	1.45 ~ 1.70	0.40	0.35	0.030	0.030	11.00 ~ 12.50	—	0.40 ~ 0.60	0.15 ~ 0.30	—	
18	Cr12Mo1V1	1.40 ~ 1.60	0.60	0.60	0.030	0.030	11.00 ~ 13.00	—	0.70 ~ 1.20	≤ 1.10	—	
19	4CrW2Si	0.35 ~ 0.45	0.80 ~ 1.10	0.40	0.030	0.030	1.00 ~ 1.30	2.00 ~ 2.50	—	—	—	

(续)

序号	钢 号	化学成分 (质量分数,%) ≤										
		C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V	Nb	其他
20	5CrW2Si	0.45 ~ 0.55	0.50 ~ 0.80	0.40	0.030	0.030	1.00 ~ 1.30	2.00 ~ 2.50	—	—	—	
21	6CrW2Si	0.55 ~ 0.65	0.50 ~ 0.80	0.40	0.030	0.030	1.00 ~ 1.30	2.20 ~ 2.70	—	—	—	

- ① JB/T 6058—1992 中牌号, 现仍使用中。
- ② GB/T 1299—1977 中牌号, 现仍使用中。

表 9-3 热作模具钢的化学成分 (GB/T 1299—2000)

钢 号	化学成分 (质量分数,%) ≤									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	W	其他
低热强性热作模具钢										
5CrMnMo	0.50 ~ 0.60	0.25 ~ 0.60	1.20 ~ 1.60	0.030	0.030	0.60 ~ 0.90	0.15 ~ 0.30	—	—	—
5CrNiNo	0.50 ~ 0.60	0.40	0.50 ~ 0.80	0.030	0.030	0.50 ~ 0.80	0.15 ~ 0.30	—	—	Ni = 1.40 ~ 1.80
4CrMnSiMoV	0.35 ~ 0.45	0.80 ~ 1.10	0.80 ~ 1.10	0.030	0.030	1.30 ~ 1.50	0.40 ~ 0.60	0.20 ~ 0.40	—	—
5Cr2NiMoVSi ^①	0.46 ~ 0.53	0.60 ~ 0.90	0.40 ~ 0.60	0.030	0.030	1.54 ~ 2.00	0.80 ~ 1.20	0.30 ~ 0.50	—	Ni = 0.80 ~ 1.20
中热强性热作模具钢										
4Cr5MoSiV1	0.32 ~ 0.42	0.80 ~ 1.20	0.20 ~ 0.50	0.030	0.030	4.75 ~ 5.50	1.10 ~ 1.75	0.80 ~ 1.20	—	—
4Cr5Mo2MnVSi ^①	0.30 ~ 0.40	1.20	0.90 ~ 2.00	0.025	0.009	4.90	0.90 ~ 2.10	1.10	—	—
4Cr5MoSiV	0.33 ~ 0.43	0.80 ~ 1.20	0.20 ~ 0.50	0.030	0.030	4.75 ~ 5.50	1.10 ~ 1.60	0.30 ~ 0.60	—	—
4Cr5W2VSi	0.30 ~ 0.42	0.80 ~ 1.20	0.40	0.030	0.030	4.50 ~ 5.50	—	0.60 ~ 1.00	1.60 ~ 2.40	—
8Cr3	0.75 ~ 0.85	0.40	0.40	0.030	0.030	3.20 ~ 3.80	—	—	—	—

(续)										
钢 号	化学成分 (质量分数,%) ≤									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	W	其他
高热强性热作模具钢										
3Cr3Mo3VNb ^①	0.32 ~ 0.42	0.60 ~ 0.90	0.65	0.030	0.030	2.80 ~ 3.30	2.50 ~ 3.00	0.80 ~ 1.20	—	Ni = 0.10 ~ 0.20
3Cr3Mo2WV ^①	0.25 ~ 0.40	0.60 ~ 1.00	0.80	0.030	0.030	2.50 ~ 3.80	1.00 ~ 2.00	0.50 ~ 1.20	0.50 ~ 1.20	—
3Cr2W8V	0.30 ~ 0.40	0.40	0.40	0.030	0.030	2.20 ~ 2.70	—	0.20 ~ 0.50	7.50 ~ 9.00	—
3Cr3Mo3W2V	0.32 ~ 0.42	0.60 ~ 0.90	0.65	0.030	0.030	2.80 ~ 3.30	2.50 ~ 3.00	0.80 ~ 1.20	1.20 ~ 1.80	—
5Cr4Mo2W2VSi ^①	0.45 ~ 0.55	0.80 ~ 1.10	0.50	0.030	0.030	3.70 ~ 4.30	1.80 ~ 2.20	1.00 ~ 1.30	1.80 ~ 2.20	—
5Cr4Mo3SiMnVAl	0.47 ~ 0.57	0.80 ~ 1.10	0.80 ~ 1.10	0.030	0.030	2.80 ~ 4.30	2.80 ~ 3.40	0.80 ~ 1.20	—	Al = 0.30 ~ 0.70
5Cr4W5Mo2V	0.40 ~ 0.50	0.40	0.40	0.030	0.030	3.40 ~ 4.40	1.50 ~ 2.10	0.70 ~ 1.10	4.50 ~ 5.30	—
4Cr3Mo3SiV	0.35 ~ 0.45	0.80 ~ 1.20	0.25 ~ 0.70	0.030	0.030	3.00 ~ 3.75	2.00 ~ 3.00	0.25 ~ 0.75	—	—
6Cr4Mo3Ni2WV	0.55 ~ 0.64	0.40	0.40	0.030	0.030	3.80 ~ 4.30	2.80 ~ 3.30	0.90 ~ 1.30	0.90 ~ 1.30	Ni = 1.80 ~ 2.20

① 非标准钢号。

表 9-4 塑料模具钢典型钢号的化学成分

序 号	钢 号	化学成分 (质量分数,%) ≤									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	其他
1	3Cr2Mo ^①	0.28 ~ 0.40	0.20 ~ 0.40	0.60 ~ 1.00	0.030	0.030	1.40 ~ 2.00	0.30 ~ 0.55	—	—	—
2	3Cr2NiMo ^①	0.32 ~ 0.40	0.20 ~ 0.40	0.60 ~ 0.80	0.030	0.030	1.70 ~ 2.00	0.25 ~ 0.40	0.85 ~ 1.15	—	—

(续)											
序号	钢 号	化学成分 (质量分数,%) ≤									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	其他
3	3Cr2NiMnMo	0.32 ~ 0.40	0.20 ~ 0.80	1.00 ~ 1.50	0.030	0.030	1.70 ~ 2.00	0.25 ~ 0.40	0.85 ~ 1.15	—	—
4	06Ni6CrMoVTiAl	0.060	0.50	0.50	0.030	0.030	1.30 ~ 1.60	0.90 ~ 1.20	5.50 ~ 6.50	0.08 ~ 0.16	Ti = 0.9 ~ 3 Al = 0.5 ~ 0.9
5	12CrNi3A	0.10 ~ 0.17	1.00	1.00	0.030	0.030	0.60 ~ 0.90	—	2.75 ~ 3.25	—	—
6	30CrMnSiNiA	0.26 ~ 0.33	0.90 ~ 1.20	1.00 ~ 1.30	0.030	0.030	0.90 ~ 1.20	—	1.40 ~ 1.80	—	Cu = 0.20
7	42CrMo	0.38 ~ 0.45	0.17 ~ 0.37	0.50 ~ 0.80	0.030	0.030	0.90 ~ 1.20	0.15 ~ 0.25	0.30	—	—
8	5CrNiMnMoVSCa	0.50 ~ 0.60	0.20 ~ 0.80	0.80 ~ 1.20	0.030	0.06 ~ 0.15	0.80 ~ 1.20	0.30 ~ 0.60	0.80 ~ 1.20	0.15 ~ 0.30	Ca = 0.006 ~ 0.008
9	2Cr13Mo	0.17 ~ 0.22	1.00	1.00	0.030	0.030	12.0 ~ 14.0	0.90 ~ 1.30	—	—	—
10	40Cr13	0.36 ~ 0.45	0.60	0.80	0.035	0.030	12.0 ~ 14.0	—	—	—	—
11	14Cr17Ni2	0.11 ~ 0.17	0.80	0.80	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	—	1.50 ~ 2.50	—	—
12	4Cr16Mo	0.33 ~ 0.43	1.00	1.00	0.030	0.030	15.0 ~ 17.0	1.0 ~ 1.3	—	—	—
13	95Cr18	0.90 ~ 1.00	0.80	0.80	0.035	0.030	17.0 ~ 19.0	—	—	—	—
14	102Cr17Mo	0.95 ~ 1.10	0.80	0.80	0.035	0.030	16.0 ~ 18.0	0.40 ~ 0.70	—	—	—
15	108Cr17	0.95 ~ 1.20	1.00	1.00	0.030	0.030	16.0 ~ 18.0	—	—	—	—

① GB/T 1299—2000 标准钢号，其余为非标准钢号。

2. 热作模具钢的化学成分

热作模具钢的化学成分列于表 9-3。表中钢号包括 GB/T 1299—2000 标准中所列出的全部钢号，还列出三个非标准钢号。

3. 塑料模具钢的化学成分

塑料模具钢典型钢号的化学成分列于表 9-4 中。表中钢号包括 GB/T 1299—2000 标准中列出的两个钢号 3Cr2Mo 和 3Cr2NiMo，其余 13 个钢号均为非国标塑料模具钢钢号。

总之，模具钢钢号数量繁多，化学成分大同小异。以上所列钢号仅为常用的、有代表性的钢号。特殊模具用钢，如无磁模具钢等没有列入，需要时可查阅相关材料手册。

9.2 模具钢中合金元素的作用

9.2.1 冷作模具钢中合金元素的作用

根据冷作模具的工作特点，要求模具钢具有优良的耐磨性能，良好的韧性和较高的强度和疲劳性能等。因此，冷作模具钢的强化核心是保持钢具有较高的硬度，以碳化物来强化。钢中碳、铬、钨、钼、钒成为主要合金化元素。

1. 碳元素的作用

碳是冷作模具钢中最重要的核心强化元素，钢中含 C0.60% ~2.30%（质量分数）。碳在钢中的作用如下：

（1）形成碳化物保持钢的耐磨性能 碳主要同钢中的 Cr、W、V 形成具有高熔点、高硬度和稳定的碳化物，通过热处理呈弥散状在基体组织中均匀析出，获得很高的硬度以保持模具钢的高耐磨性能。

模具钢中碳化物的熔点与硬度列于表 9-5。

表 9-5 模具钢中碳化物的熔点与硬度

碳化物	熔点/℃	硬度 HV
Fe ₃ C	1650	860
Cr ₇ C ₃	1780	2100
Cr ₂₃ C ₆	1520	1600
VC	2830	2010
WC	2807	2200

冷作模具钢的耐磨性能，随着碳化物数量的增加而提高。其中 Cr、W、V 的碳化物起着主导作用。

（2）降低钢的韧性和加工性能 碳对冷作模具钢的不利作用是降低钢的塑料和

冲击韧度。随着钢中含碳量的升高,钢的塑性、韧性和冷热加工性能下降。作为冷作模具钢要综合平衡其含碳量,既要保持高的耐磨性,又要具有较好的塑性和韧性。

2. 铬元素的作用

冷作模具钢按含铬量分为中碳低铬、高碳低铬、高碳高铬三种。含铬量(质量分数)低铬小于7.5%高铬为11%~13%。铬在冷作模具钢中起两个作用:

(1) 形成碳化铬提高钢的耐磨性能 铬在中碳和高碳冷作模具钢中,以碳化铬 $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}$ 或 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_7$ 的形式存在。通过淬火加热溶于奥氏体中,经回火析出,提高钢的硬度,增强钢的耐磨性能。冷作模具钢的耐磨性能,随着碳化铬含量的增加而提高。

(2) 提高钢的淬透性 随着钢中含铬量的增加,冷作模具钢的淬透性提高,显著地改善了钢的热处理工艺性能。具有良好淬透性的冷作模具钢,能使大截面的钢材很容易淬透,可以得到内外性能均匀的模具,对提高模具质量和延长模具使用寿命具有重要作用。

3. 钒元素的作用

冷作模具钢中含钒量(质量分数)为0.10%~2.20%,钒是重要的碳化物形成元素。钒在冷作模具钢中的作用如下。

(1) 提高钢的耐磨性能 钒是强碳化物形成元素。当钢中含钒量(质量分数)大于0.50%时,钒在钢中主要以VC的形式存在。VC以均匀细小弥散状分布于基体中,使钢具有很高的硬度和良好的韧性。从而显著提高了冷作模具钢的耐磨性能。在高韧性、高耐磨性冷作模具钢中(7Cr7Mo2V2Si、7Cr7Mo3V2Si、6Cr4Mo3W2VNb等钢号),钒起着重要作用。

(2) 细化钢的起始晶粒度 冷作模具钢中,含钒量(质量分数)小于0.50%时,钒在钢中主要以氮化物VN的形式存在。氮化钒的熔点约2030℃,在钢液凝固之前形成。当钢液凝固时起晶核作用,使起始晶粒得到细化。由于少量VN存于钢中,当进行热加工时,可以防止晶粒粗化,改善钢的热加工塑性。

(3) 增加耐回火性和析出硬化效果 钢中以VC形式存在的钒,可以提高钢的耐回火性,增大回火后组织和性能的稳定。通过合适的回火制度,碳化钒以弥散均匀分布的形式而增强了硬化效果。因此,大部分冷作模具钢都用钒进行合金化。

4. 钨元素的作用

(1) 形成钢回火时二次硬化 钨在冷作模具钢中,以同碳、铁形成复合碳化物 $(\text{W}, \text{Fe})_6\text{C}$ 的形式存在于钢中。 M_6C 中除W外,还含有Cr、V、Mo等元素,硬度很高,对钢的耐磨性能产生有利作用。淬火时, M_6C 溶入奥氏体中,回火时又以弥散细小的 M_2C 或MC的形式从马氏体中析出,使钢产生二次硬化。此时,钢的硬度和韧性同时得到改善,有利于冷作模具钢综合性能的改善。

(2) 改善钢的热处理工艺性能 含钨量(质量分数)为0.50%~1.00%时,

钨能提高钢的淬透性。从而改善模具力学性能的均匀性,有利于提高模具寿命。钨还能减少模具钢的淬火变形量,为钢的热处理工艺性能的改善起到有利的作用。

(3) 使钢中一次碳化物晶粒粗化 含钨较高的冷作模具钢,钢液凝固时容易析出粗大的 M_6C 碳化物。粗大碳化物沿晶界分布,降低了钢的高温塑性,给钢的热加工带来困难。因此,在制订钢的热加工工艺时,应注意缓慢升温、中温透热,以小变形量快速锻造。

5. 钼元素的作用

(1) 提高淬透性和耐回火性 钼与铬、钨元素相似,能提高冷作模具钢的淬透性,有利于获得性能均匀的模具。另外,钼有利于提高钢的耐回火性。保持钢的回火组织和力学性能稳定,对提高模具的使用寿命起到重要作用。钼同钢中的铬共同作用,还能防止回火脆性的发生,阻止碳化物聚集和沿晶界析出而使钢脆化。

(2) 形成碳化物提高耐磨性能 钼与钨同属强碳化物形成元素。在冷作模具钢中以 M_2C 、 M_6C 的形式存在,在细化钢的晶粒、钢的二次硬化与提高耐磨性能等方面,起着重要的作用。当钼与钨同时存在时,对钢的性能带来更为良好的作用。

9.2.2 热作模具钢中合金元素的作用

根据热作模具的工作特点,要求模具钢具备优良的高温强度、高温韧性、高温抗氧化性能和疲劳强度等。因此,作为热作模具钢,最重要的是在保持高温强度与韧性的前提下,还应具有良好的抗氧化性能与疲劳强度。各元素的综合强化作用应占主导地位。

1. 碳元素在热作模具钢中的作用

碳在热作模具钢中的含量(质量分数)为 0.35% ~ 0.65%,远低于在冷作模具钢中的含量。碳的主要作用有如下两点:

(1) 提高钢的韧性和强度 热作模具钢中,碳主要用于同铬、钼、钨、钒、铌等元素形成复合碳化物 M_6C 和 M_2C 、 MC ,起强化作用。但是,与冷作模具钢相比,热作模具钢中碳化物数量远少于冷作模具钢。热作模具钢对韧性的要求高于冷作模具钢。因此,相应降低了含碳量,但是碳的作用依然未改变。

(2) 降低钢的高温性能 随着钢中含碳量的增加,碳降低高温抗氧化性能、高温热稳定性、高温疲劳强度,以及抗热裂纹等性能。因此,高温下使用的热作模具钢中含碳量不宜过高。

2. 铬元素在热作模具钢中的作用

铬是热作模具钢中重要的合金元素。铬在钢中的含量(质量分数)为 0.50% ~ 5.50%,不同含铬量在钢中的作用分述如下:

(1) 提高钢的耐热性能 热作模具的工作温度在 500 ~ 850℃ 之间,要求模具钢具有良好的抗氧化性能。随着模具工作温度的升高,钢中含铬量应相应提高。铬在高温下,在模具工作表面形成一层 Cr_2O_3 保护膜,保护金属不继续氧化,抑制高

温工件的热侵蚀, 提高模具的使用寿命。在钢中只有铬元素才能承担此重要作用。

(2) 铬的其他作用 铬能提高钢的淬透性、强度、韧性等。在冷作模具钢中已有介绍, 这里不再重述。

3. 钒元素在热作模具钢中的作用

(1) 提高高铬热作模具钢的高温硬度 钒在含 $\text{Cr} = 5\%$ (质量分数) 的高铬热作模具钢中, 能有效地提高钢的热稳定性和高温硬度。钢中含钒量 (质量分数) 从 0.50% 增加到 1.50% 时, 650℃ 时的高温硬度从约 130HBW 提高到 230HBW。主要因为钒在钢中以 VC 的形式呈弥散状析出, 提高了钢的二次硬化效果。

随着含钒钢高温硬度的提高, 钢在高温下的耐磨性能明显增加, 使模具的使用寿命得到延长。

(2) 钒的其他作用 钒在细化晶粒、防止高温晶粒粗化和提高耐回火性等方面所起的作用, 与在冷作模具钢中相同, 不再重述。

4. 钨、钼元素在热作模具钢中的作用

(1) 钨在钢中的作用 钨主要以碳化物 WC 的形式存在于钢中。其作用是使钢在高温时具有高的硬度, 增强高温耐磨性能。

钨同钼共同作用, 使热作模具钢在高温下, 具有高的强度、硬度和耐回火性。

钨在钢中含量过高, 会降低热作模具钢的韧性, 影响模具的使用寿命。

(2) 钼在钢中的作用 热作模具钢中, 含钼量 (质量分数) 为 0.20% ~ 3.5%。主要作用是提高钢的高温组织稳定性、增加变形抗力, 减少模具变形量, 延长模具的使用寿命。

钼与钨一起保持钢的高温强度和韧性。钼的其他作用与在冷作模具钢中相同, 不再重述。

9.2.3 塑料模具钢中合金元素的作用

作为塑料模具的工作条件, 主要要求模具钢应具备优良的耐蚀性和加工抛光性能。由于其工作温度在 200℃ 以下, 冲击载荷和应力作用不高。因此, 对其他特性无特殊要求。

塑料模具钢中, 碳、钨、钒、钼元素的作用, 与冷作模具钢中相同, 不再重述。以下仅介绍铬、镍、铜的作用。

1. 铬元素在塑料模具钢中的作用

(1) 提高钢的耐蚀性 钢中含 $\text{Cr} \geq 12\%$ 时, 铬在模具的工作表面能形成一层 Cr_2O_3 保护膜, 抵抗腐蚀性介质, 如 HCl 、 HF 、 SO_2 等对钢材的化学侵蚀, 延长模具的使用寿命。模具的耐蚀性随钢中含铬量的升高而增强。

(2) 提高钢的耐磨性能 在含 $\text{Cr} \leq 2.0\%$ (质量分数) 的钢中, 铬的作用是提高钢的淬透性, 增加淬硬层的厚度, 提高模具表面工作层的耐磨性能。

在含 $\text{Cr} \geq 12\%$ (质量分数) 的中碳高铬钢中, 铬以碳化铬形式存在, 提高钢

的硬度，增加耐磨性能。

2. 镍在塑料模具钢中的作用

(1) 调节模具钢的组织结构 含镍量（质量分数）大于 4.0% 的钢中，镍的作用是扩大 γ 相区，促进高温下形成奥氏体，以便淬火后获得马氏体，最后得到具有优良综合性能的组织结构。

(2) 降低钢的退火硬度以利于加工 在低碳塑料模具钢中，镍可以降低退火钢的硬度使钢软化有利于用冷挤压的方法制作模具坯料。待模具成形后，再通过热处理，得到具有高硬度耐磨损的模具工作面。

(3) 提高钢的淬透性 预硬型塑料模具钢中，加入质量分数为 1.0% ~ 2.0% 的镍，可以提高淬透性，改善钢的韧性，为制造大中型精密模具提供工艺便利。

(4) 抑制钢加热时晶粒粗化 在渗碳型塑料模具钢中，加镍可以抑制加热过程中钢的晶粒粗化，改善渗碳模具的强度和韧性。

3. 铜在塑料模具钢中的作用

少数镜面塑料模具钢中，加入质量分数为 0.80% ~ 3.00% 的铜，其作用如下：

(1) 改善钢的耐蚀性 铜能降低钢的电极电位，提高耐蚀性，特别利于改善耐点蚀性能。

(2) 改善钢的切削加工性能 铜能改善钢的切削加工性能，有利于模具精加工，提高加工精度和表面质量。

但是，模具钢中含铜量（质量分数）大于 1.0%，会显著降低热加工塑性。

9.3 模具钢的冶炼工艺与操作要点

9.3.1 模具钢冶炼工艺的选择

1. 模具钢的冶金质量控制重点

根据不同种类模具钢的特性和对冶金质量的要求，归纳为以下质量控制重点：

(1) 准确控制钢的化学成分 化学成分的控制要点包括：碳化物形成元素与含碳量的平衡与控制；钢中硅、锰元素含量的控制；沉淀硬化钢中铝、钛元素的控制；降低合金元素的偏析等。

(2) 钢中碳化物和晶粒度的冶金控制 高碳高合金模具钢中，一次碳化物的细化和分布均匀性的控制；晶粒度大小及其均匀性的控制等。

(3) 钢中非金属夹杂物的控制 降低夹杂物的数量，控制夹杂物的形态，细化夹杂物的尺寸。减少夹杂物对钢的疲劳强度、高温裂纹、表面抛光性能等影响。

(4) 降低有害杂质在钢中的含量 为了提高模具钢的纯净度，以改善钢的塑性和韧性等性能，必须尽量降低磷、硫及有色金属元素的含量。

2. 模具钢的冶炼工艺选择

由于模具钢的种类多、用途广，对钢的质量要求不同。因此，应当提供多种冶炼工艺方法来满足要求。常用的冶炼工艺方法有：中频感应炉冶炼、真空感应炉冶炼，以及由这两种冶炼方法与电渣重熔组合的双联法等。下面介绍上述基本冶炼方法在生产模具钢时的特点。

(1) 中频感应炉冶炼模具钢的特点 用于冶炼模具钢时，中频感应炉冶炼具有以下特点。

1) 能经济有效地回收模具钢返回料。生产中大量的报废模具，可以通过中频感应炉冶炼，回收利用其中的铬、镍、钨、钼、钒等资源。从而节约资源，降低生产成本。

2) 降低模具钢中的磷、硫含量。中频感应炉利用喷粉技术，可以实现对高碳、高铬模具钢脱磷。利用还原渣和沉淀脱硫工艺，对多种模具钢进行脱硫，配合电渣重熔可以生产出磷硫总量（质量分数）小于0.015%的纯净模具钢。

3) 便于控制模具钢的化学成分。对钢中主要元素含量易于控制，冶炼过程取样便利，调整元素含量方便，冶炼使用返回料时尤其重要。

4) 生产费用低。与真空感应炉冶炼相比，中频感应炉的生产费用仅为其三分之一。

5) 冶金产品质量存在的问题。钢中非金属夹杂物含量高，碳化物不均匀，杂质元素偏析等。

(2) 真空感应炉冶炼模具钢的特点 用于冶炼模具钢时，真空感应炉冶炼具有以下特点。

1) 钢中非金属夹杂物含量低。因为钢液在真空下利用碳脱氧，脱氧产物为CO气体，不污染钢液。因此显著降低了钢中非金属夹杂物含量，特别是氧化物夹杂含量。这对冶炼镜面塑料模具钢尤其重要。

2) 降低钢中气体含量，提高钢的纯净度。由于真空感应炉在真空下熔化、精炼和浇注时，钢液中 $[O]$ 、 $[H]$ 、 $[N]$ 含量很低。冶炼合金模具钢时，钢中含 $[H] \leq 2 \times 10^{-6}$ （质量分数，下同）、 $[O] \leq 20 \times 10^{-6}$ 、 $[N] \leq 30 \times 10^{-6}$ ，显著地提高了钢的纯净度，改善了钢的塑性和韧性。

3) 准确地控制钢的化学成分。在真空下熔化和冶炼，隔离了大气的影 响。合金元素很少氧化，可以准确地控制元素含量。对准确控制模具钢中碳与碳化物形成元素Cr、W、V含量具有重要作用。

4) 冶金产品质量存在的问题。钢锭质量差与中频感应炉相同，存在碳化物的不均匀和杂质元素的偏析等。

5) 生产费用高。真空感应炉的设备投资为中频感应炉的3~5倍，维护和管理费用高。只适合冶炼产品等级较高的模具钢，如镜面塑料模具钢等。

(3) 电渣重熔模具钢的特点 电渣重熔是二次精炼手段，在模具钢生产中得到比较广泛的应用。电渣重熔模具钢具有以下特点。

1) 降低钢中非金属夹杂物含量。在电渣重熔高温熔渣的渣洗作用和自耗电极末端薄层熔化机制的共同作用之下, 钢中的夹杂物数量显著下降。这对改善模具钢的韧性, 提高耐疲劳性能和抛光性能起着重要的作用。

2) 改善碳化物的不均匀性。电渣钢锭的凝固方式有利于钢中碳化物的均匀分布。这种浅熔池快速凝固, 极大地提高了碳化物、夹杂物和合金元素分布的均匀性, 显著降低了模具钢纵、横向性能的差异, 对提高模具寿命起着重要作用。

3) 改善钢锭表面质量, 提高成材率。模具钢通过电渣重熔, 使钢锭表面平滑少缺陷, 减少修磨量, 加上减少了冒口切除量, 提高了成材率。

总之, 充分地利用三种冶炼方法的优点, 针对不同要求, 选择合理组合, 生产优质产品。

9.3.2 改善高碳高铬模具钢中碳化物的不均匀性

在高碳、高铬莱氏体模具钢中, 碳与铬形成大量的 $(Fe, Cr)_7C_3$ 型碳化物, 其数量达到 30% 左右。碳化物的数量、颗粒形态与尺寸以及分布状况等, 对模具钢的工艺性能和使用性能会产生很大的影响。其中, 碳化物的均匀性成为衡量高碳高铬模具钢的质量标志。

1. 高碳、高铬模具钢中碳化物的形成与特点

(1) 碳化物的形成与特点 高碳高铬钢液的凝固温度范围很宽, 即从析出第一个固相质点到完全凝固的温度区间很宽。在此温度区间为碳化物的形成、长大和聚集提供了充足的时间。因此, 凝固后钢中大量的粗大的碳化物沿晶界分布, 成为网状碳化物。随着钢材的热加工, 网状碳化物随金属延伸形成带状分布, 称为带状碳化物。

碳化物的不均匀性主要指带状碳化物的分布状况。因为网状碳化物在金属变形时, 晶粒细化以后, 网状碳化物可能会消失。

(2) 碳化物不均匀度对模具钢性能的影响 碳化物不均匀分布, 对高碳高铬冷作模具钢的性能带来不利影响。主要表现在以下几个方面。

1) 降低冷作模具钢的韧性。表 9-6 列出碳化物不均匀性对 Cr12MoV 钢冲击韧度的影响。从表中数据可知: 随碳化物不均匀度评级增大, 碳化物的粒度变粗, 分布不均性加大, 钢的室温冲击韧度下降。与此同时, 模具的使用寿命相应缩短。

表 9-6 碳化物不均匀性对 Cr12MoV 钢冲击韧度的影响

碳化物不均匀度 (GB/T 14979—1994)	碳化物的状况	20℃ 纵向冲击韧度 / (J/cm ²)
4.0	颗粒细小, 分布均匀	48.0
4.5	中等颗粒, 分布比较均匀	33.0
5.0	颗粒粗大, 分布不均匀	30.0

2) 增加模具钢的异向性。随碳化物不均性的增大, 模具钢的纵向与横向力学性能的差别扩大。表 9-7 列出莱氏体冷作模具钢的室温冲击韧度。钢中因增加钒、镍含量而细化了碳化物粒度, 提高了碳化物的均匀性, 改善了钢的横向室温冲击韧度, 从而缩小了各向性能的差异。

表 9-7 莱氏体冷作模具钢的室温冲击韧度

化学成分 (质量分数, %)					室温冲击韧度 / (J/cm^2)	
C	Cr	V	Mo	Ni	横向	纵向
1.50	11.09	0.40	0.90	0.08	31.3	111.3
1.45	13.07	0.24	0.86	0.12	49.6	99.3
1.54	11.88	0.79	0.86	0.32	47.0	111.6

注: 冲击韧度试样经退火处理。

3) 降低模具钢的室温抗拉强度。特别明显地降低横向强度。当碳化物不均匀性从 1 级或 2 级降低到 3 级时, 可能使钢的抗拉强度下降 15% ~ 20%, 冲击韧度降低 30% ~ 50%。因此, 对于重要的冷作模具, 要求碳化物不均匀性应不大于 3 级。对于要求疲劳强度的模具, 希望更高评级的碳化物不均匀性。

4) 降低抛光性能, 对要求表面粗糙度值低的模具带来不利的影响。带状碳化物明显降低钢的抛光性能。这对高碳高铬耐蚀的塑料模具钢尤其重要。

综上所述, 高碳高铬模具钢中, 碳化物的不均匀性是影响模具钢冶金质量和模具使用的重要质量指标。应当采取各项工艺措施, 来改善模具钢中碳化物的不均匀性。从根本上减轻碳化物的不均匀性, 改善模具钢的使用性能。

2. 控制钢中碳、铬含量改善碳化物的不均匀性

高碳高铬冷作模具钢中, 主要碳化物是由碳和铬组成的 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 。因此, 控制住钢中碳、铬含量具有重要作用。

(1) 钢中含碳量的控制 在高碳高铬冷作模具钢中, 并非含碳量越高钢的耐磨性能就越好。耐磨性能不仅取决于碳化物的数量, 更重要的是取决于碳化物的存在形态。因此, 为了获得高的耐磨性能和良好的韧性, 在合理的含碳量情况下, 通过淬火回火处理, 使残留奥氏体全部转变为马氏体, 然后让马氏体分解析出均匀细小的碳化物。由此得到高耐磨性能和良好韧性的冷作模具钢。

当含碳量过多时, 高温奥氏体中碳溶解量增加, 使高温下奥氏体的稳定性增大, 淬火时导致残留奥氏体量增加, 马氏体量减少, 给回火处理增大了难度, 从而降低了钢二次回火硬化效果, 对提高耐磨性能产生不利影响。

总之, 在含碳量的控制方面, 应当尽可能低控, 以减少过多的碳含量带来的不利影响。冶炼配料时, 应按中下限控制含碳量。

(2) 钢中含铬量的控制 钢中碳化物的数量主要取决于含碳量。但是当钢中碳、铬含量均过高时, 就会形成大量的碳化物, 使碳化物的不均匀性增大。因此, 在钢中含碳量低控的同时, 也应低控含铬量。冶炼配料时要同时低控碳、铬元素。

总之，为了减少莱氏体模具钢中碳化物的不均匀性，从成分控制方面，要尽量低控碳、铬两元素含量。钼元素形成碳化物的能力较弱，对碳化物不均匀性的影响可以忽略不计。

3. 通过电渣重熔改善碳化物的不均匀性

电渣重熔是提高模具钢钢锭组织结构的最佳工艺方法。表 9-8 列出电渣重熔对 4Cr5MoSiV1 钢低倍组织的影响。从表中数据可知：4Cr5MoSiV1 钢经过电渣重熔后，组织疏松得到明显改善。高碳高铬模具钢经电渣重熔后，碳化物不均匀性可减小 1~2 级。因为电渣重熔钢液的凝固速度是相同尺寸模铸钢锭的 5~6 倍。钢液的快速凝固，有利于碳化物的颗粒细化和均匀分布。

表 9-8 电渣重熔对 4Cr5MoSiV1 钢低倍组织的影响

钢锭特点	钢锭重量 /t	钢坯尺寸 /mm	低倍组织评级		
			一般疏松	中心疏松	锭型偏析
模铸钢锭	5.0	300×300	1.0	2.0	0.5
电渣钢锭	2.5	300×300	0.5	0.5	0.5

注：电渣钢锭重量为推算值。

为使碳化物颗粒细化和分布均匀，在电渣重熔工艺上应采取下列措施。

(1) 采用小锭型重熔 小锭型重熔时，碳化物的均匀性优于大锭型。因为小锭型熔池凝固速度比大锭型快。例如，直径 200mm 电渣钢锭的结晶速度为 16mm/min，直径 400mm 电渣钢锭的结晶速度约为 7mm/min。

(2) 低熔化速度浅熔池工艺重熔 低熔速、浅金属熔池重熔时，钢液凝固速度快，液态停留时间短，碳化物长大和聚集时间短，均匀性好而且碳化物颗粒小。为此，要求增加渣层厚度，提高炉口电压，降低电流密度等工艺参数控制。

(3) 选用小的填充比重熔 选用自耗电极横截面积与结晶器横截面积比值小的（约 0.25~0.30）充填比重熔高碳高铬模具钢时，应选择低的熔化速度，以获得小容量的熔池和快的结晶速度，将会显著降低碳化物的偏析，提高碳化物的均匀性。

电渣重熔高碳高铬模具钢，采用以上工艺措施之后，可以显著改善碳化物的不均匀性和细化碳化物颗粒。总之，电渣重熔是改善高碳高铬模具钢最有效的冶金措施，也是选择双联法冶炼模具钢的重要原因之一。

4. 感应炉冶炼改善碳化物不均匀性的措施

感应炉冶炼高碳高铬模具钢，浇注钢锭和直径大于 100mm 的供电渣重熔用自耗电极时，必须采取以下措施来改善碳化物的不均匀性。

(1) 选用结构合理的钢锭模 选用钢锭模的原则是加快钢液在锭模中的凝固速度。因此，方形断面比圆形断面有利；厚模壁比薄模壁有利；锥度小比锥度大有利；锭身长比锭身短有利。另外，由于高碳高铬模具钢的熔点低，体积收缩率大，应选择保温帽所占比例大的锭型，以利于补缩和避免缩孔延伸到锭身。

钢锭重量小有利于碳化物分布均匀。应在保证锻造比的前提下，降低钢锭重

量。在具有大型锻造设备的条件下,可以选用大钢锭。

(2) 实行低温快浇的浇注工艺 高碳高铬模具钢应当采用低温快浇方法,浇注钢锭锭身部分。但是,避免钢液液面在锭模中翻花,浇注时应保持液面平稳快速上升。当钢液进入保温帽部分时,应放慢浇注速度,加强补缩。

大型钢锭(锭重 500kg 以上)浇注时,可使用保护渣、发热冒口和发热剂,以改善钢锭表面质量和良好的补缩质量。

高碳高铬模具钢的浇注温度列于表 9-9。为了改善碳化物的不均匀性,浇注时,钢液的过热度应控制在 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。在不影响钢锭表面质量的前提下,尽量降低浇注温度,对改善碳化物的不均匀分布是有利的。

表 9-9 高碳高铬模具钢的浇注温度

钢 号	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	浇注温度 / $^{\circ}\text{C}$	钢 号	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	浇注温度 / $^{\circ}\text{C}$
7CrSiMnMoV	1475	1545 ~ 1555	Cr2	1455	1525 ~ 1535
7Cr7Mo3V2Si	1445	1515 ~ 1525	Cr4W2MoV	1430	1500 ~ 1510
9CrWMn	1460	1535 ~ 1545	Cr5Mo1V	1445	1520 ~ 1530
95Cr18	1435	1505 ~ 1515	Cr12	1370	1440 ~ 1450
102Cr17Mo	1435	1505 ~ 1515	Cr12MoV	1410	1480 ~ 1490
108Cr17	1425	1500 ~ 1510	Cr12Mo1V1	1400	1470 ~ 1480

(3) 钢锭均匀化退火改善碳化物的不均匀性 高碳高铬模具钢钢锭,为了减轻网状碳化物偏析,改善热变形后碳化物的不均匀性,可以采用高温均匀化退火处理,使部分网状碳化物消除。

钢锭的高温均匀化退火处理,是将钢在低于 400°C 时入炉;然后以每小时 100°C 升温加热到 A_{c_3} (A_{c_m}) 以上 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$,保温 $8 \sim 15\text{h}$;最后停止加热,随炉冷却(降温速度 $< 100^{\circ}\text{C}/\text{h}$)至 300°C 出炉空冷。通常高碳高铬冷作模具钢使用的均匀化退火温度为 $1050 \sim 1150^{\circ}\text{C}$ 。

经过均匀化退火处理后,钢锭表面氧化剥落,可以消除部分缺陷,减少修磨量,有的可直送锻造加工。

9.3.3 模具钢中非金属夹杂物的控制

1. 非金属夹杂物对模具钢的危害

钢中夹杂物对其工艺性能和使用性能带来一定危害。其危害具体表现在以下几个方面。

(1) 脆性夹杂物对模具钢的危害 以球状氧化物为主的 D 类夹杂物,如 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 等。这类夹杂物硬而脆、钢变形时夹杂物不变形,在钢与夹杂物界面产生相对位移,随着变形应力的持续增加,夹杂物周围将出

现微细裂纹。最终形成导致钢材强度和韧性下降的大裂纹。由此可见，脆性夹杂物是使钢产生裂纹的源头。随其含量的增加，钢的强度和冲击韧度明显下降；钢中裂纹的出现率增大，最终导致钢的耐疲劳性能下降。

图 9-1 示出钢中含氧量对模具钢热冲击裂纹的影响。随钢中含氧量的增加（钢中氧主要以氧化物夹杂状态存在），热作模具钢裂纹出现几率增加，模具的使用寿命缩短。

(2) 塑性夹杂物对模具钢的危害 塑性夹杂物主要以硫化锰 MnS 和硅酸盐（如 $MnO-SiO_2$ 、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $FeO-SiO_2$ ）等形态存在于模具钢中。这类夹杂物随钢的变形而呈带状分布，属于 A 类和 C 类夹杂物。能增大模具钢的各向异性，特别对冲击韧度的影响最为明显。表 9-10 列出了 4Cr5MoSiV1 钢中氧与夹杂物含量对冲击韧度的影响。从表中数据可知：随着钢中夹杂物含量的增加，冲击韧度下降，而冲击韧度的异向性也明显增大。

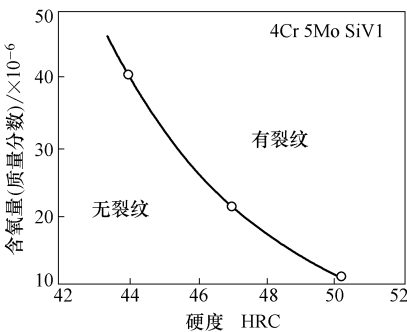


图 9-1 钢中含氧量对模具钢热冲击裂纹的影响

表 9-10 4Cr5MoSiV1 钢中氧与夹杂物含量对冲击韧度的影响

钢中含氧量 (质量分数, %)	非金属夹杂物总量 (质量分数, %)	室温冲击韧度/ (J/cm ²)	
		纵向	横向
0. 0044	0. 0023	35. 5	14. 7
0. 0045	0. 0025	34. 7	11. 3
0. 0049	0. 0029	31. 7	15. 5
0. 0050	0. 0031	41. 0	17. 3
0. 0091	0. 0055	33. 0	5. 5

(3) 夹杂物增大模具表面粗糙度 生产透明塑料制品，如光学仪器用透镜、镜片等，对成型模具的镜面加工性能有很高的要求。钢中的非金属夹杂物、氧化物、硫化物、硫氧化物以及疏松、气泡等，都是造成模具镜面抛光和研磨加工时，形成针眼、孔洞的主要原因。因此，作为要求镜面加工的模具钢，对钢中夹杂物的数量、大小、分布等都有很高的要求。图 9-2 示出钢中 $\geq 10\mu m$ 硫化物夹杂数量与表面粗糙度的关系。图 9-3 示出钢中氧化物夹杂含量对微孔个数的影响。

综上所述，不同类型的夹杂物对模具钢的不同性能产生不良影响。针对不同情况尽量降低夹杂物含量，以提高模具的使用寿命。

2. 电渣重熔降低模具钢中非金属夹杂物

电渣重熔是降低模具钢中夹杂物的有效精炼方法，现已广泛地用于模具钢的精炼，特别是在热作模具钢方面应用最广。

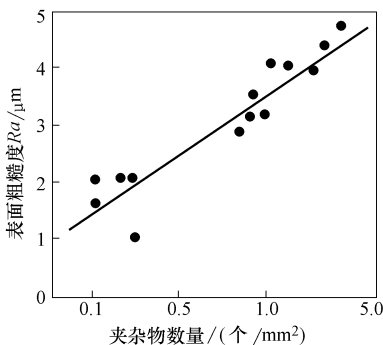


图 9-2 钢中 $\geq 10\mu\text{m}$ 硫化物夹杂数量与表面粗糙度的关系

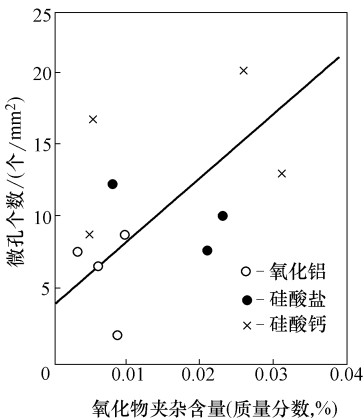


图 9-3 钢中氧化物夹杂含量对微孔个数的影响

表 9-11 列出了热作模具钢 4Cr5MoSiV1 采用电渣重熔与电炉冶炼两种铸锭方法，在去除钢中夹杂物的对比结果。从表中数据可知：钢中夹杂物总量对比，条件相同时，电渣重熔钢锭非金属夹杂物的含量，比电炉冶炼钢锭低 25% ~ 57%。A 类和 D 类夹杂物评级对比，电渣重熔钢锭均低于电炉冶炼钢锭，特别是 D 类危害最大的夹杂物，电渣重熔钢锭均小于 0.5 级，而电炉冶炼钢锭出现有 1.0 级。

表 9-11 两种铸锭方法产生钢中非金属夹杂物的比较

铸锭方法	锻造比	JIS 法夹杂物含量 (质量分数,%)			ASTM 法夹杂物评级							
		A	B + C	总量	A 类		B 类		C 类		D 类	
					细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系
电炉冶炼钢锭	4	0.004	0.035	0.039	1.0	0.5	1.5	0.5	0	0	1.0	0
	6	0.008	0.032	0.040	0.5	0.5	1.5	0.5	0	0	0.5	0
电渣重熔钢锭	4	0.004	0.025	0.029	0.5	0	1.0	0	0	0	0.5	0
	6	0.004	0.013	0.017	0.5	0	1.5	0.5	0	0	0.5	0

可以认为：电渣重熔去除模具钢中非金属夹杂物的效果是显著的。但是，必须掌握以下工艺参数和操作要点，才能得到良好的精炼效果。

有效降低模具钢中夹杂物的电渣重熔操作要点如下：

(1) 冶炼自耗电极时选择合理的终脱氧制度 电渣重熔用自耗电极中氧化物的形态，对重熔过程夹杂物的去除效果有明显的影响。表 9-12 列出自耗电极终脱氧对电渣重熔夹杂物去除率的影响。从表中可以得出：用铝终脱氧的效果远低于用复合脱氧剂或硅钙的脱氧效果。因为铝脱氧产物为云絮状的氧化铝与铝酸盐组成的高熔点、分散团絮状夹杂物，很难浮升排除。采用复合脱氧剂的脱氧产物为熔点低、

容易聚合成大颗粒、易于为熔渣吸收，因此去除率高。

表 9-12 自耗电极终脱氧对电渣重熔夹杂物去除率的影响

自耗电极终脱氧制度			钢中夹杂物总量 (质量分数,%)		夹杂物 去除率 (%)
脱氧剂	加入量 / (kg/t)	夹杂物类型	重熔前	重熔后	
铝	1	铝酸盐、氧化铝	0.0110	0.0090	18.0
铝锰硅	1	铝硅酸盐、锰硅酸盐	0.0099	0.0055	44.4
硅钙	1	钙硅酸盐	0.0130	0.0053	59.2

由此可见，为了提高电渣重熔去除夹杂物的效果，利用中频感应炉冶炼自耗电极时，应选用硅钙、硅钡、硅钙钡铝等复合脱氧剂进行钢液终脱氧。

(2) 采用小电渣钢锭和小充填比重熔 与大锭型和大充填比（自耗电极横断面积与结晶器横断面积之比值）相比，小锭型小充填比重熔具有低熔化速度。低熔化速度重熔时，自耗电极末端熔滴细小，钢渣接触的比面积增加，精炼效果增大，有利于去除夹杂物。表 9-13 列出 4Cr5MoSiV1 钢电渣重熔的精炼效果。这是不同锭重和不同充填比重熔热作模具钢的试验结果。从表中可知：小锭型小充填比的夹杂物去除率比大锭型大充填比重熔高出 10%；氧的降低率高出约 20%。

表 9-13 4Cr5MoSiV1 钢电渣重熔的精炼效果

冶炼方法	钢锭重量 /t	充填比	夹杂物含量 (质量分数,%)	[H] (质量分数,%)	[O] (质量分数,%)
电炉	—	—	0.0091	0.0005	0.0055
电炉 + 电渣重熔	1.2	0.20	0.0044	0.0002	0.0023
电炉 + 电渣重熔	1.2	0.50	0.0049	0.0003	0.0029
电炉 + 电渣重熔	2.5	0.25	0.0045	0.0002	0.0025
电炉 + 电渣重熔	2.5	0.40	0.0050	0.0003	0.0031

(3) 降低熔渣中不稳定氧化物含量 电渣重熔模具钢时，大多采用 CaF_2 - Al_2O_3 - CaO 渣系，其中 CaO 是因 CaF_2 分解后自然形成的组分。除此以外，熔渣中还含有一定数量的不稳定氧化物，包括 FeO 、 SiO_2 、 MnO 。这些氧化物在高温下，会引起钢液中易氧化元素的氧化，而增加重熔钢中新的内生夹杂物。同时会使钢中易氧化元素含量减少。因此，应将重熔用渣中 FeO 、 SiO_2 、 MnO 含量降低到总量（质量分数）小于 1.0%。具体降低方法是在化渣炉内，用铝粉精炼熔渣之后再使用。

(4) 清除自耗电极表面的氧化物 中频感应炉或其他炉型浇注的自耗电极表面，存在一层氧化物薄层。其中包括 FeO 、 SiO_2 、 MnO 、 Cr_2O_3 等氧化物。重熔时，这一层氧化膜熔入熔渣，将增加钢中含氧量与夹杂物数量。因此，重熔前应对自耗

电极表面进行机械或化学处理，除去表面氧化层。

(5) 降低电渣重熔渣层上方氧分压 重熔时，可在渣层上方用氩气或氮气进行保护。减少大气中 H_2O 、 O_2 对熔渣供氧，可以减少钢中含氧量，降低新生夹杂物数量。

3. 钢液喷粉处理降低模具钢中非金属夹杂物

利用惰性气体作载体，通过专用喷粉装置将 CaF_2 - CaC_2 粉剂喷入感应炉内，对钢液进行脱氧与脱硫，达到精炼的目的。

CaF_2 - CaC_2 粉剂由 CaF_2 （萤石）20% ~ 30% 和 CaC_2 （电石）70% ~ 80% 组成。粉剂粒度 80% 应小于 0.5mm。配制好后，应在 300 ~ 400℃ 烘烤干燥后装桶使用。向炉内钢液喷粉时，运载气体氩气经脱水干燥后使用。气体压力 0.10 ~ 0.20MPa，大容量炉可适当调高压力。氩气消耗量约 0.20 ~ 0.50m³/min。喷粉钢管伸入钢液深度约 200 ~ 500mm（随炉子容量而变）。喷吹时最好停电，或在保温功率下进行。

表 9-14 列出喷粉处理对 4Cr5MoSiV1 钢中非金属夹杂物的影响。这是冶炼热作模具钢 4Cr5MoSiV1 时，在钢包中喷吹 CaF_2 - CaC_2 粉对夹杂物的去除试验结果。

表 9-14 喷粉处理对 4Cr5MoSiV1 钢中非金属夹杂物的影响

冶炼方法	夹杂物总量 (质量分数, %)	夹杂物分类含量 (质量分数, %)				
		Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Cr_2O_3	FeO
电炉	0.0127	0.0089	0.0012	0.0001	0.0004	0.0003
电炉 + 喷粉	0.0015	0.0001	0.0012	0.0001	0.0002	0.0001

9.3.4 模具钢中硫和磷含量的控制

1. 硫、磷对模具钢性能的影响

模具钢中，磷和硫在钢液凝固过程中，分别以低熔点共晶 $\text{Fe-Fe}_3\text{P}$ 和 Fe-FeS 沿晶界析出，产生晶界脆化，降低钢的塑性。局部磷、硫偏析区会产生裂纹，降低钢的力学性能。

(1) 磷、硫含量对模具钢热疲劳性能的影响 表 9-15 列出 4Cr5MoSiV1 钢热疲劳性能与磷、硫含量关系。从表中数据可知：随着钢中磷、硫含量的降低，钢中热裂纹数量和裂纹平均长度均明显的下降。当热作模具钢 4Cr5MoSiV1 钢中的元素含量（质量分数）： $\text{S}=0.001\%$ 、 $\text{P}=0.010\%$ 时，两项指数达到最低值。

(2) 磷、硫对模具钢冲击韧度的影响 磷、硫能降低热作模具钢的冲击韧度。将 4Cr5MoSiV1 钢中的硫、磷总量（质量分数）从 0.030% 降低到 0.010% 时，室温冲击韧度从约 40J/cm² 提高到 80J/cm² 以上；若将钢中含磷重（质量分数）从 0.030% 降低到 0.001% 时，则室温冲击韧度从 40J/cm² 提高到 130J/cm²。降低含磷量对提高热作模具钢的冲击韧度，具有重要的作用。

总之，降低模具钢中的磷、硫含量，提高钢的纯净度，通过冶金手段使钢中

磷、硫总量（质量分数）下降到质量分数 0.010% 以下，能显著提高模具钢的疲劳性能和冲击韧度。

表 9-15 4Cr5MoSiV1 钢热疲劳性能与磷、硫含量关系

含硫量 (质量分数,%)	含磷量 (质量分数,%)	热疲劳裂纹特征	
		裂纹数量/(个/cm)	裂纹平均长度/ μm
0.008	0.025	95	42
0.008	0.015	75	35
0.008	0.005	62	28
0.010	0.010	70	32
0.005	0.010	60	26
0.001	0.010	56	24

2. 降低模具钢中含硫量的措施及脱硫能力的分析

双联法冶炼模具钢时，可能采取的脱硫措施及其脱硫率，以及所能达到的含硫量列于表 9-16。

表 9-16 双联法冶炼中、高碳模具钢时的脱硫能力

冶炼工序	脱硫方法	脱硫率 (%)	钢中（配料）含硫量（质量分数,%）					备注
			0.030	0.025	0.020	0.015	0.010	
中频 感应炉冶炼	底渣脱硫	20	0.024	0.020	0.016	0.012	0.008	熔清钢中
	沉淀脱硫	30	0.017	0.014	0.011	0.008	0.006	沉淀脱硫后
	喷粉脱硫	55	0.008	0.006	0.005	0.004	0.003	自耗电极中
电渣重熔	熔渣脱硫	25	0.006	0.005	0.004	0.003	0.002	电渣钢锭

从表中数据可知：目前冶炼所用原材料能够达到的配料含硫量的最低水平为 0.015% ~ 0.020%（质量分数，下同）。双联法冶炼的模具钢，最低含硫量 0.003% ~ 0.004%，最佳情况可以达到 0.002%。

如果要求钢中硫、磷总量达到 0.010%（质量分数，下同）以下，将有一定难度。因为，根据目前冶炼原材含磷量的水平，冶炼热作模具钢时，配料含磷量仅能控制在 0.018% ~ 0.020%。双联法冶炼过程的脱磷率最好只能达到 25% ~ 30%。按照以上数据计算，最低成品钢中含磷量应为 0.012% 左右。

综上所述，根据现有原材料含硫、磷水平，以及可供使用的脱硫、脱磷方法，利用双联法可以生产出含 S = 0.003%（质量分数，下同）、P = 0.015% 的热作模具钢。

3. 高碳高铬冷作模具钢喷粉脱硫

高碳高铬 Cr12 系列冷作模具钢，熔清后向钢液喷入 CaC₂-CaF₂ 粉剂，可使钢液含硫量（质量分数）从 0.030% 降低到 0.003%，脱硫率可达 80% ~ 90%。以下介绍该脱硫方法的具体内容。

(1) 钢液喷粉设备 钢液喷粉脱硫设备的示意图如图 9-4 所示。该设备由气源、喷粉罐、喷粉嘴, 以及阀门、气体分布板、计算器具等组成。

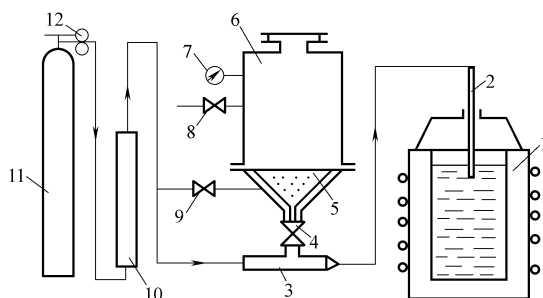
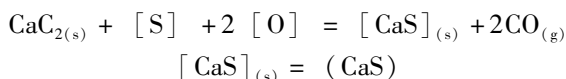


图 9-4 钢液喷粉脱硫设备示意图

1—感应炉 2—钢管 3—喷粉嘴 4—球阀 5—气体分布板
6—喷粉罐 7—压力表 8—安全阀 9—控制阀门
10—流量计 11—氩气瓶 12—减压阀及压力表

喷粉用的粉剂装入喷粉罐 6 内, 载体氩气自氩气瓶 11 经减压后进入喷粉嘴 3, 将罐内粉剂经钢管 2, 以一定压力喷入钢液进行脱硫反应。喷粉时, 感应炉 1 的顶部设一防喷溅罩, 喷粉用钢管自罩顶开孔伸入钢液。钢管为耗品。

(2) 喷粉脱硫的原理 由氩气作载体吹入钢液的 CaC_2 - CaF_2 粉剂, 在高温下 CaC_2 发生分解, 析出金属钙同硫结合, 按照下式反应形成 CaS :



脱硫产物上浮熔入渣中, CaF_2 起着稀释炉渣的作用, 以利于 CaS 熔入渣中, 除渣后完成脱硫。

(3) 喷粉脱硫的操作要点

1) 粉剂的准备。粉剂由质量分数 70% ~ 80% 的 CaC_2 和 20% ~ 30% 的 CaF_2 组成。粉剂的粒度为 0.5 ~ 1.0mm, 其中 0.5mm 应占 80% 以上。粉剂混合均匀后, 在 300 ~ 400℃ 烘干, 除去水分备用。

2) 输送用气体。为了防止钢液增氮, 输送采用氩气作载体。氩气纯度达到 $\text{Ar} \geq 99\%$ 。喷粉时氩气压强为 0.15 ~ 0.20MPa。

3) 喷吹时间和粉剂用量。 CaC_2 喷吹时间与含硫量的关系见图 9-5。表 9-17 列出 CaC_2 喷吹量与脱硫率、增碳量的关系。

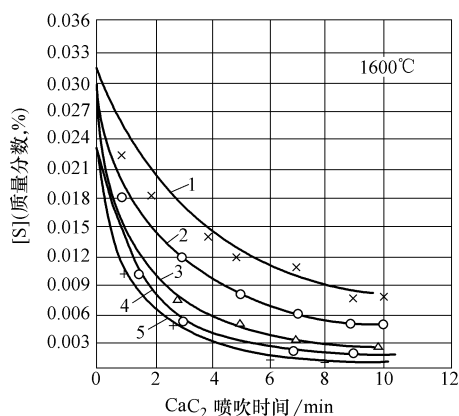


图 9-5 CaC_2 喷吹时间与含硫量的关系

注: 图中曲线 1 ~ 5 表示的 CaC_2 喷吹量见表 9-17。

表 9-17 CaC₂ 喷吹量与脱硫率、增碳量的关系

序号 (图 9-5 中线条号)	CaC ₂ 喷吹量 / (kg/t)	脱硫率 (%)	增碳量 (质量分数, %)
1	9	74	0.41
2	13	83	0.76
3	19	86	0.78
4	29	93	0.92
5	33	94	1.02

从图 9-5 中可知，喷吹时间控制在 8 ~ 10min 时，含硫量可达到很低水平。

由表中数据可知：随着 CaC₂ 喷吹量的增大，钢液脱硫率提高，可维持在 85% ~ 90% 水平；钢液含碳量逐步升高。喷粉处理高碳高铬模具钢时，通常选用的 CaC₂ 喷吹量为 9 ~ 13kg/t。过多的 CaC₂ 用量对降低钢中含硫的作用不大。

4) 喷粉脱硫的操作安全。安全操作的核心是：防止钢液喷溅伤人；防止坩埚漏钢，危及设备及人身安全。为了防止钢液喷溅，应当控制钢液容量小于正常容量，约占正常容量的 80% 左右；喷吹钢管的伸入位置应处于坩埚中心，钢管不许斜伸，以免触及坩埚壁使其熔蚀而漏钢；喷吹气体压力不能超过 0.20MPa，应当以炉内钢液翻腾情况随时调节气压。在炉罩侧面应开观察口，观察炉内状况，指导对喷吹气压的调节；喷吹其间采取保温功率加热。如果钢液温度较高，可以停电喷吹。

(4) 喷吹过程钢液化学成分的控制 熔清后除去熔化期炉渣，造新渣以萤石为主，加质量分数为 30% 左右的石灰，形成流动性良好的薄渣层。提升钢液温度到 1560 ~ 1580℃，取样品进行化学分析后，准备喷粉脱硫。

冶炼 Cr12 模具钢时，钢液化学成分的控制操作如下。

1) 喷吹过程化学成分的变化。喷吹过程中，钢中 Cr、Mn、Si 含量无变化，与熔清含量基本一致；磷、硫含量随喷吹时间的延续下降。其中磷的下降幅度小，硫的下降幅度很大。钢中碳含量随喷吹时间的延续而稳步增长，具体增长量随 CaC₂ 用量而变化（见表 9-17）。

2) 根据喷吹过程 Cr、Mn、Si、C 的变化情况，可以认为成分控制的重点是对含碳量的控制。其他元素，包括 Mo、V、Cr、Si、Mn 等按正常冶炼工艺进行控制。

3) 喷吹脱硫钢中含碳量的控制。喷吹处理时，钢液含碳量来自两部分：一是由炉料带入的碳；二是由 CaC₂ 粉剂带入的碳。前者由炉料带入是可控的，后者由 CaC₂ 带入的碳量需要通过定量控制 CaC₂ 的消耗量和钢液增碳量加以控制。关键是如何分配两者的配入比例。根据图 9-5 和表 9-17 中提供的喷吹时间、CaC₂ 消耗量、钢液增碳量三项数据，初步确定预计增碳量，然后根据成品含碳量减去预计增碳量之后，可以得到配料含碳量，以此进行配料即可。

总之，通过喷吹增碳量与炉料配碳量的调配，加上炉前快速分析的配合，控制冶炼钢中含碳量不是困难的问题。

4. 中碳热作模具钢的喷粉脱硫

喷粉脱硫是简便有效的脱硫方法，在中碳、高碳低合金钢的脱硫中得到有效的利用。这种脱硫方法完全可以用于中碳热作模具钢。

喷粉设备与图 9-4 设备相同，输送粉剂的运载气体为氮气或氩气。设备的工作原理与喷吹 CaC_2 粉剂相同。喷吹混合粉剂时钢液的脱硫率列于表 9-18。

表 9-18 喷吹混合粉剂时钢液的脱硫率

钢 号	混合粉剂组分 (质量分数, %)				硫含量变化 (质量分数, %)		脱硫率 (%)
	CaO	CaSi	CaF_2	CaC_2	喷吹前	喷吹后	
GCr15	85	—	15	—	0.020	0.010	50
55SiCr	25	65	10	—	0.005	0.001	80
Ni5	50	35	15	—	0.015	0.005	66.6
20CrNi2Mo	30	44	20	6	0.025	0.010	60

与喷吹 CaC_2 脱硫操作的区别如下：

(1) 脱硫用粉剂的组成不同 喷吹用混合粉剂由石灰、硅钙粉、萤石粉组成，不用或少量用 CaC_2 。这样可以避免钢液增碳，能应用于中碳合金钢脱硫。钢液的脱硫原理与 CaC_2 脱硫基本相同，均为利用钙与硫结合形成不溶于钢液而溶入炉渣的 CaS 而将硫除去。

(2) 脱硫是在精炼后钢液中进行 喷粉脱硫是向扩散脱氧或沉淀脱氧后的钢中喷入混合脱硫粉剂。运载气体为工业纯度氮气。在 150kg 中频感应炉内的试验效果见表 9-18 中。不同钢种的脱硫率均在 50% 以上。

该脱硫方法完全可以用于热作模具钢，只须将配料含硅量（质量分数）低配在 0.30% 左右。待喷吹后，通过增硅进入规格范围。含硅量要求低的钢种，可以选用不含硅钙合金的粉剂处理。

综上所述，在中频感应炉内，通过运载气体向钢液导入不同的脱硫粉剂，可以达到良好的脱硫效果。对于高碳高铬冷作模具钢，适用碳化钙粉剂脱硫；中碳热作模具钢，适用硅钙合金、氧化钙粉剂脱硫。但是，冷作模具钢应注意含碳量的控制，热作模具钢应注意含硅量的控制。总之，应结合冶炼钢种的特点，选择合适的粉剂和运载气体，以达到预期的脱硫效果。

5. 电渣重熔降低模具钢中含硫量

(1) 电渣重熔的脱硫效果 中、高合金钢的电渣重熔实践表明，通过高 CaF_2 - Al_2O_3 渣系和 CaF_2 - Al_2O_3 - CaO 渣系重熔之后，钢中含硫量大幅度下降，脱硫率达到 30% ~ 60%。热作模具钢的脱硫率达到 40% ~ 60%，随着原始钢中含硫量的升高，

脱硫率增加。经过电渣重熔钢中硫化物夹杂明显下降，颗粒被细化。

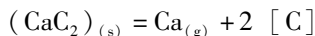
(2) 电渣重熔过程钢中含磷量的变化 中、高合金钢和热作模具钢，经电渣重熔之后，钢中含磷量呈增加趋势。增磷率高达 30% 左右。热作模具钢原始含磷量（质量分数）为 0.020% 时，电渣重熔增磷率达到 10% ~ 18%。电渣重熔过程中增磷的原因尚不十分清楚。主要原因可能与渣料中萤石含磷量有关。萤石块矿中规定含磷量（质量分数）小于 0.06% 或 0.08%，而实际含磷量高达 0.10% ~ 0.18%。由于电渣重熔过程很难进行熔渣脱磷，因此，部分被还原的磷进入钢中，增加了重熔后钢中含磷量。

6. 高碳高铬模具钢的强还原渣脱磷

以下内容介绍强还原性 CaC_2 - CaF_2 渣脱磷工艺。钢液在强还原气氛中，在 CaC_2 - CaF_2 渣层下进行还原脱磷。脱磷效果可以达到 0.005%，脱磷率达到 50% 左右。还原脱磷法只适用于高碳高铬钢液脱磷。特别适用于含 $\text{C} = 1.0\% \sim 2.0\%$ （质量分数，下同）、 $\text{Cr} = 10\% \sim 18\%$ 的模具钢。

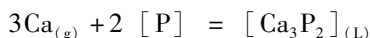
(1) 强还原渣脱磷的基本原理

1) 渣中 CaC_2 高温分解反应。在渣层上空强还原性或中性气氛下，当钢渣温度达到 1500 ~ 1600℃ 时， CaC_2 将发生以下分解反应：

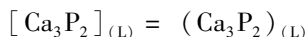


反应产物碳被钢液吸收，钙参与脱磷反应。

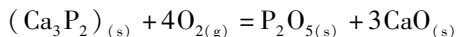
2) 钙与钢液中磷的化合反应。钙与磷按下式反应形成磷化钙：



3) 脱磷产物磷化钙上浮进入炉渣。



4) 将含有磷化钙的炉渣，从炉内清除出去，并进行氧化处理。因为， Ca_3P_2 与水接触后会产生剧毒气体 PH_3 ，对人体造成危害。必须对炉渣进行吹氧处理分解 Ca_3P_2 。氧化反应如下：



到此，强还原渣脱磷过程全部完成。

(2) 强还原渣脱磷的操作步骤 下面以高碳高铬冷作模具钢 Cr12 [Cr12 的化学成分（质量分数）： $\text{C} = 2.0\% \sim 2.3\%$ 、 $\text{Si} = 0.40\%$ 、 $\text{Mn} = 0.40\%$ 、 $\text{Cr} = 11.5\% \sim 13.0\%$] 为例，介绍其脱磷的操作过程。

1) 对钢液进行深度脱氧和脱硫。强还原渣脱磷反应发生在钢液含 $[\text{O}] < 0.0020\%$ （质量分数）、 $[\text{S}] < 0.020\%$ （质量分数）的情况。此时对脱磷反应比较有利。因此，脱磷渣加入前，应对钢液进行脱氧和脱硫操作。通常可加入质量分数为 0.20% ~ 0.30% 的混合稀土合金，或硅钙钡合金进行脱硫和脱氧。

2) 造强还原脱磷渣。清除熔化渣，另造强还原脱磷渣。脱磷渣的组成（质量分数）为 $\text{CaF}_2 = 20\% \sim 30\%$ 、 $\text{CaC}_2 = 40\% \sim 50\%$ 、 $\text{CaO} = 10\% \sim 15\%$ 。根据渣的流

动性，可以适当调节组元中 CaF_2 和 CaO 的比例。渣量约占钢液重量的 1.0% ~ 2.0%，以能较好地覆盖钢液表面为准。

3) 渣层上空保持还原性或中性气氛。脱磷渣成渣后，立即盖上炉盖，无炉盖时应安放好密封罩，保证密封良好。在炉盖与炉口之间可用砂封。向炉渣上方空间通入氩气，压力应大于 0.10MPa，维持微正压，防止大气渗入而降低脱磷效果。

4) 促进钢渣界面的脱磷反应。调节钢液温度达到 1500 ~ 1550℃。间断地用大功率搅拌钢液（或用工频搅拌器搅拌），以促进脱磷反应。脱磷反应时间约 10 ~ 15min，保持时间随炉容量、脱磷水平而定，需要通过生产实践确定最佳保持时间。

5) 结束脱磷操作。达到预定脱磷目标后，移开炉盖或炉罩，并向渣层吹氧；随后加入适量的石英砂粉，分解渣中 Ca_3P_2 。除渣结束脱磷操作，另造 CaF_2 - CaO 渣继续冶炼。

(3) 钢液化学成分的控制 强还原渣脱磷过程中，钢液化学成分的变化如图 9-6 所示。

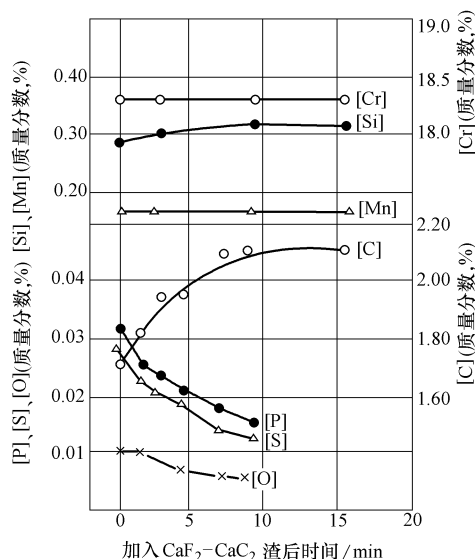


图 9-6 脱磷过程钢液成分的变化

注：图中含铬量（质量分数）原为 8.0% ~ 19.0%，作者变更为 11.5% ~ 12.0%。

从图 9-6 中成分变化可知：脱磷期间，钢液中铬、锰含量不变，硅含量微升；磷、硫含量下降，碳含量明显升高。由此可见，对高碳高铬冷作模具钢进行强还原渣脱磷时，只需要对碳进行控制。只要掌握住脱磷过程的增碳量，就可以控制住成品钢中的含碳量。通过生产实践完全可以掌握增碳量。

(4) 影响强还原渣脱磷效果的因素 采用 CaC_2 - CaF_2 强还原渣脱磷时，为了取得良好的脱磷效果，应重视下列问题。

1) 渣中 CaF_2 含量（质量分数）应保持在 20% ~ 30%，主要起降低渣熔点和

磷化钙的活度，提高脱磷效率的作用。

2) 渣中 MgO (质量分数) 含量应小于 10%，其他不稳定氧化物如 FeO 、 MnO 、 SiO_2 的含量应尽量低控。 MgO 含量 (质量分数) 超过 10% 会显著降低脱磷率。

3) 碳化钙的使用量应同钢中含碳量相适应。因为，脱磷效率与碳化钙消耗量成正比例，而碳化钙消耗量越大，钢液增碳量越高。

4) 原始含磷量与脱磷率的关系。图 9-7 示出钢液原始含磷量、保持时间、脱磷率的关系。此图钢液的原始含碳量 (质量分数) 为 1.20% ~ 1.60%， CaF_2 用量为 5kg/t， CaC_2 用量为 25kg/t。

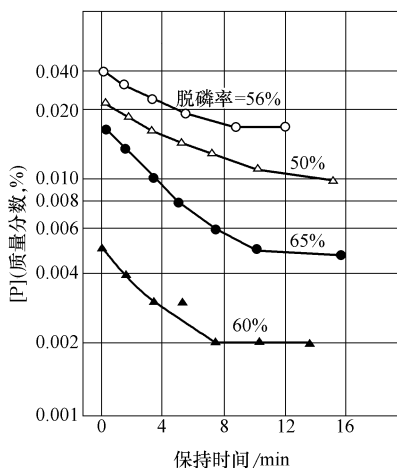
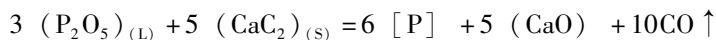


图 9-7 钢液原始含磷量、保持时间、脱磷率的关系

5) 脱磷炉渣的吹氧处理与钢液回磷。炉中对脱磷炉渣进行吹氧处理的钢液，含磷量会稍有增加。图 9-8 示出炉渣氧化处理时钢液 [P]、[S] 含量的变化。

钢液微量回磷的原因，是由于渣中还残留有少量未经氧化的 CaC_2 ，与氧化处理时渣中形成的 P_2O_5 发生还原反应的产物磷又溶于钢液。



因此，在对脱磷渣进行氧化处理时，要迅速清除炉渣，以减少回磷量。

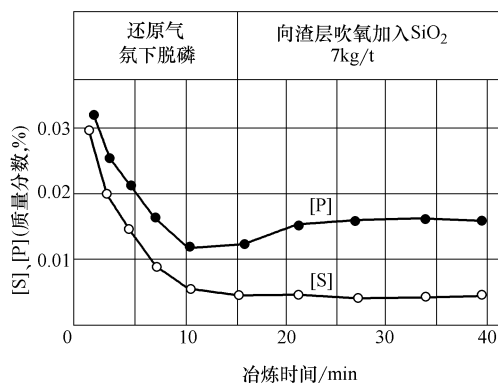


图 9-8 炉渣氧化处理时钢液中 [P]、[S] 含量的变化

9.3.5 稀土元素改善模具钢的性能

热作模具钢中加入少量稀土元素，可以起到改善碳化物和夹杂物的形态、细化钢的晶粒、净化和强化晶界等作用，从而提高模具钢的力学性能。

1. 稀土元素细化晶粒的作用

表 9-19 列出稀土元素 La 对 5CrMnMo 钢晶粒尺寸的影响。数据表明：5CrMnMo 热作模具钢中，加入质量分数 0.25% 的富镧稀土，可以细化淬火组织。使钢具有良好的韧性和塑性。

表 9-19 稀土元素 La 对 5CrMnMo 钢晶粒尺寸的影响

稀土 La 加入量 (质量分数,%)	稀土 La 分析量 (质量分数,%)	基体晶粒尺寸 / μm	δ (%)	φ (%)	α_K / (J/cm^2)
—	—	20	6.4	31.2	36.2
0.10	0.013	17	8.0	35.6	41.6
0.25	0.033	5	8.6	39.1	47.3
0.40	0.052	10	8.2	36.9	42.2

注：试样为铸态。

含钨热作模具钢中，加入质量分数 0.20% ~ 0.35% 的富镧稀土合金后，钢的晶粒得到细化。少量稀土元素还能抑制高温奥氏体晶粒长大，使淬火后钢的组织更加均匀和细化。最终提高了钢的强度和韧性。表 9-20 列出稀土元素对 3Cr2W8V 钢力学性能的影响。

表 9-20 稀土元素对 3Cr2W8V 钢力学性能的影响

稀土 La 加入量 (质量分数,%)	稀土 La 残留量 (质量分数,%)	室温力学性能			
		σ_b/MPa	δ_5 (%)	φ (%)	α_K / (J/cm^2)
—	—	1429	8.4	40.7	35.6
0.08	0.012	1486	8.6	38.0	42.7
0.20	0.030	1521	12.2	52.4	48.9
0.35	0.053	1492	11.4	52.4	41.2

注：试验钢为 3Cr2W8V 铸态试样。

2. 稀土元素净化晶界作用

表 9-21 列出稀土元素对 3Cr2W8V 钢中杂质元素在晶界含量的影响。这是对热作模具钢晶界区进行电子探针分析的结果。从表中数据可以明显地看出：稀土元素可以降低有害杂质元素在 3Cr2W8V 钢晶界中的含量，对晶界起到净化作用。这也是稀土元素提高热作模具钢强度和韧性的原因。

表 9-21 稀土元素对 3Cr2W8V 钢中杂质元素在晶界含量的影响

加稀土情况	晶界杂质元素的含量 (质量分数,%)				
	Pb	Sn	As	Sb	P
未加稀土	0.256	0.173	0.069	0.278	0.281
加入稀土	0.147	0.072	0.00	0.006	0.257
杂质降低率 (%)	42.5	58.3	100	97.8	8.5

总之，在热作模具钢冶炼过程，通过向钢中加入质量分数 0.20% ~ 0.30% 的稀土合金或混合稀土，可以有效地改善钢的塑性和韧性。同时，加入适量的稀土元素，对降低钢中含硫量，提高钢的纯净度是有益的。

9.3.6 模具钢钢锭的冷却与退火处理

模具钢钢锭包括模铸钢锭和电渣重熔钢锭，都必须重视钢锭的冷却与退火。否则将会造成不必要的损失。

1. 钢锭的脱模与缓冷

大部分模具钢属于中、高碳合金钢。钢液在锭模内凝固阶段产生很大的体积收缩，高碳高铬模具钢会达到 10% 以上。巨大的体积变化将产生很大的收缩应力。凝固后，钢锭自高温冷却过程中，又发生组织转变而产生很大的应力。因此，为了避免钢锭在高温应力作用下产生裂纹或开裂，钢锭必须严格控制脱模温度和裸锭的缓冷。表 9-22 列出模具钢钢锭的脱模温度与缓冷条件。

表 9-22 模具钢钢锭的脱模温度与缓冷条件

钢 类	典型钢号	脱模温度 /℃ <	缓冷条件
低合金模具钢	CrWMn, 9Mn2V, 9MnV 5CrMnMo, 4CrW2Si	400	空冷, 堆冷 24h 内退火
中合金模具钢	4Cr5MoSiV1, 4Cr5W2VSi 4Cr3Mo3SiV, 3Cr3Mo3W2V	400	热砂冷、缓冷坑冷 8h 内退火
高碳高合金模具钢	Cr12, Cr12MoV, 3Cr2W8V 5Cr4W3Mo2V, 7Cr7Mo2SiV	200 缓冷坑冷却	立即入炉退火

2. 模具钢钢锭的退火处理

钢锭的退火处理是一项重要的生产工序。对于模具钢钢锭尤其重要。通过退火处理达到以下三个目的：

- 1) 消除钢锭内部积蓄的内应力，减少内部产生裂纹或开裂的几率。
- 2) 降低钢锭表面金属硬度，便于钢锭修整与清除表面缺陷。
- 3) 改善钢锭凝固过程中，产生的结晶组织缺陷和杂质元素的偏析。

上述三项退火处理的目的，主要是消除钢锭内应力，其余为附带完成的工作。因此，模具钢锭退火处理工艺参数的选定，均以消除应力为主。表 9-23 列出模具钢钢锭去应力退火工艺，供生产时参考使用。

表 9-23 模具钢钢锭去应力退火工艺

钢 类	典型钢号	入炉温度 /℃ ≤	退火温度 /℃	冷却条件
低合金 模具钢	CrWMn, 9Mn2, 9Mn2V 4CrW2Si	400	800 ~ 850	炉冷 100℃/h, 400℃ 出炉空冷

(续)				
钢 类	典型钢号	入炉温度 /℃ ≤	退火温度 /℃	冷却条件
热作模具钢	5CrNiMo, 5CrMnMo	400	820 ~ 860	炉冷 100℃/h, 400℃ 出炉空冷
	4Cr5MoSiV1, 3Cr3Mo3W2V 4Cr3Mo3SiV, 4Cr5W2SiV	300	850 ~ 900	炉冷 100℃/h, 300℃ 出炉空冷
	3Cr2W8V, 5Cr4W5Mo2V	300	900 ~ 950	炉冷 50℃/h, 200℃ 出炉空冷
高碳冷作 模具钢	Cr12, Cr12MoV, Cr12Mo1V1 7Cr7Mo2SiV	200	920 ~ 960	炉冷 50℃/h, 常温下出炉

注：钢锭退火保温时间，钢锭重 250kg 以下 4 ~ 6h，大于 250kg 钢锭延长时间。

对于有条件的工厂，可以将浇注完毕的钢锭连铸模运到开坯工序脱模，随后装入加热炉保温，等待开坯。对于模具钢钢锭，应当带锭模热送，不可裸锭热送。

9.3.7 真空感应炉与电渣重熔双联法冶炼模具钢

为了适应塑料模具钢的发展，要求提高模具用钢的纯净度，降低钢中非金属夹杂物含量；提高钢的致密度，减少疏松和偏析。为此，真空感应炉结合电渣重熔的双联法，将成为高纯净塑料模具生产的最佳工艺选择。

1. 镜面塑料模具钢对冶金质量的要求

生产透明塑料，如光学透镜、镜片制品的成型模具用钢，由于对模具工作面进行镜面加工，所以对模具钢的质量提出以下要求。

(1) 钢中非金属夹杂物含量要低 夹杂物中脆性夹杂对模具抛光性能影响最大，其次是塑性硫化物夹杂。因此，镜面塑料模具钢要求钢中所有不同类型的夹杂物含量要低。特别要求对夹杂物中的 D 类球状夹杂物、B 类氧化铝夹杂以及 A 类硫化物夹杂，应严格控制其含量。

真空感应炉冶炼是去除 D 类、B 类、C 类夹杂物最有效的方法；电渣重熔是去除 A 类硫化物夹杂的有效方法。两者结合，可以生产出夹杂物含量低的高纯度模具钢。

(2) 钢的致密性要高 镜面塑料模具用钢，要求钢的低倍组织致密；钢中杂质元素形成的疏松、偏析少；碳化物偏析少；碳化物细小分布均匀。这样可保证模具工作面进行镜面加工时，不会出现微细孔洞，剥落等降低表面抛光性能的缺陷。

电渣重熔是提高钢致密性，消除低倍缺陷、改善碳化物不均性的最好方法。通过控制电渣重熔的工艺参数，可以得到致密度很高的模具钢。

(3) 钢的硬度要高而均匀 模具钢硬度高低，取决于钢中含碳量和碳化物形成元素含量。硬度均匀与否，则决定于碳化物在钢中分布的均匀性。影响钢中碳化物

分布均匀性的因素很多，其中最重要的是碳化物在钢锭中的均匀性。

通过真空感应炉冶炼，可以严格控制钢中碳、铬含量，使其匹配得当，减少过多碳化物出现，以减少碳化物偏析。经过电渣重熔，可以有效地改善碳化物的不均匀性，加上锻造比的增大等措施的配合，能够生产出硬度均匀的高硬度模具钢。

综上所述，按照真空感应炉和电渣重熔的冶炼特点，结合镜面塑料模具对用钢质量的要求，利用真空感应炉与电渣重熔双联法，完全能够生产出优质的镜面塑料模具钢。

2. 真空感应炉冶炼镜面塑料模具钢的操作要点

镜面塑料模具钢部分常用钢号的化学成分列于表 9-24。镜面塑料模具钢，包括低合金珠光体钢和中合金马氏体钢，成分简单便于控制，为提高钢的纯净度创造了条件。

表 9-24 镜面塑料模具钢部分常用钢号的化学成分

钢 号	化学成分(质量分数,%) ≤								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	其他
3Cr2Mo (P20)	0.28 ~ 0.40	0.20 ~ 0.80	0.60 ~ 1.00	0.030	0.030	1.40 ~ 2.00	—	0.30 ~ 0.55	—
3Cr2NiMnMo (718)	0.32 ~ 0.40	0.20 ~ 0.80	1.00 ~ 1.50	0.030	0.030	1.70 ~ 2.00	0.85 ~ 1.15	0.25 ~ 0.40	—
4Cr2NiMnMo (M-238)	0.35 ~ 0.45	0.20 ~ 0.40	1.30 ~ 1.60	0.030	0.030	1.80 ~ 2.10	0.90 ~ 1.20	0.15 ~ 0.25	—
05Cr16Ni4Cu4Nb (PCR)	0.05	0.70	0.80	0.030	0.030	15.0	4.0	—	Cu3.0 Nb0.30
4Cr16Mo (GSW2316)	0.33 ~ 0.43	1.00	1.00	0.030	0.030	15.00 ~ 17.00	1.00	1.00 ~ 1.30	—
MnNi3CuMoAl (PMS)	0.06 ~ 0.20	0.35	1.40 ~ 1.70	0.030	0.030	—	2.80 ~ 3.40	0.20 ~ 0.50	Cu0.8 ~ 1.20 Al0.7 ~ 1.20
MnNiMo (HAM-10)	0.05 ~ 0.25	0.10 ~ 0.70	1.00 ~ 2.00	0.030	0.030	—	2.00 ~ 4.00	0.20 ~ 0.50	—

真空感应炉冶炼，以 3Cr2NiMnMo（718）为例，介绍操作要点。

（1）冶炼用原材料的选择 冶炼原材料包括：原料纯铁、铬铁、钼铁、电解镍、电解金属锰、增碳材料等。要求原材料清洁少锈蚀，磷、硫和夹杂物含量低。表 9-25 列出镜面模具钢 3Cr2NiMnMo 钢 100kg 配料单。

3Cr2NiMnMo 钢的配料结果表明：利用现有原材料，通过选用低磷、硫含量材料，可以得到含 S=0.0085%（质量分数，下同）、P=0.0103% 的配料结果。经过真空感应炉冶炼，采取脱磷、脱硫措施之后，钢中含 P<0.010%、S<0.007%。

再经过电渣重熔之后，钢中含磷量会有所增加，达到 0.011% 左右，而含硫量会降低到小于 0.005%。总之，选用表中原材料，经真空感应炉与电渣重熔双联法冶炼，可以获得磷、硫总量达到 0.015%，纯净度很高的镜面塑料模具钢。

表 9-25 镜面模具钢 3Cr2NiMnMo 钢 100kg 配料单（全新料）

序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%) ≤							
				C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
				0.32	0.20	1.00			1.70	0.85	0.25
				~	~	~	0.030	0.030	~	~	~
				0.40	0.80	1.50			2.00	1.15	0.40 ^①
	炉料名称	主要成分 (质量分数,%)	加入量 /kg	0.38	0.40	1.20	0.012	0.010	1.90	1.00	0.33 ^②
1	中碳铬铁 (FeCr69C1.0)	GB 5683—1987 C1.0, Si1.5, Cr65 P0.030, S0.025	2.92	0.029	0.04	—	0.0009	0.0007	1.90	—	—
2	钼铁 (FeMo70)	GB/T 3649—1987 C0.10, Si1.5, Mo70, P0.05, S0.10	0.47	0.001	0.01	—	0.0002	0.0005	—	—	0.33
3	电解镍 (Ni9950)	GB/T 6516—1997 C0.02, Ni99.50 P0.003, S0.003	1.01	—	—	—	—	—	—	1.00	—
4	电解锰 (DJMC)	GB/T 051—2003 Mn99.6, P0.001, S0.035	1.20	—	—	1.20	0.0001	0.0004	—	—	—
5	硅铁 (FeSi45)	GB/T 2272—1987 C0.10, Si45.0 P0.04, S0.02	0.71	—	0.32	—	0.0003	0.0001	—	—	—
6	高碳铁 (C3.5)	自制材料 C3.5, P0.015, S0.01, Si、Mn0.3	6.50	0.228	—	—	0.0010	0.0007	—	—	—
7	石墨电极块	C100	0.12	0.12	—	—	—	—	—	—	—
8	原料纯铁 (M00058)	GB/T 9971—2004 C0.005, Si0.01, Mn0.07 P0.009, S0.007	87.07	0.004	0.01	0.06	0.0078	0.0061	—	—	—
9	炉料合计	—	100.00	0.382	0.38	1.26	0.0103	0.0085	1.90	1.00	0.33

① 此行数据为钢的化学成分。
② 此行数据为计算配料的化学成分。

(2) 降低钢中氧和非金属夹杂物含量 钢中溶解氧的含量极低，绝大部分是以氧化物夹杂形式存在。因此，降低钢中非金属夹杂物成为钢液脱氧的重心。

真空下，碳脱氧能力急剧增加，脱氧产物不会残留在钢液，脱氧效果极佳。表 9-26 列出真空感应炉与其他冶炼方法生产的低合金钢 SAE4340 钢中氧、氮含量的比较值。从表中数据可以看出：真空感应炉冶炼钢中，氧、氮含量为其他方法的 1/10 左右。相应夹杂物含量也明显下降。

表 9-26 不同冶炼方法生产的 SAE4340 钢中 [O]、[N] 含量

冶炼方法	钢中氧、氮含量（质量分数，%）	
	[O]	[N]
炉料原始含量	0.0251	0.0029
电弧炉	0.0031	0.0053
中频感应炉	0.0030	0.0039
真空感应炉	0.0003	0.0005

降低钢中非金属夹杂物采取的措施如下：

1) 加强熔化期钢液脱氧操作。随炉装入质量分数约 0.2% 左右的石墨电极碎块，强化钢熔化过程碳氧反应；硅铁不随炉料加入，以利于熔化期碳脱氧。

2) 加强精炼期内碳脱氧操作。利用高温高真空下钢液内部碳氧反应，继续降低钢中夹杂物含量。控制好精炼时间，减少坩埚向钢液输氧。对钢液表面出现的氧化膜，应用碳块进行还原，保持液面清净。

3) 浇注自耗电极应采用挡渣器，防止少量熔渣进入电极棒锭。

(3) 精炼期操作要点 熔化期末钢液沸腾平静后，冶炼转向精炼。首先，提高钢液温度和冶炼真空度。当温度达到 1560 ~ 1580℃，真空度达到 1 ~ 3Pa 时，冶炼进入精炼期。其操作要点如下：

1) 取分析试样。主要掌握钢液含碳量的变化，为后期调整含碳量作准备。

2) 控制钢液精炼时间。150 ~ 200kg 容量炉，精炼时间应控制在 30 ~ 40min；500kg 以上至 1000kg 容量炉，精炼时间控制在 50 ~ 60min。精炼时间过长，因坩埚向钢液供氧速度加快，使钢液含氧量回升。

3) 调整碳、硅、锰等元素含量。根据分析结果，利用高碳、石墨电极块调整含碳量，同时加入硅铁。随后关闭熔炼室阀门，向炉内充入 3kPa 氩气后，加入电解锰，大功率搅拌钢液，使合金均匀化。

(4) 钢液的预熔渣脱硫 将预先熔化制备的含 CaO = 80%（质量分数）、CaF₂ = 20%（质量分数）脱硫渣粉（0 ~ 5mm）约 0.2% 加入钢液表面，搅拌钢液进行脱硫。同时调整钢液温度到 1540 ~ 1560℃，准备出钢浇注。出钢前，如有除渣器，应将脱硫渣除去，否则应在浇注系统放置挡渣器。

3. 镜面塑料模具钢电渣重熔操作要点

(1) 降低钢中非金属夹杂物的措施 钢中非金属夹杂物，对镜面塑料模具钢的抛光性能和模具表面粗糙度产生极为不良的影响。电渣重熔的操作要点，详见9.3.3节相关内容，此处不重述。

(2) 提高电渣重熔镜面塑料模具钢的脱硫率 钢中含硫量对模具表面粗糙度带来极为不良的影响。为此，要尽量降低钢中含硫量，采用 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 三元渣系重熔。在原 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系中增加 10% CaO 。三元渣系的脱硫率比二元渣系高出约 10% ~ 15%，使重熔过程脱硫率能达到 30% ~ 40%。这种情况下，使用真空感应炉与电渣重熔双联法，生产的镜面塑料模具钢中，硫含量（质量分数）可以达到 0.003% 左右，使硫、磷总质量分数小于 0.015% 的水平。

电渣重熔镜面塑料模具钢的其他工艺操作要点，可参阅9.3.3节相关内容，此处不重述。

第 10 章 高速工具钢的冶炼

10.1 高速工具钢概况

10.1.1 高速工具钢的含义

以铬、钨、钼、钒碳化物为强化相的高碳高合金莱氏体钢，在 600℃ 高温下仍保持高的硬度、高的热稳定性（热硬性）、高耐磨性能及良好的强度与韧性，可以用于制造高速切屑加工的刀具和刃具、高温模具、轧辊等工具用钢，称为高速工具钢，俗称“白钢”或“锋钢”，是特殊钢中重要的钢系。

10.1.2 高速工具钢的用途

1. 机械制造加工用的刀具与刃具

主要用于制造加工不锈钢、热强钢、耐蚀合金、高温合金等难加工材料的刀具与刃具，如车、铣、刨、拉、剪切等所用的刀具与刃具。

2. 制作冷、热成形用模具

高速工具钢除用于制造机械加工用刀具和刃具外，还可以用于制作冷冲压用模具、冲头、热作模具、冷作模具等。

3. 用作高温耐磨材料

高速工具钢可以加工制造高温轴承，要求具有高硬度、高精度、耐热和耐磨的特殊机械的零部件等。高速工具钢还可以制造冷轧用的精轧辊。

10.1.3 高速工具钢的分类

按照化学成分，可将高速工具钢分为钨系、钼系和钨钼系三大类。

1. 钨系高速工具钢

钢中含 $W \geq 9\%$ （质量分数，下同）、 $Mo \leq 1.0\%$ 。钢中碳化物颗粒粗大，分布均匀性差；过热敏感性小，热处理与热加工温区宽。代表钢号有：W18Cr4V、W18Cr4VCo5、W14Cr4V2Co5、W12Cr4V3、W12Cr4V2Co5、W12Cr4V4Mo、W9Cr4V2、W9Cr4V2Co5 等。

2. 钼系高速工具钢

钢中含 $Mo = 4\% \sim 10\%$ （质量分数，下同）， $W \leq 2.0\%$ 。钢中碳化物颗粒比钨系高速钢细小，分布比较均匀；过热敏感性大、易脱碳；热处理与热加工温区窄。代表性钢号有：W2Mo8Cr4V、W2Mo8Cr4VCo5、Mo4Cr4V、WMo4Cr4V2 等。

3. 钨钼系高速工具钢

钢中含 W = 3% ~ 12%（质量分数，下同）、Mo = 3% ~ 8%。碳化物颗粒细小，分布比较均匀；过热敏感性低，不易脱碳；使用性能与工艺性较好。代表性钢号有：W6Mo5Cr4V2、W6Mo5Cr4V2Co5、W7Mo4Cr4V、W5Mo7Cr4V2Co12、W9Mo3Cr4V3、W9MoCr4VA1、W12Mo3Cr4VCo3N 等。

10.1.4 高速工具钢的化学成分

表 10-1 列出高速工具钢牌号及化学成分。

表 10-1 高速工具钢牌号及化学成分（GB/T 9943—2008）

序号	统一数字代号	牌号 ^①	化学成分（质量分数，%）									
			C	Mn	Si ^②	S ^③	P	Cr	V	W	Mo	Co
1	T63342	W3Mo3Cr4V2	0.95					3.80	2.20	2.70	2.50	—
			~	≤0.40	≤0.45	≤0.030	≤0.030	~	~	~	~	
			1.03					4.50	2.50	3.00	2.90	
2	T64340	W4Mo3Cr4VSi	0.83	0.20	0.70			3.80	1.20	3.50	2.50	—
			~	~	~	≤0.030	≤0.030	~	~	~	~	
			0.93	0.40	1.00			4.40	1.80	4.50	3.50	
3	T51841	W18Cr4V	0.73	0.10	0.20			3.80	1.00	17.20		—
			~	~	~	≤0.030	≤0.030	~	~	~	—	
			0.83	0.40	0.40			4.50	1.20	18.70		
4	T62841	W2Mo8Cr4V	0.77					3.50	1.00	1.40	8.00	—
			~	≤0.40	≤0.70	≤0.030	≤0.030	~	~	~	~	
			0.87					4.50	1.40	2.00	9.00	
5	T62942	W2Mo9Cr4V2	0.95	0.15				3.50	1.75	1.50	8.20	—
			~	~	≤0.70	≤0.030	≤0.030	~	~	~	~	
			1.05	0.40				4.50	2.20	2.10	9.20	
6	T66541	W6Mo5Cr4V2	0.80	0.15	0.20			3.80	1.75	5.50	4.50	—
			~	~	~	≤0.030	≤0.030	~	~	~	~	
			0.90	0.40	0.45			4.40	2.20	6.75	5.50	
7	T66542	CW6Mo5Cr4V2	0.86	0.15	0.20			3.80	1.75	5.90	4.70	—
			~	~	~	≤0.030	≤0.030	~	~	~	~	
			0.94	0.40	0.45			4.50	2.10	6.70	5.20	
8	T66642	W6Mo6Cr4V2	1.00					3.80	2.30	5.90	5.50	—
			~	≤0.40	≤0.45	≤0.030	≤0.030	~	~	~	~	
			1.10					4.50	2.60	6.70	6.50	
9	T69341	W9Mo3Cr4V	0.77	0.20	0.20			3.80	1.30	8.50	2.70	—
			~	~	~	≤0.030	≤0.030	~	~	~	~	
			0.87	0.40	0.40			4.40	1.70	9.50	3.30	
10	T66543	W6Mo5Cr4V3	1.15	0.15	0.20			3.80	2.70	5.90	4.70	—
			~	~	~	≤0.030	≤0.030	~	~	~	~	
			1.25	0.40	0.45			4.50	3.20	6.70	5.20	

(续)

序号	统一数字代号	牌号 ^①	化学成分 (质量分数,%)									
			C	Mn	Si ^②	S ^③	P	Cr	V	W	Mo	Co
11	T66545	CW6Mo5Cr4V3	1.25 ~ 1.32	0.15 ~ 0.40	≤0.70	≤0.030	≤0.030	3.75 ~ 4.50	2.70 ~ 3.20	5.90 ~ 6.70	4.70 ~ 5.20	—
12	T66544	W6Mo5Cr4V4	1.25 ~ 1.40	≤0.40	≤0.45	≤0.030	≤0.030	3.80 ~ 4.50	3.70 ~ 4.20	5.20 ~ 6.00	4.20 ~ 5.00	—
13	T66546	W6Mo5Cr4V2Al	1.05 ~ 1.15	0.15 ~ 0.40	0.20 ~ 0.60	≤0.030	≤0.030	3.80 ~ 4.40	1.75 ~ 2.20	5.50 ~ 6.75	4.50 ~ 5.50	Al: 0.80 ~1.20
14	T71245	W12Cr4V5Co5	1.50 ~ 1.60	0.15 ~ 0.40	0.15 ~ 0.40	≤0.030	≤0.030	3.75 ~ 5.00	4.50 ~ 5.25	11.75 ~ 13.00	—	4.75 ~ 5.25
15	T76545	W6Mo5Cr4V2Co5	0.87 ~ 0.95	0.15 ~ 0.40	0.20 ~ 0.45	≤0.030	≤0.030	3.80 ~ 4.50	1.70 ~ 2.10	5.90 ~ 6.70	4.70 ~ 5.20	4.50 ~ 5.00
16	T76438	W6Mo5Cr4V3Co8	1.23 ~ 1.33	≤0.40	≤0.70	≤0.030	≤0.030	3.80 ~ 4.50	2.70 ~ 3.20	5.90 ~ 6.70	4.70 ~ 5.30	8.00 ~ 8.80
17	T77445	W7Mo4Cr4V2Co5	1.05 ~ 1.15	0.20 ~ 0.60	0.15 ~ 0.50	≤0.030	≤0.030	3.75 ~ 4.50	1.75 ~ 2.25	6.25 ~ 7.00	3.25 ~ 4.25	4.75 ~ 5.75
18	T72948	W2Mo9Cr4VCo8	1.05 ~ 1.15	0.15 ~ 0.40	0.15 ~ 0.65	≤0.030	≤0.030	3.50 ~ 4.25	0.95 ~ 1.35	1.15 ~ 1.85	9.00 ~ 10.00	7.75 ~ 8.75
19	T71010	W10Mo4Cr4V3Co10	1.20 ~ 1.35	≤0.40	≤0.45	≤0.030	≤0.030	3.80 ~ 4.50	3.00 ~ 3.50	9.00 ~ 10.00	3.20 ~ 3.90	9.50 ~ 10.50

① 表中牌号 W18Cr4V、W12Cr4V5Co5 为钨系高速工具钢，其他牌号为钨钼系高速工具钢。

② 电渣钢的硅含量下限不限。

③ 根据需方要求，为改善钢的切削加工性能，其硫含量可规定为质量分数 0.06% ~0.15%。

高速工具钢丝材的化学成分列于表 10-2。

表 10-2 高速工具钢丝材的化学成分 (GB/T 3080—2001)

钢号	化学成分 (质量分数,%) ≤								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V
W18Cr4V	0.70 ~ 0.80	0.20 ~ 0.40	0.10 ~ 0.40	0.030	0.030	3.80 ~ 4.40	17.50 ~ 19.00	0.30	1.00 ~ 1.40
W6MoCr4V2	0.80 ~ 0.90	0.20 ~ 0.45	0.15 ~ 0.45	0.030	0.030	3.80 ~ 4.40	5.50 ~ 6.75	4.50 ~ 5.50	1.75 ~ 2.20

(续)

钢号	化学成分 (质量分数,%) ≤								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V
W9Mo3Cr4V	0.77 ~ 0.87	0.20 ~ 0.40	0.20 ~ 0.45	0.030	0.030	3.80 ~ 4.40	8.50 ~ 9.50	2.70 ~ 3.30	1.30 ~ 1.70
W4Mo3Cr4VSi	0.88 ~ 0.98	0.50 ~ 1.00	0.20 ~ 0.40	0.030	0.030	3.80 ~ 4.40	3.50 ~ 4.50	2.50 ~ 3.50	1.20 ~ 1.80

注：残余 Ni≤0.30%，Cu≤0.25%，均指质量分数。

10.1.5 高速工具钢的特性

高的碳化物含量是构成高速工具钢特性的基础。钢中碳化物类型、数量、形态、尺寸大小及分布状况等，决定高速工具钢的使用性能和工艺性能。碳化物数量（质量分数）在过共析钢中约占 5% ~ 12%、莱氏体钢中约占 25% ~ 30%、高碳高钒莱氏体钢中约占 32% ~ 35%。

1. 高速工具钢使用特性

(1) 淬火、回火硬度 高速钢经淬火、回火后，所能达到的室温硬度，又称为二次硬度。淬火、回火硬度是代表高速钢的重要特性。通常高速钢的淬火、回火硬度保持在 63 ~ 70HRC，硬度大于 68HRC 的钢称为超硬高速钢。

(2) 高温硬度 高速钢在 500 ~ 650℃ 温度下保持的硬度，称为高温硬度。高温硬度表示高速钢在高温下使用的持久能力。因为在高速切削条件下，刀具刃部的温升大约能达到 500 ~ 650℃。要求刀具在此温区内，应具有良好的持久使用能力。

(3) 热硬性 热硬性是表示高速钢在高温下的组织稳定性和性能稳定性。高温下组织不发生变化、硬度不降低或降低幅度小，表明热硬性好，刀具的使用寿命长。

(4) 钢的高低温韧性 高速钢的韧性，是表示在断续切削加工时，刀具承受冲击负荷和弯曲负荷双重应力作用的能力，是高速钢的重要使用性能。它通过冲击韧度和抗弯强度来表示其韧性水平。

(5) 耐磨性能 用高速钢制作的刀具、刃具、模具等，要求使用时应具有小的磨损量，以达到延长使用寿命。

以上五项特性是作为高速工具钢的基本特性。全面达到上述要求，才能获得优良的使用性能。

2. 高速工具钢的工艺性能

高速钢属于高碳高合金莱氏体钢，钢中含有大量碳化物，给钢的冶炼、锻轧、热处理等加工带来较多的困难。必须采取多种工艺措施来改善其工艺性能。

(1) 高温热塑性 高速钢中含有大量的高熔点、高硬度碳化物，分布于晶界

区,使高速钢加工时变形抗力大、热塑性差,容易产生热裂纹,这已成为高速钢的加工难点之一。目前通过严格控制加热制度,采用快速锻造设备,很好地实现了高速钢的热变形。

(2) 氧化脱碳 由于高速钢含铬量仅 5% (质量分数,下同),含碳量高达 0.70% ~ 1.6%。钢的抗氧化能力差,含 $\text{Cr} = 5\%$ 的钢,耐氧化温度只能达到约 650℃。当加热温度超过 650℃ 时,如锻轧开坯、淬火的加热温度均在 1000 ~ 1200℃ 高温,此时钢中碳大量氧化,即出现氧化脱碳现象。氧化脱碳给高速钢的冶金质量和金属收得率带来不利影响。为此,在高速钢加热时,必须保持加热炉内呈弱还原性气氛,防止脱碳现象发生。

(3) 裂纹敏感性 高速钢中碳化物量多,引起钢的热导率下降,加上组织的不均匀性和冷却过程组织变化等原因,造成高速钢的裂纹敏感性高,即容易产生裂纹。为此,高速钢从钢锭到工件,都要控制加热和冷却速度,不能过快,同时要注意钢锭、坯料的及时去应力退火,减少裂纹产生。

(4) 可磨削加工性能 高速钢从钢坯制成工具、模具、零部件的过程中,都离不开冷加工。因此,要求钢材经过热处理后,应具备良好的冷加工塑性和可磨削性能。钢中碳化物的数量、形态、分布,是影响可磨削性能的主要原因。改善碳化物的存在状况,对改善高速钢磨削加工性能起着重要的作用。

总之,高速钢的工艺性能与钢的冶金质量密切相关。因此,在制订相关工艺和操作规程时,应紧密结合以上有关内容,以保证高速钢的后续加工顺利进行。

10.2 合金元素在高速工具钢中的作用

高速钢的使用性能和工艺性能,取决于钢中 C、Cr、W、Mo、V、Co 等诸元素的综合作用。但是,各元素对钢性能的作用各有侧重。以下分别介绍各元素的重点作用,便于进行控制。

10.2.1 碳元素的作用

碳是支承高速钢特性的主干元素,是维系合金元素的核心。碳在高速钢中所起的作用有以下几个方面。

1. 碳与铬、钨、钼、钒、铌形成碳化物

高速钢中碳能同 Cr、W、Mo、V、Nb 结合,形成 M_6C 、 MC 、 M_{23}C_6 、 M_7C_3 和 M_2C 等多种类型的碳化物。高速钢中碳化物的物理特性列于表 10-3。从表中数据可知:这些碳化物具有很高的硬度和熔点,是保持高速钢高硬度、高耐磨性的基础。碳除形成简单化合物外,还能形成复合型碳化物,其数量(质量分数)最多可达到 35%。这些碳化物在淬火奥氏体化时,约 50% 溶入奥氏体。回火时以细小弥散状自基体中析出,使钢产生二次硬化。保持钢的使用硬度和韧性。

表 10-3 高速钢中碳化物的物理特性

物理特性	铬		钨		钼		钒	铌	天然金刚石
碳化物	Cr_3C_2	Cr_{23}C_6	WC	W_2C	MoC	Mo_2C	VC	NbC	C
莫氏硬度	—	—	9	9 ~ 10	7 ~ 9	7 ~ 9	9 ~ 10	9 ~ 10	12
熔点/℃	1895	1550	2867	2857	2692	2687	2830	3500	> 3000
密度/ (g/cm ³)	6.68	6.97	15.50	17.20	8.50	8.90	5.36	7.82	2.25

高速钢中碳化物的类型随含碳量不同而改变形态。图 10-1 示出高速钢含碳量与碳化物含量的关系。

2. 碳对高速钢淬火硬度的影响

当钢中合金元素一定时，含碳量不高（处于含量的中上限以下时）的情况下，淬火硬度随淬火温度的升高而增加。当钢中含碳量达到上限含量或平衡含量时，淬火硬度随淬火温度升高产生下降趋势。这是因为淬火后，残留奥氏体量增加的缘故，即部分游离碳溶入奥氏体，增加了奥氏体的稳定性。因此，每个高速钢号中，根据碳化物形成元素的含量来平衡碳含量。碳对钢的淬火硬度起到决定性的作用。

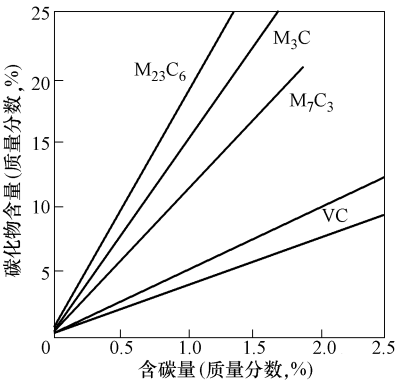


图 10-1 高速钢含碳量与碳化物含量的关系

图 10-2 示出碳对 W18Cr4V 钢淬火硬度的影响。通过图中曲线可以说明上面讲述的内容。

3. 碳对高速钢回火硬度的影响

图 10-3 示出碳对 W6Mo5Cr4V2 钢回火硬度的影响。W6Mo5Cr4V2 钢的含碳量（质量分数）为 0.95% ~ 1.05%。在此含碳量范围内，不同的淬火温度下，随着含碳量的增高，回火硬度升高。含碳量超过上限后，随着含碳量增高，回火硬度逐渐下降。但是，获得最高硬度的回火温度，则随含碳量的增加而升高。

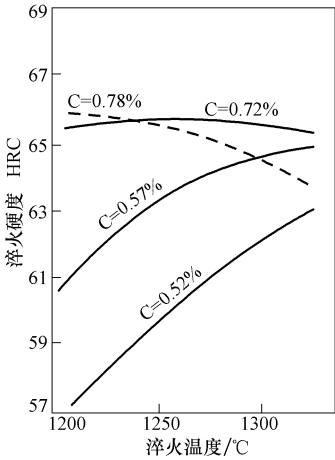


图 10-2 碳对 W18Cr4V 钢淬火硬度的影响

4. 碳对高速钢韧度的影响

钢中合金元素含量一定时，随着含碳量的增加，钢的室温冲击韧度下降。图 10-4 示出碳对高速钢（W18Cr4V）室温冲击韧度的影响。

综上所述，碳对高速钢的多项性能都产生明显的影响。但是，当碳含量超过一定值后，就产生不利影响。因此，必须对高速钢中含碳量进行

严格控制,使碳充分发挥有利作用。

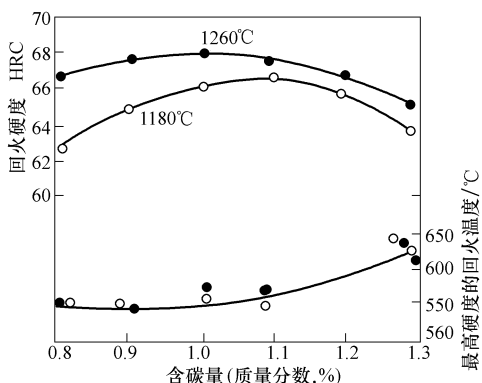


图 10-3 碳对 W6Mo5Cr4V2 钢回火硬度的影响

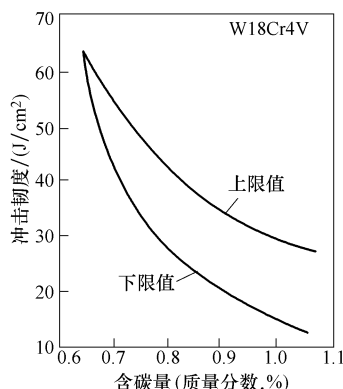


图 10-4 碳对高速钢冲击韧度的影响

10.2.2 钼元素的作用

钼是高速钢中重要的合金元素,钢中含钼(质量分数)为0.50%~10.0%。钼在钢中能与碳、铁形成 M_2C 和 M_6C 复合型碳化物,对钢的性能产生有利作用。钼在高速钢中的作用如下。

1. 提高钢的热塑性和韧性

钼在高速钢中主要以 M_2C 型亚稳定碳化物存在。当钢在热加工条件下, M_2C 分解生成 M_6C 、MC两种稳定碳化物。 M_6C 和MC碳化物具有颗粒细小和分布均匀的特点,从而提高了钢的塑性和韧性。同时,钼的这些碳化物还能减轻钨的碳化物对钢热塑性的不利影响。

2. 以钼代钨节约钨资源

钼与钨性能相似,高速钢中质量分数为1%的钼可以替代质量分数为2%的钨,起相同的作用。因为钼与钨原子量比为 $95.94:183.9=0.52$ 。因此,钼可以按此比例替代钨,从而节约钨的用量。于是就出现了性能优良的钼钨系列高速钢。

3. 改善钢中碳化物形态提高耐磨性能

当高速钢中加入钼时,碳化物形态以 M_6C 和MC为主。这两种碳化物为 M_2C 的分解产物,析出时颗粒细小,分布均匀,使钢回火二次硬化效应增强,回火硬度升高,有利于改善钢的耐磨性能。

但是,钼的碳化物高温热稳定性比钨的碳化物低,高温硬度也低。

10.2.3 钨元素的作用

钨是高速钢中重要的合金元素,其重要性仅次于碳。钨在钢中的作用主要如下。

1. 保持钢的高温硬度和热硬性

钨是强碳化物形成元素,在钢中主要以MC和 M_2C 形态存在。钨的碳化物具

有很高的硬度和熔点，是高速钢中维持高温硬度和热稳定性的重要碳化物。钨的碳化物和其他碳化物形成元素组成的复合碳化物，对保持高速钢的高温硬度和红硬性起着重要作用。

2. 细化钢的晶粒度

淬火过程中，大量的含钨 M_6C 型碳化物溶解于奥氏体中，回火时又以弥散细小的 M_2C 、 MC 型碳化物析出，使钢的回火组织晶粒细化。当钢加热时，因为钨的碳化物熔点高，热稳定性好不会分解，从而能抑制奥氏体晶粒长大，使钢保持良好的高温塑性。

含钨较高时，由于回火组织的强化作用明显，能引起钢的强度急剧升高而脆性增加、韧性下降。为防止钢的脆化，应适当控制回火温度。

3. 高钨高速钢的碳化物偏析

高钨高碳钢液凝固过程中，由于大密度碳化钨（ W_2C 密度为 $17.2g/cm^3$ ）的析出，会产生共晶碳化物偏析。钢液凝固后，钢锭开坯发现钢坯横断面低倍组织呈现方框形碳化物偏析。这种高速钢缺陷，会给钢的使用性能带来危害，应注意避免产生这种缺陷。

10.2.4 铬元素的作用

高速钢中含铬量（质量分数）3.5% ~ 4.5%。铬形成碳化物的能力较弱，在高速钢中的作用如下。

1. 提高钢的热处理工艺性能

高速钢的导热性能差，铬能降低钢的临界冷却速度，从而提高了钢的淬透性。另外，铬还能减轻淬火变形量、加热时的氧化速度，以及改善高速钢的脱碳敏感性等热处理工艺性能。

2. 提高刀具的抗氧化性能

高速钢中含铬量（质量分数）为4%时，可以保持刀具刃部在650℃以下工作时的抗氧化性能。防止刃部金属的氧化或粘结，延长刀具的使用寿命。

3. 参与二次硬化作用

铬在钢中主要与铁、钼等元素形成复合碳化物，在回火时呈弥散细小颗粒析出，对高速钢的二次硬化起到重要作用。

10.2.5 钒元素的作用

钒是高速钢中不可替代的重要的合金元素。钒是强碳化物形成元素，在高速钢中形成 MC 型碳化物。钒的作用如下。

1. 保持钢的高温硬度和热硬性

钒在高速钢中形成 MC 型碳化物，具有最高的硬度和高温组织与性能稳定性。 MC 型碳化物数量随含钒量的增加而增多。含钒量（质量分数）大于2%的高钒高

速钢，二次硬化后的硬度可达到 65 ~ 68HRC。热稳定达到约 650℃。

2. 提高钢的耐磨性能

碳化钒 VC 具有最高的硬度。高温时不溶于奥氏体而存在于剩余相中，起细化晶粒作用。同时溶解于奥氏体的 M_6C 型碳化物，回火时呈细小弥散状的 MC 型碳化物从基体中析出，产生二次硬化作用，从而提高了钢的耐磨性能。高速钢的耐磨性能随着含钒量的增加而提高。图 10-5 示出高速钢 (W6Mo5Cr4V2) 含钒量对耐磨性能的影响。从图中可知：当钢中含钒量 (质量分数) 大于 2% (钢中的钒以 MC 形式存在) 时，耐磨性能得到明显提高。

3. 可磨削性差

由于含钒高速钢中含有大量硬度很高的 MC 型碳化钒，从而降低了可磨削性，在制造刀具和高速钢部件时不易磨削。因此，要求精度高和表面粗糙度值低的工具，不宜选用高钒高速钢制造。只有细化碳化钒 VC 的粒度，才能改善高钒高速钢的可磨削性。

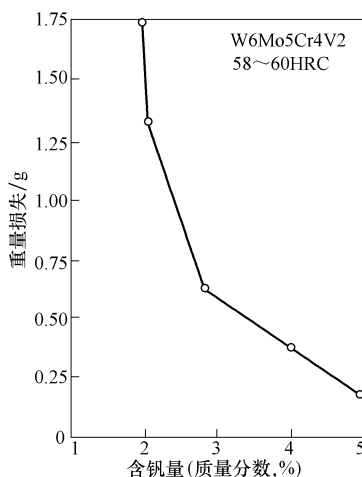


图 10-5 高速钢含钒量对耐磨性的影响

10.2.6 钴元素的作用

钴在高速钢中不会形成碳化物，以固溶形式溶于基体中。在高速钢中钴的质量分数为 4% ~ 10%。其主要作用如下。

1. 保持钢的硬度和热硬性

钴是提高高速钢的硬度与热硬性的唯一合金元素。淬火、回火后的二次硬度可以达到 67 ~ 70HRC，热稳定性高达 650℃ 时硬度不会下降，组织稳定，因为含钴高速钢的奥氏体化温度升高，从而提高了钢的高温强度和硬度，以及组织稳定性。

2. 提高了高速钢的导热性

钴改善了高速钢的导热性能，在相同的切削条件下，含钴高速钢刀具的切削刃部温度，比不含钴钢低 30 ~ 75℃。由于刀具刃部温升下降，含钴高速钢的使用寿命显著提高。

3. 降低钢的韧性

钴能增加淬火钢中马氏体量，从而随钢中含钴量增加，钢的强度升高，塑性和韧性下降。为此，含钴高速钢刀具只能在动载荷小的条件下使用，才能获得良好的使用寿命。

10.2.7 铝元素的作用

高速钢中加铝量 (质量分数) 为 0.80% ~ 1.20%，只有在我国研制的

W6Mo5Cr4V2Al 钢中含铝，又称 M2Al。铝只适合加入在高碳高速钢中，才能取得效果。

铝在高速钢中所起的作用还不十分清楚。但是，根据已知的研究结果，可以归纳铝的作用与机理如下。

1. 提高钢的耐氧化性能

铝对高速钢耐氧化性能产生有利作用。其作用机理与铬相似。在 500 ~ 650℃ 温度下，铝在刀具刃部表面形成一层 Al_2O_3 保护层，增加了耐氧化性能，防止内部金属继续氧化，提高了刀具的使用寿命。

2. 提高钢的回火二次硬度

含铝高速钢 W6Mo5Cr4V2Al 的回火硬度可以达到 68HRC。最近研究结果表明：铝能促进含铝高速钢 W6Mo5Cr4V 钢碳化物 M_2C 中合金元素富集。表 10-4 列出铝对 M_2C 碳化物中合金元素含量的影响。从表中数据可知：随铝加入量增加， M_2C 碳化物中 W、Mo、V 含量明显增加。这可能是导致回火硬度升高的原因。

表 10-4 铝对 M_2C 碳化物中合金元素含量的影响

含铝量 (质量分数,%)	碳化物成分 (质量分数,%)			
	W	Mo	V	Cr
—	35.34	18.87	7.19	5.68
0.60	42.44	23.26	10.20	6.11
1.30	43.34	24.18	10.33	6.17

注：钢的成分 (质量分数,%)：C0.85，W5.92，Mo4.74，Cr3.86，V1.81。

3. 改善钢的热塑性和韧性

铝在钢中以 AlN 形式存在时，由于其熔点高 (2230℃)、质点细小弥散，钢液凝固时能起细化晶粒作用。细晶粒高速钢有利于消除网状碳化物和改善钢的韧性。另外，AlN 的存在可以抑制高温下晶粒长大，改善钢的热塑性，有利于提高钢的锻轧性能。

4. 含铝高速钢存在的冶金质量问题

- 1) 含铝钢液流动性差，钢锭表面缺陷增多，应加强钢锭表面修整。
- 2) 铝是易氧化元素，会增加氧化物夹杂。应通过电渣重熔来降低夹杂物含量。
- 3) 含铝钢容易出现混晶、脱碳、磨削性差等问题，应有针对性地给予解决。

10.3 高速工具钢的冶炼工艺与操作要点

10.3.1 高速工具钢冶炼工艺的评价

以中频感应炉与电渣重熔结合的双联法，广泛用于生产各类高速钢。双联法冶炼高速钢具有其特点，现分析评价如下。

1. 中频感应炉冶炼高速钢的特点

中频感应炉冶炼高速钢，与电弧炉冶炼相比具有下列优点。

(1) 合金元素烧损少，能准确控制化学成分 中频感应炉冶炼高速钢时，炉料随炉加入，通过感应加热使炉料熔化。由于温度合适，元素挥发损失少。电弧炉依靠高温电弧加热，弧区温度很高，元素的挥发和氧化损失高于感应加热。因此，电弧炉冶炼过程元素烧损率，高于中频感应炉。表 10-5 列出高速工具钢冶炼方法与合金元素回收率。如果采用返回料冶炼时，电弧炉的烧损率更大，其回收率更低，而中频感应炉的回收率变化很小。因此，在使用部分返回料冶炼高速钢时，中频感应炉的优势更加明显。

表 10-5 高速工具钢冶炼方法与合金元素回收率

元素	加入形式	冶炼方法与回收率（%）	
		中频感应炉	电弧炉
铬	铬铁	94 ~ 96	85 ~ 92
钨	钨铁	96 ~ 98	92 ~ 95
钼	钼铁	96 ~ 98	90 ~ 95
钒	钒铁	92 ~ 96	90 ~ 94
铝	铝锭	80 ~ 85	75 ~ 85

在中频感应炉内调整化学成分比电弧炉容易。因为，前者依靠感应电流加热钢液，调节温度方便，给成分调整提供充足的条件。电弧炉保持钢液温度和调温不便，同时受到石墨电极增碳的影响，不能提供充足的时间。因此，在准确控制化学成分方面，中频感应炉比较有利。

(2) 充分利用返回料冶炼高速钢 高速钢生产企业和使用部门产生大量返回料。有效利用返回料可以节约大量战略元素 Cr、W、Mo、V、Co，具有重要的意义。中频感应炉是回收返回料冶炼高速钢的最佳方法。因为感应加热升温速度快，合金元素氧化、挥发损失少，回收率高。这点是中频感应炉冶炼高速钢的优点之一。利用部分返回料冶炼工艺，可以回收 30% ~ 50% 本钢种返回料。这对回收利用资源和降低成本具有双重作用。

(3) 中频感应炉冶炼高速钢的局限性

1) 感应炉冶炼浇注的钢锭，不能改善碳化物不均匀性、碳化颗粒粗大，以及碳化物偏析等缺陷。

2) 中频感应炉冶炼，在降低非金属夹杂物，以及提高钢的纯洁度方面还存在不足。

3) 感应炉冶炼浇注钢锭，成材率比较低。

总之，以上不足之处，将通过与电渣重熔组合成双联工艺加以弥补。

2. 电渣重熔高速钢的特点

高速钢是高碳高合金莱氏体钢。钢中含有大量的合金碳化物，这些碳化物既是

高速钢组织的重要特征，又是使高速钢具有高硬度、高热硬性、高耐磨性的基础，同时也是影响高速钢质量的关键因素。因为钢中碳化物的数量、类型、尺寸大小以及分布的均匀性等因素，对高速钢的特性和工艺性能都产生重要影响。

高速钢中碳化物分布的均匀性和碳化物颗粒的大小等，可以通过电渣重熔加以改善。另外，钢的韧性、塑性同样能够通过电渣重熔得到提高。电渣重熔高速钢的特点如下。

(1) 改善钢锭铸态组织碳化物偏析 高速钢的碳化物不均匀分布和碳化物颗粒粗大，根源是由于模铸钢锭铸态组织碳化物偏析。因为模铸时，钢液在锭模中凝固速度缓慢，使碳化物有足够时间长大和偏聚。凝固后钢锭存在严重的碳化物偏析。因此，只有加快钢液的凝固速度，才能减轻碳化物偏析，从源头减少钢中碳化物缺陷。

电渣重熔是减轻高速钢钢锭碳化物偏析的有效方法。因为电渣重熔时，钢液的凝固速度快，大大缩短了碳化物长大和偏聚的时间，减轻了碳化物的偏析，使其分布均匀，颗粒细化。

(2) 提高了钢的纯净度 通过电渣重熔高温熔渣的精炼，高速钢中杂质元素和非金属夹杂数量明显下降，钢的纯净度得到提高。表 10-6 给出冶炼方法对 W6Mo5Cr4V2 钢经电渣重熔后的净化效果。从表中数据可知：经电渣重熔后，与电弧炉冶炼工艺对比，钢中含氧量降低 55%、含氮量降低 57%，各类夹杂物的数量也明显下降。

表 10-6 冶炼方法对 W6Mo5Cr4V2 钢中 [O]、[N] 夹杂物的影响

冶炼方法	[O] /10 ⁻⁶	[N] /10 ⁻⁶	A 类		B 类		C 类		D 类	
			粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系
电弧炉	85	127	2.0	2.0	2.5	2.5	0	0	2.0	2.0
感应炉 + 电渣重熔	38	55	1.0	1.0	1.5	1.5	0	0	1.5	1.0

(3) 改善了钢的韧性和抗弯强度 冲击韧度是高速钢的重要力学性能，对于高碳高合金的高速钢尤为重要。通过电渣重熔精炼，提高了钢的纯净度，改善了碳化物的偏析，并且细化了碳化物颗粒等，使钢材质量明显提高，其中包括使钢的韧性提高。表 10-7 列出冶炼方法对 W6Mo5Cr4V2 钢室温冲击韧度的影响。

表 10-7 冶炼方法对 W6Mo5Cr4V2 冲击韧度的影响

冶炼方法	淬火温度/℃	硬度 HRC	冲击韧度/ (J/cm ²)
电弧炉	1220	64.0	27
感应炉 + 电渣重熔	1220	65.0	31

由于电渣重熔改善了铸锭中碳化物的偏析，使钢材中碳化物的不均匀性明显改善，从而提高了高速钢的抗弯强度。表 10-8 列出碳化物不均匀度对 W18Cr4V 钢性能的影响。电渣重熔后，高速钢的碳化物不均匀度不大于 3 级。

表 10-8 碳化物不均匀度对 W18Cr4V 钢性能的影响

碳化物不均匀度（GB 1299—1985）	抗弯强度/MPa	冲击韧度/（J/cm ² ）	硬度 HRC
3	3586	23	65.2
4	3341	21	64.5
5	3106	17	65.0

综上所述，中频感应炉具有利用本钢返回料和控制化学成分的特点；电渣重熔能减少碳化物偏析、细化碳化物颗粒，减少钢中非金属夹杂物，提高钢的纯净度等特点。因此，将两者组合而成的双联法冶炼高速钢的工艺方法，是能够比较合理地解决高速钢存在的质量问题。配合相应的锻轧开坯和热处理等工序，可以生产出品质优良的高速钢钢材。

10.3.2 高速工具钢碳含量的控制

1. 平衡含碳量及其计算方法

（1）平衡含碳量的含义 高速钢的各项特性，都与钢中碳化物的形态和数量密切相关。钢中碳化物形成元素，应当全部同碳结合并且形成相应的碳化物，这样才能显现出钢的基本特性。为此，钢中碳化物形成元素全部形成碳化物时，所需要的含碳量就称为平衡含碳量。平衡含碳量用符号 C_p 表示。

（2）平衡含碳量 C_p 的计算方法 高速钢平衡含碳量的理论得到广泛的应用。它表明高速钢中含碳量与碳化物形成元素之间的定性关系。因为钢中碳化物形成元素与碳结合形成的碳化物，不是单一形态。所以，平衡含碳量的计算式只是近似的经验公式。使用时应结合具体钢种进行修正。

平衡含碳量 C_p 的经验计算公式如下：

$$C_p = 0.033[W] + 0.063[Mo] + 0.060[Cr] + 0.20[V] + 0.112[Nb]$$

式中， $[]$ 内的元素符号，表示钢中碳化物形成元素的质量分数；其前面数字为该元素的碳化物配碳系数。

2. 冶炼配料用实际配碳量

由于高速钢中碳化物成分的复杂多样，完全按照平衡含碳量进行配碳时，对一部分钢号适用，但对另一部分钢号就可能不适用。因此，应根据钢号的使用性能和实践经验，进行适当的调整。我国冶金工作者针对高速钢的使用特点，提出新的配碳原则，以钢的二次硬化能力为基准来确定配碳量。表 10-9 列出高速工具钢冶炼配碳量（实际冶炼成品控制含碳量）。使用时，根据冶炼钢号的用途和要求的特性作适当调整，以便获得最佳的成品含碳量。

3. 中频感应炉冶炼钢中含碳量的控制

（1）冶炼高速钢用原材料的选用 中频感应炉冶炼高速钢使用的原材料，包括高碳铬铁、钼铁、钨铁、钒铁、铌铁、锰铁、金属钴、增碳材料、高速钢返回料和废钢等。从中选用合适的原材料，对产品质量和成本效益都具有重要的意义。选用

表 10-9 高速工具钢冶炼配碳量(参考值)

钢的类型	代表钢号	冶炼配碳量
超硬高速钢 (68HRC)	W2Mo9Cr4VCo8 (M42), W6Mo5Cr4V2Al, W8Mo5Cr4VCo3N, W9Mo3Cr4V3Co10, W12Mo3Cr4V3N, W12Mo3Cr4V5Co5, W18Cr4V4SiNbAl(B201)	按 C _p 值计算配碳量
钨、钨钼高速钢 (钨的质量分数 6% ,18%)	W6Mo5Cr4V2, W6Mo5Cr4V2Co5, W6Mo5Cr4V3, W2Mo9Cr4V2, W18Cr4V, W18Cr4VCo5, W18Cr4V2Co8	按比 C _p 值低 30% 计算配碳量
钨钼高速钢 (钨的质量分数 9%)	W9Mo3Cr4V, W9Mo4V5Co5	按比 C _p 值低 20% 计算配碳量

注：均以中限含量计算配碳量，C_p 值为中限含量。

原材料应重点考虑以下原则。

1) 高速钢返回料的选用。充分利用返回料冶炼，是高速钢降低生产成本的重要措施。在不影响产品质量的前提下，应尽量使用返回料。通常返回料的用量应控制在 40% 左右为宜。

2) 高碳炉料的选用。高速钢含碳量高，磷、硫含量又要求低控。为此，选料时应两者兼顾。高碳炉料中，随着含碳量的升高，磷、硫含量相应增加。这种情况下，应重点考虑磷、硫含量是否会超标，而所缺少的碳量可以利用石墨电极块或高碳钢铁料补充。选用实例见表 10-10。

表 10-10 高速工具钢 W6Mo5Cr4V2 钢 100kg 炉料配料

序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%) ≤								
				C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V
				0.80	0.20	0.15	0.030	0.030	3.80	5.50	4.50	1.75
				~	~	~			~	~	~	~
0.90	0.45	0.40	4.40	6.75	5.50	2.20 ^①						
炉料名称	主要成分 (质量分数,%)	加入量 /kg	0.82	0.40	0.30	0.020	0.015	4.20	6.00	5.00	2.00 ^②	
1	本钢返回料 (W6Mo5Cr4V2)	与配料成分相同	40.0	0.33	0.16	0.12	0.0080	0.0060	1.68	2.40	2.00	0.80
2	高碳铬铁 (FeCr55C10)	GB 5683—1987, C10, Cr60, Si3.0, P0.04,S0.04	4.2	0.42	0.13	—	0.0017	0.0017	2.52	—	—	—
3	钨铁 (FeW80C)	GB/T 3648—1996, C0.40, W80, Si0.7, Mn0.35,P0.04,S0.07	4.5	0.02	0.03	0.02	0.0018	0.0032	—	3.60	—	—
4	钼铁 (FeMo60)	GB/T 3649—1987, C0.15, Mo60, Si2.0, P0.05,S0.10	5.0	0.01	0.10	—	0.0025	0.0050	—	—	3.00	—

(续)

序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%) ≤								
				C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V
				0.80	0.20	0.15			3.80	5.50	4.50	1.75
				~	~	~	0.030	0.030	~	~	~	~
	0.90	0.45	0.40			4.40	6.75	5.50	2.20 ^①			
	炉料名称	主要成分 (质量分数,%)	加入量 /kg	0.82	0.40	0.30	0.020	0.015	4.20	6.00	5.00	2.00 ^②
5	钒铁 (FeV80A)	GB/T 4139—2004, C0.15, V80, Si1.5, Mn0.5, P0.05, S0.04	1.5	0.01	0.02	0.01	0.0006	0.0005	—	—	—	1.20
6	高碳锰铁 (FeMn78C8.0)	GB/T 3795—2006, C8.0, Mn80, Si1.5, P0.20, S0.03	0.13	0.01	—	0.10	0.0003	—	—	—	—	—
7	原料纯铁 (YTIF)	太钢纯铁 C0.04, Si0.03, Mn0.10, P0.015, S0.025	44.67	0.02	0.01	0.05	0.0067	0.0089	—	—	—	—
8	炉料合计	—	100.00	0.82	0.45	0.30	0.0216	0.0248	4.20	6.00	5.00	2.00

注: $C_p = (0.033 \times 6 + 0.063 \times 5 + 0.06 \times 4.2 + 0.2 \times 2) \times 0.70 = 0.816\%$ 。

① 此行为数据的化学成分。下同。

② 此行为数据的计算配料的化学成分。下同。

3) 增碳剂的选用。冶炼高速钢所需要的配碳量(质量分数)约95%左右,由返回料、高碳铁合金、钢铁料来提供,其余约5%左右则由增碳材料提供。通常可供使用的增碳材料有:铸造生铁(其中各元素的质量分数:Si<1.25%、P<0.06%、S<0.05%);高碳铁(其中各元素的质量分数:C>3.2%,Si<0.20%、Mn<0.35%、P<0.020%、S<0.015%,自制);石墨电极块。增碳材料主要用于微调钢液含碳量,要求其磷、硫、硅、锰含量低,加入后不会影响钢液成分。

(2) 冶炼过程含碳量的控制 冶炼高速钢时,希望钢中含碳量得到准确控制,更要求炉与炉之间相同钢号,其碳及其他元素含量的偏差越小越好。为此,采取以下措施稳定碳含量。

1) 炉料应少锈蚀、干燥。这样可以降低熔清后钢液氧、氢含量、并减少熔化期碳的氧化损失。

2) 炉料中配入适量硅以减轻碳的氧化。炉料中应配入质量分数为0.40%~0.50%的硅,以保护碳和铬少氧化。这对熔清后钢液含碳量的稳定起着重要的作用。

3) 高碳材料的化学成分应准确。主要指高碳铬铁、增碳材料中的含碳量要准确掌握。

4) 电渣重熔钢含碳量的控制。采用双联法冶炼的钢,感应炉冶炼时碳的控制

含量（质量分数），应在实际配碳量基础上增加 0.02% ~ 0.03%。因为电渣重熔过程中，碳会有微量烧损。

通过以上措施，配合准确快速的炉前分析，可以很好地控制冶炼钢中碳含量。

4. 电渣重熔过程钢中含碳量的控制

高速钢电渣重熔过程中，钢液含碳量的变化有以下两种情况：

(1) 电渣重熔后含碳量下降 通常高速钢采用 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 渣系重熔后，钢中含碳量（质量分数）平均下降绝对值为 0.02% ~ 0.04%。其中重熔钢锭下部比上部碳的烧损量大。分析碳在重熔过程中烧损的主要原因，是熔渣中存在的不稳定氧化物，如 Cr_2O_3 、 MnO 、 SiO_2 、 FeO 等，在高温下与碳产生化学反应的结果。因此，降低渣中不稳定氧化物含量，是稳定重熔钢含碳量的关键。

降低重熔渣中不稳定氧化物的措施如下：

1) 控制不稳定氧化物的来源。熔渣中不稳定氧化物主要来自萤石和自耗电极表面的氧化皮。供作重熔用的萤石矿块中，含 $\text{SiO}_2 = 1.5\% \sim 4.5\%$ （质量分数），萤石矿粉中 SiO_2 含量远高于矿块。自耗电极高温浇注后，表面氧化层主要由 Fe_2O_3 、 MnO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 组成。因此，必须优选萤石渣料和清除自耗电极表面的氧化皮，减少渣中的不稳定氧化物。

2) 精炼重熔用渣。电渣重熔用液渣启动时，在化渣炉内将熔化后的重熔用渣，加入适量铝粉，降低渣中不稳定氧化物含量。精炼后的渣液注入结晶内启动电渣过程。要控制精炼渣中不稳定氧化物总量（质量分数）小于 1.0%。

大型化渣炉用石墨电极化渣时，精炼后要注意渣中 CaC_2 含量。过多的 CaC_2 会引起钢锭底部的增碳和增铝。

3) 减少大气与高温熔渣的接触。采用结晶上口加盖或通入氩气保护，以减少大气的氧化作用，降低碳的烧损。

(2) 电渣钢锭底部增碳 作者在重熔 $\phi 300\text{mm} \times 1200\text{mm}$ 的 W18Cr4V 电渣钢锭时，发现距离钢锭底部约 400mm 以下有增碳现象。图 10-6 示出电渣重熔 W18Cr4V 钢距离钢锭底部的增碳量变化是取样分析钢锭底部以上情况。重熔用液渣启动，化渣用石墨电极在化渣炉内熔化渣料后倒入结晶器内，启动电渣过程。分析钢锭底部

增碳原因：石墨电极化渣过程中，熔渣中形成一定数量的 CaC_2 ，在重熔开始后分解成 Ca 和 C 。碳被钢液吸收引起增碳，钙将渣中 Al_2O_3 还原引起钢中增铝。为了避免钢中增碳和增铝，在转注熔渣前，向化渣炉内熔渣层吹氧来破坏 CaC_2 ，保证

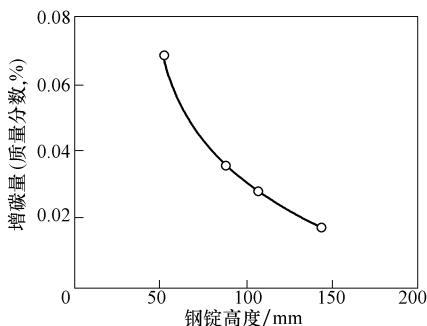


图 10-6 电渣重熔 W18Cr4V 钢钢锭底部的增碳量变化

重熔钢中增碳、增铝现象不会发生。

总之，高速钢中的含碳量，在电渣重熔过程中变化量在 $\pm 0.03\%$ 的范围内，对钢的性能会产生一定影响。当采取上述措施后，钢中碳的波动范围控制在 $\pm 0.02\%$ 以内。这对保持高速钢的性能稳定将起到重要作用。

综上所述，为了获得准确的含碳量。双联法冶炼高速钢时，必须严格按照中频感应炉和电渣重熔的控碳要点操作，才能取得好的结果。

10.3.3 高速工具钢中钨和钼元素的控制

钨、钼是高速钢重要的合金元素，两者在钢中总含量（质量分数）一般在 10% 左右，最高总含量（质量分数）达到 20%。钨、钼同为难熔金属，其铁合金 also 具有很高的熔点和密度（见表 10-11）。在中频感应炉冶炼钨、钼含量高的高速钢时，怎样使钨、钼铁合金顺利熔化和减少机械损失，是准确控制钨、钼含量的关键。

表 10-11 难熔金属钨、钼及其铁合金的物理特性

名称	主元素含量（质量分数,%）	熔点/℃	密度/（g/cm ³ ）	破碎性能
钼条	99.60	2625	16.4	脆容易折断
钼铁	55.0	1750	9.0	坚硬不易破碎
	60.0	1800	9.2	
	75.0	1980	9.5	
钨条	99.50	3380	19.3	脆容易折断
钨铁	70.0	2730	16.4	极坚硬难破碎
	76.0	2600	—	

在冶炼钨、钼含量高的钢号时，应着重注意以下三个问题。

（1）尽量利用返回料减少新料使用量 在冶炼高速钢时，应采用部分返回料冶炼工艺。这样可以利用 30% ~ 50% 返回料，减少钨、钼铁合金用量。降低了钨、钼元素机械损失量。

（2）防止熔化期钨、钼铁合金沉底 装料不当，会造成高熔点、大密度的钨铁和钼铁未能完全熔化而沉入坩埚底部，发生结底现象，从而造成钨、钼的机械损失。为了避免结底现象发生，装料时应先在坩埚底部装入返回料，在返回料上再装入铬铁；然后在坩埚中上部装约三之一的钨铁和钼铁；随后送电加热，待下部炉料开始熔化后，依次分批加入余量钨铁和钼铁。熔清后检查炉底，应无不熔炉料。

（3）新坩埚冶炼高速钢应加大钨的配入量 使用新烧结坩埚冶炼含钨高速钢时，会产生炉衬吸收钨的现象，即钨渗入坩埚工作层内，造成钨元素的机械损失。通常碱性坩埚冶炼时，前两炉钨的损失量占加入量的 3% ~ 5%；酸性坩埚为 2% ~ 3%。即冶炼钢中含 $W = 10\%$ （质量分数）时，损失的钨量（质量分数）分别为 0.3% ~ 0.5% 和 0.2% ~ 0.3%。钼不存在坩埚吸收问题。

10.3.4 高速工具钢中磷和硫含量的控制

1. 磷、硫对高速钢性能的影响

磷、硫是高速钢中有害杂质元素，能显著降低钢的韧性，对使用性能带来不利的影响。

(1) 磷元素对高速钢性能的影响 图10-7示出磷对W18Cr4V钢室温抗弯强度的影响。抗弯强度代表钢的韧性特征，高的抗弯强度，有利于提高刀具的使用寿命。从图中可知：随着钢中含磷量的升高，抗弯强度明显下降。为了提高抗弯强度，应尽量降低含磷量。由于冶炼过程脱磷比较困难，加上原材料和返回料中含磷量比较高等原因，当前用双联法生产的高速钢中，含磷量只能控制在0.025%（质量分数，下同）左右。对于硬度高、韧性较差的超硬高速钢，为了得到较好的韧性，希望将含磷量控制在0.010%左右。为此，必须严格选用低磷原料（P的质量分数 $<0.015\%$ ），采取脱磷工艺冶炼。

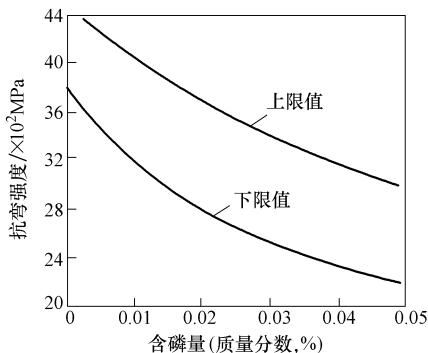


图 10-7 磷对 W18Cr4V 钢室温抗弯强度的影响

(2) 硫元素对高速钢性能的影响 图10-8示出硫对W6Mo5Cr4V2钢高温热塑性的影响。从图中数据可知：随着钢中含硫量的升高，钢的高温热塑性明显下降。高温热塑性对高速钢的热加工，以及制造钻具时的热成形工艺具有重要的意义。为了改善热塑性，提高成材率，希望尽可能降低含硫量。通过控制原材料中含硫量和脱硫工艺措施后，双联法生产的高速钢中，含硫量（质量分数）可以降低到0.010%左右。

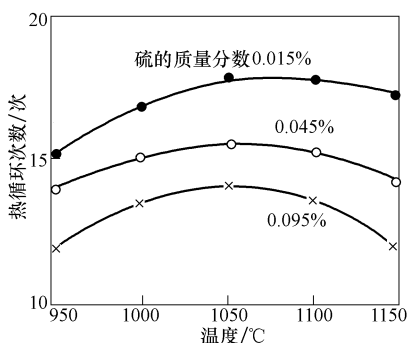


图 10-8 硫对 W6Mo5Cr4V2 钢高温热塑性的影响

2. 中频感应炉冶炼高速钢氧化脱磷工艺操作要点

(1) 氧化脱磷工艺概况 在感应炉内利用氧化渣中的FeO，将钢液中P氧化生成 P_2O_5 。然后， P_2O_5 同炉渣中CaO结合形成稳定的磷酸钙 $3CaO \cdot P_2O_5$ 。除渣后即达到脱磷的目的。脱磷过程要控制的条件是：钢液温度宜低不宜高；渣量大，碱度高；钢液含硅量低等。满足这些条件就可以取得良好的脱磷效果。

(2) 氧化渣的组成 脱磷用氧化渣的组成（质量分数）为： $CaO = 40\% \sim 60\%$ 、 $CaF_2 = 15\% \sim 20\%$ 、 $FeO = 12\% \sim 16\%$ 。渣量约为钢液量的3%~5%。氧化渣分别烘烤后备用。

(3) 炉料的组成 冶炼采用部分返回料工艺，其中高速钢返回料占 60% ~ 80%，新料占 20% ~ 40%。返回料的化学成分应当与冶炼钢号相同，即为本钢种返回料。

(4) 高速钢氧化脱磷的操作程序 500kg 中频感应炉部分返回料冶炼高速钢，氧化脱磷的操作程序如下：

1) 装料。坩埚底部先加入约 1/5 渣量的氧化渣；然后依次装入本钢种返回料、高碳铬铁、钨铁和钼铁等；通电加热熔化；熔清前加入少量氧化渣料。

2) 熔清后调温和调渣。熔清后降低加热功率，维持钢温在 1500℃ 左右。加入第二批氧化渣，每次渣量约为总渣量的 1/5。点渣搅拌钢液促进脱磷，约 3 ~ 5min 后除渣。再造氧化渣依次操作，重复进行 2 ~ 3 次后，除渣结束脱磷操作。

3) 钢液的精炼与合金化。除去氧化渣，提高钢液温度另造还原渣。用硅钙粉进行扩散脱氧。根据分析结果，加钒铁等调整成分。最后含铝钢加铝合金化。终脱氧出钢完成冶炼。

(5) 高速钢氧化脱磷的效果 高速工具钢氧化脱磷效果见表 10-12。从表中数据可知：氧化脱磷的平均脱磷率可以达到 20% 左右。高速钢氧化脱磷率受诸多因素影响，当脱磷条件控制得理想时，脱磷率可以达到 30% 左右。

表 10-12 高速工具钢氧化脱磷效果

钢号	炉数	钢中含磷量（质量分数，%）		脱磷率 （%）
		脱磷前	脱磷后	
W18Cr4V	3	0.034 ~ 0.036	0.027 ~ 0.029	17.2 ~ 33.3
W6Mo5Cr4V2	4	0.035 ~ 0.040	0.025 ~ 0.030	18.4 ~ 34.3
W6Mo5Cr4V2Al	4	0.034 ~ 0.039	0.024 ~ 0.031	20.7 ~ 35.5
W2Mo9Cr4VCo8	3	0.027 ~ 0.032	0.021 ~ 0.025	16.7 ~ 38.1

(6) 影响高速钢氧化脱磷效果的工艺因素 为了取得良好的脱磷效果，在高速钢氧化脱磷操作时，应当注意控制下列工艺参数和条件：

1) 钢液含硅量的控制。进行氧化脱磷时，随着钢液含硅量升高，脱磷率下降。硅不利于脱磷反应，其含量（质量分数）应控制在 0.15% 以下。

2) 脱磷渣中 CaO 与 FeO 含量。脱磷率随渣中 FeO 含量增加而升高，同时当渣中 (CaO) : (FeO) = 3.5 时，脱磷率最高。因此，FeO 含量过高引起渣 CaO 过多，炉渣粘度升高，反而降低了脱磷效果。为此，渣中 FeO 含量（质量分数）应控制在 15% 左右。

3) 脱磷时钢液温度的控制。脱磷反应是强放热反应，升高温度不利于脱磷。但是，在感应炉内进行氧化脱磷时，需要提高炉渣的流动性、降低其粘度，才能顺利进行脱磷反应。因此，必须将钢液温度维持在 1450 ~ 1550℃，脱磷效果才能达到最佳值。

3. 沉淀脱磷在高速钢中的应用

中频感应炉冶炼 W6Mo5Cr4V2 钢的工业性生产试验时，利用铝镁合金（其元

素质量分数：Mg = 60%、Al = 40%）进行沉淀脱磷，取得了较好的效果。

试验在 1t 中频感应炉内进行。钢液终脱氧后，出钢过程中将铝镁合金块投入包中进行脱磷。试验结果表明，钢中含磷量（质量分数）从 0.043% 下降到 0.030%，脱磷率达到 30.2%。铝镁合金的用量（质量分数）达到 3% ~ 5%。显然，这不仅是脱磷，而同时是加铝。若按照质量分数为 4% 的铝镁合金加入量计算，扣除铝的烧损量之后，带入钢中的铝量（质量分数）为 0.80% ~ 1.20%。这正好符合 W6Mo5Cr4V2Al 含铝量。因此，当冶炼 W6Mo5Cr4V2Al 高速钢时，应通过铝镁合金向钢中加铝，既进行了铝合金化，又达到了脱磷的效果。

采用铝镁合金进行沉淀脱磷时，钢液化学成分无变化。表 10-13 列出脱磷前后 W6Mo5Cr4V2 钢的化学成分变化。

表 10-13 脱磷前后 W6Mo5Cr4V2 钢化学成分的变化

取样时间	化学成分(质量分数,%)							
	C	P	Si	Mn	Mo	W	V	Cr
脱磷前炉中	0.86	0.043	0.24	0.31	5.09	6.05	2.07	4.04
脱磷后包中	0.85	0.030	0.23	0.33	5.04	6.06	2.03	4.04

综上所述，利用含钙、镁、钡对磷亲和力较强的磷化物生成元素，对高合金钢进行沉淀脱磷，是很有发展前途的感应炉脱磷工艺。结合氧化脱磷工艺的扩大应用，为感应炉增添了新的精炼能力。

4. 高速钢的脱硫方法

（1）熔化期还原渣脱硫 中频感应炉冶炼时，装料前在坩埚底部加入占钢液重量 1% ~ 2% 的碱性脱硫渣。渣成分（质量分数）由 70% ~ 80% 石灰和 20% ~ 30% 萤石组成。然后装入返回料、铬铁、钼铁、钨铁等炉料。熔化过程成渣后，边熔化边脱硫。熔清后除去熔渣完成脱硫。高速钢通过熔化期底渣脱硫，脱硫率可以达到 20% ~ 40%，熔清钢液最低含硫量（质量分数）约 0.015%。

（2）钢液的沉淀脱硫 中频感应炉全新料冶炼 W18Cr4V 钢时，终脱氧后出钢前向炉中加入约质量分数为 0.20% 混合稀土合金，能使含硫量（质量分数）从 0.012% 下降到 0.008%。脱硫率可以达到约 30% 左右。

表 10-14 列出 W18Cr4V 高速钢混合稀土合金沉淀脱硫的效果。即用锭模内吊挂混合稀土合金棒下注法浇注 280kg 钢锭时的沉淀脱硫效果。

表 10-14 W18Cr4V 高速钢混合稀土合金沉淀脱硫的效果

含硫量（质量分数,%）		稀土含量（质量分数,%）		脱硫率 （%）	稀土回收率 （%）
原始	脱硫后	加入量	残留量		
0.013	0.008	0.08	0.026	38.5	32.5
0.013	0.008	0.08	0.034	38.5	42.5
0.013	0.009	0.08	0.038	30.7	47.5

(3) 电渣重熔降低钢中含硫量 电渣重熔是降低高速钢含硫量的有效方法。采用 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 渣系重熔, 能使高速钢脱硫率达到 30% ~ 40%。最低含硫量(质量分数)达到 0.005% 的水平。

综上所述, 通过以上脱硫措施, 用双联法冶炼高速钢, 可使钢中含硫量(质量分数)达到小于 0.005% 水平。

10.3.5 高速工具钢中微量有害杂质元素的控制

高速钢中微量有害杂质元素砷、锑、锡、铅、锌等, 对钢的韧性会造成显著的不良影响。降低有害杂质元素的含量, 对改善高速钢的使用性能具有重要意义。

1. 微量有害杂质元素对高速钢的危害

(1) 降低高速钢的韧性 高速钢的韧性对切削刀具的使用寿命有着重要的影响。刀具韧性不好, 使用时容易产生崩刃而报废。图 10-9 示出含锡量对 W18Cr4V 钢室温冲击韧度的影响。随着钢中含锡量的增加, 钢的冲击韧度显著下降。为了保持高速钢的韧性, 钢中含锡量(质量分数)应控制在小于 0.07%。钢中锡主要来源于返回料中的积累, 因为冶炼过程中锡不能去除。

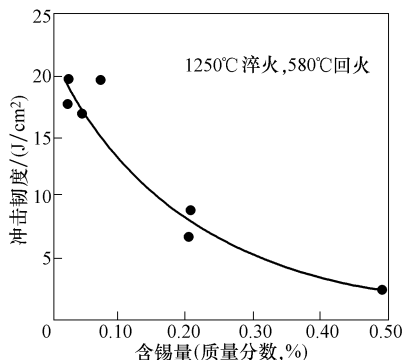


图 10-9 锡对 W18Cr4V 钢室温冲击韧度的影响

(2) 降低高速钢的耐磨性能 图 10-10 示出杂质元素对 W18Cr4V 钢刀具寿命的影响。从图中可知: Sb (锑) 对刀具寿命的不利影响最明显, 其次是 As (砷)。Cu (铜) 和 Sn (锡) 的影响不十分明显。这些杂质元素主要富集在晶界区, 引起晶界脆化。从而降低了刀具刃部的脆化, 降低了耐磨性能, 缩短了刀具的使用寿命。

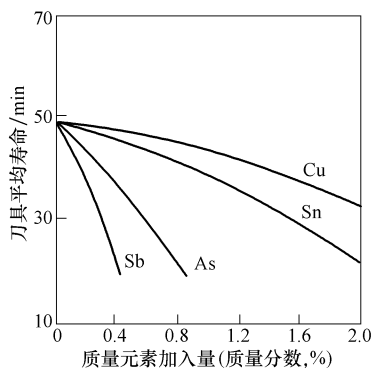


图 10-10 杂质元素对 W18Cr4V 钢刀具寿命的影响

2. 降低高速钢中微量有害杂质元素的途径

(1) 控制由原材料带入的有害杂质元素的数量 炼钢原材料中带入有害杂质元素的主要是钼铁和钨铁。表 10-15 列出钨铁、钼铁中有害元素的含量。因此, 在使用这些铁合金时, 应了解其中 As、Sb、Sn、Pb 的含量水平。

表 10-15 钨铁、钼铁中有害杂质元素的含量

铁合金名称	杂质元素含量水平	杂质元素含量（质量分数,%）			
		As	Sb	Sn	Pb
钼铁 (GB/T 3649—1987)	低含量	0.04	0.04	0.04	0.04
	高含量	—	0.08	0.08	—
钨铁 (GB/T 3648—1996)	低含量	0.06	0.05	0.06	0.05
	高含量	0.10	0.05	0.10	>0.05

高速钢返回料带入的有害杂质元素数量最多。因为这些有害杂质元素在冶炼过程中不能有效去除。随返回次数的增加，有害杂质元素积累富化。另外，返回料的来源渠道多，有炼钢厂的中注管、注余、废钢锭、开坯切头料等；还有外购工具厂加工废品、高速钢粉屑等。因此难免混入有色金属元素。为此，应加强对返回料的管理。对外购料必要时应重熔精炼，经分析合格后再使用。

(2) 加入稀土元素抑制有害杂质元素的有害作用 As、Sb、Sn 等有害杂质元素，不易氧化或真空挥发除去。表 10-16 列出冶炼方法对有害杂质元素在 W6Mo5Cr4V2 钢中含量的影响。从表中数据可知：三种冶炼方法均不能有效降低有害杂质的元素含量。即使真空精炼，也难以降低其含量。

表 10-16 冶炼方法对有害杂质元素在 W6Mo5Cr4V2 钢中含量的影响

冶炼方法	有害杂质元素含量（质量分数,%）				总量
	As	Sb	Sn	Pb	
电弧炉	0.0031	0.013	0.014	0.014	0.044
感应炉 + 电渣重熔	0.0030	0.011	0.014	0.015	0.043
电弧炉 + LF + VD + 电渣	0.0040	0.008	0.015	0.019	0.046

通过向高速钢中加入镧、铈、锆等元素，同杂质元素形成高熔点化合物，有可能抑制其对韧性的不利影响。表 10-17 列出锆、镧、铈的化合物及其熔点。稀土元素的加入量约为 0.20% ~ 0.30%（质量分数，下同），锆的加入量应在 0.10% 左右。

表 10-17 锆、镧、铈的化合物及其熔点

元素	化合物	熔点/℃
锆（Zr）	ZrxPby	2000
	ZrxBi _y	2200
	Zr ₅ Sn ₃	2000
镧（La）	La ₂ Sn	1420
	La ₂ Pb	1315
铈（Ce）	Ce ₂ Sn	1400
	CeBi	1550

总之，目前尚无有效的方法降低有害杂质元素的含量，只有通过强化炉料和返回料管理来控制其含量。

10.3.6 改善高速工具钢钢锭的铸态组织缺陷

高速钢钢锭的铸态组织，由莱氏体网与基体两部分组成。莱氏体共晶碳化物沿基体金属晶界分布，使其分割成不连续的、割裂分离的组织。因此，钢锭的铸态组织中，碳化物分布极不均匀，偏析严重。这种铸态组织缺陷对钢锭的热加工性能产生不良影响。

高速钢的化学成分和冶炼工艺因素，对钢锭铸态组织缺陷产生重要影响。其中，冶炼工艺因素的影响尤其重要。要改善高速钢钢锭铸态组织缺陷，必须从以下方面采取措施。

1. 中频感应炉冶炼改善钢锭铸态组织的措施

(1) 严格控制高速钢钢锭的浇注工艺 高速钢的浇注工艺应紧密结合钢的化学成分。因为浇注温度和速度的选择与控制的目的，是为了得到碳化物分布均匀、颗粒细小的铸锭组织。

高速钢具有以下铸造特点：高速钢中，碳和合金元素含量越高，铸态组织中共晶碳化物数量越多，碳化物分布的均匀性越差。针对这种特点，可以分析不同类型高速钢的下列浇注工艺要点：

1) 钨系高速钢的浇注要点。钨系高速钢碳化物数量多，钢液流动性差，碳化物分布均匀性差，高温下碳化物容易长大。为此，钨系高速钢的浇注温度应比钨钼系高速钢高，浇注速度应慢，钢锭凝固速度要快。钨系高速钢的浇注难度最大。

2) 钨钼系和钼系高速钢的浇注要点。钢中碳化物数量比钨系高速钢少，碳化物分布比较均匀，碳化物长大趋势比钨系高速钢小。为此，应采取低温快速浇注，钢锭快速凝固的浇注工艺。

表 10-18 列出高速工具钢的固液相点与浇注温度。浇注过热度控制在 70℃ 为宜。

表 10-18 高速工具钢的固、液相点与浇注温度

化学成分（质量分数，%）					液相点 /℃	固相点 /℃	浇注温度 /℃
C	W	Mo	V	Cr			
0.76	17.62	0.31	1.12	4.07	1437 ~ 1441	1275 ~ 1286	1510 ~ 1520
0.83	8.98	0.96	1.49	4.33	1436 ~ 1438	1217 ~ 1229	1510 ~ 1520
0.81	6.73	5.07	1.61	3.95	1433	1229	1500 ~ 1510
0.93	1.72	8.62	2.00	3.80	1405 ~ 1408	1220 ~ 1223	1480 ~ 1490

3) 降低浇注温度细化碳化物颗粒。高速钢钢锭铸态组织的均匀性、碳化物的偏析程度，以及碳化物的颗粒大小，除与钢的化学成分相关之外，还同钢的浇注工艺有关。其中，浇注温度的影响最为明显。

表 10-19 列出浇注温度对 W9Mo3Cr4V 钢碳化物颗粒度的影响。从表中数据可知：模铸钢锭轧制的直径 40 ~ 50mm 的钢材中，碳化物颗粒度随浇注温度的降低，得到明显的细化。尽管浇注温度的温差仅 28℃，但碳化物颗粒度平均降低了 58%，

碳化物均匀度评级约提高 2 级。

表 10-19 浇注温度对 W9Mo3Cr4V 钢碳化物颗粒度的影响

钢锭尺寸 (长/mm×宽/mm×高/mm)	包中温度 /℃	浇注温度 /℃	锭重 /t	碳化物颗粒度 /μm
505×390×1300 (方)	1520	1508	2.2	30~35
505×390×1300 (方)	1500	1489	2.2	15~20
518×417×1338 (八角)	1500	1480	1.8	12~15

注：试样取自 40mm×50mm 方坯。

总之，通过控制钢的浇注工艺，特别是针对不同高速钢系，制订出具体的浇注温度和浇注速度，并贯彻实行，会明显地改善钢锭铸态组织的均匀性、细化碳化物颗粒，改善钢材性能。

(2) 尽量采用小锭型浇注钢锭 在保证压缩比（>6）的条件下，尽量选用小锭型，以利于改善钢锭铸态组织中碳化物的不均匀性和减少碳化物偏析。因为小锭型的钢液凝固速度比大锭型快，能起到细化铸态碳化物和晶粒尺寸，提高碳化物均匀性和减少偏析的效果。

图 10-11 示出钨钼系高速钢钢锭直径对碳化物与晶粒尺寸的影响。

(3) 高速钢钢液孕育处理细化钢锭铸态组织 高速工具钢钢液通过孕育处理，可以达到细化钢锭的铸态组织，细化碳化物颗粒，改善钢锭的高温塑性，提高成坯率。

孕育处理是在出钢过程中，向钢包中加入质量分数 0.10%~0.20% 孕育剂，即可实现细化铸态组织的效果。孕育剂通常使用有 Zr、Ti、V 的碳氮化合物、稀土铝钛合金、混合稀土合金等。利用高熔点的氮化物或稀土氧硫化物作为晶核，来细化高速钢的铸态组织和碳化物。

表 10-20 列出 W6Mo5Cr4V2 钢孕育处理的效果。采用混合稀土合金处理 W18Cr4V 钢液，同样可以达到细化铸态组织的效果，混合稀土合金的加入量（质量分数）为 0.10%~0.20%。

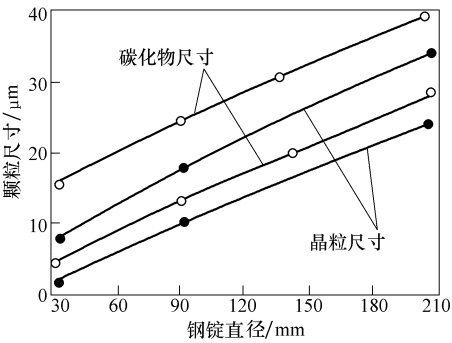


图 10-11 钨钼系高速钢钢锭直径对碳化物和晶粒尺寸的影响

表 10-20 W6Mo5Cr4V2 钢孕育处理的效果

孕育元素	加入量 (质量分数,%)	铸态晶粒尺寸/μm	碳化物平均厚度/μm
—	—	176	43.8
锆	<0.10	96	40.2
钙	<0.10	95	41.3
氮	0.05	112	39.4

2. 利用电渣重熔改善高速钢钢锭的铸态组织缺陷

电渣重熔是改善高速钢钢锭铸态组织缺陷的最佳工艺方法。经电渣重熔点，高速钢的碳化物不均匀性明显改善，粗大碳化物颗粒得到细化，钢的使用性能得到提高。

为了获得铸态组织均匀、碳化物颗粒细小及偏析小的电渣钢锭。在电渣重熔高速钢时，应重视以下工艺和操作问题：

(1) 重熔用结晶器的选择 重熔高速钢时，特别是重熔钨系和高钨含量的钨钼系高速钢时，在保证压缩比的前提下，应选择小直径结晶器，以利于碳化物的细化和提高其分布的均匀性。因为重熔用结晶器直径越小，钢液的凝固速度就越快，对减少碳化物缺陷越有利。

图 10-12 示出钢锭直径与钢液凝固速度的关系。从图中对比可知：钢锭凝固速度随锭型增大而下降。电渣重熔钢液的凝固速度，比同规格模铸钢锭快 3 ~ 5 倍，锭型越小，凝固速度差别越大。

生产小规格钻头、刀具、丝材用的重熔钢锭的结晶器，应选用重 100 ~ 200kg，直径 $\leq 200\text{mm}$ 的结晶器。生产大规格棒材和模块时，可选用大直径结晶器，此时主要通过大压缩比来改善碳化物的粒度和均匀性。

(2) 采用浅熔池低熔速工艺重熔 高速钢电渣重熔高速钢时，在保持电渣过程稳定的前提条件下，尽量降低熔速，是获得碳化物颗粒细小、分布均匀的重要条件。如果质量观念不强就很难做到。控制浅熔池低熔速必备的工艺条件如下：

1) 重熔电压和电流的控制。当重熔用渣系和钢种一定时，重熔电压应选择中限偏高；重熔电流应选择中限偏低。所谓中限，是指使重熔过程稳定进行的电压、电流范围的均值。

2) 渣层厚度的控制。重熔渣层厚度通常为结晶器直径的 $1/2 \sim 1/3$ 。小结晶器取上限，大结晶器（ $\phi 250\text{mm}$ 以上）取下限。高速钢重熔时，渣层厚度应取中上限。图 10-13 示出电渣重熔结晶器直径与渣层厚度的关系。

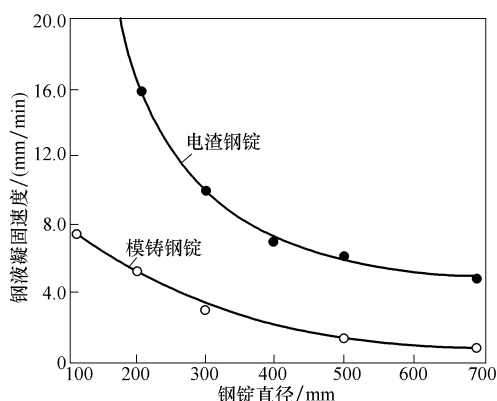


图 10-12 钢锭直径与钢液凝固速度的关系（凝固速度是指在钢锭直径 $1/2$ 处）

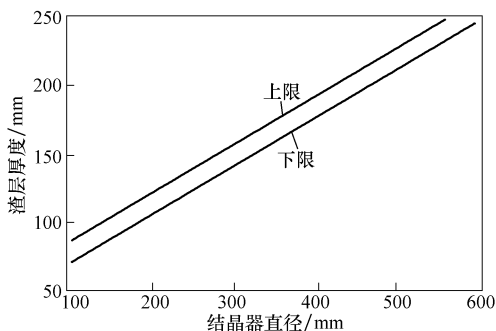


图 10-13 电渣重熔结晶器直径与渣层厚度的关系

3) 自耗电极与结晶器充填比的选择。充填比是自耗电极横断面积与结晶器横断面积的比值, 计算时可用直径比。充填比大, 有利于提高生产率、降低能耗。但是, 为了保证高速钢碳化物的均匀性和细化碳化物颗粒, 充填比不宜过大, 通常为 0.4~0.6。重熔高速钢时, 应选择 0.40 比较合适。

4) 高速钢重熔用渣系的选择。重熔渣系可以选择 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (70:30) 渣系和 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (65:25:10) 渣系。后一种渣系的脱硫能力较强。重熔渣应在化渣炉预熔, 加适量铝粉精炼, 使渣中不稳定氧化物总量 (质量分数) 小于 1.0%。

10.3.7 高速工具钢钢锭的脱模、冷却和退火处理

高碳高合金莱氏体钢, 钢锭铸态组织中存在大量碳化物。这些碳化物呈网状分布在金属晶界上, 使钢锭脆化。因此, 高速钢钢锭对裂纹敏感性很强, 必须严格控制钢锭的脱模温度和冷却速度。对冷却后的钢锭, 要及时进行去应力退火。

1. 高速钢钢锭的脱模与冷却

(1) 电渣重熔钢锭的脱模与缓冷 重熔结束, 钢锭完全凝固后, 100kg 以下小电渣钢锭脱模后, 埋入热砂中堆冷至 200℃ 后空冷。100~800kg 电渣钢锭脱模后, 立即送退火炉进行去应力退火, 或热送到锻轧加热炉, 准备锻造或热轧开坯。

(2) 模铸钢锭的脱模与缓冷 钢锭浇注完毕, 在模内冷却至 700℃ 左右才允许脱模。脱模后, 立即入炉退火或入缓冷坑内至 200℃ 后空冷。钢锭退火后允许修整。

2. 高速钢钢锭的去应力退火

冷却后的钢锭内部仍存在很大的内应力。由于铸态钢锭的塑性很差, 对裂纹敏感性很强, 必须在短时间内进行去应力退火。高速工具钢钢锭的退火工艺曲线及退火工艺参数见图 10-14 和表 10-21 中。

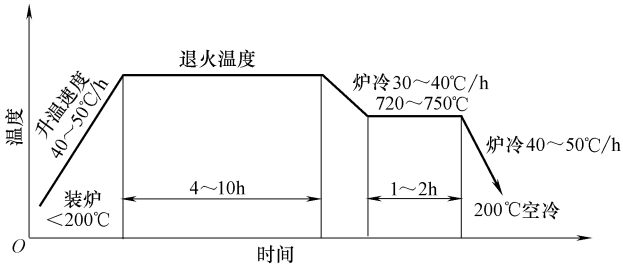


图 10-14 高速工具钢钢锭的退火工艺 (500kg 以下钢锭用)

表 10-21 高速工具钢钢锭退火工艺参数

钢中含钨量 (质量分数, %)	退火温度/℃	保温时间/h
6.0	790~830	4~8
12.0	830~850	6~10
18.0	850~880	6~10

注: 适用于 500kg 以下钢锭。

3. 高速钢钢锭的高温均匀化退火

高速钢钢锭进行高温均匀化退火的目的，是改善模铸钢锭碳化物偏析和不均匀性，同时兼顾消除钢锭表面浅层缺陷，减少表面修整量。通过高温均匀化退火，钢锭铸态组织得到改善，塑性得到提高，有利于下一步热加工。表 10-22 列出高速工具钢钢锭高温均匀化退火工艺参数。

表 10-22 高速工具钢钢锭高温均匀化退火工艺参数

钢中含钨量 (质量分数, %)	加热条件	均匀化温度 /℃	保温时间 /h	冷却条件
6.0	入炉温度；冷锭 < 200℃； 加热速度：850℃ 以下 50℃/h，850℃ 以上 80 ~ 100℃/h	1200 ~ 1210	2 ~ 4	退火温度至 720℃；炉冷 30 ~ 40℃/h；保温 1 ~ 2h；炉 冷 40 ~ 50℃/h；至 200℃空冷
12.0		1220 ~ 1230	2 ~ 4	
18.0		1230 ~ 1240	2 ~ 4	

注：适用于 500kg 以下钢锭。

高温均匀化退火，主要用于碳化物偏析、均匀性差的钨系，以及含钨高的钨钼系模铸钢锭。电渣重熔钢锭较少使用。进行高温均匀化退火时，要注意炉温的测量与控制；炉内气氛的控制，减少氧化和脱碳。

10.3.8 合理利用高速工具钢返回料

高速工具钢返回料是重要的合金资源。合理使用返回料，直接关系到高速工具钢的冶金质量、资源回收利用，以及降低生产成本等重要问题。以下着重介绍如何合理使用返回料的技术要点。

1. 高速工具钢返回料的特点

(1) 合金元素含量高，易于回收利用 高速工具钢中含有大量重要合金元素，如 Cr、W、Mo、Co、V 等，在钢中的含量（质量分数）为 15% ~ 36%。回收利用这些元素具有重大的意义。这些元素的稳定性好，不属于易氧化元素。即使形成氧化物，也较容易还原。这个特点为回收利用提供了便利。

(2) 高速工具钢返回料的通用性强，便于利用 不同钢系的化学成分中，有多个元素可以通用，如 Cr、W、Mo、V 等。配料时，可以相互适量搭配使用。这就为充分利用返回料和贵重合金元素创造了条件。

(3) 高速工具钢的返回料的返回率高 在冶金生产厂的返回料中，高速工具钢返回料比例在 30% 左右；在高速钢工具制造厂的返回料中，约占 40% 左右；用户使用刀具刀具的返回料，约占 20% 左右。总的返回率可能达到高速工具钢生产投料量的 60% 以上。由于高速工具钢返回料不适用于冶炼其他合金钢，因此将主要返回冶金厂。这就为高速工具钢的生产提供了充足的返回料资源。

(4) 高速工具钢返回料中，钢号混杂难以分辨 如果冶金厂、工具厂管理到位，这两类工厂产生的返回料质量应当是可靠的。问题产生在使用单位和收购站提

供的废旧高速钢工具、部件、磨削粉料等。如何加工处理这类高速钢返回料,已成为新的课题。

2. 高速工具钢返回料的分类

高速工具钢返回料,按照钢的生产、加工制造以及使用阶段产生的废料形态,可分为块状料和屑粉料两类。

(1) 块状返回料 块状返回料包括:冶金工厂的炼钢注余、中注管、汤道、锻轧切头切尾、废锭坯;工具厂的下料切头切尾、半成品废品等。这类返回料可以直接用于冶炼高速工具钢。

(2) 粉屑返回料 呈车屑和粉状的返回料包括:冶金厂的钢锭、钢坯、钢材表面,用砂轮磨修产生的砂轮粉;锻造、热轧、热处理等工序产生的氧化铁鳞等。工具厂车、磨、刨加工的钢屑和砂轮粉等。

粉屑返回料,必须专门处理后才能酌情利用。

3. 高速工具钢粉屑返回料的处理方法

不同形态的粉屑返回料,可参照下列方法进行处理。

(1) 高速工具钢氧化铁鳞的处理 高速工具钢中,由于含铬量仅4%~5%(质量分数,下同),钢锭锻轧和热处理过程中会产生大约3%左右的氧化铁鳞,其中主要含有 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 等氧化物。这些氧化物用Si、Al可将其还原。

处理方法如下:首先将氧化铁鳞清洗、高温烘烤脱脂后,同碳素钢废料配料在中频感应炉内熔化,用铝粉或硅钙粉对熔渣进行还原。渣中Cr、W、Mo、V被还原溶入钢液。出钢浇注成钢锭,分析化学成分合格后,可作为冶炼高速工具钢的原料使用。

(2) 高速钢磨屑料的处理 冶金厂高速钢钢锭、钢坯、钢材表面修磨时,以及工具厂对刀具、刃具进行磨削加工时,都会产生磨屑粉。其中除含有金属氧化物外,还含有砂轮材料SiC、 Al_2O_3 等。这种磨屑粉料尚无很好的处理方法。

下面介绍高速钢磨屑直接还原法:

1) 直接还原法处理高速钢磨屑概况。将磨屑首先通过磁选,分离掉非磁性杂物。然后将磨屑与煤粉混合,装入耐火材料制成的罐中,在倒焰炉内加热至高温,使磨屑中的氧化物还原、烧结形成料块。第二步取出含有合金元素的烧结料块(还原铁),分析化学成分合格后,作为冶炼用原料,称为合金还原铁。

2) 用合金还原铁冶炼W4Mo3Cr4VRE模具钢。利用合金还原铁,配入高速工具钢车屑,用中频感应炉冶炼,浇注成自耗电极,经电渣重熔,生产出两种模具钢。

合金还原铁、高速钢车屑及冶炼成品钢的化学成分列于表10-23。

感应炉冶炼配料由20%的合金还原铁与80%高速钢车屑组成。冶炼过程中金属料的回收率为85%。成品钢用于耐火材料压制用模具。该钢经1180℃淬火和2

次 560℃ 回火后，硬度 66HRC，达到了模具使用性能的要求。

表 10-23 合金还原铁、高速钢车屑及冶炼成品钢的化学成分

原材料与成品	化学成分(质量分数,%)									
	C	W	Mo	Cr	V	Mn	Si	P	S	Ti
合金还原铁	0.44	4.62	3.27	2.20	0.98	0.32	0.32	0.028	0.030	—
高速钢车屑	0.87	3.50	1.30	1.50	0.60	0.38	0.35	0.026	0.025	—
冶炼成品钢	0.80	3.76	2.50	4.02	1.25	0.32	0.34	0.021	0.020	0.10

第 11 章 气阀用奥氏体耐热钢的冶炼

11.1 气阀用奥氏体耐热钢概况

11.1.1 气阀钢的含义

用于制作动力机械汽油机、柴油机气缸的进气阀和排气阀使用的耐热钢，称为气阀钢。

气阀钢是在 300 ~ 900℃ 高温燃气腐蚀介质中使用的耐热和耐蚀钢种。按照使用条件，可分为马氏体气阀钢、奥氏体气阀钢及高温合金三个类别。

奥氏体气阀钢常温下的组织结构为奥氏体。主要用于制作工作温度在 500 ~ 700℃ 温区、负荷重的排气阀。

11.1.2 气阀的工作条件

通过了解气阀的工作条件，进一步知道气阀钢的使用环境和对材料性能的要求。下面以四冲程汽油机为例，说明进气阀和排气阀的工作条件。

图 11-1 为单缸四冲程汽油机工作示意图。工作程序分为以下四个行程，故称四冲程。

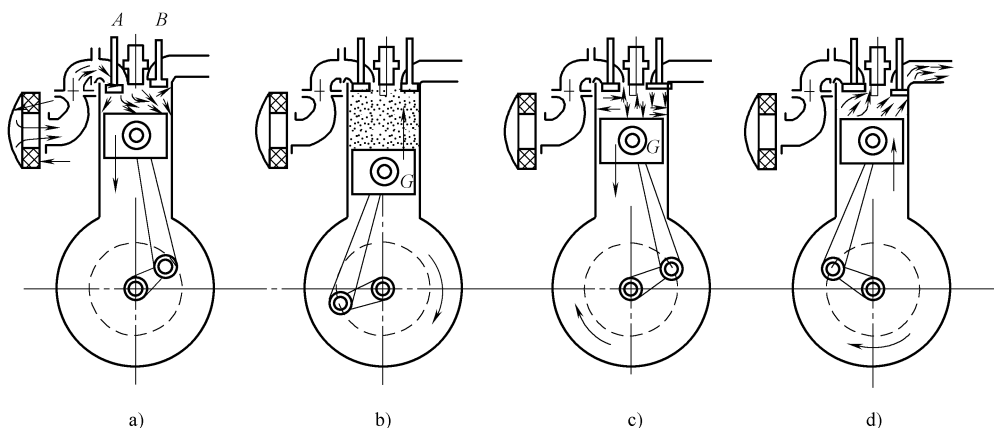


图 11-1 单缸四冲程汽油机工作示意图

a) 进气行程 b) 压缩行程 c) 膨胀行程 d) 排气行程

1. 进气行程

进气阀 A 开启，排气阀 B 关闭。空气和汽油混合进入气缸（见图 11-1a）。

2. 压缩行程

进气阀和排气阀全部关闭。随着活塞 G 上移, 混合气体被压缩。由于气体体积压缩而升温至 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$, 压力达到 $0.7 \sim 1.5\text{MPa}$ (见图 11-1b)。

3. 膨胀行程

进气阀和排气阀仍处于关闭状态。经电火花发生器点燃被压缩的混合气体。混合气体燃烧体积迅速膨胀, 温度升至 $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$, 压迫活塞 G 向下运动, 通过连杆驱动曲轴转动 (见图 11-1c)。

4. 排气行程

进气阀关闭, 排气阀开启, 燃烧气体排出, 完成一个工作行程。排出气体温度达到 $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$, 压强为 $0.11 \sim 0.12\text{MPa}$ (见图 11-1d)。

汽油机启动之后, 按照上述四个行程重复运转, 直到汽油机停车。在汽油机运行期间, 进、排气阀一直处于高温、高应力、高腐蚀性燃气介质中工作。因此, 要求制作阀门的材料具备高的高温强度、耐蚀性和耐磨性等性能。

11.1.3 气阀钢的用途

汽油机和柴油机主要应用于汽车、摩托车、拖拉机、船舰、内燃机车、坦克、石油钻机、工程机械、矿山机械、移动电站等国民经济的各个领域。

1. 汽油机阀门钢的应用

低、中档轿车的进气阀采用 $4\text{Cr}10\text{Si}2\text{Mo}$, 排气阀用 $21-4\text{N}$; 高档轿车进气阀用 $21-4\text{N}$, 排气阀用 $21-4\text{NWNb}$ 、 $\text{NCF}751$ 等。

2. 柴油机阀门钢的应用

重型卡车柴油机进气阀用 $4\text{Cr}9\text{Si}2$ 、 $4\text{Cr}10\text{Si}2\text{Mo}$ 等, 排气阀用 $21-12\text{N}$ 、 $23-8\text{N}$ 、 $21-4\text{NWNb}$ 等。

3. 高速柴油机阀门钢的应用

机车、船舰高速柴油机进气阀用 $4\text{Cr}10\text{Si}2\text{Mo}$ 、 $4\text{Cr}14\text{Ni}14\text{W}2\text{Mo}$ 等。排气阀用 $21-12\text{N}$ 、 $21-4\text{NWNb}$ 、 $4\text{Cr}14\text{Ni}14\text{W}2\text{Mo}$ 、 $\text{NCF}751$ 等。

11.1.4 气阀钢的使用特性

作为气阀钢应具备下列使用特性, 才能适应其工作条件。

1. 良好的高温强度

气阀钢的工作温度为 $300 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 。其中, 进气阀的工作温度为 $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$, 排气阀的工作温度为 $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 。奥氏体气阀钢主要用于排气阀。高温下, 气阀要经受燃气产生的冲击应力, 以及因温度急变而产生的热应力。另外, 当气阀落座时, 还必须承受冲击力。在多种应力作用之下, 气阀材料应少变形。为此, 要求气阀钢具有良好的高温强度。

图 11-2 表示奥氏体气阀钢代表钢号 $21-4\text{N}$ 、 $21-12\text{N}$ 的高温抗拉强度。作为高

温强度，除抗拉强度以外，还应具备一定的
高温持久强度，使气阀在高温长期工作时不发生断裂。例如：要求奥氏体气阀钢 4Cr14Ni14W2Mo，在 750℃、应力 170MPa 的作用下，断裂时间不少于 1000h。

2. 良好的高温疲劳性能

气阀长期处于周期性高温重复应力的作用，气阀钢应能承受高温循环应力的作用而不产生裂纹。因此，良好的耐高温疲劳强度是保持气阀长期可靠运行的基础。

图 11-3 示出奥氏体气阀钢在 800℃ 时的疲劳强度。

3. 优良的耐高温腐蚀性能

气阀长期处于汽油、柴油燃烧而产生的高温腐蚀性气体介质中，气阀钢经受着高温废气中的 PbO、V₂O₅、NaS 等介质的热腐蚀。作为气阀用钢，必须具有良好的耐高温硫化腐蚀和氧化钒腐蚀。这两种腐蚀的双重作用是引起排气阀座面泄漏、破损的主要原因。表 11-1 列出奥氏体气阀钢在两种介质中耐热腐蚀的试验结果。

表 11-1 气阀钢的耐蚀性（高温介质）

钢号	900℃，20h90% Na ₂ SO ₄ + 10% NaCl	915℃，1h100% PbO
	腐蚀减重/（mg/cm ² ）	腐蚀减重/（g/dm ² ）
SUH31（14-14）	50	180
SUH35（21-4N）	10	20
SUH37（21-12N）	20	70
SUH38（20-12NB）	35	40
NCF751（高温合金）	100	—

4. 耐磨损性能

气阀在运行过程中，阀门伞部端面与阀座和缸体之间产生摩擦磨损，其中排气阀的磨损最为严重。磨损后间隙增大，产生泄漏使发动机的功率下降。因此，要求气阀材料具有良好的耐磨性能，即具有较细的晶粒度和高的硬度。

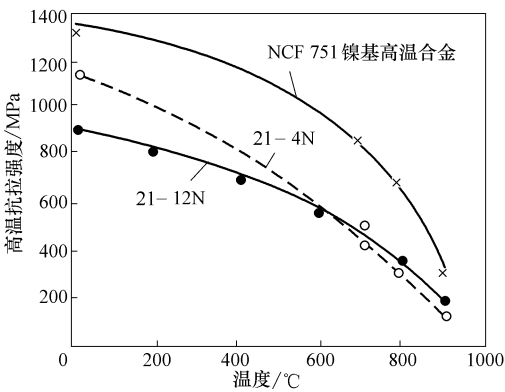


图 11-2 气阀钢的高温抗拉强度

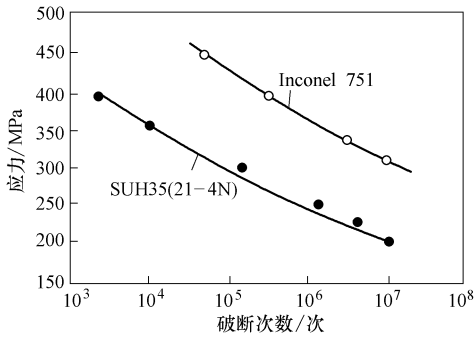


图 11-3 奥氏体气阀钢在 800℃ 时的疲劳强度

表 11-2 中国奥氏体气阀钢的钢号及化学成分(根据 GB/T 12773—1991)

钢 号	化学成分(质量分数,%) ≤												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Nb	Mo	W	V	其他
4Cr14Ni14W2Mo(14-14)	0.40 ~ 0.50	0.80	0.70	0.035	0.030	13.0 ~ 15.0	13.0 ~ 15.0	—	—	0.25 ~ 0.40	2.00 ~ 2.75	—	—
33Cr23Mn3Ni8N(23-8N)	0.28 ~ 0.38	0.50 ~ 1.00	1.50 ~ 3.50	0.040	0.030	22.0 ~ 24.0	7.0 ~ 9.0	0.25 ~ 0.35	—	0.50	—	—	Cu = 0.30
50Cr21Mn9Ni4Nb2WN(21-4NWNb)	0.45 ~ 0.55	0.45	8.00 ~ 10.0	0.050	0.030	20.0 ~ 22.0	3.5 ~ 5.0	0.40 ~ 0.60	0.18 ~ 0.25	—	0.80 ~ 1.50	—	—
53Cr21Mn9Ni4N(21-4N)	0.48 ~ 0.58	0.35	8.0 ~ 10.0	0.040	0.030	20.0 ~ 22.0	3.25 ~ 4.50	0.35 ~ 0.50	—	—	—	—	—
55Cr21Mn10Ni2N(21-2N)	0.50 ~ 0.60	0.25	9.5 ~ 11.5	0.050	0.030	19.5 ~ 21.5	1.50 ~ 2.75	0.20 ~ 0.40	—	—	—	—	Cu = 0.30
61Cr21Mn10MoVNbN(X-60)	0.57 ~ 0.65	0.25	9.5 ~ 11.5	0.050	0.030	20.0 ~ 22.0	1.50	0.40 ~ 0.60	1.00 ~ 1.20	0.75 ~ 1.25	—	0.75 ~ 1.00	—
20Cr21Ni12N(21-12N)	0.15 ~ 0.25	0.75 ~ 1.25	1.00 ~ 1.60	0.035	0.025	20.5 ~ 22.5	10.5 ~ 12.5	0.15 ~ 0.30	—	—	—	—	Cu = 0.30
日本奥氏体气阀钢的化学成分(JIS 4311)													
SUH31(14-14)	0.35 ~ 0.45	1.50 ~ 2.50	0.60	0.040	0.030	14.0 ~ 16.0	13.0 ~ 15.0	—	—	—	2.00 ~ 3.00	—	—
SUH35(21-4N)	0.48 ~ 0.58	0.35	8.0 ~ 11.0	0.040	0.030	20.0 ~ 22.0	3.25 ~ 4.50	0.35 ~ 0.50	—	—	—	—	—
SUH36(21-4NS)	0.48 ~ 0.58	0.35	8.0 ~ 11.0	0.040	0.040 ~ 0.090	20.0 ~ 22.0	3.25 ~ 4.50	0.35 ~ 0.50	—	—	—	—	—
SUH37(21-12N)	0.15 ~ 0.25	1.00	1.00 ~ 1.60	0.040	0.030	20.5 ~ 22.5	10.0 ~ 12.0	0.15 ~ 0.30	—	—	—	—	—
SUH38(20-12NB)	0.25 ~ 0.35	1.00	1.20	0.18 ~ 0.25	0.030	19.0 ~ 21.0	10.0 ~ 12.0	—	—	—	—	—	B = 0.001 ~ 0.010

表 11-3 美国奥氏体气阀钢的钢号及化学成分(UNS 系列编号)

钢号	化学成分(质量分数, %) ≤											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Nb	Mo	W	其他
S63007	0. 15 ~ 0. 25	1. 00	5. 00 ~ 6. 50	0. 040	0. 030	20. 0 ~ 22. 0	4. 5 ~ 6. 0	0. 25 ~ 0. 35	—	—	—	—
S63008(21-4NS)	0. 48 ~ 0. 58	0. 25	8. 00 ~ 10. 00	0. 030	0. 040 ~ 0. 090	20. 0 ~ 22. 0	3. 25 ~ 4. 50	0. 28 ~ 0. 50	—	—	—	—
S63011	0. 65 ~ 0. 75	0. 45 ~ 0. 85	5. 50 ~ 6. 90	0. 040	0. 035	20. 5 ~ 22. 0	1. 40 ~ 1. 90	0. 18 ~ 0. 28	—	—	—	—
S63012(21-2N)	0. 50 ~ 0. 60	0. 25	7. 00 ~ 9. 50	0. 050	0. 040 ~ 0. 090	19. 25 ~ 21. 50	1. 50 ~ 2. 75	0. 20 ~ 0. 40	—	—	—	—
S63013(21-4N)	0. 45 ~ 0. 55	2. 00 ~ 3. 00	11. 00 ~ 13. 00	0. 030	0. 050	20. 0 ~ 22. 0	3. 5 ~ 5. 0	0. 40 ~ 0. 50	—	—	—	—
S63014	0. 30 ~ 0. 45	2. 75 ~ 3. 25	0. 80 ~ 1. 30	0. 030	0. 030	18. 0 ~ 20. 0	7. 75 ~ 8. 25	—	—	—	—	—
S63015	0. 35 ~ 0. 45	2. 75 ~ 3. 25	0. 80 ~ 1. 30	0. 030	0. 030	18. 0 ~ 20. 0	7. 75 ~ 8. 15	0. 15 ~ 0. 25	—	—	—	—
S63016	0. 15 ~ 0. 25	0. 70	1. 00 ~ 1. 40	0. 030	0. 030	20. 5 ~ 22. 0	10. 5 ~ 12. 0	—	—	—	—	—
S63017(21-12N)	0. 15 ~ 0. 25	0. 70 ~ 1. 25	1. 00 ~ 1. 50	0. 030	0. 030	20. 0 ~ 22. 0	10. 5 ~ 12. 5	0. 15 ~ 0. 25	—	—	—	—
S63018(23-8N)	0. 28 ~ 0. 38	0. 60 ~ 0. 90	1. 50 ~ 3. 50	0. 040	0. 015	22. 0 ~ 24. 0	7. 0 ~ 9. 0	0. 28 ~ 0. 35	—	0. 50	—	Co =0. 50
S63019(21-4NWNb)	0. 45 ~ 0. 55	0. 45	8. 00 ~ 10. 00	0. 050	0. 030	20. 0 ~ 22. 0	3. 5 ~ 5. 5	0. 40 ~ 0. 60	1. 80 ~2. 50	—	0. 80 ~ 1. 50	—
S66009(14-14)	0. 35 ~ 0. 50	0. 30 ~ 0. 80	1. 00	0. 045	0. 030	12. 0 ~ 15. 0	12. 0 ~ 15. 0	—	—	0. 20 ~ 0. 50	1. 50 ~ 3. 0	—

5. 加工工艺性能

作为气阀钢，应当具备良好的热加工塑性、冷加工切屑和磨光性能，以适应钢材加工和制品加工工艺的需要。气阀钢是以磨光光亮状态交货的产品。作为成品气阀零件，对表面粗糙度有较高的要求。为此，对钢中夹杂物的评级提出很高的要求。这样才能保持钢材和零件表面不出现缺陷。

11.1.5 奥氏体气阀钢的化学成分

中国、日本、美国奥氏体气阀钢的钢号及化学成分列于表 11-2 和表 11-3 中。其中，通用型钢号的简化符号列入括号内，以供对照。

(1) 55Cr21Mn9Ni4N (21-4N) 钢 这是国际上广泛应用的奥氏体气阀钢，主要用于汽油机和柴油机排气阀。它具有较高的高温强度和耐热腐蚀性能。

(2) 55Cr21Mn10Ni2N (21-2N) 钢 这是在 21-4N 的基础上，降低镍 2% (质量分数)，增加锰 2% (质量分数)，以降低成本。高温强度略低于 21-4N，主要用于中等功率轿车用汽油机排气阀。

(3) 33Cr23Mn3Ni8N (23-8N) 钢 具有高的耐高温燃气腐蚀性能和较高的高温强度。主要用于替代含镍量较高的 21-12N，用于制作中等负荷柴油机的排气阀。

(4) 50Cr21Mn9Ni4WNb2N (21-4NWNb) 钢 它具有高的耐高温强度，用于制作中等负荷柴油机的排气阀。

以上四个奥氏体气阀钢钢号，都是应用广泛、性能优良的钢号。

11.2 合金元素在奥氏体气阀钢中的作用

11.2.1 碳元素的作用

碳是奥氏体气阀钢重要的合金化元素，其主要作用有以下几方面。

1. 形成和稳定奥氏体

高温下工作的气阀钢，要求组织结构和性能长期稳定，奥氏体是理想的组织结构。碳是强烈形成和稳定奥氏体的元素。碳与氮、锰、镍诸元素使气阀钢保持了稳定的奥氏体组织。由于气阀钢中含碳量较高，碳就成为最重要的奥氏体形成和稳定元素。

2. 强化奥氏体组织

在气阀钢中，碳以碳化物和固溶两种形式，使钢得到强化。奥氏体气阀钢的强度、硬度和耐磨性能等，均随着含碳量的增加而升高，而钢的塑性、韧性、加工性能和耐蚀性相应下降。

3. 降低耐蚀性

随着含碳量的增加，气阀钢的耐氧化性能和耐高温热腐蚀性能下降。因为碳

化铬的形成和沿晶界析出,降低了自由铬元素的含量,降低了耐蚀性。高温下碳与氧结合形成 CO 气泡,破坏了钢表面形成的 Cr_2O_3 保护膜,降低了抗氧化性能。由此可见,合理地控制气阀钢的碳含量,对均衡钢的强度和耐蚀性具有重要的意义。

11.2.2 氮元素的作用

大部分奥氏体气阀钢均含有氮,其含量远高于其他高合金钢。氮在奥氏体气阀钢中起着重要的、其他元素难以替代的作用。

1. 形成和稳定奥氏体

氮与碳同样是强烈形成和稳定奥氏体的元素,其能力与碳相同。氮在奥氏体气阀钢中的含量(质量分数)达到常压下最高溶解量 0.60%。因此,对奥氏体的稳定性起到重要的作用。

2. 强化奥氏体组织

在奥氏体气阀钢中,氮以碳氮复合化合物、氮化物和固溶形成强化气阀钢。随着钢中含氮量的增加,钢的强度、硬度、耐磨性能、耐蚀性等均得到提高;钢的塑性、韧性下降得较少。因此,氮对钢的强化作用有别于碳,不同之处主要表现在以下几点:

1) 氮化物的强化机制。氮化物 Cr_2N 主要沿晶内析出,而碳化铬 Cr_{23}C_6 沿晶界析出。因此,氮在强化奥氏体时,由于 Cr_2N 不沿晶界析出,所以对钢的塑性与韧性的影响较小。

2) 细化晶粒提高钢的屈服强度。氮化铬 Cr_2N 在钢液凝固前沿形成,起到晶核作用,使奥氏体晶粒得到细化,从而提高钢的屈服强度,对减少气阀变形和延长寿命起到重要作用。

3. 增强 Cr_2O_3 保护膜的致密性和稳定性

随着钢中含氮量的增加,促进了保护膜中 Cr_2O_3 含量的增长,并提高了保护膜的致密度,强化了保护作用。提高了气阀钢的耐热腐蚀能力。

11.2.3 铬元素的作用

铬在奥氏体气阀钢中的作用,主要表现在以下两方面。

1. 保持钢的抗氧化性能和耐热腐蚀性能

奥氏体气阀钢的含铬量(质量分数)在 20% 左右。如此高的含铬量,可以保持钢在 800 ~ 900℃ 下具有良好的抗氧化性能和耐高温燃气腐蚀性能。气阀在高温热腐蚀气体介质中工作时,气阀表面存在一层以 Cr_2O_3 为主的保护膜,以抵抗腐蚀介质的化学侵蚀。保护膜中 Cr_2O_3 的浓度和致密性对气阀的耐蚀性起着决定性的作用。膜中 Cr_2O_3 的浓度和致密性,随着含铬量的增加而提高。因此,铬在气阀钢中的重要作用,是保持高的抗氧化性能和耐热腐蚀性能。

2. 以铬的氮化物和碳化物使钢强化

铬在奥氏体气阀钢中会形成碳化物 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 及氮化物 Cr_2N 。这些铬的化合物在固溶处理后的时效过程中，以细小弥散状质点在基体中析出，从而显著提高钢的硬度和强度，使钢具有良好的耐磨性能和使用寿命。

11.2.4 镍和锰元素的作用

1. 形成和稳定奥氏体

镍、锰均为奥氏体形成元素。锰的奥氏体形成能力很弱，仅为镍的一半。为此，质量分数为 2% 的锰可以替代质量分数 1% 的镍，以节省镍资源和降低成本。在部分奥氏体气阀钢中含锰量（质量分数）为 5% ~ 13%。

2. 改善气阀钢的塑性和韧性

高碳高氮奥氏体气阀钢的强度和硬度很高。为了改善钢的塑性和韧性，通常加入镍和锰进行调节。因此，随着钢中镍、锰含量的增加，钢的强度和硬度下降，而塑性和韧性得到改善。

3. 增加氮在奥氏体中的溶解度

氮是提高奥氏体气阀钢强度的重要合金化元素，保持氮在钢中高的溶解度是获得高性能气阀钢的关键。

氮在奥氏体中的溶解量，随着钢中锰当量（质量分数为 1% 的镍折合成质量分数为 2% 的锰计算出锰当量）的增加而升高。锰当量为 17% ~ 18% 时，氮在奥氏体中的溶解量达到最大值 0.60%。这是在 0.101MPa 下氮在钢中的极限溶解量。因此，奥氏体含氮气阀钢中，含氮量（质量分数）不可能超过 0.60%。大于此含量时，氮以气泡的形式从钢中析出。

11.2.5 钨、钼、钒、铌的作用

1. 钨在气阀钢中的作用

钨在气阀钢中以简单碳化物 W_2C 、 WC ，以及复合碳化物 $(\text{W}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 等形式存在。细小的碳化钨能阻止高温时晶粒粗化，提高钢的高温强度。由于碳化钨具有很高的硬度，回火析出后，能增加钢的硬度并提高气阀钢的耐磨性能。

2. 钼在气阀钢中的作用

钼在奥氏体气阀钢中的含量（质量分数）为 0.25% ~ 1.25%，少量钼在钢中主要作用是提高高温强度和改善热处理性能。

3. 钒在气阀钢中的作用

钒在奥氏体气阀钢的含量（质量分数）为 0.75% ~ 1.00%。钒是强碳化物形成元素，主要以 VC 的形式存在。固溶处理时，VC 溶于奥氏体，时效过程以细小弥散状 VC 析出使基体强化，提高钢的耐磨性能。少量钒以氮化钒形式存在时，可以细化晶粒，提高钢的屈服强度和抗拉强度。

4. 铌在气阀钢中的作用

奥氏体气阀钢中，铌含量（质量分数）为 1.00% ~ 2.50%。铌在钢中主要以氮化铌 NbN 和碳化铌 NbC 的形式存在。固溶处理时，两者均溶解于奥氏体中；时效过程中，以细小弥散状氮化物或碳化物析出在基体上，使钢强化。

部分铌以氮化铌 NbN 形状，在凝固前沿析出，细化钢的结晶组织。NbN 还可以阻止高温下晶粒粗化，改善气阀钢的热加工塑性。

图 11-4 示出铌对奥氏体晶粒度和粗化温度的影响。

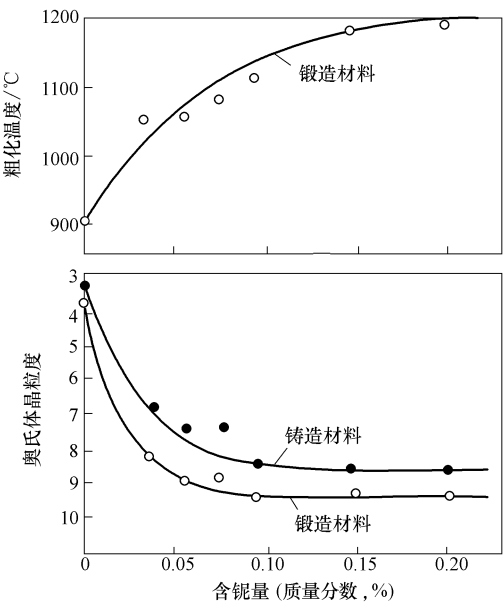


图 11-4 铌对奥氏体晶粒度和粗化温度的影响

11.3 影响奥氏体气阀钢质量的冶金因素

气阀钢是在高温下使用的热强钢类，它对钢的冶金质量有较严格的要求。这些要求直接涉及冶炼工艺的有以下几方面。在制订炼钢工艺时应予以重视。

11.3.1 严格控制钢的化学成分

1. 碳和氮元素含量的控制

碳、氮是奥氏体气阀钢中最重要强化元素。碳、氮含量决定了钢中强化相碳化物和氮化物的数量。这将对气阀钢的高温强度、韧性和耐热腐蚀等性能产生显著的影响。因此，准确控制钢中碳、氮含量，以及碳氮总量中各自占有的比例，都具有重要的作用。钢中碳化物和氮化物的数量比例合适时，气阀钢就具备最佳的综合性能。当碳化物数量过多时，钢的塑性和韧性下降；当氮化物数量过多时，钢的强度

升高，热变形抗力增大，给热加工带来困难。对于碳、氮含量高的奥氏体气阀钢，必须调控好两者的含量配比。

2. 钢中含硅量的控制

部分奥氏体气阀钢中，要求把含硅量（质量分数）控制在不大于 0.35% 或 0.25%，其目的是防止硅对钢高温加热时促进奥氏体晶粒粗化。为此，在控制钢中含硅量时，要防止钢液过氧化。硅是平衡钢中含氧量的主要脱氧元素。钢中含硅量降低，含氧量会升高，因为气阀钢中没有其他强脱氧元素。为了降低钢中含氧量，钢中含硅量（质量分数）应控制在不小于 0.20% 的水平。这一点对降低钢中非金属夹杂物也具有同等重要的作用。

11.3.2 控制钢中非金属夹杂物的数量

奥氏体气阀钢主要用于制作在高温、高应力、高热腐蚀性介质中使用的排气阀。对钢中非金属夹杂物有比较严格的要求。表 11-4 列出奥氏体气阀钢对非金属夹杂物的技术要求。

表 11-4 奥氏体气阀钢对非金属夹杂物的技术要求

夹杂物类别	夹杂物特点	夹杂物评级 ≤	备 注
A 类	硫化物	1.5 级	可变形塑性夹杂物
B 类	氧化铝	1.0 级	不变形脆性夹杂物
C 类	硅酸盐	1.0 级	可变形塑性夹杂物
D 类	球状氧化物	1.0 级	不变形脆性夹杂物

在非金属夹杂物中，B 类和 D 类不变形脆性夹杂物，是钢中产生裂纹的源头，危害最大。随着 B 类和 D 类夹杂物数量的增多，气阀钢的疲劳强度和高温强度下降，气阀使用寿命缩短。因此，降低钢中非金属夹杂物的数量，特别是降低 B 类和 D 类夹杂物数量，就成为炼钢过程的重要任务之一。

11.3.3 控制钢中碳化物和氮化物的不均匀性

奥氏体气阀钢中含有大量的碳化物和氮化物，当其分布不均匀产生偏析时，会影响钢材的使用性能。例如，钢锭中碳化物和氮化物的偏析，会在钢材中形成带状或层状偏析，从而降低钢的韧性和塑性。为此，生产少偏析钢锭成为炼钢的重要任务。

11.3.4 细化钢的晶粒度

奥氏体气阀钢为了得到高的屈服强度，以减少气阀工作过程的变形量，减少泄漏，对气阀钢的晶粒度提出具体要求。通常要求经固溶处理后的晶粒度应控制在 7 至 9 级。并且还希望晶粒均匀、无混晶现象。为此，要求在冶炼过程中，控制钢的

原始晶粒度，并且希望钢中含有微量能抑制加热过程晶粒粗化的元素存在。这样，为钢的热加工和热处理过程获得理想的晶粒度打下了良好的基础。

综上所述，为了获得化学成分准确，钢质纯净、碳化物均匀，以及晶粒度可控的气阀钢，单一中频感应炉冶炼工艺是无法胜任的。应当结合电渣重熔，采用双联法工艺来生产奥氏体气阀钢是比较合理的。真空感应炉冶炼也是今后奥氏体气阀钢的发展方向。

11.4 奥氏体气阀钢的冶炼工艺及操作要点

奥氏体气阀钢的通用冶炼工艺，是由中频感应炉与电渣重熔组成的双联法。以下重点介绍感应炉初炼和电渣重熔精炼的操作要点。

11.4.1 中频感应炉冶炼奥氏体气阀钢的操作要点

利用中频感应炉冶炼奥氏体气阀钢时，要重点控制以下问题。

1. 冶炼用原材料的选择

冶炼奥氏体气阀钢使用的原材料，包括中碳铬铁、低碳锰铁、氮化铬铁、氮化金属锰、钨铁、钼铁、钒铁、铌铁、返回料（本钢种返回料和不锈钢返回料）、碳素钢废料等。针对冶炼钢中硅含量的不同，分别选用相应牌号的原材料。

（1）冶炼低含硅量钢使用的原材料 表 11-5 列出冶炼低硅奥氏体气阀钢（硅的质量分数 $\leq 0.35\%$ ）使用铁合金的技术条件。控制由原材料带入的硅量，减少冶炼降硅量。

表 11-5 冶炼低硅奥氏体气阀钢使用铁合金的技术条件

铁合金名称	含硅量 $\leq$ (质量分数,%)	标 准	材料牌号
微碳铬铁	0.40	GB 5683—1987	FeCr69C0.06, FeCr69C0.10, FeCr69C0.15
高碳铬铁	0.80	GB5683—1987	FeCr67C6.0, FeCr67C9.5
氮化铬铁	0.60	YB/T 5140—1993	FeNCr3A, FeNCr6A, FeNCr10A
含氮金属锰	0.30	非标产品	质量分数: Mn $\geq 90\%$, N $\geq 10\%$
锰铁	0.60	GB/T 3975—2006	FeMn88C0.2, FeMn84C0.4
钨铁	0.70	GB/T 3648—1996	FeW80A, FeW80B
钼铁	1.00	GB/T 3649—1987	FeMo60A, FeMo55A
铌铁	2.00	GB 7737—1997	FeNb70, FeNb60A
钒铁	1.00	GB/T 4139—2004	FeV80A, FeV80B

表中除限制铁合金的含硅量以外，还应当选用低磷牌号，以控制钢中磷含量。

(2) 冶炼较高含硅量钢使用的铁合金 冶炼含硅量 $\leq 0.45\%$ （质量分数，下同）的奥氏体气阀钢时，所使用的铁合金种类与表 11-5 相同。其中，微碳铬铁含硅 $\leq 0.80\%$ ，高碳铬铁含硅 $\leq 1.00\%$ ，氮化铬铁含硅 $\leq 0.80\%$ ，含氮金属锰含硅 $\leq 0.50\%$ ，其他铁合金中，含硅量按表中规定选用。

(3) 其他原材料中含硅量的控制 其他原材料包括碳素废钢、配镍用不锈钢及造渣材料。其中，对含硅量和 SiO_2 含量的要求如下：

1) 碳素废钢。通常使用冷冲压废料，含硅量小于 0.10% （质量分数，下同）另外，使用含碳量为 0.30% 左右的废钢，含硅量不大于 0.35% ，含磷量应小于 0.03% 。

2) 不锈钢废料。主要用来配入镍，通常使用 $0\text{Cr}18\text{Ni}9$ （304）废料，要求含硅量不大于 0.50% （质量分数，下同），含磷量应小于 0.030% 。

3) 造渣材料。萤石中 SiO_2 含量应不大于 2.5% （质量分数，下同），相当于 YB/T 5217—1997 中 FL97 级萤石块的化学成分。石灰中 SiO_2 含量应不大于 2.5% 。

2. 中频感应炉冶炼低硅气阀钢时含硅量的控制方法

(1) 双联法冶炼气阀钢中含硅量的控制 低硅气阀钢中含硅量的控制措施，包括感应炉炉料的选用、感应炉降硅和感应炉脱氧等方法。最终保证冶炼自耗电极含硅量应符合表 11-6 的规定。从表中数据可知：为电渣重熔过程预留的增硅量有限，特别是给 X-60 和 21-2N 两个钢号预留量仅为 0.05% （质量分数，下同），其余两个钢号预留为 0.10% 。为此，感应炉冶炼时应尽量低控含硅量，以减轻电渣重熔时控硅的困难。

表 11-6 奥氏体气阀钢中含硅量

钢 号	含硅量（质量分数，%） $\leq$	
	标准含量	自耗电极含量
61Cr21Mn10MoVNbN （X-60）	0.25	0.20
55Cr21Mn10Ni2N （21-2N）	0.25	0.20
55Cr21Mn9Ni4N （21-4N）	0.35	0.25
50Cr21Mn9Ni4WNbN （21-4NWNb）	0.45	0.35

(2) 利用低硅炉料配料平衡含硅量 利用低硅铁合金和废钢、返回料进行配料，以便确定由炉料带入的硅量。当炉料含硅量超标时，应当根据成品自耗电极含硅量，将多余的硅量进行去除。

现在以 55Cr21Mn9Ni4N 钢为例进行配料和平衡炉料含硅量。计算结果列于表 11-7 中。从表中配料计算平衡含量可以看出：配料成分中，只有硅的总含量为 0.57% （质量分数，下同）是超标的。按照自耗电极含硅量 0.25% 可知，超过了 0.32% 。这部分含硅量必须在感应炉冶炼时，采取措施给予降低。

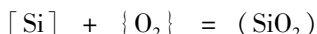
(3) 降低钢液含硅量的方法 中频感应炉冶炼气阀钢，降低钢液含硅量有以下三种方法，具体可以根据炉料含硅量超标情况酌情选用。

表 11-7 奥氏体气阀钢 55Cr21Mn9Ni4N 的 100kg 配料单

序号	炉 料 组 成			化学成分(质量分数,%) ≤								
				C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	其他
				0.48 ~ 0.58	0.35	8.00 ~ 10.00	0.040	0.030	20.00 ~ 22.00	3.25 ~ 4.50	0.35 ~ 0.50	C + N >0.90 ^①
	炉料名称	主要成分(%,质量分数)	加入量/kg	0.52	0.25	9.00	0.035	0.025	21.00	4.00	0.40	0.92 ^②
1	本钢返回料 (21-4N)	C0.5, Si0.25, Cr21, Ni4, Mn9, N0.44, P0.03, S0.02	30.0	0.15	0.08	2.76	0.009	0.006	6.30	1.20	0.132	
2	0Cr18Ni9 (废钢料)	C0.08, Cr18, Ni8.5, Si0.5, Mn1, P0.025, S0.015	32.9	0.03	0.16	0.33	0.008	0.005	5.92	2.80	—	
3	高碳铬铁 (FeCr67C6)	C6.0, Cr65, Si3.0, N0.05, P0.03, S0.04	4.5	0.27	0.14	—	0.001	0.002	2.92	—	0.002	
4	微碳铬铁 (FeCr69C0.06)	C0.06, Cr70, Si1.0, N0.05, P0.03, S0.03	8.37	0.005	0.08	—	0.0025	0.0025	5.86	—	0.004	
5	氮化金属锰 (非标产品)	Mn90, N10	2.62	—	—	2.36	—	—	—	—	0.262	
6	锰铁 (FeMn88C0.2)	Mn90, C0.2, Si1.0, P0.10, S0.02	3.94	0.010	0.05	3.55	0.004	0.001	—	—	—	
7	碳素钢 (30# 钢废料)	C0.30, Si0.35, Mn0.35, P0.03, S0.03	17.67	0.053	0.06	0.06	0.0054	0.0054	—	—	—	
8	炉料合计	—	100.00	0.518	0.57	9.00	0.031	0.022	21.00	4.00	0.40	

① 此行数据为钢的化学成分。
② 此行数据为计算配料的化学成分。

1) 直接吹氧氧化法降低含硅量。炉料熔化过程中, 通过向熔池吹氧, 或熔清后向钢液吹氧, 使硅直接氧化进入渣中而除去。硅按下式氧化:

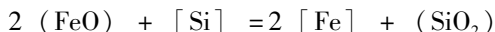


$$\Delta G^\circ = -827.13 + 0.228T$$

硅直接氧化为强放热反应, 熔化期钢液温度低, 有利于硅的氧化。氧化产物 SiO_2 进入炉渣, 与渣中 CaO 形成稳定硅酸钙 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。吹氧后清除氧化渣, 即达到降硅的目的。

向钢液吹氧时, 吹氧管应伸入 200 ~ 300mm 深度, 位居坩埚中央。吹氧压力为 0.10 ~ 0.20MPa, 以钢液不产生喷溅为准; 吹氧的时间, 由钢液降硅量而定。通常最终含硅量以达到约 0.15% (质量分数, 下同) 为宜。该方法适用于降硅量在 0.20% 以上的情况, 操作简便, 效果明显, 是比较好的降硅方法。

2) 间接氧化法降低含硅量。通过向炉料中配入铁鳞 (Fe_3O_4), 或利用钢铁料自身氧化而产生的 FeO , 使硅氧化而除去。硅的氧化反应如下:



根据以上化学反应式计算得出, 每氧化单位重量硅, 需要消耗约 2.54 单位重量的 Fe_3O_4 。换言之, 氧化 1kg 硅需要 2.54kg 的铁鳞 (Fe_3O_4)。

操作方法如下: 根据炉料平衡含硅量, 确定应去除的硅量, 计算出需要的铁鳞重量; 然后在装料时, 与底渣一起装入坩埚。铁鳞在使用前, 应烘烤脱脂干燥。依次装入炉料, 通电加热熔化, 在熔化过程中, 将炉料中的硅氧化。熔清后除去氧化渣; 向钢液加入锰铁脱氧后, 另造新渣, 转入正常冶炼。

该降硅方法适用于降硅量在 0.20% (质量分数, 下同) 左右的条件下使用。降硅量过多, 需要的铁鳞量过大, 给冶炼带来较大的难度。通常降硅量在 0.2% 以下较为适用。

3) 利用炉料加热自行氧化降低含硅量。在炉料中配入适量的轻薄料 (低碳冷轧薄板冲压下脚料)。在熔化期, 该料自行氧化, 产生氧化铁而使硅间接氧化, 以达到降硅的目的。

这种依靠炉料氧化而达到降硅的方法, 为一些厂家用来冶炼低硅气阀钢。但是, 方法可行但不合理, 大量的钢铁料被氧化, 使金属利用率显著下降。通常轻薄料的使用量约为 25% (质量分数, 下同), 而氧化量高达 5%。这种轻薄料在使用前, 还要进行高温脱脂烘烤, 浪费能源。总之, 这种方法不适合用于降硅量较高的配料。

(4) 防止扩散脱氧过程钢液增硅 冶炼低硅气阀钢时, 不能造中性渣, 即用粘土砖碎块和高铝砖碎块造渣, 以及使用铝粉进行扩散脱氧, 以免引起钢液增硅。因为这种情况下, 铝将渣中 SiO_2 还原, 使钢液增硅。

为了避免钢液增硅, 冶炼时应造石灰-萤石渣, 用铝粉进行扩散脱氧。此时使

用的造渣材料萤石和石灰中， SiO_2 的含量（质量分数）应小于 2.5%。另外，也可以利用电渣重熔的渣头，作为造渣材料。渣头中 SiO_2 含量（质量分数）小于 0.50%，不会引起钢液增硅。适当使用渣头可以节省渣料，降低生产费用。

3. 中频感应炉冶炼奥氏体气阀钢时钢中碳、氮的控制

碳、氮是奥氏体气阀钢中的重要组成元素。在钢中具有很好的互补性，相互配合保持了气阀钢必需的高温强度、耐蚀性、耐磨性、冲击韧度等，使气阀钢具有良好的综合性能。为此，钢中碳、氮含量应匹配合理。根据生产实践，表 11-8 给出冶炼奥氏体气阀钢时，钢中碳、氮含量的控制值，以供配料时参考。

表 11-8 冶炼奥氏体气阀钢时碳、氮含量的控制值（质量分数，%）

钢 号	碳含量			氮含量			[C] + [N]
	规格	中限	控制	规格	中限	控制	
20Cr21Ni12N (21-12N)	0.15 ~ 0.25	0.20	0.20	0.15 ~ 0.30	0.23	0.20	0.40
33Cr23Ni8N (23-8N)	0.28 ~ 0.38	0.33	0.35	0.25 ~ 0.35	0.30	0.30	0.65
50Cr21Mn9Ni4Nb2WN (21-4NWN6)	0.45 ~ 0.55	0.50	0.50	0.40 ~ 0.60	0.50	0.45	0.95
55Cr21Mn9Ni4N (21-4N)	0.48 ~ 0.58	0.53	0.55	0.35 ~ 0.50	0.43	0.40	0.95
61Cr21Mn10MoVNbN (X-60)	0.57 ~ 0.65	0.61	0.60	0.40 ~ 0.60	0.50	0.45	1.05
55Cr21Mn10Ni2N (21-2N)	0.50 ~ 0.60	0.55	0.55	0.20 ~ 0.40	0.30	0.30	0.85

钢中碳的控制水平取中限和中上限；氮的控制水平取中限或中下限。

钢中碳、氮含量过低，钢的强度和耐磨损性能下降，使气阀的变形量和磨损量增加，缩短气阀的使用寿命。钢中碳、氮含量过高，钢的韧性降低而脆化，使热加工困难。

4. 中频感应炉冶炼气阀钢钢中含氮量的控制

氮对气阀钢性能产生重要影响。为准确控制氮含量，感应炉冶炼时的控制氮操作要点如下：

（1）炉前应当配置快速定氮仪 冶炼含氮奥氏体气阀钢时，炉前应当配置快速定氮的仪器，以便及时掌握钢液含氮量。因为，钢液含氮量不仅只来源于炉料，还吸收大气中的氮。特别在熔化期，炉料中的铬铁在熔化过程能吸收数量可观的氮。为此，必须对熔清后钢液含氮量进行分析，作为控制含氮量的基础。在条件允许时，最好在炉前配置直读光谱仪进行快速定氮。

(2) 准确掌握加氮用铁合金中的氮含量 通常用来向钢中加氮用的含氮铁合金有：氮化铬铁、氮化金属锰。其中，氮化铬铁中含氮量的均匀性较差。因此，使用前应多次取样分析含氮量是否均匀与稳定。然后通过试炼证明含氮量可靠之后，再正式启用。氮化金属锰中含氮量的均匀性较好，用氮化金属锰加氮的效果优于氮化铬铁。因为氮化金属锰的熔点低，易于溶化，氮的回收率稳定。

(3) 控制钢液加氮温度和保持时间 通常向钢中加入含氮铁合金，是在还原期末，加氮后立即进行终脱氧和出钢。加氮后钢液温度和保持时间对氮的回收率有很明显影响。

图 11-5 示出冶炼 Cr18Mn20NiN 耐热钢时，钢液温度与氮溶解量的关系。从图中可知：随钢液温度升高，氮在钢中溶解量下降。因此，应适当控制加氮温度。从这点考虑，使用氮化金属加氮比使用氮化铬铁有利，后者熔点为 1600℃，而氮化金属锰熔点为 1200℃。氮化铬铁要求熔化温度高、熔化时间长，不利于氮的稳定回收。

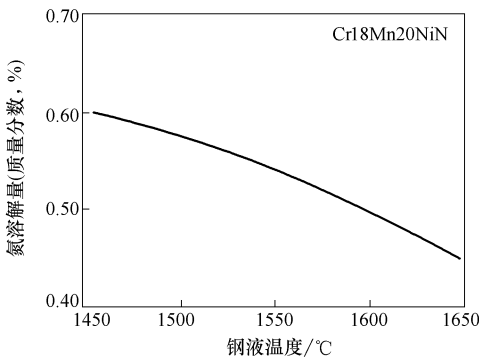


图 11-5 温度对氮在 Cr18Mn20NiN 钢中溶解量的关系

钢液加氮后，应保持较低温度和立即进行浇注，以保持氮的高回收率。

加氮后，钢液温度应保持在不高于 1580℃，保持时间不宜超过 5min。

(4) 控制含氮钢液的出钢温度 冶炼奥氏体含氮气阀钢时，当钢液的出钢温度高于 1600℃，出钢过程氮会从钢液中逸出，使氮的回收率明显降低。表 11-9 列出钢温度对 55Cr21Mn9Ni4N 钢中含氮量的影响，这是在 5t 中频感应炉中冶炼 55Cr21Mn9Ni4N 气阀钢，出钢前炉内保温 5min 后浇注时钢中含氮量的变化。表中数据说明：温度在 1600℃时，氮的回收率平均为 90.2%；温度低于 1600℃时，氮的回收率平均达到 97.6%。因此，为了稳定钢中含氮量，在冶炼含氮奥氏体气阀钢时，要控制加氮后钢液温度和出钢浇注温度低于 1600℃，合适的出钢温度为 1560℃左右。

表 11-9 出钢温度对 55Cr21Mn9Ni4N 钢中含氮量的影响

出钢温度 /℃	炉数	含氮量（质量分数,%）		氮损失率 （%）
		浇注前（炉中）	浇注后（自耗电极）	
1600 ~ 1620	5	$\frac{0.41 \sim 0.43}{0.42}$	$\frac{0.36 \sim 0.39}{0.38}$	$\frac{7.3 \sim 13.9}{9.8}$
1560 ~ 1580	5	$\frac{0.40 \sim 0.44}{0.41}$	$\frac{0.39 \sim 0.43}{0.40}$	$\frac{0 \sim 5.0}{2.4}$

注：分子为范围，分母为平均值。

总之，为了准确控制中频感应炉冶炼含氮奥氏体气阀钢的氮含量，应当注重选用合适的含氮铁合金和控制向钢中加氮的温度，以及出钢温度等条件，才能得到良好的效果。

5. 中频感应炉冶炼奥氏体气阀钢的脱氧制度

冶炼奥氏体气阀钢选用的脱氧制度，关系到电渣重熔过程非金属夹杂物的去除效果。钢中非金属夹杂物的数量和形态，对气阀钢的使用性能产生重要影响。

(1) 钢液的预脱氧 冶炼低硅气阀钢时，由于熔清钢液含硅量小于 0.20%（质量分数，下同）与其平衡的含氧量很高。因此，在清除氧化渣另造新渣后，应对钢液进行预脱氧。

预脱氧剂利用炉料中配入的锰铁，加入量约为 1.0% ~ 1.5%。锰铁加入后，进行大功率搅拌 1 ~ 2min，冶炼转入扩散脱氧。

(2) 钢液的扩散脱氧 首先，将钢液温度提升到 1560 ~ 1580℃，调渣使其具有较好的流动性。扩散脱氧剂使用铝粉或铝石灰。为此，要求炉渣中 SiO₂ 含量小于 0.5%，要用优质低硅萤石调渣；或者使用电渣重熔渣头造渣，以保证渣中 SiO₂ 含量不超标，否则会使钢液增硅。

扩散脱氧铝粉用量为每吨钢 0.5 ~ 1.5kg。扩散脱氧时，铝粉分 4 ~ 6 批加入，加至渣层后要点渣，使铝与炉渣接触反应，提高脱氧效果。每批脱氧剂加入后维持约 10min。全程扩散脱氧时间：3t 容量以下炉子，应不少于 40min；3t 以上容量炉子，应不少于 60min。

(3) 钢液的终脱氧 钢液终脱氧制度，根据气阀钢中含硅量不同，可分为以下两种方式。

1) 控制含硅量气阀钢的终脱氧。冶炼供电渣重熔用自耗电极含硅量（质量分数）小于 0.35% 和 0.25% 的气阀钢，终脱氧时不宜使用含硅脱氧剂。因此，只能使用铝、铝镁合金、铝锆、铝钇二元合金。表 11-10 列出终脱氧用二元合金的化学成分。

表 11-10 终脱氧用二元合金的化学成分

合 金	化学成分（质量分数,%）							熔点 /℃
	≥			≤				
	Ti	Zr	Y	Si	Fe	Cu	Al	
铝钛合金 A	3 ~ 5	—	—	0.30	0.30	0.01	余量	1020 ~ 1070
铝钛合金 B	4 ~ 6	—	—	0.30	0.30	0.01	余量	1050 ~ 1100
铝锆合金	—	3 ~ 5	—	0.30	0.30	0.01	余量	820 ~ 850
铝钇合金	—	—	4 ~ 6	0.30	0.30	0.01	余量	1000 ~ 1050

终脱氧剂用量约为钢液重量的 0.10% ~ 0.15%。在出钢前加入炉内或投入钢包中，用钢液冲熔。

2) 含硅量正常钢号的终脱氧。含硅量（质量分数）大于 0.40% 的气阀钢终脱

氧剂，可以选用复合脱氧剂，如硅钙钡铝合金，其组成（质量分数）为含 Si = 30% ， Ca = 12% 、 Ba = 9% 、 Al = 16% 。加入方式和用量与上述二元合金相同。

6. 合理使用返回料

中频感应炉冶炼奥氏体气阀钢普遍使用返回料。表 11-11 列出奥氏体气阀钢 21-4N 典型的配料比例。从表中可以看出：返回料（本钢返回料和 304 不锈钢返回料）的总量为 49% 。如此大量使用返回料冶炼，会给钢的冶金质量带来不良影响，合理用量应为 35% 左右。

表 11-11 奥氏体气阀钢 21-4N 典型配料比例

序号	炉料名称	炉料成分（质量分数，%）	配料比例（%）
1	21-4N 返回料	C0.55，Mn9，Cr20，Ni4，N0.4	15.0
2	304 返回料	C0.10，Cr18，Ni8	34.0
3	电解金属锰	C<0.05，Mn99.5	7.3
4	氮化铬铁	C<0.10，Cr60，N5	6.0
5	微碳铬铁	C0.03，Cr65	5.8
6	高碳铬铁	C8.0，Cr70	4.9
7	冷轧薄板废料	C≤0.08、Si≤0.07	27.0
8	炉料合计	—	100.0

生产实践表明：冶炼配料中随着返回比例的升高，奥氏体气阀钢的合格率下降。以 21-4N 为例的统计结果表明：当采用全新料冶炼时，合格率为 70% ~ 75% ；返回料用量每增加 10% ，合格率下降 3% ~ 5% ；当返回料用量为 70% 时，合格率下降到 50% 。主要原因是夹杂物超标和成材率下降。

11.4.2 电渣重熔奥氏体气阀钢的操作要点

控制钢中碳、氮、硅、锰含量；保持碳化物均匀性；降低夹杂物含量是重熔的主要目的。

1. 电渣重熔钢中含硅量的控制

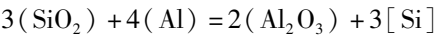
（1）重熔用自耗电极中含硅量的限制 重熔含硅量小于 0.25% （质量分数，下同）的钢时，自耗电极的含硅量应小于 0.20% 。为此，还必须采取措施防止重熔过程增硅，同时还必须降低钢中含氧量。

（2）降低重熔渣中不稳定氧化物含量 重熔渣中不稳定氧化物 SiO₂、FeO、MnO、Cr₂O₃ 等，除引起钢液增硅外，还会增加钢中含氧量和非金属夹杂物的数量。降低重熔渣中不稳定氧化物的方法有以下几种：

1）精选优质萤石配制渣料。电渣重熔低硅奥氏体气阀钢，应选用含 CaF₂ ≥ 97% （质量分数，下同）、SiO₂ ≤ 1.5% 的优质萤石块矿配制渣料。当采用 CaF₂-Al₂O₃ 渣系时，萤石是唯一带入渣中 SiO₂ 的造渣材料。渣中 SiO₂ 是造成重熔钢中

增硅的根本原因。另外，优质萤石块矿中， Cr_2O_3 、 FeO 、 MnO 含量比较少，有利于控制含氧量。

2) 用铝粉精炼重熔用渣。用萤石和氧化铝配制的渣料，使用前在单相石墨电极化渣炉内，用铝粉进行精炼，降低其中 SiO_2 和 MnO 、 FeO 、 Cr_2O_3 不稳定氧化物。铝粉还原渣 SiO_2 的化学反应为：



还原反应产物金属硅及铁等，沉入化渣炉底形成 Fe-Si 合金，定期清除； Al_2O_3 进入熔渣中，不影响熔渣成分。

精炼后的液渣，可以直接注入结晶器内启动电渣过程。

3) 精炼渣的使用效果。表 11-12 列出精炼渣对电渣钢锭含硅量的影响。从表中数据可知：用铝粉精炼渣重熔时，钢锭底部增硅量很小；用未经铝粉精炼渣重熔时，钢锭底部增硅量为 0.08% ~0.16% （质量分数，下同）。用精炼渣重熔低硅钢时，含硅量不大于 0.25% 的合格率高达 90% 以上；用未经精炼渣的合格率低于 30% 。

表 11-12 精炼渣对电渣钢锭含硅量的影响

重熔渣处理	钢中含硅量（质量分数,%）		
	自耗电极	电渣锭底部	电渣锭上部
铝粉精炼渣 ($\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)	0.20	0.21	0.19
	0.24	0.25	0.24
	0.23	0.24	0.23
	0.19	0.20	0.19
未经精炼渣 ($\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)	0.20	0.36	0.19
	0.20	0.28	0.20
	0.21	0.42	0.22
	0.25	0.50	0.25

2. 电渣重熔奥氏体气阀钢时碳、氮含量的控制

(1) 电渣重熔过程钢中碳、氮含量的变化 表 11-13 列出电渣重熔奥氏体气阀钢时碳、氮含量的变化。从表中数据可知：电渣钢锭中碳、氮含量基本是均衡的，其含量波动值均在分析误差范围以内。但是，也存在以下的规律：

表 11-13 电渣重熔奥氏体气阀钢时碳、氮含量的变化

含碳量				含氮量（质量分数,%）			
自耗电极	电渣锭底部	电渣锭上部	波动量	自耗电极	电渣锭底部	电渣锭上部	波动量
0.58	0.54	0.55	0.01	0.46	0.43	0.44	0.01
0.56	0.53	0.55	0.02	0.45	0.43	0.45	0.02
0.55	0.53	0.55	0.02	0.45	0.43	0.45	0.02
0.54	0.51	0.52	0.01	0.43	0.42	0.44	0.02

1) 碳含量的变化规律。电渣钢锭底部烧损量比上部大。分析原因是与渣中不

稳定氧化物含量有关。重熔开始时，熔渣中 SiO₂ 含量高，碳因参与还原反应而消耗。最终造成钢锭底部含碳量烧损，含硅量增加。随着冶炼的进行，渣中 SiO₂ 等不稳定氧化物含量下降，碳的烧损量也相应降低。

2) 氮含量的变化规律。与碳的变化规律相似，钢锭底部氮的回收率比上部低。分析原因可能同氮在渣中的溶解度有关。重熔开始时渣温低，氮在渣中溶解度高，造成氮在钢中含量下降；随着重熔过程的进行，渣温升高，氮在渣中溶解度降低，氮在钢中含量回升。

表 11-14 列出电渣重熔奥氏体气阀钢时碳、氮的回收率。碳的平均回收率为 96%，氮的平均回收率为 97.3%。碳、氮在重熔过程中的平均回收率，可供感应炉冶炼控制碳、氮含量时参考。

表 11-14 电渣重熔奥氏体气阀钢时碳、氮的回收率

碳回收率（%）			氮回收率（%）		
电渣锭底部	电渣钢上部	平均值	电渣锭底部	电渣锭上部	平均值
93.1 ~ 96.4	94.9 ~ 100	96.0	93.5 ~ 97.7	95.7 ~ 100	97.3
94.6	97.3		95.6	98.9	

注：表中数据中，分子为范围，分母为平均值。

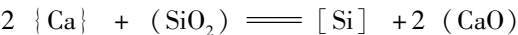
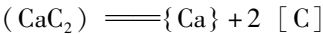
(2) 电渣重熔启动方法对钢中含碳量的影响 通常电渣重熔启动，可以采用固体导电渣启动和液体渣启动两种方法。表 11-15 列出电渣重熔启动方法对气阀钢中含碳量的影响。从表中数据可以看出：固渣启动使钢中含碳量下降，液渣启动会使钢中增碳。分析原因如下：

表 11-15 电渣重熔启动方法对气阀钢中含碳量的影响

启动方法	钢中含碳量（质量分数，%）			碳含量平均波动值（%）
	自耗电极	电渣锭底部	电渣锭上部	
液渣启动 (7 炉)	$\frac{0.51 \sim 0.54}{0.53}$	$\frac{0.53 \sim 0.55}{0.54}$	$\frac{0.53 \sim 0.55}{0.55}$	(增加) 0.01 ~ 0.02
固渣启动 (7 炉)	$\frac{0.53 \sim 0.58}{0.55}$	$\frac{0.52 \sim 0.55}{0.53}$	$\frac{0.50 \sim 0.54}{0.52}$	(降低) 0.02 ~ 0.03

注：表中数据中，分子为含碳量范围，分母为平均值。

1) 液渣启动时，通常采用单相石墨电极化渣炉来预熔渣料。在熔化渣料过程中，熔渣中会产生少量 CaC₂。将熔渣注入结晶器启动电渣过程后，渣中少量 CaC₂ 发生如下分解反应：



反应产物 Si 和 C 均进入钢中，使钢中增硅、增碳，CaO 进入重熔渣中有益无害。

2) 固渣启动时，碳主要消耗在还原渣中，SiO₂ 使钢增硅，产生的 CO 燃烧后

变成 CO₂ 进入大气。

解决液渣启动增碳的措施是：在石墨电极化渣炉操作中，定期向渣层吹氧破坏 CaC₂，使其氧化就可以减少其数量，降低重熔钢锭的增碳现象。

3. 电渣重熔高锰奥氏体气阀钢时钢中含锰量的变化

表 11-16 列出电渣重熔高锰奥氏体气阀钢时含锰量的变化。从表中数据可知：锰在重熔过程的烧损率较高，钢锭底部为 9.2%，高于钢锭上部的 3.4%，平均烧损率为 6.3%。

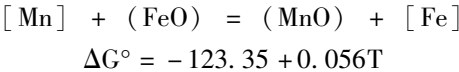
表 11-16 电渣重熔高锰奥氏体气阀钢时含锰量的变化

钢中含锰量（质量分数,%）			锰的回收率（%）		
自耗电极	钢锭底部	钢锭上部	钢锭底部	钢锭上部	平均值
$\frac{9.03 \sim 9.16}{9.10}$	$\frac{8.00 \sim 8.17}{8.26}$	$\frac{8.69 \sim 8.90}{8.79}$	90.8	96.6	93.7

注：表中数据中，分子为含锰范围，分母为平均含量，8 炉统计结果。

电渣重熔奥氏体气阀钢时，锰烧损的原因有以下两点：

（1）锰的间接氧化反应 锰的间接氧化反应是造成钢锭底部锰烧损的主要原因。锰的间接氧化反应式如下：



该反应为放热反应，升高温度不利于反应向右进行；渣中 FeO 含量越高，越有利反应向右进行。

根据以上分析可以认为：电渣重熔初期，由于钢渣温度比较低，渣中 FeO 含量相对较高，有利于锰的氧化，因此钢锭底部锰的烧损量大；随着电渣重熔过程的进行，钢渣温度升高，渣中 FeO 被碳逐步还原，其含量减少，从而不利于锰的氧化，钢锭上部锰烧损量减少。

（2）锰的高温挥发损失 锰的高温挥发损失是造成钢锭上部锰损失的主要原因。纯锰在 1600℃ 时的蒸气压达到 5400Pa，仅低于镁、钙、钡元素。因此，当电渣重熔中后期，熔渣温度将达到 1750℃，钢液温度也超过 1650℃。此时，锰会发生较强的挥发。这是钢锭上部锰损失的主要原因。

总之，上述锰损失的原因叠加起来，就成为电渣重熔高锰气阀钢时，钢中含锰量变化的特点。

采取以下措施可以改善重熔钢中锰的烧损状况：

1) 降低渣中 FeO 含量。首先精炼重熔用渣，使渣中 FeO < 0.50%（质量分数）。其次，清除自耗电极表面氧化皮（利用酸洗或磨削方法）。防止大气中氧溶入渣层而使钢液氧化，在渣层上方通入氩气保护。

2) 控制电渣重熔熔化速度。重熔的中后期，适当降低熔化速度，防止熔渣温度过高，减少锰的挥发损失。

总之，采用厚渣层、高电压、低熔速的重熔工艺，有利于改善锰的损失。

4. 电渣重熔奥氏体气阀钢时钢中磷、硫含量的变化

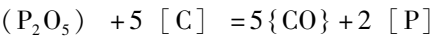
表 11-17 列出电渣重熔奥氏体气阀钢时磷、硫含量的变化。

表 11-17 电渣重熔奥氏体气阀钢时磷、硫含量的变化

元素	元素含量（质量分数,%）			元素脱除率 （%）
	自耗电电极	电渣锭底部	电渣锭上部	
磷 (8 炉)	$\frac{0.024 \sim 0.027}{0.026}$	$\frac{0.024 \sim 0.029}{0.027}$	$\frac{0.024 \sim 0.029}{0.027}$	(增加) 3.8
硫 (8 炉)	$\frac{0.006 \sim 0.009}{0.007}$	$\frac{0.003 \sim 0.007}{0.004}$	$\frac{0.003 \sim 0.007}{0.004}$	42.9

注：表中数据中，分子为元素含量范围，分母为平均含量，8 炉统计结果。

通过电渣重熔钢中最低含硫量（质量分数）可以达到小于 0.0040%，重熔脱磷率可以达到 40% 左右。重熔后，钢中含磷量略有增加，一般增磷量（质量分数）为 0.001% ~0.002%。主要因为萤石中含磷量（质量分数）约 0.015% ~0.020%，以磷酸盐形式存在。成渣后磷酸盐分解析出 P_2O_5 。重熔过程中 P_2O_5 按下式被碳还原：



反应产物 CO 逸出进入大气，或氧化成 CO_2 进入大气，磷溶入钢液造成增磷。这种微量增磷现象，在电渣重熔高碳合金钢时均有发生。

11.4.3 降低奥氏体气阀钢中非金属夹杂物的途径

为了提高奥氏体气阀钢的疲劳强度和热塑性，要求降低钢中非金属夹杂物的数量，提升钢的纯净度。对钢中各类夹杂物提出具体要求，通常要求钢中各类夹杂物的评级为：A 类≤1.5 级；B 类≤1.0 级；C 类≤1.0 级；D 类≤1.5 级。为此，双联法冶炼奥氏体气阀钢时，应当采取综合性降低非金属夹杂物的措施，以达到上述要求。

1. 选择合理的冶炼自耗电电极终脱氧制度

冶炼供电渣重熔用自耗电电极时，采用的终脱氧剂和其加入量对重熔过程去除非金属夹杂物的效果有明显的影响。表 11-18 列出自耗电电极终脱氧制度对电渣重熔去除夹杂物的影响。

表 11-18 自耗电电极终脱氧制度对电渣重熔夹杂物去除的影响

终脱氧制度		夹杂物含量（质量分数,%）		
脱氧剂	使用量(质量分数,%）	重熔前	重熔后	降低率（%）
未脱氧	——	0.027	0.020	25.9
铝	0.10	0.025	0.011	56.0
硅、钙	0.10	0.012	0.007	41.6
硅、锰、铝	0.70	0.031	0.006	80.6

从表中低合金结构钢的试验结果可以看出：电渣钢锭中非金属夹杂物含量与冶炼自耗电电极的终脱氧制度密切相关。未经终脱氧的自耗电电极，重熔去除夹杂物的效果最差；采用复合脱氧剂硅、锰、铝进行终脱氧，去除夹杂物的效果最好。这是因为采用复合脱氧剂时，脱氧产物为熔点较低、颗粒较大的钙铝硅酸盐或铝硅酸盐夹杂，在自耗电电极分层熔化时，容易被高温熔渣吸收而除去。

因此，冶炼奥氏体气阀钢自耗电电极时，终脱氧应当选用硅钙钡铝复合脱氧剂进行钢液的终脱氧，以便为电渣重熔去除夹杂物创造良好的条件。同时，采用硅钙钡铝合金终脱氧还能降低钢中 D 类脆性夹杂物含量。在冶炼低硅气阀钢时，为了控制钢中含硅量，在选用硅钙钡铝合金时，应当选用低硅含量（Si 的质量分数 < 30%）的合金。通常使用的复合脱氧剂的化学成分（质量分数）如下：Si = 30.0%、Ba = 9.0%、Al = 16.0%。终脱氧时，复合脱氧剂的使用量（质量分数）约为 0.10% ~ 0.20%。

2. 提高电渣过程去除非金属夹杂物的效果

(1) 有效降低硫化物夹杂 电渣重熔能有效降低钢中含硫量，脱硫率可以达到 50% 以上，从而能显著降低奥氏体气阀钢中硫化物夹杂物含量，使 A 类硫化物评级小于 1 级。通过向渣中配入质量分数约为 5% 的 CaO，可以提升重熔过程脱硫率达到 60% ~ 70%，使钢中硫的质量分数小于 0.005%，使 A 类硫化物夹杂评级小于 0.5 级水平。

(2) 限制重熔返回渣的使用量 为了降低生产费用和控制重熔过程钢液增硅，允许使用约 20% 的重熔返回渣。但是，过量使用返回渣会降低熔渣的活性，使精炼效果下降。因为随着渣料返回量和返回次数的增加，渣中自由 CaF_2 、 Al_2O_3 、CaO 的数量下降，不稳定氧化物 SiO_2 、 MnO 、 FeO 数量升高，导致渣的熔点升高，粘度增加，精炼能力下降，使去除非金属夹杂物的作用受到影响。因此，为了保证电渣重熔去除夹杂物的精炼效果，应当严格控制返回渣的用量。

(3) 保持合理的电渣过程熔化速度 随着电渣重熔熔化速度的加快，去除非金属夹杂物的效果明显下降。这是因为当熔化速度加快时，自耗电电极末端熔滴的单重和直径增大，钢渣比接触面积减小，高温熔渣吸收夹杂物的效果减弱；同时，随着熔化速度的增加，熔池深度增加，不利于夹杂物的浮升去除。为此，应保持合理的熔化速度，以利于去除非金属夹杂物。另外，过快的熔化速度对碳化物、氮化物分布的均匀性和带状偏析均产生不利影响。

综上所述，为了降低奥氏体气阀钢中非金属夹杂物含量，应从感应炉冶炼的脱氧工艺开始，结合电渣重熔工艺，采取综合措施以达到最终精炼效果。

11.4.4 奥氏体气阀钢晶粒度的冶金控制

奥氏体气阀钢的重要力学性能，如屈服强度、韧度和热成形性等都随奥氏体晶粒度的细化而增强。对奥氏体晶粒度的控制，成为气阀钢的重要质量指标。通常要

求气阀钢固溶处理后，奥氏体晶粒度达到 7~9 级（10 级最细）。

细小的奥氏体原始晶粒，是得到细小奥氏体实际晶粒（固溶处理后的晶粒）的基础。以下将分析冶金因素对奥氏体原始晶粒尺寸的影响。

1. 钢中相组成对奥氏体晶粒度的影响

（1）铬的碳化物和氮化物对细化奥氏体晶粒度的作用 铬在奥氏体气阀钢中，同碳能形成 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 碳化物，同氮能形成 CrN 、 Cr_2N 氮化物。这些化合物在钢液凝固过程中均能起晶核作用，使晶粒细化。但是，由于这些碳化物和氮化物分布不均匀和颗粒粗大，使得奥氏体原始晶粒容易产生混晶和结晶不均匀等现象。因此，通过钢中碳、氮来细化奥氏体原始晶粒度的效果不够理想，必须采用其他方法来细化奥氏体原始晶粒度。

（2）利用强碳化物和氮化物形成元素来细化奥氏体原始晶粒度 向钢中加入微量 Nb、V、Ti、Zr 等强碳、氮化物形成元素，同气阀钢中的碳、氮形成碳化物和氮化物。这些化合物具有高熔点（见表 11-19），质点细小，分布均匀弥散，可以获得良好的细化晶粒效果，避免产生混晶现象。这种细小、分布均匀的化合物还能抑制高温下奥氏体晶粒粗化，改善钢的热加工塑性。

表 11-19 碳化物和氮化物的熔点

碳化物	碳化物熔点/℃	氮化物	碳化物熔点/℃
TiC	3200	TiN	2950
ZrC	3175	ZrN	2980
VC	2830	VN	2030
NbC	3500	NbN	2030
W ₂ C	2750	AlN	2230

在冶炼奥氏体气阀钢时，为了细化奥氏体原始晶粒度，可加入钛、铌、钒约 0.05%~0.10%（质量分数）。钛、铌复加得到更好的效果，其中钛占三分之一，余量为铌，加入时先加钛后加铌。

2. 利用铝来控制奥氏体原始晶粒度

冶炼奥氏体气阀钢时，利用终脱氧使用含铝复合脱氧剂来细化晶粒。铝细化晶粒的作用原理：铝同钢中的氮形成高熔点细小的 AlN，在钢液凝固过程中，起晶核作用而细化晶粒。

（1）细化奥氏体原始晶粒的含铝量 铝能细化奥氏体原始晶粒，但是，当钢中残余含铝量大于一定浓度时，又会促使奥氏体晶粒粗化。因此，对终脱氧剂中含铝量应严格控制。当钢中含铝量在 0.020%~0.030%（质量分数，下同）时，晶粒明显细化，当含铝量大于 0.060% 时，晶粒开始粗化。

（2）铝细化奥氏体原始晶粒的效果 铝细化晶粒的效果比钛、铌、钒差。铝加入钢中除形成 AlN 外，还形成 Al_2O_3 。氧化铝夹杂会降低气阀钢的疲劳强度、韧性，对气阀钢的使用性能带来不利影响。

11.4.5 真空感应炉冶炼奥氏体气阀钢的工艺要点

利用真空感应炉冶炼奥氏体气阀钢,对提高钢的冶金质量起到突破性的作用。如果与电渣重熔组成双联工艺,将成为生产优质奥氏体气阀钢的最佳工艺选择。

1. 真空感应炉冶炼奥氏体气阀钢的特点

(1) 降低夹杂物含量提高气阀钢的纯净度 充分发挥真空碳氧反应的优势,对钢液进行深度脱氧。脱氧产物 CO 不会污染钢液,显著降低钢中非金属夹杂物含量。真空冶炼能大幅度降低点状氧化物脆性夹杂,即降低 D 类夹杂的数量。这对改善气阀钢的高温疲劳强度和冲击韧性非常有利;对提高气阀使用寿命具有重要的作用。由于钢的纯净度提高,使塑性得到改善,有利于改善气阀钢的热加工塑性。

(2) 有效细化奥氏体原始晶粒 真空下减弱炉气中氧和钢液中溶解氧的氧化作用,提高了加入元素 Ti、Nb、V 的利用率,使其能形成相应的碳化物和氮化物,减少了形成氧化物的数量,相应降低了钢中氧化夹杂物的含量。这样有效地利用了细化晶粒元素,又提高了钢的纯净度。

2. 真空感应炉冶炼奥氏体气阀钢的工艺要点

真空感应炉冶炼奥氏体气阀钢的工艺要点,是解决钢中氮和锰两元素的控制问题。目前已有有效的方法对锰、氮进行控制。

(1) 钢中氮含量的控制方法 真空下钢液氮合金化的方法有两种:一是气相合金化法;二是使用含氮铁合金法。气相合金化法还不能用于生产实践,尚处于研究阶段。含氮铁合金法已应用于生产,并具有稳定的效果。

利用真空感应炉冶炼高氮奥氏体钢时,钢液进行氮合金化的操作要点如下:

1) 向钢液加氮用的含氮铁合金。冶炼奥氏体含锰气阀钢时,应当选用含氮金属锰。它具有熔点低(约 1200℃)熔化快的优点。冶炼含锰量(质量分数)低于 2.0% 的气阀钢时,只使用氮化铬铁,其熔点高(约 1600℃),较难熔化。

2) 钢液加氮的时机和条件。氮在还原期末钢液调整成分完毕加入。加氮前,钢液温度应保持在出钢温度;加氮化金属锰时,应保持在约 1560℃ 左右;加氮化铬铁时,应保持在约 1600℃ 左右。加氮前,关闭炉体冶炼室抽气阀门,充入含 N > 99% (质量分数) 的氮气,保持 $p_{N_2} = 5 \sim 6 \text{ kPa}$;随后可分批加入含氮铁合金,大功率或启动电磁搅拌器搅拌 1 ~ 2 min,保证炉料完全熔化。

3) 出钢浇注和铸锭的冷却。完成氮合金化的钢液,经终脱氧符合出钢条件后准备出钢浇注。此时熔炼室内氮气压强应保持在 5 ~ 6 kPa,铸锭室内应具有同等氮气压强,即 $p_{N_2} = 5 \sim 6 \text{ kPa}$,然后开始浇注。

浇注完毕后,钢锭应在该氮气压强下冷却到完全凝固,才允许卸压破空。否则钢锭内部因氮气逸出而形成气泡。

(2) 钢中锰含量的控制方法 锰为高蒸气压元素,在真空冶炼条件下具有极

强的挥发性。向钢液加锰时，炉内应当充入一定压强的中性气体。

冶炼奥氏体气阀钢时，锰、氮同期加入钢液。加入条件完全与加氮相同。锰应先加入，随后加入氮。如果将氮气换成氩气，对锰的回收率无影响，但是氮的回收率会显著下降。因此，在真空感应炉内冶炼含氮、锰奥氏体气阀钢时，应当使用氮气作为抑制锰、氮逸出的保护气体，不能使用氩气。

综上所述，真空感应炉冶炼奥氏体气阀钢是具有发展前景的冶炼方法，与电渣重熔组合后，将成为理想的生产高质量气阀钢的工艺方法。

11.4.6 改善奥氏体气阀钢碳化物的不均匀性

奥氏体气阀钢对碳化物均匀性有较高的要求，主要是对因碳化物偏析而产生的带状碳化物评级有一定的限制。

改善钢中碳化物偏析和减轻带状分布的冶金措施，可参阅本书9.3.2节有关内容，这里不再重述。

第 12 章 高氮钢的冶炼

12.1 高氮钢的概况

12.1.1 高氮钢的含义

根据常压下 (0.101MPa) 大气中冶炼含氮钢时, 能获得致密无气孔钢锭的最高含氮量为基准, 来划分普通含氮钢与高氮钢。这个基准含氮量 (质量分数) 通常为 0.60%。因此, 凡低于此含氮量者就称为普通含氮钢; 高于和含此含氮量者就称为高氮钢。

还有一种分类方法, 是按照氮在钢中的标准溶解度进行分类的。所谓标准溶解度, 是指在冶炼熔池上空氮气压强为 0.101MPa, 钢液温度为 1600℃ 时, 氮在钢液中的平衡含量。凡含氮量高于此含量者, 称为高氮钢; 低于此含量者, 称为普通含氮钢。但是, 这种划定方法未考虑钢的化学成分的影响, 划定时很复杂, 不太实用。

12.1.2 高氮钢的发展简况

20 世纪初期, 发现微量氮 (0.015%, 质量分数) 可以改善低合金钢的力学性能。随后又发现, 氮能替代镍来稳定奥氏体, 同时还能强化奥氏体。于是就研制成功 Cr-Mn-Ni-N 和 Cr-Mn-N 系耐酸钢, 以及 Cr-Mn-Si-N 耐热钢。氮在钢中的作用开始被人们重视。于是在 20 世纪 60 年代, 研制成功了高强度、高耐蚀性的含氮双相不锈钢 Cr-Ni-Mo-N 钢系和耐热腐蚀的含 $N = 0.20\% \sim 0.60\%$ 的 (质量分数) Cr-Mn-Ni-N 系气阀钢。至此, 氮作为合金化元素, 在耐酸不锈钢和耐热钢领域得到比较广泛的应用。

但是, 由于受到冶炼技术的限制, 钢中含氮量限制在 0.60% (质量分数, 下同) 以下, 继续提高含氮量很难得到致密无气孔的钢锭。直到 20 世纪末, 随着高压冶金和粉末冶金技术的发展, 出现了高压电渣重熔、增压感应炉、粉末冶金与等静压工艺技术, 为高氮钢的发展创造了条件。目前已经能够生产含氮量大于 0.60% 的钢种, 最高含氮量达到 1.20%。实践证明: 高氮钢是具有高强度、高耐磨性、高耐蚀性及良好韧性的工程材料。其发展前景广阔, 成为新材料的重要分支。

12.1.3 高氮钢的化学成分及用途

由于高氮钢还处于研发阶段，钢的技术条件尚未列入相关标准。表 12-1 列出高氮钢的化学成分，这仅是部分已经应用的钢号。其中，0.15C-18Cr-18Mn-Mo-0.65N 钢，即 P900 已用于发电机护环，通过冷作硬化提高强度。18Cr-18Mn-Mo-0.90N 钢在医用方面取得很好的效果。高氮奥氏体不锈钢 21Cr-8Mn-4Mo-1.2N 钢，用于在耐应力腐蚀、缝隙腐蚀及点蚀的介质中使用的零部件。

表 12-1 高氮钢的化学成分

钢类	化学成分（质量分数,%）								备 注
	C	N	Cr	Mn	Mo	V	Nb	Ni	
马氏体钢	0.10	0.60	16.1	0.20	1.1	0.20	—	0.20	高硬度耐蚀钢
奥氏体钢	0.15	0.65	18.0	18.0	1.0	—	—	—	冷作硬化高强度钢
	0.15	0.80	22.0	5.0	3.0	1.0	1.0	4.0	高蠕变强度钢
	0.03	0.90	18.0	18.0	2.0	—	—	—	医用不锈钢
	0.03	1.20	21.0	8.0	4.0	—	—	—	耐蚀不锈钢

12.2 高氮钢的特性

12.2.1 高氮马氏体钢的特性

高氮马氏体钢具有优良的塑性和高的强度，还具有良好的耐蚀性和冷加工性能。高氮马氏体钢与普通马氏体钢化学成分的比较列于表 12-2。同普通马氏体钢比较，高氮马氏体钢具有以下优点。

表 12-2 高氮马氏体钢与普通马氏体钢化学成分的比较

钢 号	化学成分（质量分数,%）					
	C	N	Cr	Mn	Mo	Ni
高氮马氏体钢（HNS-C）	0.10	0.61	16.1	0.2	1.1	0.2
高碳马氏体钢（SUS440C）	1.02	0.02	16.3	0.3	0.4	0.2
中碳马氏体钢（SUS420J2）	0.37	0.02	12.2	0.5	0.1	0.2

1. 钢的室温组织结构

高氮马氏体钢在高温下为奥氏体，室温时由 $\alpha + \text{Cr}_2\text{N} + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 三种相组成。其中， Cr_2N 为主要析出相， M_{23}C_6 为次要析出相。因此，室温下高氮马氏体钢的基体组织晶粒细小，基体上均匀分布着弥散状的氮化物和少量碳化物。

高碳马氏体钢在高温下为奥氏体，但奥氏体区域面积小，室温时为 $\alpha + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ 。其中， M_{23}C_6 为主要析出相， Cr_2N 为次要析出相，数量很少。因此，室温

下高碳马氏体钢由粗大的碳化物（为主）和少量的 Cr_2N 组成，基体组织晶粒粗大。

2. 氮对马氏体钢的强化作用

氮对马氏体的强化作用不同于碳。淬火后，含碳马氏体的硬度高于含氮马氏体。但是，经过回火处理后，含氮马氏体析出的氮化物颗粒细小，弥散度高于含碳马氏体析出的碳化物。因此，高氮马氏体的回火二次硬度高于高碳马氏体钢。另外，高氮马氏体回火后，在保持高强度的同时，还具有良好的韧性。这个特点是高碳马氏体钢不具备的。因为，这是用氮强化马氏体与用碳强化马氏体的根本不同点。用氮强化时，增强了钢中残留奥氏体的稳定性，更多地保留了固溶体中的含铬量，从而减少了 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ 和 $(\text{Fe}, \text{Cr})_6\text{C}$ 型碳化物的析出数量，减少了碳化物对钢脆化的影响，使高氮马氏体钢的塑性和韧性不会明显下降，同时还维持了钢的高强度。

3. 高氮马氏体钢的冷加工硬化倾向

高氮马氏体钢与高碳马氏体钢相比，在相同冷变形量的条件下，高氮马氏体钢所需的变形应力小，硬化倾向小。表 12-3 列出了高氮、高碳马氏体钢冷加工硬化倾向的比较。经 1100°C 淬火，钢中 Cr_2N 完全溶解，冷变形应力低于高碳马氏体。

表 12-3 高氮、高碳马氏体钢的冷加工硬化倾向的比较

钢 类	冷变形量 (%)	变形应力/MPa	变形后硬度 HRW
高氮马氏体钢	40	1000	94
高碳马氏体钢	40	1200	101

4. 高氮马氏体钢的回火硬度与耐蚀性

表 12-4 列出高氮、高碳马氏体钢的回火硬度及耐蚀性。从表中可知，淬火后经回火处理，高氮马氏体钢的二次硬化效果高于高碳马氏体钢。回火硬度达到 60HRC，比高碳马氏体钢高出 4HRC；高氮马氏体钢的耐点蚀和耐氯化物介质腐蚀性能远高于高碳马氏体钢，即氮能提高钢的耐蚀性，相反碳降低钢的耐蚀性。

表 12-4 高氮、高碳马氏体钢的回火硬度及耐蚀性

钢 类	热处理工艺	回火硬度 HRC	点蚀电位 /mV	腐蚀速度 ^① /[g/(m ² ·h)]
高氮马氏体钢	1100℃、30min 淬火、480℃、1h 空冷	60	300	30
高碳马氏体钢	1050℃、30min 淬火、480℃、1h 空冷	56	-300	95

① 腐蚀介质：6% FeCl_3 溶液， 35°C ，24h。

综上所述，高氮马氏体钢比高碳马氏体钢具有更高的综合性能：包括组织细小均匀、高的强度和韧性、高耐磨性、高耐蚀性等优点。

12.2.2 高氮奥氏体钢的特性

高氮奥氏体钢与镍铬奥氏体钢相比，具有以下优点。

1. 以氮代镍形成稳定的奥氏体

氮是强烈形成和稳定奥氏体的元素，其形成奥氏体的能力与碳相同，是镍的30倍。以氮代镍形成的奥氏体具有以下特点：

1) 具有高的强度和韧度。以氮代镍形成的奥氏体，比以镍为主形成的奥氏体，具有更高的强度和冲击韧度。

2) 高的耐蚀性。氮合金化的奥氏体钢，比高镍奥氏体钢具有更高的耐点蚀、缝隙腐蚀及应力腐蚀性能。因为氮能改善钢的耐蚀机制，增强 Cr_2O_3 保护层的致密性和稳定性。

3) 以氮代镍形成奥氏体，可以节约大量镍资源。在高镍奥氏体钢中，镍已部分或全部被氮、锰所取代而成为 Cr-Mn-Ni-N 或 Cr-Mn-N 钢系，节约了镍，降低了成本。

2. 高氮奥氏体钢的力学性能特点

高氮奥氏体钢与镍铬奥氏体钢的力学性能相比，具有高的屈服强度和抗拉强度，而钢的塑性并不降低。表 12-5 列出高氮钢与几种镍铬奥氏体钢的化学成分与室温力学性能的比较。从表中数据可知：不含镍的高氮钢的室温力学性能优于高镍铬奥氏体钢 836L 和 DSN-9。

表 12-5 各类钢的化学成分与室温力学性能的比较

钢 号	化学成分(质量分数,%)						力学性能			
	C	Cr	Ni	Mn	Mo	N	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ (%)	φ (%)
高氮钢	—	21.0	0.2	8.0	4.0	1.2	825	1145	57	73
DSN-9	0.02	23.0	10.0	6.0	6.0	0.5	431	836	55	72
836L	0.03	20.0	25.0	1.0	2.0	0.1	330	668	62	83
304	0.06	17.0	8.0	1.0	—	0.02	287	632	60	76

因为，氮是间隙原子，其原子半径比碳小，能更多地溶入 γ 固溶体，使面心立方晶格产生更大的变形，产生远大于碳的强化效果。另外，氮还具备细化奥氏体晶粒的作用。因此，随着钢中含氮量的增加，钢的屈服强度和抗拉强度明显升高，而钢的塑性仍能保持较好的水平。这就是氮强化奥氏体钢的特点，也是不同于碳强化作用之处。

氮对奥氏体不锈钢的屈服强度和伸长率的影响见图 12-1 和图 12-2。从伸长率与含氮量的关系可知：随着含氮量的增加，伸长率的波动范围扩大，但是伸长率的最小值维持在一个稳定的水平，即 50%。这种情况在用碳强化的奥氏体不锈钢中是不存在的。

3. 高氮奥氏体钢的耐磨损性能

氮以固溶状态存在于 γ 相中，可以提高钢的耐磨性能，降低钢的磨损量。

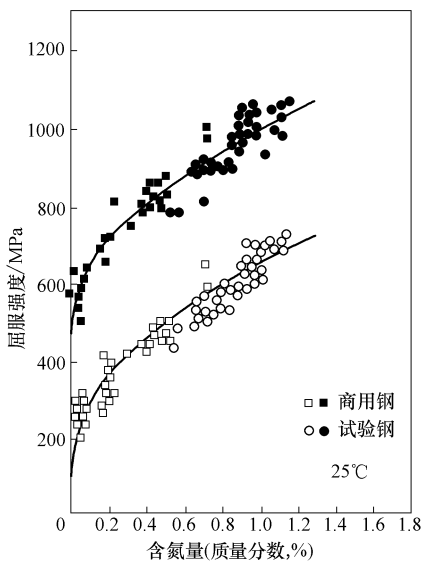


图 12-1 氮对奥氏体不锈钢屈服强度的影响

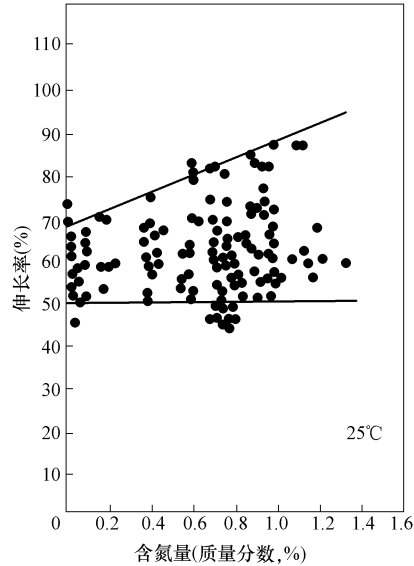


图 12-2 氮对奥氏体不锈钢伸长率的影响

图 12-3 示出含氮量对奥氏体不锈钢耐磨性能的影响。从图中可知：随着钢中含氮量的增加，钢的硬度升高，耐磨性能相应提高，磨耗量下降。这是因为氮的固溶强化和细化奥氏体晶粒综合作用的效果。

由于氮能提高不锈钢的耐磨性能，使高氮奥氏体钢开辟了新的应用领域。例如：发动机用气阀钢，钢中含氮量（质量分数）达到 0.50% ~ 0.60%。其目的是提高气阀的强度和耐磨性能。另一应用领域是医用不锈钢，如人工关节等。

4. 高氮奥氏体钢的耐蚀性

表 12-6 列出高氮奥氏体钢与多种不锈钢的耐蚀性比较。表中各项试验结果表明：无镍高氮奥氏体钢的耐蚀性接近于 836L 双相高镍不锈钢，优于其他不锈钢。这主要是氮对改善不锈钢耐蚀性作出的贡献。

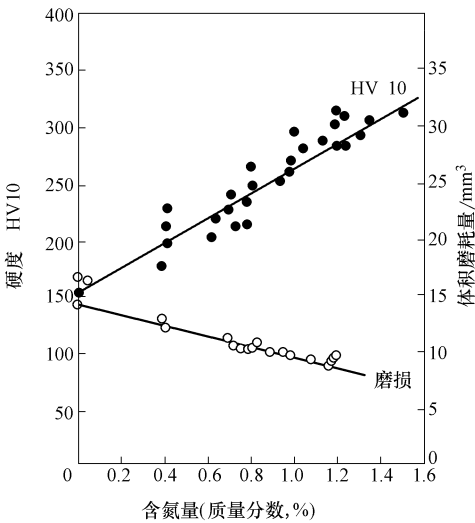


图 12-3 含氮量对奥氏体不锈钢耐磨性能的影响

表 12-6 各类钢的耐蚀性比较

钢 号	孔蚀临界温度 /℃	孔蚀电位 ^① /mV	临界 pH 值 ^②	缝隙腐蚀性 (比较值)
高氮钢	> 60	1000	0. 44	1. 26
DSN9	> 60	—	0. 52	1. 49
836L	> 60	900	0. 35	1. 00
329	8	—	0. 76	2. 17
316	8	350	1. 25	3. 57
304	0	250	—	—

① NaCl3.0% 溶液，30℃。

② FeCl₃6% 溶液，pH = 1，24h。

5. 高氮奥氏体钢的磁导率

高氮奥氏体钢具有稳定的组织，即使在较大冷变形量下，也不会发生马氏体转变而产生磁性。因此，高氮奥氏体钢作为优良的无磁高强度材料，在大功率发电机中作护环材料。图 12-4 示出几种钢的冷变形量与磁导率的关系。

综上所述，可以认为高氮奥氏体钢是一种具有优良综合性能的结构材料；还是一种节省镍资源、成本低廉的新钢系；是具有发展前景的新材料。

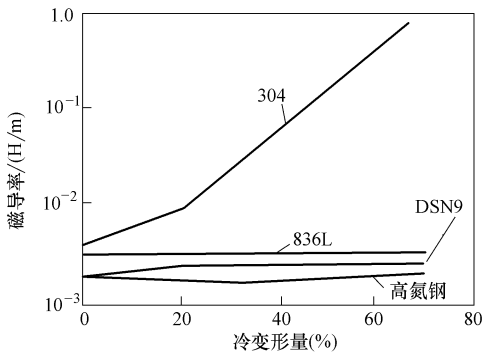


图 12-4 几种钢的冷变形量与磁导率的关系

12.3 合金元素在高氮钢中的作用

高氮钢中主要合金化元素是铬、锰、氮、钼、钒等。下面重点介绍铬、锰、氮元素在高氮钢中所起的作用。

12.3.1 铬元素的作用

铬在高氮钢中所起的作用，与在不锈钢、耐热钢、高温合金等钢系中的作用相似，不再重述。以下仅介绍铬在高氮钢中的作用。

1. 保持高氮钢的耐蚀性

高氮钢的耐蚀性是依靠钢材表面形成的 Cr₂O₃ 钝化膜来维持的。同时有氮的存在，使钝化膜中的含铬量增加，并使膜的致密性增强。在铬、氮元素的共同作用下，高氮钢具有良好的耐蚀性。

2. 增加氮在钢中的溶解度

氮在钢中的溶解度随含铬量的增加而提高。为了生产高氮钢，必须保持钢中有较高的含铬量。图 12-5 示出在 Fe-Cr 合金中氮的溶解度与氮气压强、含铬量的关系。从图中可知：当冶炼空间氮气的压强一定时，随着 Fe-Cr 合金中含铬量的增加，氮的溶解度迅速升高。

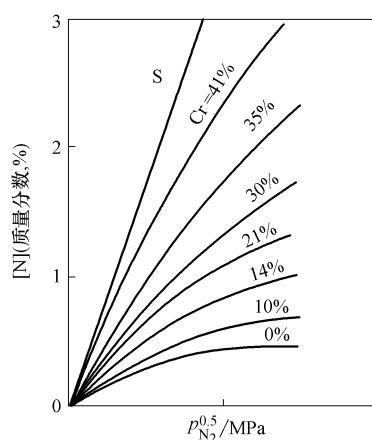


图 12-5 在 Fe-Cr 合金中氮的溶解度与氮气压强、含铬量的关系

注：图中 S 为按照西华特公式计算所作曲线。线条上的百分数为铬的质量分数。

12.3.2 锰元素的作用

1. 增加氮在钢中的溶解度

锰与铬一起促进氮在钢中的溶解度。特别在氮分压较高的条件下，锰能显著提高氮在钢中的溶解度。表 12-7 列出钢中铬、锰、镍含量对氮溶解度的影响。从表中数据可知：锰对提高氮在钢中溶解度的能力为镍的 2~3 倍。

表 12-7 钢中铬、锰、镍含量对氮溶解度的影响

氮气压强/MPa	钢的成分 (质量分数, %)	氮的溶解度 (%)
0.078	15Cr-15Mn-Fe	0.29
	15Cr-15Ni-Fe	0.13
10.0	20Cr-15Mn-Fe	3.0
	20Cr-15Ni-Fe	1.0

2. 增加奥氏体的稳定性

锰形成奥氏体的能力很弱，但是锰具有很强的稳定奥氏体的作用。因此，当高氮奥氏体钢进行冷变形时，锰能减少奥氏体转变为马氏体的数量，减弱了冷加工硬化倾向。随着钢中含锰量的增加，高氮奥氏体钢的冷加工硬化倾向减弱。

12.3.3 氮元素的作用

氮是高氮钢中最重要的合金化元素。氮在高氮钢中所起的作用概括起来有以下几个方面。

1. 稳定奥氏体组织

氮是强奥氏体稳定化元素。钢中加入氮，可以显著提高 γ 相的组织稳定性，阻碍冷变形时产生马氏体，改善钢的加工硬化倾向。氮可以替代镍，减少镍的用量，节约资源。高氮钢能保持高温性能长期稳定，有利于延长部件的使用寿命。

2. 强化奥氏体

氮在高氮钢中的强化作用，主要体现在固溶强化、沉淀析出强化及细化晶粒强化三个方面。氮的强化特点是使钢的强度、韧性、耐蚀性三者完美结合。氮不仅提

高钢的室温强度，还能提高高温蠕变和持久强度。研究表明：每增加质量分数为 0.10% 的氮，就能够提高钢的强度 60 ~ 100MPa，高氮钢的室温强度可以达到 2000MPa 以上（结构用材）和 3000MPa 以上（钢丝）。

3. 提高钢的耐蚀性

高氮钢用于耐蚀不锈钢时，在铬、钼两元素配合共存的前提下，氮能充分发挥改善钢的耐蚀性的作用。氮通过以下途径改善高氮不锈钢的耐蚀性：

- 1) 氮及其化合物沿晶界偏聚，阻碍碳化铬的析出，改善钢的晶间腐蚀。
- 2) 随着钢中含氮量的增加， Cr_2O_3 钝化膜的致密性和稳定性增强，从而增加了钢抗腐蚀介质的能力，改善了耐蚀性。
- 3) 氮参与微区域化学反应，中和酸离子，使微区域内腐蚀介质的 pH 值降低，从而改善了钢的耐蚀性。

综上所述，随着钢中含氮量的增加，钢的耐蚀性得到显著提高。高氮不锈钢的优点是具备多种耐蚀性。这一优点成为在不锈钢领域里发展高氮钢的重要依据。

12.3.4 其他合金元素的作用

1. 钼元素的作用

钼与铬共同加入钢中，与氮一起构成高氮钢耐蚀性的基础。钼在高氮钢中含量（质量分数）小于 5%，使用范围较广。

2. 钒元素的作用

高氮钢中含钒量（质量分数）在 2% 以下。钒在钢中主要以 VN 的形式存在，起细化晶粒和阻碍高温奥氏体晶粒粗化的作用。氮化钒以弥散状态析出，能显著提高钢的硬度并增加耐磨性。

3. 碳元素的作用

碳在高氮钢中的作用不显著，因为碳所能起到的作用大多被氮取代，而且效果又优于碳。因此，在高氮不锈钢中，除高氮马氏体钢中含 $\text{C} \leq 0.10\%$ （质量分数）外，其他钢中碳为有害杂质。

在高氮结构用钢中，碳作为补充强化元素而使用。但是，不起主要强化元素的作用。

12.4 增压感应炉冶炼高氮钢的工艺及操作要点

12.4.1 增压感应炉设备及冶炼工艺简况

1. 增压感应炉设备

图 12-6 示出增压感应炉结构。这是国产 4MPa 容量 50kg 增压感应炉炉体结构。全套设备由中频可控硅电源及电气控制系统、炉膛抽气与氮气供气系统、增压感应

炉炉体三部分组成。炉体结构与真空感应炉相似。不同之处是增压感应炉炉壳和相关部位必须能承受4MPa以上压强的作用。与真空感应炉的受力条件完全相反，真空感应炉是内部压强低于大气压，而增压感应炉是内部压强大于外部。炉体上的附属装置、抽气系统、电源系统以及冷却水系统，均与真空感应炉基本相同，只有氮气供应系统为增压感应炉的专用设备，包括气源、脱水净化、高压输气系统等（图中未画出来）。

2. 增压感应炉的冶炼操作

以下介绍小容量冷装料法增压感应炉冶炼高氮钢的方法。

(1) 炉料和装料 增压感应炉冶炼, 对炉料的要求和装料的方式与真空感应炉相同。由于增压感应炉内钢液的精炼条件比真空感应炉差, 所以对炉料中氧、硫含量有较高的要求。

(2) 炉料的熔化 装料完毕, 合炉抽气, 达到预定真空度后充入氮气, 炉料在 0.101MPa 氮气压强下加热熔化。熔化期的供电制度与真空感应炉相似, 防止炉料架桥影响顺利熔化。

(3) 钢液的精炼 炉料溶清后, 应进行脱氧操作, 降低钢液含氧量。随后加入脱硫元素, 以降低含硫量。当钢液完成脱氧、脱硫后, 可转入合金化。

(4) 钢液氮合金化 增压感应炉冶炼高氮钢时, 通过气相氮进行氮合金化。在合金化时, 根据冶炼钢的化学成分和含氮量、冶炼温度, 通过计算来确定炉中氮气压强、钢液温度及保持时间等参数。通过对这些参数的控制, 达到要求的含氮量, 完成氮合金化操作。最高氮气压强达到 1.6MPa。

(5) 出钢浇注和钢锭冷却 出钢浇注之前, 钢液应进行终脱氧、调整温度等操作。出钢浇注过程, 炉中应保持合金化期的氮气压强, 以免浇注时氮自钢中逸出。

钢锭必须在高压氮气下进行冷却,直到完全凝固之后方可释压。

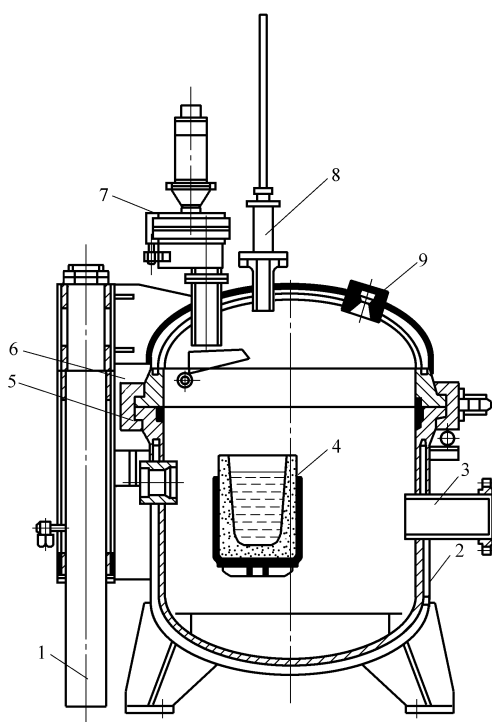


图 12-6 增压感应炉结构

- 1—炉盖提升机构 2—炉体 3—抽气及充气管路
4—感应熔炼炉 5—密封锁紧装置 6—炉盖
7—合金加料装置 8—测温装置 9—观察装置

12.4.2 增压感应炉冶炼工艺要点

增压感应炉冶炼高氮钢的工艺要点如下：钢液的脱氧和脱硫，气相氮合金化条件，获得致密钢锭的条件等。

1. 增压感应炉内钢液的脱硫和脱氧

钢液中 $[O]$ 、 $[S]$ 含量过高，不利于钢液自气相吸收氮，降低气相氮合金化的效率。因为氧、氮均为表面活性元素，当气相中的氮分子被钢液表面吸附后，分解为氮原子溶入钢液并不断向内部传递时，如果钢液表面富集有氧、硫原子，会降低氮原子的传递速度，使氮合金化速度减缓，效率下降。因此，在增压感应炉内钢液进行气相氮合金化之前，应对钢液进行深度脱氧和脱硫，降低氧和硫的含量。

通常希望 $[O]$ 小于 0.0040%（质量分数，下同）， $[S]$ 小于 0.016%。图 12-7 示出钢液含硫量对吸收氮量的影响。

(1) 钢液的脱氧方法 增压感应炉是无渣冶炼，不能进行扩散脱氧操作，只能依靠沉淀脱氧来降低钢液含氧量。由于冶炼钢中含氮量高，不能使用含铝脱氧剂脱氧。因为铝同钢液中的氮能形成氮化铝，增加非金属夹杂物数量。因此，冶炼高氮钢时，应选用硅钙合金、硅钡合金等进行沉淀脱氧。脱氧剂用量与非真空感应炉冶炼相同。

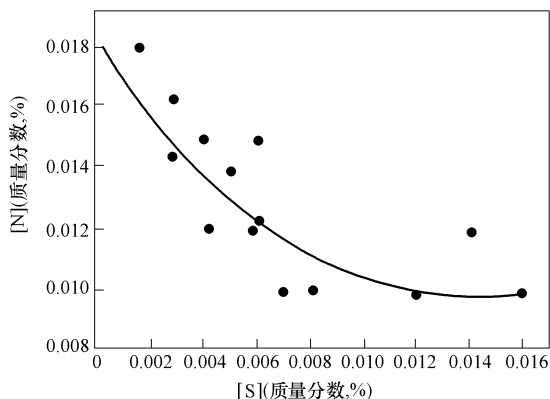


图 12-7 钢液含硫量对吸收氮量的影响

(2) 钢液的脱硫方法 与脱氧操作相似，增压感应炉内不能使用碱性渣脱硫，只能使用沉淀脱硫方法降低含硫量。沉淀脱硫使用的脱硫剂为稀土元素，常用混合稀土合金。脱硫时，稀土元素加入量（质量分数）为 0.20% 左右。

2. 钢液气相氮合金化

增压感应炉冶炼高氮钢时，是通过熔池上空氮气使钢液吸收而实现增氮。通常是根 据钢的化学成分和含氮量来确定氮气的压强、温度及保持时间来实现所需的增氮量。

(1) 确定氮合金化时的氮气压强 p_{N_2} 冶炼高氮钢的化学成分、氮气合金化钢液温度一定时，可以利用杉山岳文等给出的计算公式，求出氮合金化时所需要的氮气压强 p_{N_2} ：

$$\log [\% N] = \frac{1}{2} \log p_{N_2} - \frac{518}{T} - 1.063 - \left(\sum_{j=1}^n e_N^j [\% J] + r_N^j [\% J]^2 \right) \quad (12-1)$$

$$\log[\%N] = \frac{9.87}{2}p_{N_2} - \frac{518}{T} - 1.063 - \left(\sum_{J=1}^n e_N^J[\%J] + r_N^J[\%J]^2\right) \quad (12-2)$$

式中 $[\%N]$ ——钢液含氮量（质量分数,%）；
 $[\%J]$ ——钢液合金元素 J 含量（质量分数,%）；
 p_{N_2} ——炉内氮气压强，式（12-1）单位为 atm，式（12-2）单位为 MPa；
 T ——钢液温度（K）；
 e_N^J ——钢液中 J 元素对氮的一次相互作用系数；
 r_N^J ——钢液中 J 元素对氮的二次相互作用系数。

计算公式中，钢液中合金元素对氮的一次和二次相互作用系数 e_N^J 和 r_N^J 的计算公式列于表 12-8。

表 12-8 钢液中合金元素对氮的一次和二次相互作用系数的计算公式

一次相互作用系数 e_N^J	二次相互作用系数 r_N^J
$e_N^{Cr} = -\frac{148}{T} + 0.033$	$r_N^{Cr} = \frac{1.56}{T} - 0.00053$
$e_N^{Mo} = -\frac{33.2}{T} + 0.0064$	$r_N^{Mo} = -\frac{5.57}{T} + 0.0025$
$e_N^{Mn} = -\frac{61.1}{T} + 0.012$	$r_N^{Mn} = \frac{2.789}{T} - 0.002$
$e_N^{Si} = \frac{171}{T} - 0.031$	—
$e_N^C = \frac{274}{T} - 0.06$	—
$e_N^N = \frac{85.5}{T} - 0.002, 0.058 \text{ (1873K)}$	$r_N^N = 0.019 \text{ (1873K)}$

利用式（12-1）或式（12-2）计算得出的 p_{N_2} 值，通过对表 12-9 的 A 钢、B 钢进行试验，得出氮气压强对氮在 A 钢和 B 钢中溶解度的影响见图 12-8 和图 12-9。从图中数据可知：A 钢中吸收的氮量，其计算值与试验值完全符合；B 钢的吸收氮量，随氮气压强的升高，计算值与试验值的差距增大，计算含氮量高于实际含氮量。分析产生差异的原因是：当氮气压强低于 0.6MPa 时，氮在钢中溶解度服从西华特定律双原子气体溶解规律；当氮气压强高于 0.6MPa 时，氮在钢中溶解度偏离西华特定律而出现了差异。

表 12-9 增压感应炉冶炼试验钢化学成分

代号	化学成分（质量分数,%）						
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo
A 钢	0.025	0.15	0.10	0.02	0.02	18.0	0.01
B 钢	0.030	0.20	0.30	0.15	0.20	29.0	0.10

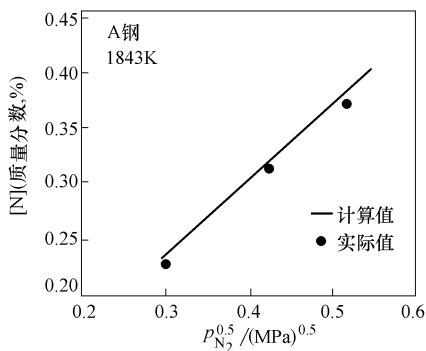


图 12-8 氮气压强对氮在 A 钢中溶解度的影响

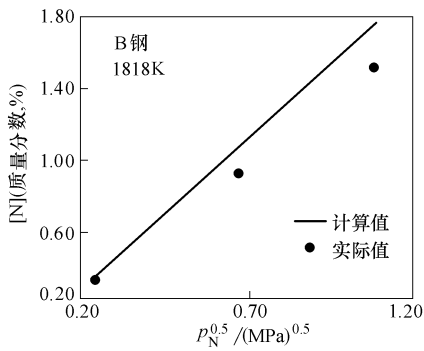


图 12-9 氮气压强对氮在 B 钢中溶解度的影响

综上所述，增压感应炉冶炼含氮量（质量分数）大于 0.60% 的高氮钢时，通过气相进行氮合金化，为了准确控制高氮气压强下钢液的加氮量，在利用式（12-1）或式（12-2）计算氮气压强 p_{N_2} 时，应将氮自身的相互作用系数 e_N^N 、 r_N^N 计算进去。这样得到的 p_{N_2} 值用于控制氮合金化，最终得到的实际含氮量将与计算值差别不大。总之，为了精确控制钢液含氮量，应通过生产实践总结分析影响因素，不断完善控制方法。

（2）气相氮合金化的保持时间 钢液在氮气下达到预计含氮量所必须的保持时间，取决于含氮量的高低、氮气压强、氮气导入方法以及化学成分和动力学条件等多种因素。

图 12-10 和图 12-11 示出 50kg 和 500kg 容量增压感应炉内冶炼 Cr29 钢，钢液在不同氮气压强下的保持时间与钢液含氮量的关系。从图中曲线可知：钢液吸收氮量随着氮气压强的升高而增长。坩埚容量对钢液吸收氮量的影响不十分明显。另外，保持时间达到 60min 后，钢液吸氮速度减慢。

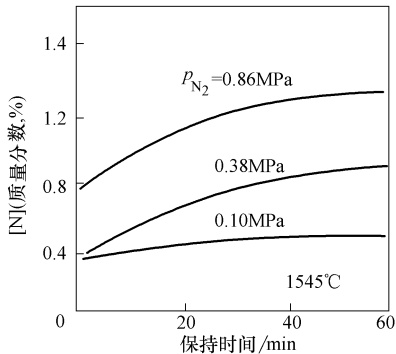


图 12-10 50kg 炉冶炼 Cr29 钢时保持时间与钢液含氮量的关系

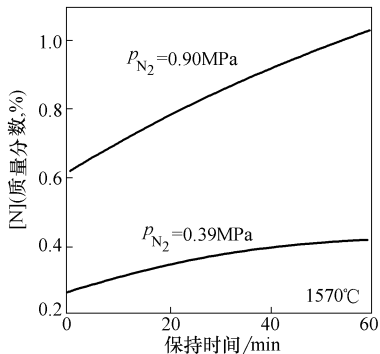


图 12-11 500kg 炉冶炼 Cr29 钢时保持时间与钢液含氮量的关系

生产实践表明：容量 3 ~ 10t 增压感应炉，气相氮气加氮的保持时间均在 20min 左右。如果冶炼含氮量大于 0.60%（质量分数，下同）的高氮钢时，保持时间应适当延长。50kg 和 500kg 容量增压感应炉的试验结果表明：冶炼含 N = 1.0% ~ 1.2% 的高氮钢，在 1.0MPa 氮气压强下，保持 60min 完全可以达到所需要的含氮量。

如何确定氮合金化的保持时间，尚需开展试验研究工作，以便得到合理的保持时间。

目前气相合金化使用的氮气压强逐步增加，钢液吸收氮的速度明显加快。500kg 增压感应炉采用的氮气压强已达到 1.6MPa。表 12-10 列出 500kg 增压感应炉冶炼高氮钢时炉内氮气压强的控制。由此可见，氮合金化的保持时间 60min，可以达到预期加氮效果。

表 12-10 500kg 增压感应炉冶炼高氮钢时炉内氮气压强的控制

化学成分(质量分数,%)						炉内氮气压强/MPa ≥		
C	N	Cr	Mn	Mo	V	熔化期	氮合金化期	出钢-钢锭凝固
0.10	0.60	16.0	0.20	1.10	0.20	0.101	1.60	1.60
0.10	0.61	16.0	0.20	1.10	—	0.101	1.00	1.00
0.10	1.20	21.0	8.0	4.0	—	0.101	1.60	1.60
0.30	1.00	29.0	0.30	—	—	0.101	0.90	1.00

(3) 影响气相氮合金化的其他因素 气相增氮速度随 p_{N_2} 值的增大而加快，氮气压强是影响增氮速度的主要因素。除此以外，还有下列因素对增氮速度产生影响。

1) 钢液的搅拌强度。随着钢液搅拌强度的增强，钢液吸氮速度加快。增压感应炉进行气相氮合金化时，应加强钢液的搅拌。

2) 炉子容量的影响。炉子容量增大，单位重量钢液与气相接触面积减少，钢液增氮速度减慢。小容量炉的增氮速度比大容量炉快。

3) 钢的化学成分和杂质含量的影响。钢中含有对氮亲和力强的元素含量高，钢液增氮速度快。

4) 氮气供给方式的影响。表 12-11 列出向钢液供氮的方式与增氮效果。从表中数据可知：将氮气导入钢液，可以获得良好的增氮效果。这对改进增压感应炉供氮方法，加速钢液吸氮速度具有重要的启示。

表 12-11 向钢液供氮的方式与增氮效果

供氮方式	钢液成分 (质量分数,%)	增氮工艺及含氮量				增氮率 (%)
		氮气压强 /MPa	保持时间 /min	原始含氮量 (质量分数,%)	平衡含氮量 (质量分数,%)	
液面充氮	Cr = 18	0.10	60	0.100	0.230	130
导入钢内	Cr = 16, Ni = 8	0.10	10	0.035	0.200	470

3. 生产致密钢锭的措施

增压感应炉气相加氮时，随着钢液含氮量的增加，气相氮的压强应相应升高，以免氮自钢液中逸出。同样，在出钢浇注和钢锭凝固过程中，也应采取措施，防止氮气逸出和钢锭内出现气泡。

(1) 出钢浇注过程应在高氮气压下进行 出钢浇注过程中，为了防止氮自钢液逸出而造成氮的损失，炉内氮气压强应稍高于氮合金化时的压强。该压强应一直保持到钢锭完全凝固。表 12-10 给出 500kg 增压感应炉冶炼高氮钢时，出钢浇注和钢锭凝固使用的氮气压强。

(2) 钢锭凝固过程使用的氮气压强 图 12-12 示出含氮 1.2%、含铬 29% 的高氮钢钢锭致密性与凝固空间氮气压强的关系。图 12-13 示出含氮 0.60%、含铬 18% 高氮钢钢锭致密性与凝固空间氮气压强的关系。

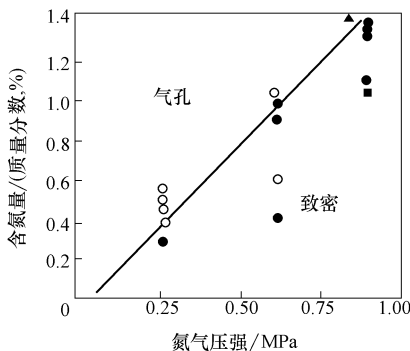


图 12-12 凝固空间氮气压强与 Cr29 钢锭致密性的关系

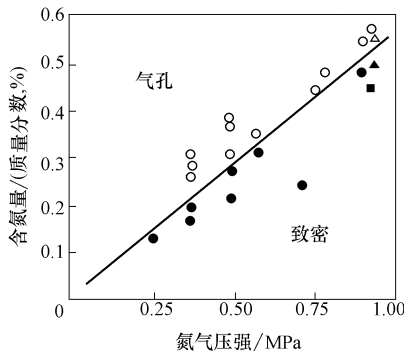


图 12-13 凝固空间氮气压强与 Cr18 钢锭致密性的关系

从图中可以看出：含氮量为 0.60%（质量分数，下同）、含铬量为 18% 的钢锭（见图 12-13），或含氮量小于 1.40%、含铬量为 29% 的钢锭（见图 12-12），只要凝固空间氮气压强不小于 1.00MPa，钢液在凝固过程中氮不会逸出，钢锭是致密的，不会产生内部气泡。

总之，冶炼含氮的质量分数小于 1.40% 的高氮钢，保持出钢浇注和钢锭凝固过程氮气压强大于 1.00MPa 时，所得到的钢锭均为无内部气泡、致密的钢锭。

12.4.3 增压感应炉的安全作业

增压感应炉是在高压氮气中进行钢的生产过程，是一种新兴的高压冶金技术。在进行生产和试验时应当注意安全作业。

1. 设备的安全性

增压感应炉冶炼工艺使用的氮气压强目前为 1.6MPa。要求炉体、供气系统，包括管道与储气罐，应当耐压不低于 2.0MPa。国内设计制造的 50kg 增压感应炉的极限压强为 4MPa。由此可见，增压感应炉及其供气系统应属于高压容器。为此，

应由具有设计制造压力容器资格的企业承担设计制造，以确保设备的使用与安全。

增压感应炉炉体内部的水冷部件的焊接和连接接头，供电部位的连接装置，必须能适应 2.0MPa 压强下安全使用。

增压感应炉炉体在设计上应有防爆阀门，必要时应保护炉体和附件的安全使用。

总之，增压感应炉为高压冶金设备，应由合格厂商设计与制造，以保证安全生产。

2. 使用的工艺安全性

增压感应炉冶炼操作的概念，不同于中频感应炉和真空感应炉；炉内产生的状况也不同于上述两种炉子。例如：真空感应炉是通过控制炉内真空度来实现对冶炼过程的调控。而增压感应炉是通过炉内氮气压强来调控冶炼过程等，许多概念都有差别。为了做好冶炼操作，应当制定详细的安全操作规程。通过培训，使操作人员熟悉增压感应炉的工作特点，做到安全生产。

第 13 章 镍铬（铁）电热合金的冶炼

13.1 镍铬（铁）电热合金概况

13.1.1 镍铬（铁）电热合金的含义

以 Ni-Cr 和 Ni-Cr-Fe 元素组成的二元和三元合金，常温下为奥氏体组织，具有较高的电阻率，能将电能有效地转化为热能，用作发热元件的功能材料，称为电热合金。用其主要组成元素命名为镍铬电热合金和镍铬铁电热合金。这两种电热合金总称为镍铬（铁）电热合金。

13.1.2 镍铬（铁）电热合金的化学成分

1. 镍铬电热合金的化学成分

镍铬电热合金是以镍为基体，加入不同数量的铬组成的合金系列。通常只有两个牌号：Cr20Ni80 和 Cr30Ni70。镍铬电热合金各工业国已列入标准表 13-1 列出各国标准中镍铬电热合金的化学成分。从表中化学成分可知：各国镍铬电热合金化学成分基本相同，主要区别是在镍、铬含量的差别，其他元素含量基本一致。

表 13-1 各国标准中镍铬电热合金的化学成分 （质量分数,%）

合金牌号		Ni	Cr	Fe	Al	C	Si	Mn	Cu	P	S
JIS C2520	NCH(R)W ₁	≥77	19~21	≤1.0	—	≤0.15	0.75~1.60	≤2.5	≤0.50	≤0.020	≤0.010
DIN 17470	NiCr8020	≥75	19~21	≤1.0	—	≤0.15	0.50~2.00	≤1.0	≤0.50	≤0.020	≤0.010
	NiCr7030	≥68	29~31	≤1.0	—	≤0.15	0.50~2.00	≤1.0	≤0.50	≤0.020	≤0.010
ASTM B344	80Ni20Cr	余量	19~21	≤1.0	—	≤0.15	0.75~1.75	≤1.0	—	≤0.020	≤0.010
GB/T 1234	Cr20Ni80	余量	20~23	≤1.0	≤0.5	≤0.08	0.75~1.60	≤0.6	—	≤0.020	≤0.015
	Cr30Ni70	余量	28~31	≤1.0	≤0.5	≤0.08	0.75~1.60	≤0.6	—	≤0.020	≤0.015
ГОСТ 10994	X20H80(H)	余量	20~23	≤1.2	≤0.20	≤0.10	1.0~1.5	≤0.60	Ti≤0.20	≤0.030	≤0.020
	X20H80	余量	20~23	≤1.5	≤0.20	≤0.15	0.4~1.5	≤0.70	Ti≤0.30	≤0.030	≤0.020
	X20H80(B4)	余量	20~23	≤1.5	≤0.10	≤0.06	≤0.40	≤0.30	Ti≤0.05	≤0.010	≤0.010

2. 镍铬铁电热合金的化学成分

镍铬铁电热合金是以 Ni、Cr、Fe 三元素为基体组成的合金。同镍铬电热合金一

样,各工业国均已列入标准。表 13-2 列出各国标准中镍铬铁电热合金的化学成分。按照含铬量(质量分数)分为 15% ~ 18%、18% ~ 21%、25% 三组成分。

表 13-2 各国标准中镍铬铁电热合金的化学成分 (质量分数,%)

合金牌号		Ni	Cr	Si	C ≤	Mn ≤	Cu ≤	Al ≤	P ≤	S ≤	Fe	Ti ≤
GB/T 1234	Cr15Ni60	55.0 ~ 61.0	15.0 ~ 18.0	0.75 ~ 1.60	0.08	0.60	—	—	0.020	0.015	余量	—
	Cr20Ni35	34.0 ~ 37.0	18.0 ~ 21.0	1.00 ~ 3.00	0.08	1.00	—	—	0.020	0.015	余量	—
	Cr20Ni30	30.0 ~ 34.0	18.0 ~ 21.0	1.00 ~ 2.00	0.08	1.00	—	—	0.020	0.015	余量	—
ASTM B603	60Ni16Cr	≥57	14 ~ 18	0.75 ~ 1.75	0.15	1.00	—	—	—	0.010	余量	—
	35Ni20Cr	34 ~ 37	18 ~ 21	1.00 ~ 3.00	0.15	1.00	—	—	—	0.010	余量	—
JIS C2520	NCH(R)W2	≥57	15 ~ 18	0.75 ~ 1.60	0.15	1.00	—	—	—	—	余量	—
	NCH(R)W3	34 ~ 37	18 ~ 21	1.00 ~ 3.00	0.15	1.50	—	—	—	—	余量	—
DIN 17470	NiCr6015	≥59	14 ~ 19	0.50 ~ 2.00	0.15	2.00	0.50	—	—	—	余量	—
	NiCr3020	30	20	0.50 ~ 2.00	0.15	2.00	0.50	—	—	—	余量	—
	NiCr2520	20	25	0.50 ~ 2.00	0.15	2.00	0.50	—	—	—	余量	—
ГОСТ 10994	X15H60(H)	55.0 ~ 61.0	15.0 ~ 18.0	1.0 ~ 1.5	0.10	0.60	—	0.20	0.030	0.020	余量	0.20
	X15H60	55.0 ~ 61.0	15.0 ~ 18.0	0.4 ~ 1.5	0.10	1.50	—	0.20	0.030	0.020	余量	0.30
	X15H60(BЧ)	55.0 ~ 61.0	15.0 ~ 18.0	≤0.40	0.06	0.30	—	0.10	0.010	0.010	余量	0.05
	X50K10	50.0 ~ 52.0	—	≤0.15	0.030	0.30	Co = 10.0 ~ 11.0	—	0.015	0.015	余量	—

13.1.3 镍铬（铁）电热合金的特性

作为电热合金，有别于其他特殊钢与合金，具有自身特殊的性能。镍铬（铁）电热合金与铁铬铝电热合金相比，其特性主要表现在以下几个方面。

1. 镍铬（铁）电热合金的组织结构

(1) 镍铬电热合金的组织结构 镍-铬二元系合金相图如图 13-1 所示。以图中可知，镍铬电热合金具有以下组织特性：

1) 镍与铬组成连续稳定的固溶体。合金中铬溶入镍中，形成无限溶解的 γ 固溶体。从高温到室温不发生组织变化，是一种稳定的固溶体。虽然在 500 ~ 600℃ 区间存在组织的有序转变，但是对合金基本性质的影响很小。这一组织特点，决定了镍铬电热合金的力学与物理性能稳定，是电热合金最佳的组织结构。

2) 合金基体组织中有第二相析出。因为在镍铬电热合金中，除镍、铬之外，还含有少量碳、氮元素。碳、氮能同铬形成碳化铬 Cr₂₃C₆、Cr₇C₃，氮化铬 Cr₂N、CrN，或铬的碳氮复合化合物等。这些第二相化合物的数量，随合金中碳、氮含量的升高而增多。这些第二相化合物的析出，会降低合金的冷、热加工塑性，应尽量

降低其在合金中的含量。为此，必须低控镍铬电热合金中的碳、氮含量，保持合金良好的冷、热加工性能。

3) 固溶体是电热合金的最佳组织。单一奥氏体组织和极窄的凝固温度区间，就决定了镍铬电热合金的力学和物理性能的高度均匀和稳定。这是作为电热合金最希望具备的性能。特别是合金电气性能的均一性和稳定性，是电热合金最重要的使用性能。

(2) 镍铬铁电热合金的组织结构 镍-铬-铁三元合金的 650℃、800℃ 和 1100℃ 的相图如图 13-2 和图 13-3 所示。从图中可知镍铬铁电热合金在使用温度下的组织结构。含 Ni = 25% ~ 60% (质量分数，下同)、Cr = 15% ~ 20%、余量为铁的三元合金的组织特点如下：

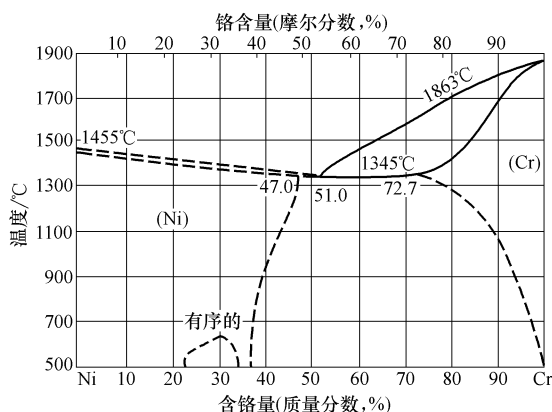


图 13-1 镍-铬二元系合金相图

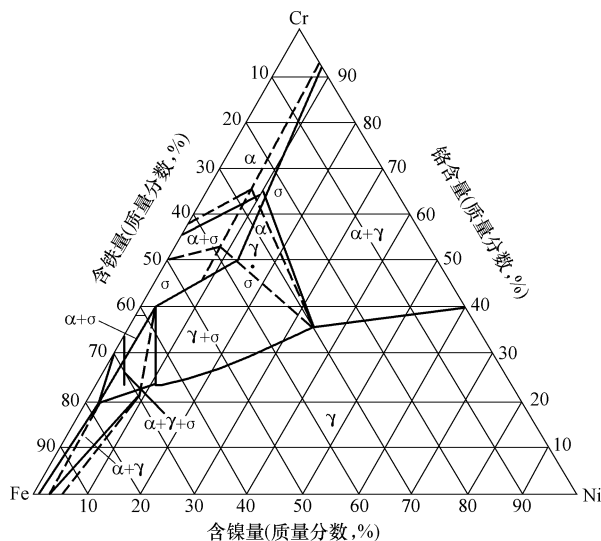


图 13-2 镍-铬-铁三元系合金的 650℃、800℃相图

——800℃ - - -650℃

1) 镍铬铁合金为奥氏体组织。在镍铬铁电热合金中，含 Ni = 25% ~ 60%、Cr = 15% ~ 20%、余量为 Fe 组成的合金，从相图中可知，在其使用温度下为 γ 固溶体组织。在室温时，仍然为 γ 固溶体组织，从高温到室温未发生组织变化。其组织特性与镍铬合金相同。因此，镍铬铁电热合金的力学和物理性能的稳定性，也与

镍铬电热合金相同。

2) 镍铬铁合金中的析出相。镍铬铁合金中的析出相, 与镍铬合金相似。碳化物主要以铁、铬复合化合物的形式析出, 如 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$; 氮化物仍然以 Cr_2N 、 CrN 的形式析出。第二相析出后, 合金的塑性下降, 对冷、热加工性能产生不利的影响。因此, 对合金中的碳、氮含量应进行低控。

综上所述, 镍铬（铁）电热合金的组织为 γ -固溶体, 这就决定了合金的组织稳定性高, 各项性能稳定, 长期使用不发生明显的变化。镍铬合金性能的均一性优于镍铬铁合金。

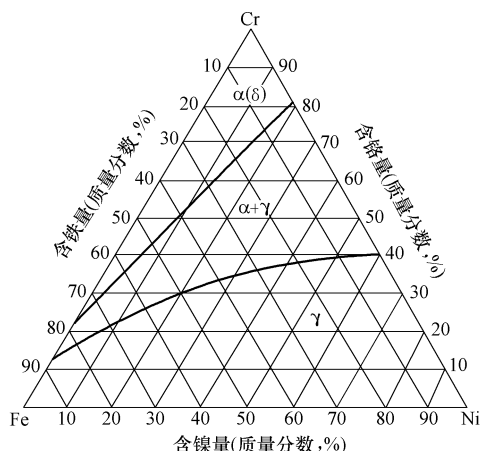


图 13-3 镍-铬-铁三元合金的 1100℃相图

2. 镍铬（铁）电热合金的抗氧化性能

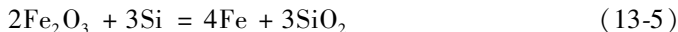
抗氧化性能是电热合金重要的使用性能。良好的抗氧化性能是延长电热元件使用寿命的基础。

(1) 合金的氧化与最高使用温度 镍铬（铁）电热合金的氧化开始温度为 500℃。随着温度的升高, 氧化速度增大。合金中主要元素的氧化反应如下:

1) 在 500℃ 开始发生的氧化反应



2) 在 1000℃ 时发生的反应。在此温度下, 除上述氧化反应继续加速进行外, 还发生下列还原反应:



温度达到 1000℃ 时, 以上氧化反应加速进行, 氧化速度急剧增大。加上硅还原反应的发展, 使 Cr_2O_3 失去保护作用, 氧继续向合金内部渗透直到电热元件断裂。由此可见, 镍铬（铁）电热合金的最高使用温度应不超过 950℃。

(2) 合金的氧化膜结构与抗氧化元素 镍铬（铁）电热合金的氧化膜结构随温度而改变: 700℃ 以下为 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$; 800 ~ 900℃ 为 NiCr_2O_4 ; 900℃ 以上, 由于 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 保护作用下降和 O_2 的渗透, 合金内部 Fe、Ni 开始氧化, 与 Cr_2O_4 形成褐色的氧化物 $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, 到此氧化膜完全失去保护作用。

总之, 镍铬（铁）合金的抗氧化性差, Cr_2O_3 氧化膜的作用在 900℃ 开始下降, 1000℃ 时完全失去保护作用。作为电热元件的合理使用温度, 镍铬合金为

900℃，镍铬铁合金为 800℃ 为最佳。

3. 镍铬（铁）电热合金的电阻率

电热合金区别于普通导电合金的特点之一，是它对合金的电阻率有一定的要求。电阻率是指 20℃ 时，长度 1m、横断面为 1mm^2 材料具有的电阻值。电热合金要求该值越高越好，普通导电合金则要求越小越好。具有高电阻率的电热合金材料，制成的电热元件具有高的电热转化效率、紧凑的结构、节省材料等优点。作为电热合金，其电阻率具有以下特点：

(1) 镍铬（铁）电热合金的电阻率值低 电热合金系列中，铁铬铝合金的电阻率最高，为 $1.23 \sim 1.60\mu\Omega \cdot \text{m}$ ；其次为镍铬铁合金，为 $1.10 \sim 1.15\mu\Omega \cdot \text{m}$ ；镍铬合金最低，为 $1.05 \sim 1.10\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。合金元素中铝能显著提高电阻率，其次是铬。铁铬铝合金中，既含很高的铝，又含较高的铬，因此具有最高的电阻率值。电阻率值高，只表示合金电阻率的特性之一，全面评价还要求电阻率具备其他特性。

(2) 镍铬（铁）电热合金的电阻率稳定性高 用电热合金材料制成的电热元件，使用过程中电阻率应保持稳定，即电阻率值的变化要小，这样电热元件的电阻值变化小，功率就稳定，温度波动小。从电阻率值的稳定性来评定时，镍铬合金最高，其次是镍铬铁合金，铁铬铝合金最差。长期使用时，铁铬铝合金制作的电热元件功率变化大，温度波动大。其原因是铁铬铝合金为铁素体组织，组织稳定性差，而镍铬（铁）合金为奥氏体组织，组织稳定性高的缘故。

(3) 镍铬（铁）电热合金电阻率的均一性高 电阻率的均一性，是指每炉次、每批次、每年生产的相同牌号的电热合金丝材或带材，每米电阻值保持一致性。每米电阻值的波动范围越小，均一性就越高。按照米电阻值均一性评价，镍铬合金最高，其次为镍铬铁合金，铁铬铝合金最差。铁铬铝合金中含铝量越高，均一性越低。

合金米电阻的均一性主要取决于铬、铝元素在合金中的分布是否均匀、合金组织是否稳定。

4. 镍铬（铁）电热合金的力学性能

为了保证电热合金丝材、带材的生产制造，电热元件的加工制造，以及安装使用的要求，合金材料应具备良好的室温、高温力学性能。

电热合金的力学性能包括：室温时的抗拉强度、伸长率、冲击韧度和高温时的抗拉强度、持久和蠕变强度等。这些数据为设计制造电热元件时作参考。

(1) 镍铬（铁）电热合金的室温力学性能 合金在室温时为奥氏体组织，具备奥氏体组织的合金具有高的室温塑性和较低的抗拉强度。表 13-3 列出 Cr20Ni80 电热合金的力学性能。表中数据完全代表了镍铬（铁）系合金的室温力学性能。

镍铬（铁）系合金优良的室温力学性能，为电热元件的制造、使用、维护提供了便利。其优如下：

1) 经受复杂冷变形不产生裂纹。制造形状复杂的电热元件时，合金材料需经

受反复弯曲变形。镍铬（铁）合金室温塑性好，不会产生裂纹。

表 13-3 Cr20Ni80 电热合金的力学性能

试验温度 /℃	力 学 性 能				
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)	α_k /(J/cm ²)
20	745 ~ 810	335 ~ 420	39 ~ 47	65 ~ 72	360 ~ 370
900	110 ~ 125	—	40 ~ 48	43 ~ 56	120 ~ 160

注：均为电渣重熔合金 $\phi 8\text{mm}$ 、盘条、方坯取样。

2) 电热元件长期使用后塑性不降低。合金的组织稳定性高，长期高温使用后合金不脆化，仍保持良好的塑性，为电热元件的修复使用提供了便利。

3) 室温强度低变形抗力小。这种合金材料易于进行加工制造大型电热元件和电阻元件。

(2) 镍铬（铁）电热合金的高温力学性能 用镍铬（铁）合金制造的电热元件，通常的使用温度在 600 ~ 900℃ 温度区间。要求合金材料能承受因自重而产生的变形量越小越好。为此，要求合金材料应具备一定的**高温强度**。高温强度主要指高温持久和蠕变强度、高温冲击韧度。

表 13-4 列出了镍铬（铁）电热合金的高温蠕变强度。

表 13-4 镍铬（铁）电热合金高温蠕变强度

合 金	高温下 1000h，伸长 1% 的蠕变强度/MPa					
	600℃	700℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃
Cr20Ni80	80	40	15	9	4	1.5
Cr30Ni70						
Cr15Ni60						
Cr20Ni30	100	45	20	9	4	1.5
Cr20Ni25						

注：引自 DIN 17470—1984。

表 13-5 列出镍铬合金 Cr20Ni80 和镍铬（铁）电热合金 Cr15Ni60 的高温冲击韧度。

表 13-5 镍铬合金和镍铬（铁）电热合金的高温冲击韧度

合 金	不同温度的冲击韧度/(J/cm ²)		
	850℃	950℃	1050℃
Cr20Ni80	155 ~ 205	125 ~ 165	115 ~ 130
Cr15Ni60	155 ~ 205	98 ~ 156	60 ~ 85

综上所述，镍铬（铁）电热合金的各项力学性能，均优于铁铬铝电热合金。合金的高塑性、高韧性和较低的强度是镍铬（铁）电热合金独具的特点；组织稳定性高是力学性能稳定的基础，也是镍铬（铁）电热合金的重要特点。

13.2 合金元素在镍铬（铁）电热合金中的作用

13.2.1 铬元素的作用

铬是最重要的合金元素，对合金的各项性能产生显著的作用。

1. 合金的固溶强化作用

铬为铁素体形成元素，但是铬在镍中有很大的固溶度。尽管铬的固溶强化能力很弱，但随其溶解量的增加，同样可以获得很大的强化效果。在镍铬合金中 $\text{Cr} = 20\% \sim 30\%$ （质量分数，下同），在镍铬铁合金中 $\text{Cr} = 15\% \sim 21\%$ 。在镍中溶入大量的铬之后，使固溶体明显地得到强化，从而使镍铬（铁）电热合金具有较高的强度。大量的铬溶入合金并未改善合金的奥氏体组织结构，因而使合金具有良好的室温塑性和韧性。

2. 提高合金的抗氧化性能

铬是提高镍铬（铁）电热合金抗氧化性能的关键性元素。随着电热元件温度的升高，在其表面逐渐形成一层致密的、具有保护作用的 Cr_2O_3 氧化膜。这层保护膜可以阻缓合金材料继续氧化，延长电热元件的使用寿命。图 13-4 示出 Fe-Cr 合金的氧化增重与含铬量的关系。铬对 Fe-Cr 合金的作用相似于 Ni-Cr 合金。因此，可以认为在镍铬（铁）电热合金中的含铬量，除 Cr15Ni60 合金外，均能保证合金在 950°C 以下的抗氧化性能的要求。通常要求合金在使用温度下的氧化增重不超过 $0.02\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ，这样就完全可以使用。

3. 提高合金的电阻率

在镍铬（铁）电热合金中，铬是提高电阻率的主要元素。合金电阻率随着含铬量的增大而升高。图 13-5 示出铬对 Ni-Cr 合金电阻率的影响。

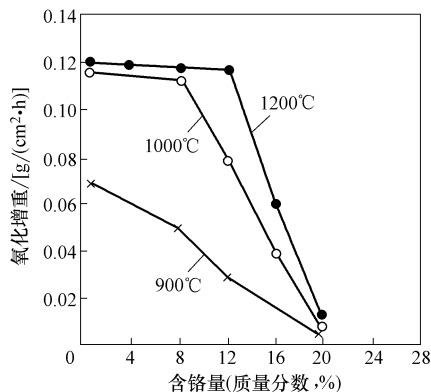


图 13-4 Fe-Cr 合金氧化增重与含铬量的关系

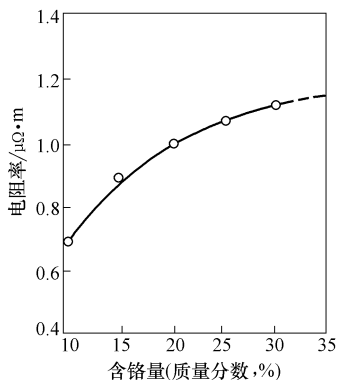


图 13-5 铬对 Ni-Cr 合金电阻率的影响

镍铬（铁）电热合金的电阻率，比铁铬铝电热合金低，进一步提高电阻率有困难。因为，在 Ni-Cr 或 Ni-Cr-Fe 合金中，当 Cr 的质量分数在 25% ~ 35% 之间时，合金固溶处理温度在 500 ~ 650℃ 区间，产生有序化结构。这种组织结构的存在，使合金产生脆化倾向。因此，继续提高含铬量增加电阻率是存在困难的。但是，可以通过加入少量的铝、钛、硅来提高电阻率。

13.2.2 硅元素的作用

硅在镍铬合金中的含量（质量分数）为 0.5% ~ 2.0%，在镍铬铁合金中的含量（质量分数）为 0.5% ~ 3.0%。作为合金元素，硅在镍铬（铁）电热合金中所起的作用如下：

1. 提高合金的高温抗氧化性能

合金中的硅高温氧化生成 SiO_2 ，分布在表面 Cr_2O_3 氧化膜与基体金属的界面处，可以阻碍氧向内部渗入，降低合金的氧化速度。

硅以 SiO_2 的形式进入氧化膜中，可以与 Cr_2O_3 形成化合物，使氧化膜的致密性得到提高，改善抗氧性能。

硅和稀土元素同时存在时，硅提高合金抗氧化性能的效果更为显著。硅对 Cr20Ni80 合金氧化增重的影响如图 13-6 所示。从图中曲线可知：提高 Cr20Ni80 合金抗氧化性能的最佳含硅量（质量分数）为 1.5% ~ 2.0%，过高含硅量会使氧化膜出现缺陷，降低保护作用，使氧化速度加快。

2. 提高合金的电阻率

镍铬（铁）电热合金的电阻率低，当利用铬提高电阻率遇到困难时，硅就成为提高电阻率的重要合金元素。合金元素对 Cr20Ni80 合金电阻率的影响见图 13-7。将硅含量（质量分数）控制在 1.5% ~ 2.0% 时，可将 Cr20Ni80 合金室温电阻率从 $1.09\mu\Omega \cdot \text{m}$ 提高至约 $1.14\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。

3. 利用硅脱氧降低合金含氧量

硅在镍铬（铁）电热合金中的另一重要作用是用作脱氧。硅在合金中是最强的脱氧元素。中频感应炉冶炼镍铬（铁）电热合金时，主要利用含硅合金。如硅钙合金粉进行扩散脱氧；利用硅钙、硅钙钡铝合金进行终

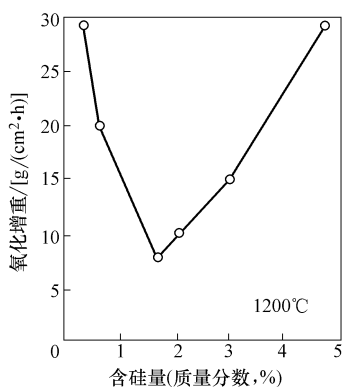


图 13-6 硅对 Cr20Ni80 合金氧化增重的影响

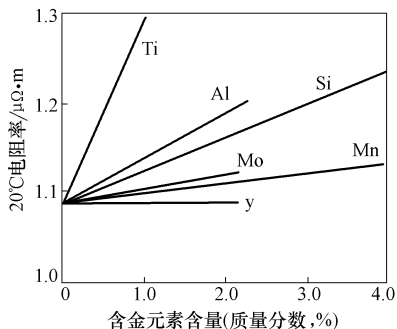


图 13-7 合金元素对 Cr20Ni80 合金电阻率的影响

脱氧。合金中允许较高的硅含量，对选用上述脱氧剂是有利的。另外，硅脱氧产物 SiO_2 ，同合金中其他氧化物如 FeO 、 NiO 、 MnO 等形成的复合氧化物容易上浮去除，对降低钢中夹杂物，提高合金纯净度有利。

4. 提高合金的快速寿命值

镍铬（铁）电热合金的快速寿命值，随合金中含硅量的增加而延长。表 13-6 列出硅对镍铬（铁）电热合金快速寿命值的影响。硅对延长合金快速寿命值的原因是：硅能改善氧化膜与基本金属的结合强度，提高合金的抗氧化性能；其次，部分硅固溶于奥氏体产生的固溶强化，改善了高温强度。

表 13-6 硅对镍铬（铁）电热合金快速寿命值的影响

含硅量 (质量分数,%)	Cr15Ni60	含硅量 (质量分数,%)	Cr20Ni80
	1100℃快速寿命值/h		1175℃快速寿命值/h
0.32	37	0.27	75
1.15	95	1.12	80
1.40	127	1.54	100

注：快速寿命值为三只试样平均值。

总之，硅在镍铬（铁）电热合金中所起的作用是综合性和显著的，硅是合金中重要的组成元素。

13.2.3 稀土元素的作用

微量稀土元素加入镍铬（铁）合金后，对多项性能产生良好的作用。稀土元素已成为合金必不可缺的微量添加元素。其良好作用主要有以下几个方面。

1. 提高合金的抗氧化性能

作者曾研究微量稀土元素对 Cr20Ni80、Cr15Ni60 合金性能的影响。研究结果表明：微量稀土元素可以显著改善合金在 1100℃ 以下的抗氧化性能，试验结果列于表 13-7。稀土元素提高镍铬（铁）电热合金抗氧化性能的原因是：微量稀土元素增强 Cr_2O_3 氧化膜与基体金属的结合力，使氧化膜不易剥落，从而提高了氧化膜的保护作用，降低了氧化速度，提高了抗氧化性能。

表 13-7 稀土元素含量对 Cr20Ni80 合金氧化增重的作用

稀土合金加入量 (质量分数,%)	稀土元素残留量 (质量分数,%)	试验温度下氧化增重/ [mg/ (cm ² · h)]		
		1000℃	1100℃	1200℃
0	0	0.0138	0.0233	0.0304
0.20	0.034	0.0084	0.0104	0.0468
0.30	0.089	0.0077	0.0145	0.0753
0.40	0.120	0.0061	0.0114	0.0888

2. 改善合金的塑性

作者研究结果证实，微量稀土元素加入镍铬合金后，能显著降低含硫量，提高合金的纯净度，改善了合金的塑性。表 13-8 列出稀土元素加入量对 Cr20Ni80 钢力学性能的影响。稀土元素的最佳加入量（质量分数）为 0.20%，是以混合稀土合金的形式加入的，镧和铈的总量（质量分数）大于 95%。

表 13-8 稀土元素加入量对 Cr20Ni80 钢力学性能的影响

稀土元素加入量 (质量分数,%)	室温力学性能	
	抗拉强度/MPa	伸长率 (%)
—	840	31.0
0.10	837	31.3
0.20	820	34.0
0.40	829	32.0

注：表中数据为 3 只试样的平均值。

3. 提高合金的快速寿命值

由于稀土元素 La、Ce、Y 等，可以显著改善镍铬（铁）电热合金的抗氧化性能，因此也能提高合金在 1200℃ 时的快速寿命的试验值。

图 13-8 示出稀土元素加入量对 Cr20Ni80 合金快速寿命试验值的影响。从图中可知：随着稀土元素含量的增加，合金快速寿命值提高。

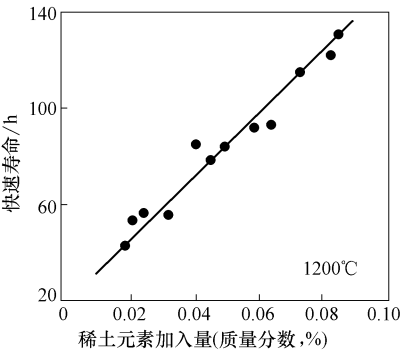


图 13-8 稀土元素加入量对 Cr20Ni80 合金快速寿命值的影响

4. 抑制合金高温时晶粒粗化

电热合金长期在高温下工作，晶粒长大 会促进合金脆化，导致电热元件断裂。Cr20Ni80 合金中加入稀土元素后，能使其高温下晶粒细化。表 13-9 列出稀土元素对 Cr20Ni80 合金高温晶粒度评级的影响。

图 13-9 示出稀土元素加入量对 Cr20Ni80 合金晶粒度评级的影响。这是试样在 1200℃ 下连续保持 100h 后，进行晶粒度评级。不含稀土元素的合金为 3 级；加入 0.20% 稀土元素的合金为 5 级。由此可见，稀土元素具有抑制镍铬（铁）电热合金高温晶粒粗化的趋势，这对减缓合金脆化、延长电热元件寿命具有重要的作用。

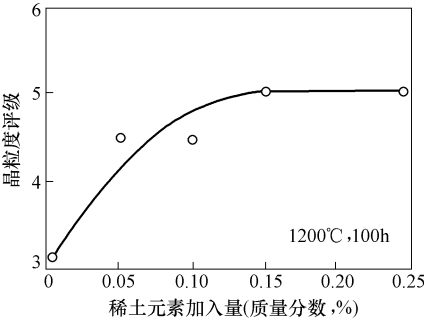


图 13-9 稀土元素加入量对 Cr20Ni80 合金晶粒度评级的影响

表 13-9 稀土元素对 Cr20Ni80 合金高温晶粒度的影响

稀土加入量 (质量分数, %)	晶粒度评级			
	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
—	6 ~ 8	6 ~ 7	4 ~ 5	4
0. 10	7 ~ 8	6 ~ 7	5 ~ 6	5
0. 20	7 ~ 8	6 ~ 7	6 ~ 7	5 ~ 6
0. 40	6 ~ 8	6 ~ 7	6 ~ 7	5

13.3 杂质元素对镍铬（铁）电热合金性能的影响

镍铬（铁）合金中的杂质元素，如 C、N、P、S、Pb、Sb 等，对合金的性能产生不良影响。杂质元素在合金中的溶解很低，主要同镍、铁形成低熔点共晶化合物而聚集于晶界，导致合金脆化，使成材率下降、快速寿命值缩短。因此，必须将合金中的杂质元素控制在安全值以下。

13.3.1 碳和氮元素对镍铬（铁）电热合金性能的影响

1. 碳对合金性能的影响

在镍铬（铁）电热合金中，通常碳的质量分数为 0.06% ~ 0.15%。碳作为杂质元素由冶炼原材料带入，对合金下列性能造成不利影响。碳属于冶炼过程应低控的元素。

（1）降低合金的冷、热加工塑性 常温下碳在奥氏体中的溶解度小于 0.02%，合金中多余的碳与铬形成碳化铬。钢液凝固后，碳化铬沿晶界区聚积析出，造成晶界脆化，引起合金塑性下降。因此，合金的塑性随含碳量的升高而下降。同时使合金的强度增加，变形抗力和冷加工硬化倾向增强，导致热、冷加工的性能下降。

（2）降低合金的抗氧化性能 合金在其使用温度下，以碳化物的形式存在的碳，同 O₂ 或 CO₂ 等发生氧化反应产生气态 CO。CO 气泡从氧化膜下逸出，导致氧化膜破裂，加速了合金的氧化。随着合金含碳量的增加，其氧化速度加快，缩短了电热元件的使用寿命。

由于碳对镍铬（铁）电热合金的影响是害多利少，在冶炼成分控制时，应将含碳量（质量分数）低控在 0.04% ~ 0.08%。

2. 氮对合金性能的影响

作者曾经研究了氮对镍铬（铁）电热合金性能的影响。研究结果归纳为以下两点。

（1）氮降低合金的高温塑性 图 13-10 示出 Cr20Ni80 合金含氮量与锻造成坯率的关系。大量的生产统计数据（40 炉次，每炉合金重量 1000kg）表明：当合金中的含氮量（质量分数）大于 0.030% 时，合金的高温塑性明显下降，钢锭锻造裂

纹增多，锻造成坯率从 90% 下降到 75%。

经过电镜和能谱仪分析确认：造成 Cr20Ni80 合金热塑性下降的原因，是合金中的氮化铬同稀土氧硫化物形成复合化合物所致。这种复合化合物的显微硬度为 1500HV，而合金基体的硬度为 350HV。复合化合物沿晶界分布，为不变形的脆性夹杂物。合金热变形时，在其周围产生裂纹，裂纹扩展导致开裂。这种脆性复合夹杂物的数量，随着合金含氮量的升高而增加。因此，要改善合金的高温塑性，必须严格控制含氮量。当氮的质量分数低于 0.030% 时，合金的热塑性达到正常水平，锻造成坯率达到 90% 左右。

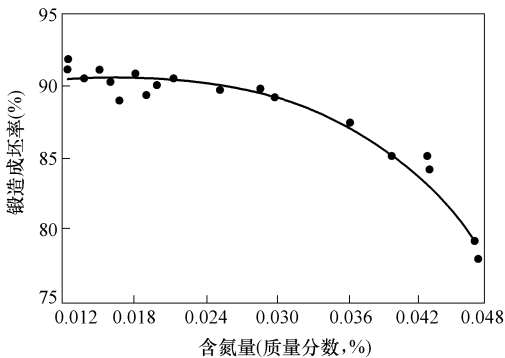


图 13-10 Cr20Ni80 合金含氮量与锻造成坯率的关系
(40 炉生产统计数据)

(2) 降低合金的快速寿命值试验 通过生产检验的统计结果得出表 13-10 列出的含氮量对 Cr20Ni80 合金快速寿命值的影响。表中数据表明：随着含氮量的增加，合金快速寿命值缩短。当含氮量（质量分数）超过 0.030% 时，产生急速下降。氮对快速寿命值的不良影响，与脆性夹杂物 Cr₂N 和复合型夹杂物的析出有直接关系。在快速寿命值试验时产生的热疲劳应力的作用下，脆性夹杂物是产生裂纹的源头，最终导致试样提前断裂。

表 13-10 含氮量对 Cr20Ni80 合金快速寿命值的影响

含氮量 ^① （质量分数，%）	1200℃ 快速寿命值/h
$\frac{0.0140 \sim 0.0160}{0.0156}$	$\frac{67 \sim 189}{127}$
$\frac{0.0180 \sim 0.0195}{0.0184}$	$\frac{72 \sim 181}{106}$
$\frac{0.0450 \sim 0.0480}{0.0478}$	$\frac{57 \sim 90}{73}$

注：分子表示范围值，分母表示平均值。
① 每组含氮量为 6 炉 18 只试样平均值。

总之，氮是镍铬（铁）电热合金中有害的杂质元素，通过冶炼工艺和选用原材料进行严格控制，使氮含量（质量分数）小于 0.030%。

13.3.2 磷、硫、铅、铋元素对镍铬（铁）电热合金性能的影响

1. 磷、硫对合金性能的影响

(1) 磷对合金性能的影响 双联法冶炼的 Cr20Ni80 合金中含 P≤0.015%（质量分数），未发现磷对合金的力学性能产生不良影响。

利用中频感应炉冶炼 Cr15Ni60 合金，含磷量对镍铬（铁）电热合金高温冲击韧度影响列于表 13-11。从表中数据可知：磷对合金高温冲击韧度的影响，只发生在较高含量时，而且如此高的含磷量，在生产的合金中很少见。因此可以认为：在镍铬合金含 $P \leq 0.020\%$ （质量分数）和镍铬铁含 $P \leq 0.015\%$ （质量分数）的情况下，磷对镍铬（铁）电热合金性能的影响不明显。

表 13-11 磷对镍铬（铁）电热合金高温冲击韧度的影响

合 金	含磷量 (质量分数,%)	高温冲击韧度/ (J/cm ²)		
		950℃	1050℃	1150℃
Cr15Ni60	0.023	249	178	33
	0.080	242	97	25
	0.280	217	66	20

(2) 硫对合金性能的影响 镍铬（铁）电热合金中含 $S \leq 0.020\%$ （质量分数）。由于硫能与镍和铁形成低熔点共晶化合物，降低合金的热塑性和室温塑性，因此对含硫量应低控。

含硫量对镍铬（铁）电热合金高温冲击韧度的影响列于表 13-12。从表中数据可知：随着含硫量的升高，两种合金的高温冲击韧度下降，硫对 Cr20Ni80 合金的影响大于 Cr15Ni60 合金。当合金含 $S \leq 0.015\%$ （质量分数）时，具有较高的高温冲击韧度。这对改善合金热加工塑性是有利的。为了保持合金良好的冷、热加工塑性，含硫量（质量分数）应控制在 0.010% 以下。通过双联法冶炼，合金含硫量可以达到上述水平。

表 13-12 含硫量对镍铬（铁）电热合金高温冲击韧度的影响

合金牌号	含硫量 (质量分数,%)	高温冲击韧度/ (J/cm ²)		
		950℃	1050℃	1150℃
Cr15Ni60	0.010	208	81	35
	0.020	172	45	35
	0.035	176	44	34
	0.051	155	44	37
Cr20Ni80	0.008	162	168	206
	0.014	152	127	115
	0.022	108	74	39
	0.048	88	72	39

硫对镍铬（铁）电热合金快速寿命值的影响如图 13-11 所示。含硫量对 Cr20Ni80 合金快速寿命值的不利影响大于 Cr15Ni60 合金。含 $S > 0.010\%$ （质量分数）时，Cr20Ni80 合金的快速寿命值显著下降，而 Cr15Ni60 合金的降幅明显缓慢。这可能与硫对高镍合金的不良影响增强有关。

综上所述，为了保持镍铬（铁）电热合金具有良好的工艺塑性和使用性能。在电热合金的冶炼过程中应严格控制原材料的含磷量，应当通过工艺措施降低含硫量，保证合金中含 $P \leq 0.015\%$ （质量分数）、含 $S \leq 0.010\%$ （质量分数）。

2. 铅、铋元素对镍铬（铁）电热合金性能的影响

铅、铋等低熔点有色金属元素在镍铬（铁）合金中溶解度很小，它们主要沿晶界聚集析出，降低合金的塑性和韧性，并对合金的高温使用性能造成危害。

（1）降低合金的高温韧性和增加热脆性 表 13-13 和表 13-14 列出含铅、铋量对镍铬（铁）电热合金高温冲击韧度的影响。

表 13-13 含铅量对镍铬（铁）电热合金高温冲击韧度的影响

合 金	含铅量 (质量分数,%)	高温冲击韧度/ (J/cm ²)		
		950℃	1050℃	1150℃
Cr15Ni60	—	216	113	64
	0.0006	120	54	38
	0.0011	77	48	27
	0.0030	57	35	23
Cr20Ni80	—	192	306	268
	0.0006	126	132	—
	0.0021	81	68	81
	0.0040	60	53	37

表 13-14 含铋量对镍铬（铁）电热合金高温冲击韧度的影响

合 金	含铋量 (质量分数,%)	高温冲击韧度/ (J/cm ²)		
		950℃	1050℃	1150℃
Cr15Ni60	0.0020	170	100	38
	0.0070	168	127	37
	0.0090	118	115	37
	0.0100	120	115	40
Cr20Ni80	—	230	306	281
	0.0037	140	126	54
	0.0140	118	69	57
	0.0190	123	60	52

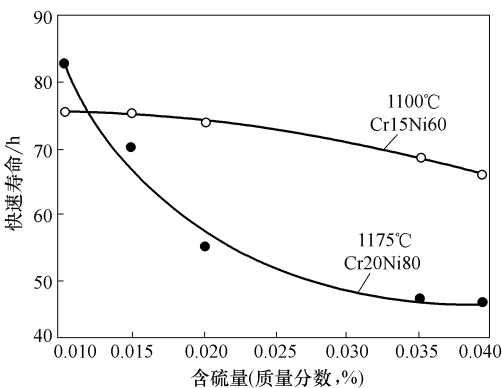


图 13-11 硫对镍铬（铁）电热合金快速寿命值的影响

从以上表中可以看出下列几点：

1) 铈对合金高温冲击韧度的影响比铅弱。以 Cr15Ni60 合金为例：铈含量大于 0.0070%（质量分数，下同）时才对高温冲击韧度产生明显的不良影响，而铅含量为 0.0006% 时即产生显著的影响。因此，铈在合金中的允许含量比铅高，铈含量为 0.0020%，铅含量为 0.0005%。

2) 铈产生合金高温热脆性比铅小。在高温时，随着杂质元素含量增加，合金的韧性变化值铈比铅小，这表明合金热脆性对铈的敏感性小。

(2) 降低合金的快速寿命值 图 13-12 和图 13-13 示出铅、铈对镍铬（铁）电热合金快速寿命值的影响。随着铅、铈在合金中含量的增加，快速寿命值下降。从图中曲线可以看出，即使很低的含铅量，也会显著降低快速寿命值。铈的影响稍为缓和，但是当其含量（质量分数）大于 0.0030% 时，合金 Cr15Ni60 的快速寿命也迅速下降。

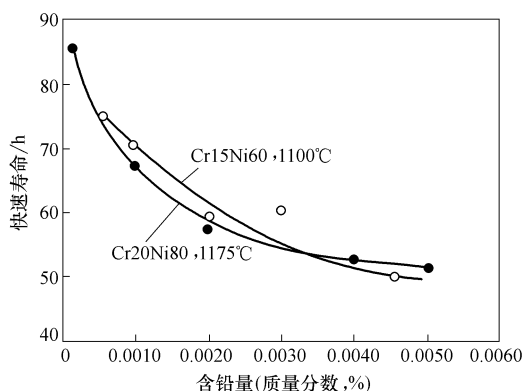


图 13-12 铅对镍铬（铁）电热合金快速寿命的影响

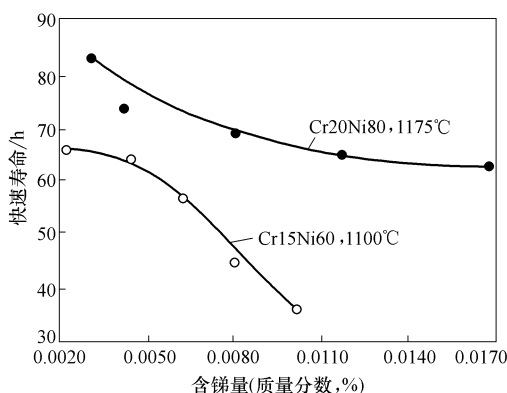


图 13-13 铈对镍铬（铁）电热合金快速寿命值的影响

通过以上分析，铅、铈等低熔点杂质在镍铬（铁）电热合金中必须尽量低控，铅含量应当小于 0.0005%（质量分数，下同），铈含量应小于 0.0020%。由于铅很难去除，必须控制由原材料和返回料带入的铅量。铈可以通过真空挥发降低含量。

13.4 镍铬（铁）电热合金的冶炼工艺与操作要点

13.4.1 镍铬（铁）电热合金的冶炼方法

根据对材料电阻率的精准度不同要求，镍铬（铁）合金可分为电热用合金和电阻电热合金两类。电热用合金是用于制造工业和家用电器的电热元件，将电能转化为热能，利用热能来加热物品。电阻电热合金主要作为电阻元件使用，产生的热能是附属品，如各类工业用电阻器、电力机车用制动电阻器等。不同用途的合金采

用不同的冶炼方法。

1. 电热用合金的冶炼方法

电热用合金俗称电热合金。它对合金电阻率的要求精准度比电阻电热合金低。因此，对合金中影响电阻率的合金元素含量的控制精度，以及补加提高电阻率的微量元素的要求等，不如电阻电热合金严格。这类合金主要使用的冶炼方法是：中频感应炉初炼 + 电渣重熔精炼的双联法。

2. 电阻电热合金的冶炼方法

电阻电热合金对冶金质量的要求，以电力机车制动电阻器用带材为例，有以下特殊要求：

1) 电阻率值高而且均匀稳定。电阻率值高，节省制动电阻箱用材料、缩小体积、减轻重量；电阻率均匀稳定，保证了电阻元件尺寸的标准化，便于安装维护。这些要求的前提条件是必须准确控制合金化学成分，特别严格控制 Cr、Si、Cu、Mo 诸元素的含量。不只控制一炉，而且要控制成批合金的化学成分的稳定。

电机车制动电阻器用电热电阻，对合金带材室温电阻率的技术要求见表 13-15。

表 13-15 对合金带材室温电阻率的技术要求

合金牌号	带材厚度/mm	电阻率/ $\mu\Omega \cdot m$
Cr20Ni80	≤ 0.80	1.09 ± 0.05
	$0.80 \sim 3.00$	1.13 ± 0.05
	> 3.00	1.14 ± 0.05
Cr20Ni35	≤ 0.80	1.04 ± 0.05
	> 0.80	1.04 ± 0.05

2) 电阻温度系数小。保证制动电阻箱中，电阻元件在升温 and 降温过程中电阻平稳变化，利于调控。由于合金的电阻温度系数与 Cr、Si、Mn、Mo 等元素的含量密切相关，为此，必须调整这些元素的含量，才能取得最佳效果。

3) 良好的耐热疲劳性能。制动电阻箱中的电阻元件，在升温-降温的循环变温下工作。电阻元件内部经受着变温产生的热应力作用，要求材料中的非金属夹杂物少，合金纯净度高，避免在热应力作用下，在夹杂物周边产生裂纹，降低材料的耐热疲劳性能。

综合以上特殊性能要求，最佳的冶炼方法应当选择真空感应炉冶炼。而且为了生产出品质均一、性能稳定的电阻电热材料，应当选用大型真空感应炉冶炼比较有利。

13.4.2 中频感应炉冶炼镍铬（铁）电热合金的工艺操作要点

感应炉冶炼是为电渣重熔提供自耗电极，少数情况可以直接冶炼钢锭。

1. 感应炉冶炼合金化学成分的控制

合金化学成分的控制，直接关系着合金的物理特性和力学性能。确定合金元素的控制水平是获得优良性能的基础。综合考虑合金元素对各项性能的作用后，确定的镍铬（铁）电热合金感应炉冶炼成分控制列于表 13-16，以供参考。

表 13-16 镍铬（铁）电热合金的化学成分（感应炉冶炼用）

合金牌号		化学成分（质量分数,%）≤								
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Al	P	S
Cr20Ni80	规格	0.08	0.75 ~ 1.60	0.60	20.0 ~ 23.0	余量	1.00	0.5	0.020	0.015
	控制	0.05	1.20	0.40	22.0	余量	0.80	0.5	0.015	0.010
Cr30Ni70	规格	0.08	0.75 ~ 1.60	0.60	28.0 ~ 31.0	余量	1.00	0.5	0.020	0.015
	控制	0.05	1.20	0.40	30.0	余量	0.80	0.5	0.015	0.010
Cr15Ni60	规格	0.08	0.75 ~ 1.60	0.60	15.0 ~ 18.0	55.0 ~ 61.0	余量	—	0.020	0.015
	控制	0.06	1.20	0.40	17.0	56.5	余量	—	0.018	0.010
Cr20Ni35	规格	0.08	1.00 ~ 3.00	1.00	18.0 ~ 21.0	34.0 ~ 37.0	余量	—	0.020	0.015
	控制	0.06	2.00	0.60	20.0	35.5	余量	—	0.018	0.010
Cr20Ni30	规格	0.08	1.00 ~ 2.00	1.00	18.0 ~ 21.0	30.0 ~ 34.0	余量	—	0.020	0.015
	控制	0.06	1.40	0.60	20.0	31.5	余量	—	0.018	0.010

感应炉冶炼合金化学成分控制的说明：

- （1）含硅量的控制 硅在合金中对抗氧化性能、电阻率及钢液脱氧等方面起到有利作用，故将其含量按中上限控制。但考虑到电渣重熔过程会发生增硅现象，感应炉冶炼自耗电极的含硅量（质量分数）控制应留出 0.20% ~ 0.40% 的增硅量。这样经电渣重熔后，成品钢中的含硅量将达到中上限水平。
- （2）含铬量的控制 铬是保证合金抗氧化性能、提高电阻率的主要元素。成品钢中含铬量控制在中上限比较有利。感应炉冶炼时，铬含量按中上限控制，是考虑到电渣重熔过程铬的烧损量很小。
- （3）镍、铁含量的控制 镍铬铁合金中，含镍量按中下限控制，不会对合金的性能造成影响，同时还能节省镍资源和降低成本。镍铬合金中，含铁量（质量分数）控制在 0.80% 比较合适，不会对合金的性能带来影响。
- （4）镍铬合金中含铝量的控制 铝可以提高镍铬电热合金的电阻率、细化晶粒和参与脱氧过程。合金中残留微量铝是利多害少。故将残留铝量在感应炉冶炼时按 0.5% 加入，电渣重熔后成品钢中的含铝量约 0.20% 左右。

(5) 合金中磷、硫含量的控制 由于磷对合金的无害性弱于硫，加上没有有效的脱磷方法，因此磷基本上从控制原材料含磷量入手。硫含量可通过脱硫方法降低含量，达到控制水平。经电渣重熔后合金含硫量（质量分数）可达到小于 0.005%。

2. 感应炉冶炼镍铬（铁）合金钢液含氢量的控制

(1) 氢对镍铬（铁）电热合金冶金质量的影响 氢以原子状态溶解于合金中，溶解度随合金含镍量的增加而升高。氢在液态镍中的溶解度为 0.0036%，在固态镍中下降到 0.0016%。当中频感应炉冶炼镍铬（铁）电热合金时，氢的溶解与析出会使合金内部产生缺陷。

镍铬（铁）电热合金钢锭常见的缺陷有：内部裂纹和钢锭冒涨。当冶炼合金含氢量（质量分数）小于 0.0010% 时，以上缺陷不会发生。随着合金含氢量的增加，首先发生内部裂纹，导致锻轧开裂。含氢达到较高水平时，在浇注过程中，氢随温度的下降从钢液中逸出，造成钢锭冒涨而报废。因此，在冶炼镍铬（铁）电热合金时，必须采取有效措施，降低钢液含氢量，避免上述缺陷的发生。

(2) 感应炉冶炼镍铬（铁）合金降低含氢量的措施

1) 严格控制由炉料、渣料、耐火材料及浇注系统带入的水分。通过严格执行烘烤制度除去水分。表 13-17 列出中频感应炉冶炼镍铬（铁）合金物料的烘烤要点。将物料进行烘烤，这是降低含氢量的重要措施。

表 13-17 中频感应炉冶炼镍铬（铁）合金物料的烘烤要点

物料名称	烘烤温度/℃	保持时间/h	烘 烤 要 点
电解镍（表面平整）	300 ~ 400	1 ~ 2	电炉内烘烤热装炉
电解镍（表面结瘤）	700 ~ 800	3 ~ 4	电炉加热退火去氢，200℃热装炉
金属炉料	300 ~ 400	1 ~ 2	加热炉内烘烤后，热装炉
石灰（造渣用）	800 ~ 850	1 ~ 2	电炉高温烘烤，400 ~ 500℃使用
萤石、高铝渣料	200 ~ 300	0.5 ~ 1.0	电炉烘烤后立即使用
粉状脱氧剂	200 ~ 300	1 ~ 2	电炉内长时间保持，随时使用
钢包及附件	700 ~ 800	1 ~ 2	加热烘烤趁热使用
浇注用耐火材料	100 ~ 200	0.5 ~ 1.0	加热炉内烘烤后使用
钢锭模	约 100	0.5	冷锭模在炉内烘烤后使用

冶炼镍铬（铁）合金时，石灰主要用作脱硫底渣。石灰吸水性极强，其中水分含量直接关系到合金含氢量。随着石灰含水量的增加，合金含氢量升高。石灰的吸水潮解和脱水反应如下。

常温下，石灰的潮解反应如下：



石灰吸水后的脱水反应，在 800 ~ 850℃时按下式进行：



脱除石灰中的结晶水，必须在高温才能实现。因此，对石灰吸潮后的烘烤温度

必须达到 800 ~ 850℃，否则不起作用，石灰中的结晶水将被钢液吸收而增氢。

2) 熔化期和精炼期造好覆盖渣。造好覆盖渣减少钢液自大气吸收水分而使合金增氢。熔化期为了合金脱硫，加入适量 CaO-CaF₂ 脱硫渣；精炼期采用高铝砖碎块造渣，覆盖液面并进行扩散脱氧。炉渣的隔离大气的能力，随着碱度升高而下降。适当增加渣中 CaF₂、SiO₂ 含量，可以降低碱度，加强隔离效果。

3) 环境湿度大的条件下不宜冶炼镍铬（铁）合金。冶炼环境的湿度大小，对合金含氢量有显著影响。相对湿度高的夏季阴雨天，冶炼高镍合金时的含氢的质量分数为 5.4×10^{-6} ；相对湿度较低的冬季晴天，含氢的质量分数为 2.1×10^{-6} 。因此，冶炼镍铬（铁）合金时，应选择相对湿度低于 60% 的天气比较有利。

作者曾采用钢包底吹氩来降低 Cr20Ni80 合金含氢量的试验。20 余炉次容量 1t 钢包的分析结果表明：约 90% 以上炉次的含氢量未降低，反而微增，约 10% 炉次含氢量微降。总之效果不明显，合金含氢的质量分数为 $(3.0 \sim 8.0) \times 10^{-6}$ 。

综上所述，控制镍铬（铁）合金感应炉含氢量的关键措施，是严格执行物料、浇注系统及耐火材料的烘烤制度。配合相关操作条件，就可以避免氢对合金冶金质量产生的危害。

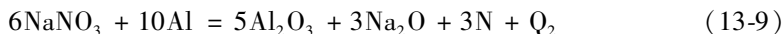
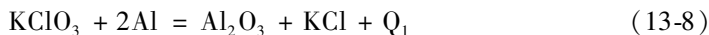
3. 感应炉冶炼镍铬（铁）合金钢液含氮量的控制

在镍铬电热合金中，当含氮量大于 0.030%（质量分数，下同）时，氮化铬与稀土氧硫化物形成的复合化合物沿晶界析出，降低了合金热塑性，导致锻轧开坯成材率下降。因此，感应炉冶炼镍铬电热合金时，必须将含氮量控制在小于 0.030%。具体措施如下：

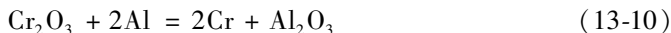
(1) 冶炼合金时氮的来源和低氮炉料的选用 冶炼合金中，氮主要来源于金属铬。金属铬的生产方法有三种：电解法、铝热还原法和真空碳还原法。我国金属铬生产以铝热还原法为主，少量采用电解法。生产成本电解法最高，真空法其次，铝热法最低。

铝热法生产金属铬时，将氧化铬精矿粉与铝粉、引燃剂混合后，在感应炉内引燃还原，得到金属铬。

还原反应过程如下：由引燃剂释放出氧，将铝氧化并放出热量而使温度升高。常用引燃剂有氯酸钾和硝酸钠，其化学反应如下：



从反应式 (13-4) 可知：采用硝酸钠作引燃剂时，会释放出大量的氮气。与此同时，因铝氧化而放出热量，将矿热炉内温度迅速升高，发生铬被还原的反应：



反应式 (13-5) 生成的金属铬，同式 (13-4) 产生的氮气发生吸氮反应，使金属铬含氮量增加：



利用氯酸钾引燃铝热法生产金属铬时，无氮气产生，故含氮量正常。通常，用硝酸盐引燃时，金属铬中的含氮量为 0.100% ~ 0.250%（质量分数，下同）。用氯酸盐引燃时，金属铬中的含氮量为 0.0040% ~ 0.0100%。因此，使用金属铬时应先分析含氮量。

冶炼镍铬（铁）合金用含铬炉料中氮、氧含量见表 13-18。使用前应分析含铬炉料的含氮量，选用低氮炉料。通过配料计算，控制合金含氮量（质量分数）小于 0.015%。

表 13-18 冶炼镍铬（铁）合金用含铬炉料中氧、氮含量

含铬炉料	生产方法及状况	含铬炉料中氧、氮含量（质量分数，%）	
		氧	氮
金属铬	电解法（湿法）	0.1000 ~ 0.2500	0.0400 ~ 0.0500
	铝（硅）热法（硝酸盐助燃）	0.0100 ~ 0.0250	0.1000 ~ 0.2500
	铝（硅）热法（氯酸钾助燃）	0.0100 ~ 0.0150	0.0040 ~ 0.0100
微碳铬铁	真空法做碳铬铁	0.2000 ~ 0.6000	0.0150 ~ 0.0400
	铝（硅）热法微碳铬铁	0.0500 ~ 0.1500	0.0400 ~ 0.0800

（2）掌握含铬炉料的加入方式与时机 冶炼镍铬合金时，要注意装料顺序。坩埚底部先装入占合金重量约 0.5% ~ 1.0% 脱硫用底渣。底渣由质量分数为 70% 的石灰和 30% 的萤石组成。随后装入少量返回料、电解镍，中部高温区装入约一半金属铬和一半金属硅、全部电解锰，其余金属铬在熔化末加入钢液中。这样可以减少熔化期炉料吸氮量。

冶炼镍铬铁合金时，微碳铬铁的加入方式，可按照金属铬加入。使用真空微碳铬铁应全部在熔化末期加入钢液中，绝对不能随炉料装入熔化，以免导致铬铁溶化过程大量吸氮，使溶清后合金含氮量剧增。

总之，按照上述方式和时机加入含铬炉料，并加强熔化期底渣的覆盖作用，熔化期合金的增氮量应小于 0.010%。

4. 感应炉冶炼镍铬（铁）合金钢液含氧量的控制

镍铬（铁）合金中，氧主要以非金属夹杂物的形式存在。合金中含氧量为 0.0060% ~ 0.0100%（质量分数，下同）。生产统计表明：当合金含氧量小于 0.0080% 时，对合金的热塑性不产生影响，含氧量过高会降低合金的塑性。控制合金含氧量的炼钢措施如下：

（1）防止熔化期钢液过氧化 熔化期炉料中应配入适量的硅和锰，以减少合金的氧化。通常至少应配入含硅量 0.5% ~ 0.8%（质量分数，下同）、含锰量 0.20% ~ 0.40%，才可以减少熔化期中 Fe、Ni、Cr 的氧化，降低熔清后钢液含氧量，以减轻精炼期脱氧负担。

（2）强化合金扩散脱氧 冶炼镍铬（铁）电热合金时，扩散脱氧的操作要点如下：

1) 调整好炉渣的流动性。冶炼镍铬（铁）合金，扩散脱氧前，应除去熔化渣，另造新的还原渣。新渣由高铝或粘土砖碎块约 60% ~ 70% 和萤石约 30% ~ 40% 组成。造渣前提升钢液温度至 1600℃ 左右，使炉渣具有良好的流动性，然后开始扩散脱氧操作。

2) 扩散脱氧工艺操作要点。用中性渣冶炼时，扩散脱氧剂的选用应结合渣的组成来确定。对于镍铬（铁）合金，应选用硅钙或硅钡合金粉脱氧。因为微量钙或钡对合金的性能产生有益作用，另外合金含硅量较高容易调控。扩散脱氧时，钢液温度应保持在 1580 ~ 1600℃，硅钙粉用量（质量分数）为 0.10% ~ 0.20%，分 4 ~ 6 批加入渣层，并点渣助熔，每批间隔时间 10 ~ 15min。钢液在还原渣层下，保持 40 ~ 60min 后，完成扩散脱氧操作。

(3) 钢液的终脱氧 钢液终脱氧是降低合金非金属夹杂物和含氧量的主要手段。终脱氧的效果在很大程度上取决于脱氧剂的选择。表 13-19 列出镍铬（铁）电热合金终脱氧剂的化学成分。从终脱氧剂中所含脱氧元素可知：这些元素对氧具有很强的亲和力；在炼钢温度下蒸气压很高，钢中残留量极低；微量的 Mg、Ca、Ba 留存在合金中会产生有益作用。因此，这三种脱氧合金均可用作镍铬（铁）合金冶炼的终脱氧剂。用量（质量分数）为 0.10% ~ 0.30%，于出钢时投入钢包，可以达到终脱氧的效果。

表 13-19 镍铬（铁）电热合金终脱剂的化学成分

合 金	脱氧元素含量（质量分数,%）		
	Mg	Ca	Ba
镍镁合金	15 ~ 20	—	—
硅钙合金	—	25 ~ 30	—
硅钡合金	—	—	20 ~ 30

(4) 钢包底吹氩降低夹杂物数量和细化夹杂物 钢包底吹氩的精炼效果，与氩气流速、压力、吹氩时间等因素有关。中频感应炉冶炼 Cr20Ni35 电热合金时，试验钢包包底通过狭缝式透气砖进行吹氩处理。试验结果表明：通过钢包底吹氩处理，可以降低合金中夹杂物含量和细化夹杂尺寸。表 13-20 列出钢包吹氩处理对 Cr20Ni30 合金中夹杂物的影响。从表中数据可以看出：Cr20Ni35 合金经钢包吹氩处理（氩气流量为 3L/min，吹氩 1.5min）后，钢中夹杂物数量降低约 23%，50μm 以上夹杂物完全去除，20 ~ 50μm 夹杂物降低 81.8%，20μm 以下夹杂物达到 91.4%。这充分证明，吹氩处理不仅降低了夹杂物数量，而且显著地细化了夹杂物的尺寸，从而改善了电热合金的塑性。

5. 感应炉冶炼镍铬（铁）合金钢液的钙、钡、稀土微合金化

钙、钡、稀土与氧、硫有很强的亲和力。在镍铬（铁）电热合金中，残留的微量钙、钡和稀土元素，对合金的抗氧化性能、塑性与韧性，以及快速寿命值等都产生良好的作用。为此，在合金中作为微量添加元素而得到广泛的应用。现将其作

用、加入量、加入方法介绍如下：

表 13-20 钢包吹氩处理对 Cr20Ni30 合金中夹杂物的影响

处理情况	夹杂物含量 (质量分数,%)	不同尺寸夹杂物的百分比 ^①		
		0 ~ 20μm	20 ~ 50μm	50 ~ 300μm
吹氩前	0.078	53.8	47.3	0.06
吹氩后	0.060	91.4	8.6	0

① 为体积百分比。

(1) 钢液的钙、钡微合金化 冶炼镍铬（铁）电热合金时，向钢液加入超出终脱氧用量的硅钙和铝钡合金，使合金中 Ba、Ca 含量达到较高水平，对合金的性能产生有利影响。

表 13-21 列出钙、钡加入量对镍铬（铁）电热合金力学性能的影响。表中合金为感应炉冶炼的钢锭经加工制成的试样。从表中数据可知：合金中加入钙、钡后，可以显著提高室温塑性。硅钙合金和铝钡合金是在出钢前加入炉中的。

表 13-21 钙、钡加入量对镍铬（铁）电热合金力学性能的影响

合 金	钙、钡加入量 (质量分数,%)	室温力学性能	
		抗拉强度/MPa	伸长率 (%)
Cr15Ni60	—	650 ~ 750	25 ~ 30
	Ba = 0.6 ~ 1.0	700 ~ 800	30 ~ 35
	Ca = 0.2 ~ 0.6	650 ~ 750	35 ~ 38
Cr20Ni80	—	650 ~ 750	25 ~ 35
	Ba = 0.6 ~ 1.0	700 ~ 780	35 ~ 38
	Ca = 0.2 ~ 0.6	800 ~ 850	35 ~ 37

表 13-22 列出钙残留量对 Cr20Ni80 合金力学性能的影响。钙是以硅钙合金形式，作为终脱剂加入感应炉（0.5t）中，再经电渣重熔，加工为盘条取样所得结果。表中数据表明：经中频感应炉与电渣重熔双联法冶炼的 Cr20Ni80 合金中，钙残留量（质量分数）为 0.0015% ~ 0.0045% 时，合金具有最佳的高温强度、冲击韧度和塑性。由此可见，微量钙、钡能有效地改善镍铬（铁）电热合金的工艺性能和使用性能。

表 13-22 钙残留量对 Cr20Ni80 合金高温力学性能的影响

钙残留量 (质量分数,%)	900℃时的力学性能			
	σ_b /MPa	δ (%)	φ (%)	α_k /(J/cm ²)
0.0008	109.3	40.6	42.7	126.5
0.0015	130.4	48.6	57.9	178.2
0.0045	127.5	54.4	69.0	202.3
0.0072	107.8	36.8	38.6	68.8

注：钙以硅钙合金块终脱氧加入 0.5t 中频炉。

表 13-23 给出了微量钙改善 Cr20Ni80 合金高温热加工塑性，提高成材率的生产统计结果。

表 13-23 钙对 Cr20Ni80 合金成材率的影响

钙残留量（质量分数，%）	炉数	成材率（%）
0.0005 ~ 0.0014	10	51.94
0.0015 ~ 0.0025	10	74.89
0.0026 ~ 0.0045	11	75.62
0.0046 ~ 0.0071	7	71.92

注：双联法冶炼，从钢锭到 φ10mm 盘条的成材率。

表 13-24 和表 13-25 列出感应炉冶炼镍铬（铁）电热合金时，钙、钡加入量对电热合金快速寿命值的影响。从表中试验结果可知：钙、钡元素可以提高合金的快速寿命值。

表 13-24 钙加入量对电热合金快速寿命值的影响

钙加入量 ^① （质量分数，%）	Cr15Ni60	Cr20Ni80
	1100℃ 快速寿命值/h	1175℃ 快速寿命值/h
—	60 ~ 80	50 ~ 60
0.20	220 ~ 230	180 ~ 230
0.30	—	230 ~ 300
0.40	400 ~ 444	—

① 钙以硅钙合金加入。

表 13-25 钡加入量对电热合金快速寿命值的影响

钡加入量 ^① （质量分数，%）	Cr15Ni60	Cr20Ni80
	1100℃ 快速寿命值/h	1175℃ 快速寿命值/h
—	60 ~ 80	50 ~ 60
0.60	130 ~ 170	75 ~ 120
0.80	110 ~ 150	100 ~ 130
1.00	90 ~ 180	90 ~ 130

① 钡以铝钡合金加入。

综上所述，在中频感应炉冶炼镍铬（铁）电热合金时，对钢液进行加钙或加钡处理，可以取得良好的效果。通过电渣重熔后，微量钙的作用依然十分显著。为此，在冶炼镍铬（铁）合金时，无论采用感应炉直接浇注钢锭，还是采用双联法冶炼，都应当发挥钙、钡的脱氧作用和微合金化作用，以此作为提高镍铬（铁）电热合金质量的重要手段之一。

（2）钢液的稀土元素微合金化 稀土元素能显著改善镍铬（铁）合金的高温抗氧化性能，提高快速寿命值，延长电热元件的使用寿命等。因此，稀土元素就成

为电热合金中必不可缺的微量合金化元素。如何稳定而准确地控制稀土元素在合金中的残留量，就成为炼钢过程冶金控制的重点。

感应炉冶炼镍铬（铁）电热合金时，控制稀土元素含量的操作要点如下：

1) 稀土元素的加入形式。冶炼镍铬（铁）合金，通常使用稀土纯金属与合金。它们的主要化学成分见表 13-26。稀土合金和纯金属中含有质量分数小于 1% 含量的 Fe、Si、Ca、Al 等元素。这些元素不会影响电热合金的性能，因为由稀土微合金化而带入的上述元素数量极少。

表 13-26 冶炼镍铬（铁）电热合金用稀土金属与合金（质量分数）（%）

名 称	RE	La	Ce	Y	标准代号
富铈混合稀土合金	98 ~ 99	—	45 ~ 48	—	GB 4153—1993
富镧混合稀土合金	98 ~ 99	40 ~ 80	—	—	GB 4153—1993
金属铈	—	—	98 ~ 99	—	GB/T 2525—1996
金属镧	—	90 ~ 99	—	—	GB/T 15677—1995
金属钇	—	—	—	98 ~ 99	GB/T 13559—1993

2) 稀土元素加入方法。冶炼镍铬（铁）电热合金时，小容量炉子（1000kg 以下）将稀土元素直接加入炉中，大容量炉子加入出钢的钢流中。稀土元素应加入脱氧良好的钢液中，而且加入后应尽快浇注。含稀土元素钢液在炉内和钢包中，停留时间要尽量缩短。

3) 稀土元素的回收率。由于稀土元素对氧、硫具有很强的亲和力，属于化学性质很活泼的元素。通常感应炉冶炼镍铬（铁）合金的条件下，影响稀土元素回收率的主要因素有：出钢和浇注温度、钢液中氧与硫含量、保持时间等。感应炉部分返回料冶炼 Cr20Ni80 电热合金时，用质量分数为 0.30% 硅钙合金终脱氧后，将含 RE = 29%（质量分数）的稀土硅铁加入炉中，保持约 1min 后出钢，直接浇注钢锭，浇注温度为 1580℃。在此条件下，从合金钢坯取样分析稀土元素的回收率，见表 13-27。从表中数据可知，稀土元素的回收率波动在 30% ~ 50% 之间，随着稀土元素加入量的增加，回收率有下降的趋势。

表 13-27 中频感应炉冶炼 Cr20Ni80 合金稀土元素回收率

稀土加入量 ^① (质量分数, %)	炉 号	稀土元素含量 (质量分数, %)			稀土回收率 (%)
		RE	Ce	La	
0.10	209	0.040	0.024	0.008	40.0
	210	0.042	0.022	0.008	42.0
	211	0.044	0.024	0.008	44.0
0.20	105	0.089	—	—	44.5
	205	0.095	0.040	0.015	47.5
	206	0.105	0.039	0.014	50.5

(续)					
稀土加入量 ^① (质量分数,%)	炉 号	稀土元素含量 (质量分数,%)			稀土回收率 (%)
		RE	Ce	La	
0.40	201	0.136	0.052	0.016	34.0
	202	0.120	0.048	0.022	30.0
	203	0.144	0.059	0.019	36.0

① 稀土以稀土硅铁加入炉中。

6. 感应炉冶炼镍铬（铁）电热合金时返回料用量的控制

（1）使用返回料的原则 合理使用本钢种返回料，对充分利用镍铬资源和降低成本都具有重要的意义，是一项长期倡导的工作。使用返回料的基本原则是：在保证产品质量的前提下，合理地使用返回料。而忽视产品质量，只顾降低成本的做法是不可行的。

冶炼镍铬（铁）电热合金出现的冶金质量问题，如锻轧成材率低、合金冷拉质量差、快速寿命值不合格等，均与返回料有关。因此，完全按照使用返回料的原则去组织生产，对稳定和提高产品质量具有重要意义。

（2）返回料的分类与管理 镍铬（铁）电热合金冶炼使用的返回料，大致可分为下列几种：

1）本厂返回料又称本钢种返回料。这类返回料是由本厂在生产镍铬（铁）合金时，产生的合金注余、短锭、中注管、汤道、开坯切头尾、热轧冷轧、拉丝的中间废料等。这些返回料应按钢号分类存放，供冶炼配料返回使用。

2）外购高温合金废料。主要收购部件为报废的燃烧室（筒）、涡轮盘、叶片等。表 13-28 列出了高温合金部件及其化学成分。镍基高温合金部件用于冶炼镍铬电热合金；铁基高温合金板材主要用于冶炼镍铬铁合金配料。使用高温合金部件时，存在的问题是增加了冶炼合金中 Al、Ti 氧化物和氮化夹杂物数量。随着用量的增加，夹杂物数量增多，合金质量下降。

表 13-28 高温合金部件及其化学成分

牌 号	部 件	化学成分 (质量分数,%)					
		Cr	Ni	Al	Ti	Fe	其他
GH3030	燃烧室（筒）	19 ~ 22	余量	≤0.15	0.15 ~ 0.30	≤1.0	—
GH4033	涡轮盘，叶片	19 ~ 22	余量	0.55 ~ 0.95	2.2 ~ 2.7	≤1.0	B0.005
GH4180	涡轮盘，叶片	18 ~ 21	余量	1.0 ~ 1.8	1.8 ~ 2.7	≤1.5	Co≤2.0
GH1013	板材	19 ~ 22	24 ~ 28	—	0.4 ~ 1.0	—	Mo1.2 ~ 1.8 Nb0.4 ~ 0.8

3）收购的废电炉丝和带。这些电炉废加热元件的质量差、种类繁多，使用后对冶炼合金的质量影响最大。因为这类返回料存在严重的氧化层、化学腐蚀、熔盐

类或金属侵蚀等，是有色金属杂质元素和碳、氮、氧、硫的载体。使用时应进行分
类重熔精炼，但是大部分厂家直接加入炉内熔化，其后果是严重的。

（3）返回料的合理用量 作者对不同类别返回料的配入比例与钢坯成坯率进
行了试验，其结果列于表 13-29。从表中统计数据可知：钢锭的锻造成坯率随返回
比的增加而下降。返回比高于 60% 时，成坯率下降到 85.4%。炉中丝带料的配入，
急剧降低成坯率，这同其中杂质元素含量高有关。

表 13-29 中频感应炉冶炼 Cr20Ni80 合金配料组成与成坯率

新料用量 (%)	返回料用量 (%)			返回比 (%)	锻造成坯率 (%)
	废炉丝带	本钢返回料	高温合金部件		
100	—	—	—	0	93.9
60	—	40	—	40	91.0
40	—	—	60	60	90.6
30	30	—	40	70	85.4
40	60	—	—	60	25.0

注：钢锭经电渣重熔双联法冶炼。

总之，返回料的配入比应根据其质量来决定。正常情况，返回料的用量应控制
在 40% 左右，这是指使用本钢种返回料或高温合金返回料；使用废炉丝带料时，
应在重熔精炼后使用，用量应控制在 20% 左右。

13.4.3 电渣重熔镍铬（铁）电热合金的工艺操作要点

镍铬（铁）电热合金电渣重熔的目的是改善高温塑性、提高合金成材率。电
渣重熔的工艺与操作要点简介如下。

1. 镍铬（铁）合金电渣重熔工艺概况

（1）电渣重熔的工艺参数 电渣重熔采用四元渣系，由 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$
组成，具体成分列于表 13-30。重熔用渣中 CaO 的作用是加强重熔过程的脱硫效
果，因为硫对合金的热塑产生较明显的不利影响。渣中 MgO 的作用是调整渣的熔
点，使其与合金的熔点相适应，以便改善钢锭的表面质量。

表 13-30 镍铬（铁）电热合金重熔用渣的化学成分（质量分数） (%)

重熔合金	渣的化学成分				杂质含量 ≤		
	CaF_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	FeO	MnO
镍铬合金	65	25	5	5	1.00	0.50	0.50
镍铬铁合金	65	25	10	—	1.00	0.50	0.50

表 13-31 列出镍铬（铁）电热合金重熔的工艺参数。

（2）重熔过程合金化学成分的变化 重熔过程中，合金中的 C、Mn、Ni、Cr
含量未发生变化，回收率为 98% 左右。其中，铬烧量（质量分数）约为 2%；含

硅量（质量分数）约增加 10% 左右，钢锭底部增硅高于上部。主要是萤石中，SiO₂ 含量高所引起的增硅现象。通过化渣过程加铝粉脱氧，可消除增硅现象。

表 13-31 镍铬（铁）电热合金重熔的工艺参数

钢锭重量/kg	工作电压/V	工作电流/A	变压器功率/kVA
30 ~ 40	36 ~ 42	2200 ~ 2400	160
60 ~ 70	36 ~ 42	2700 ~ 2900	160
90 ~ 100	35 ~ 45	3200 ~ 3400	160

重熔过程脱硫率达到 40% 左右，最低含硫量为 0.0035%（质量分数，下同），一般含硫量小于 0.0050%。

重熔过程稀土元素烧损率高达 80% ~ 90%。但是，稀土元素的回收率比较稳定。表 13-32 列出电渣重熔镍铬合金时稀土元素的回收率。从表中回收率来看，平均值为 11.8%，波动范围在 7.2% ~ 14.4%。

表 13-32 电渣重熔镍铬合金时稀土元素的回收率

炉 号	稀土元素含量(质量分数,%)		稀土元素回收率 (%)
	自耗电极	电渣钢锭	
1023	0.30	0.034	11.3
1024	0.27	0.034	12.6
1025	0.28	0.020	7.2
1420	0.38	0.033	8.7
1421	0.36	0.052	14.4
1429	0.39	0.050	12.8
1432	0.34	0.050	13.2
1433	0.39	0.056	14.4

注：冶炼自耗电极时，混合稀土合金加入量（质量分数）为 0.50%。

2. 镍铬（铁）电热合金的重熔效果

（1）重熔后合金的塑性显著改善 电渣重熔比感应炉冶炼合金有较高的室温塑性。表 13-33 列出不同冶炼方法对 Cr20Ni80 电热合金室温力学性能的影响。

表 13-33 不同冶炼方法对 Cr20Ni80 电热合金室温力学性能的影响

冶炼方法	微合金化元素 (质量分数,%)	室温性能	
		σ_b /MPa	δ (%)
中频感应炉	—	700 ~ 780	25 ~ 30
	Ca = 0.2 ~ 0.3	800 ~ 850	35 ~ 38
电渣重熔	RE = 0.050	750 ~ 800	37 ~ 48

电渣重熔含稀土（质量分数）0.04% ~ 0.06% 的 Cr20Ni80 合金，其常温力学性能生产检验的结果列于表 13-34。每个炉号检验两只试样，从中可以看出合金的

塑性明显提高，而且稳定性良好。

表 13-34 电渣重熔 Cr20Ni80 合金的力学性能

炉 号	室温力学性能			
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)
1050	770	382	43.5	73.0
	730	328	47.5	70.5
1051	745	323	48.0	67.5
	770	352	42.0	73.5
1054	789	392	39.5	62.0
	803	368	42.5	63.5
1056	755	387	46.0	68.5
	784	416	37.0	67.5
1058	755	328	45.0	70.5
	725	410	46.0	68.5

注：试样为 $\phi 8\text{mm}$ 盘条退火。

（2）提高钢锭的成材率 电渣重熔镍铬（铁）合金钢锭表面不需扒皮，只要部分修磨即可锻轧开坯。感应炉冶炼的钢锭表面修磨量远大于电渣钢锭，部分钢锭必须扒皮。另外，电渣钢锭头尾切除量比感应炉冶炼钢锭少 8% 左右。以上两项合计，电渣钢锭的成材率高出约 10%。

（3）改善了钢锭的结晶结构 感应炉冶炼直接浇注的模铸钢锭，存在中心疏松和偏析等结晶缺陷，使钢锭内部致密性变差。电渣钢锭的结晶组织致密，无中心疏松，钢锭头尾组织均匀，有益于合金性能的均一性。

（4）重熔合金中气体含量有增加的趋势 通过对重熔前后对应炉号的 [O]、[N]、[H] 含量的分析结果表明：重熔后钢中 [O]、[N]、[H] 均有增加。其中 [O] 含量平均增加 14.5%（质量分数，下同），[N] 含量增加 19.5%，[H] 含量增加 14.3%。分析结果列于表 13-35。产生这种情况的原因，可能与自耗电极中气体含量较低有关。重熔前，自耗电极中平均 [O] 含量 0.0071%（质量分数，下同）、[N] 含量 0.0154%、[H] 含量 0.0007%。如此低含量气体，在重熔过程去除率不十分明显。另外，重熔后的气体含量，仍低于对合金塑性产生不良影响的最高允许含量（质量分数）：[O] < 0.0080%、[N] < 0.0300%、[H] < 0.0010%。

表 13-35 Cr20Ni80 电渣重熔时的除气效果

炉 号	[O] (质量分数, %)			[N] (质量分数, %)			[H] (质量分数, %)		
	电极	钢锭	增减	电极	钢锭	增减	电极	钢锭	增减
1484	0.0067	0.0086	+28	0.0143	0.0165	+15	0.0006	0.0006	0

(续)

炉 号	[O] (质量分数,%)			[N] (质量分数,%)			[H] (质量分数,%)		
	电极	钢锭	增减	电极	钢锭	增减	电极	钢锭	增减
1485	0.0061	0.0070	+15	0.0204	0.0258	+26	0.0006	0.0007	+17
1486	0.0076	0.0075	-1	0.0176	0.0167	+23	0.0008	0.0008	0
1487	0.0056	0.0073	+30	0.0153	0.0195	+27	0.0006	0.0007	+17
1488	0.0049	0.0110	+124	0.0153	0.0150	-2	0.0009	0.0009	0
1489	0.0062	0.0086	+39	0.0137	0.0171	+25	0.0007	0.0009	+29
平均	0.0062	0.0071	+14.5	0.0154	0.0184	+19.5	0.0007	0.0008	+14.3

注：取样方法：电渣钢锭重熔中期，用石英管自熔池吸出后淬水，液氮冷却保存。

13.4.4 真空感应炉冶炼镍铬（铁）电阻电热合金的工艺操作要点

电阻电热合金区别于普通电热合金之处，是它对材料电阻率值及其均一性和稳定性有较高的要求，即对合金的化学成分和合金内在冶金质量的要求更高。因此，普通冶炼方法难以满足其要求，必须采用真空冶金才能达到要求。

电阻电热材料种类较多，用量较大的为动力机车制动用电阻材料。以此为例说明真空感应炉冶炼的工艺操作要点。

1. 机车制动电阻材料概况

(1) 电阻电热材料的使用条件 电力机车和内燃机车的牵引动力为电动机与发电机组。机车在减速制动时，牵引电机产生回馈电流，这部分电流无处蓄存，必须消耗掉。于是将这部分电流通过由电阻电热材料制成的电阻器，将其变为热能而消耗掉。产生的热量经风机降温后排放到大气中，从而保护了电机并达到了制动的目的。每台机车配备容量不同的制动电阻器，每台电阻器需要 200 ~ 500kg 电阻电热合金带材。带材的厚度为 0.40 ~ 1.00mm，宽度为 65 ~ 115mm。

(2) 电阻电热材料的技术特性 要求带材的米电阻值均一和稳定。每米带材的电阻值波动范围小于 ±5%。合金带材的米电阻值计算公式如下：

$$R_L = \frac{\rho}{ab} \tag{13-12}$$

式中 R_L ——带材的米电阻 (Ω/m)；
 ρ ——合金材料室温电阻率 ($\mu\Omega \cdot \text{m}$)；
 a ——带材的宽度 (mm)；
 b ——带材的厚度 (mm)。

合金带材的米电阻值 R_L 必须均一、稳定。因为每台制动电阻器是由若干条等长度和等电阻值的带材组装而成的，每根带材的长度和电阻值是不允许改变的。因此，就要求材料米电阻值均一、稳定。欲使 R_L 值均一、稳定，必须从以下两方面入手：

1) 严格控制带材的宽度和厚度,保持带材横断面积的均一性。通常要求宽度允许公差为 $\pm 0.20\text{mm}$,厚度公差为 $\pm 0.02\text{mm}$ 。目前利用高精度纵剪机和高精度冷轧机,完全可以达到上述带材要求的公差。

2) 严格控制合金材料的室温电阻率 ρ 。合金带材的室温电阻率 ρ 较难控制。给定的允许公差为 $\pm 0.05\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。控制 ρ 值均一性和稳定性,关键是掌握镍铬铁合金中 Cr、Ni、Si、Al、Ti、Mo、W、Cu 等合金元素、残留元素含量对 ρ 值的影响。这需要通过生产实践总结经验,制定出相应的成分控制范围来指导生产。

3) 协调利用给予的 ρ 值和带材允许的公差来保证米电阻值达标。根据带材要求的 R_L 值和冷轧到成品前测定的 ρ 值,结合允许的尺寸公差,控制冷轧成品的厚度。这样可以得到理想的 R_L 值。

2. 合金元素对镍铬铁合金电阻率的影响

镍铬（铁）合金组成的奥氏体组织,具有面心立方晶格结构。这种组织结构具有最佳的相稳定性。因此,镍铬（铁）电阻电热合金 ρ 值的稳定性最好。当奥氏体中溶入原子半径大的元素时,由于晶格变形而强化,导致电阻率增大。表 13-36 列出合金元素对镍铬（铁）电阻电热合金室温电阻率的影响。

表 13-36 合金元素对镍铬（铁）电阻电热合金室温电阻率的影响

对比的内容	元素的能力序列(依次减小)							
原子半径/ $\times 0.1\text{nm}$	Ti (1.47)	Al (1.43)	W (1.41)	Mo (1.40)	Si (1.34)	Cr (1.28)	Cu (1.28)	Fe (1.27)
奥氏体固溶强化能力	Ti	Al	W	Mo	Si	Cr	—	—
电阻率的提高能力	Ti	Al	Si	Mo	Cr	Mn	Cu	Ni

(1) 镍、铬元素对合金室温电阻率的影响 表 13-37 列出镍、铬元素含量对室温电阻率的影响。

表 13-37 镍、铬元素含量对室温电阻率的影响

镍的影响 ^①			铬的影响		
含镍量 (质量分数,%)	含铬量 (质量分数,%)	$\rho/\mu\Omega \cdot \text{m}$	含铬量 (质量分数,%)	含镍量 (质量分数,%)	$\rho/\mu\Omega \cdot \text{m}$
10	20	0.74	10	90	0.70
25	20	1.00	15	85	0.90
30	20	1.04	20	80	1.09
35	20	1.04	30	70	1.18
80	20	1.09	—	—	—

① 余量为 Fe。

镍铬（铁）合金中,随着含镍量的增加 ρ 值增大。但是其作用效果不够显著。随着含铬量的增加 ρ 值增大,其作用效果比镍强。

(2) 铝、钛元素对合金室温电阻率的影响 表 13-38 列出铝、钛含量对 Cr20Ni80 合金室温电阻率的影响。从表中数据可知：铝、钛强烈提高镍铬（铁）合金的 ρ 值，是研制高电阻电热合金的重要合金化元素。

表 13-38 铝、钛含量对 Cr20Ni80 合金室温电阻率的影响

铝的影响		钛的影响	
含铝量（质量分数，%）	$\rho/\mu\Omega \cdot m$	含钛量（质量分数，%）	$\rho/\mu\Omega \cdot m$
—	1.09	—	1.09
3.0	1.33	0.25	1.14
5.0	1.38	0.50	1.20
—	—	1.00	1.28

(3) 硅元素对合金室温电阻率的影响 硅能显著提高合金的室温电阻率。当含硅量超过 2.0%（质量分数，下同）时，会引起合金脆化，正常加入量为 2.0%。含硅量对 Cr20Ni35 合金电阻率的影响见表 13-39。

表 13-39 硅和钼 + 铜对 Cr20Ni35 合金电阻率的影响（20℃）

钢 号	硅的影响		钢 号	钼、铜的影响	
	含硅量(质量分数，%)	$\rho/\mu\Omega \cdot m$		钼、铜总量(质量分数，%)	$\rho/\mu\Omega \cdot m$
Cr20Ni35	1.2 ~ 1.4	1.02 ^①	Cr20Ni35 (Si = 1.8% ~ 2.0%，质 量分数)	< 0.10	1.04
	1.4 ~ 1.8	1.03		0.30 ~ 0.37	1.05
	1.8 ~ 2.0	1.04		0.55 ~ 0.63	1.06
	2.0 ~ 2.2	1.05		0.74 ~ 0.80	1.07
	2.2 ~ 2.4	1.06		0.96 ~ 1.10	1.08 ^②

①、②该值为推算值。

(4) 钼、铜元素对合金室温电阻率的影响 钼、铜作为残留元素存在于镍铬（铁）合金中，从表 13-39 中可知：当钼、铜总量（质量分数）超过 0.40% 时，会对合金室温 ρ 值产生影响。随其总量的增加，合金的 ρ 值增大，影响到电阻电热合金 ρ 值的稳定性。

综上所述可以认为：镍铬（铁）合金的基体组成元素镍、铬、铁对合金电阻率产生一定影响，但不是很显著，少量改变其含量，对 ρ 值影响不大。钛、铝、硅、钼、铜等元素对镍铬（铁）合金的电阻率有比较明显的影响。因此，要精确控制合金的电阻率。当合金中镍、铬、铁含量一定时，主要通过控制 Al、Ti、Si、Mo、Cu 等含量来达到调控 ρ 值的目的。

3. 真空感应炉冶炼镍铬（铁）电阻电热合金用原材料的选择

(1) 全新料冶炼用原材料的选择 冶炼镍铬（铁）合金使用的原材料包括：电解镍、微碳铬铁、硅及硅铁、电解金属锰、原料纯铁等。主要控制由原材料带入的杂质元素 P、S、Pb、Sb、Sn 等和干扰元素 Al、Ti、Mo、Cu 等。针对冶炼机车

用制动电阻电热合金材料,对原材料提出下列要求:

1) 金属硅或低碳硅铁。其中,各元素含量(质量分数)为: $\text{Al} < 0.030\%$ 、 $\text{Ti} < 0.030\%$ 、 $\text{Cu} < 0.050\%$ 、 $\text{P} < 0.020\%$ 、 $\text{S} < 0.010\%$,其余应符合 GB 2881—1991 和 YB/T 4114—2003 的规定。

2) 原料纯铁。其中,各元素含量(质量分数)为: $\text{Al} < 0.030\%$ 、 $\text{Ti} < 0.030\%$ 、 $\text{Cu} < 0.05\%$ 、 $\text{Pb} < 0.0010\%$ 、 $\text{Sb} < 0.0020\%$ 、 $\text{Sn} < 0.005\%$ 、 $\text{P} < 0.010\%$ 、 $\text{S} < 0.010\%$,其余应符合 GB/T 9971—2004 的规定。

3) 微碳铬铁或真空微碳铬铁。其中,各元素含量(质量分数)为: $\text{Al} < 0.050\%$ 、 $\text{Ti} < 0.030\%$ 、 $\text{Cu} < 0.05\%$ 、 $\text{Pb} < 0.0010\%$ 、 $\text{Sb} < 0.0020\%$ 、 $\text{N} < 0.010\%$ 、 $\text{Si} < 1.0\%$ 、 $\text{P} < 0.020\%$ 、 $\text{S} < 0.020\%$,其余应符合 GB 5683—1987 和 GB 5684—1987。

4) 电解镍应符合 GB/T 6516—1997 中 N9990 以上级别的牌号。电解金属锰应符合 GB/T 051—2003 的规定。

5) 金属铬。如果选用金属铬配料时,应选用电解铬。铝热法生产的金属铬含铝量为 $0.30\% \sim 0.80\%$ (质量分数,下同),而且铝的分布不均匀。另外,使用金属铬时,还应注意含氮量高且不稳定。电解铬中含 $\text{N} = 0.040\% \sim 0.050\%$,铝热法金属铬中含 $\text{N} = 0.010\% \sim 0.250\%$ 。

(2) 部分返回料冶炼时炉料质量的控制 采用部分返回料冶炼时,为了保证冶金质量,必须实行以下措施对本合金返回料进行加工处理:

1) 本合金返回料进行重熔处理。使用前应利用感应炉重熔、精炼后浇注成棒料,进行化学分析评定,合格后方可配入新料使用。使用前应对铸棒进行除锈处理,去除表面氧化层。

2) 返回料的配入比例合理。根据产品的质量要求,通过生产实践确定配入比例。按照常规经验,返回料的配入比例应不超过 30%。

3) 整炉报废的钢锭可改锻后直接返回使用。

4) 返回的电阻带废料应单独重熔处理,单独使用,便于质量分析。

(3) 返回料带入微量钼、铜元素的处理方法 真空感应炉冶炼机车制动电阻电热合金 Cr20Ni35 时,合金中含有微量钼、铜元素。研究表明:钼、铜固溶于奥氏体后,引起晶格结构畸变,使合金电阻率增加。为了稳定合金室温电阻率,可以通过调整合金的含硅量来抵消钼、铜的影响。表 13-40 列出了 Cr20Ni35 合金中钼、铜总量与含硅量的配置。这是为了稳定控制 Cr20Ni35 合金的室温电阻率 $\rho = 1.04 \mu\Omega \cdot \text{m}$,不同钼、铜总量与相应含硅量的配置关系。因为硅在合金中是增加 ρ 值的元素,随着含硅量的提高, ρ 值增大。为了抵消钼、铜对 ρ 值的影响,随其残留总量的增加,相应降低含硅量,达到稳定 ρ 值的目的。研究结果还表明:钼、铜残留量(质量分数)在 1.20% 以下时,对合金的热加工塑性等性能基本没有影响。利用这一思路,可以处理残留铝、钛等微量元素。

表 13-40 Cr20Ni35 合金中钼、铜总量与含硅量的配置

钼、铜总量（质量分数,%）	配入硅量（质量分数,%）	合金室温电阻率/ $\mu\Omega\cdot m$
<0.40	1.8~2.0	1.04
0.40~0.70	1.5~1.8	1.04
0.70~1.20	1.2~1.6	1.04

4. 真空感应炉冶炼电阻电热合金时的脱硫操作

硫与铁、镍能形成低熔点共晶化合物，沿晶界析出，降低高镍合金和镍基合金的常温和高温塑性。通常要求镍铬（铁）合金把含硫量控制在 0.010%（质量分数，下同）以下。当合金含 $S\leq 0.005\%$ ，显著提高塑性和韧性。降低镍铬（铁）合金含硫量，对 Cr20Ni35 合金具有特殊的意义。因为电阻带材要求合金具备良好的冷轧塑性。

真空感应炉冶炼镍铬（铁）合金的脱硫操作，有以下两种方法：

（1）碱性预熔渣脱硫法 预熔渣的组成（质量分数）： $CaO=70\%\sim 80\%$ 、 $CaF_2=20\%\sim 30\%$ 。利用单相石墨电极化渣炉熔化，用铝粉脱氧后，冷却破碎至 0~10mm 使用。脱硫时，使用预熔渣量（质量分数）为 0.20%~0.30%。

有两种使用方法供选用：一种是装料前，将脱硫渣装入坩埚底部，然后装入炉料，在熔化期脱硫；另一种是在精炼期末，炉内真空度保持在 1Pa 左右时，将脱硫渣加至钢液表面，大功率搅拌 1~2min 并保持一定时间后，出钢除渣。这两种脱硫操作的脱硫率达到 50%~70%。脱硫后最低含硫量（质量分数）为 0.0030%。

（2）沉淀脱硫法 真空精炼末期，钢液碳脱氧之后出钢浇注前，向炉中加入沉淀脱硫剂。适合电阻电热合金使用的脱硫剂有：钙镁合金（ $Ca=30\%$ 、 $Mg=70\%$ ，质量分数）、镧铈合金（ $RE>98\%$ ，质量分数）、稀土金属钇（ $Y>98\%$ ，质量分数）。脱硫剂的加入量（质量分数）为 0.10%~0.20%。

加入方法：钙、镁合金加入前，炉中应充入 30kPa 氩气，控制钙、镁元素的挥发，其脱硫率可达到 60% 以上。稀土元素和混合稀土合金均在正常冶炼真空度下加入，加入后大功率搅拌 1~2min，立即出钢浇注。最低含硫量（质量分数）可以达到小于 0.005%。

采用以上两种脱硫操作时，炉内应有除渣器，或出钢时有挡渣器，以减少脱硫渣对合金的污染。

5. 真空感应炉冶炼电阻电热合金时的降氧和脱氮操作

在镍铬（铁）合金中，氧、氮均为降低合金塑性和韧性的有害元素。其中，氮的危害性更大，随含氮量的增加，合金屈服强度升高，冷、热加工变形抗力增大，对合金冷轧性能产生不良影响。氧、氮含量对 Cr20Ni80 合金室温力学性能的影响见表 13-41。表中数据表明：合金中氧、氮含量升高，会明显增加屈服强度和降低塑性。为此，在冶炼要求冷轧性能良好的电阻电热合金时，必须尽力降低合金

中氧、氮含量。

表 13-41 氧、氮含量对 Cr20Ni80 合金力学性能的影响

[O] (质量分数,%)	[N] (质量分数,%)	室温力学性能			
		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)
0.0094	0.0460	740	465	33.0	74.0
0.0049	0.0321	750	355	45.2	73.0

注：[O]、[N] 取自钢包，力学性能用 $\phi 10\text{mm}$ 盘条退火后测得。

真空感应炉内脱氧和降氮是紧密相连的过程，在脱氧过程中伴随着降氮，而降氮则必须通过碳氧沸腾才能进行。因此，为了达到脱氧和降氮的目的，应采取下列具体操作。

(1) 做好熔化末期开始的碳氧沸腾操作

1) 保证真空下碳氧反应顺利进行。熔化期炉料中含硅量（质量分数）应控制在 0.40% 以下，高硅含量钢液将抑制碳氧反应的进行。

2) 熔清后 10 ~ 15min 内保持钢液沸腾。熔清后 10 ~ 15min 内是最好的降氮时间。期间应保持钢液温度在 1550℃ 左右，真空度为 20 ~ 50Pa，即可达到良好的脱氮效果。因为液体合金中不含强氮化物形成元素 Al、Ti、Zr、Nb 等。氮主要呈溶解状态， Cr_2N 和 CrN 已完全分解。生产实践表明：符合上述情况的高镍合金，在 10Pa 左右真空度下，在碳氧反应的作用下，氮含量（质量分数）很快降至 0.0050% 左右。通过熔化末期钢液的轻沸腾，可以达到脱氮的目标，随后转入精炼期操作。

(2) 精炼期钢液的深度脱氧操作 低硅、低氮钢液转入精炼期，首先提高炉内真空度达到 1 ~ 5Pa，温度约 1580℃ 左右。清除液面浮渣（熔化期脱渣），向液面加入石墨块进行脱氧，用量以不影响合金含碳量为准（成品中碳的质量分数为 0.03% ~ 0.05%）。

(3) 合金的终脱氧操作 真空冶炼镍铬（铁）电阻电热合金时，在出钢前，终脱氧不推荐使用镍镁合金，可以使用硅钡合金（合金中各元素质量分数：Si = 35% ~ 45%、Ba = 20% ~ 30%、Al ≤ 30%）终脱氧。用量以含硅量允许值而定。

综上所述，真空感应炉冶炼镍铬（铁）电阻电热合金时，在化学成分控制、杂质元素含量、冶金质量等方面能达到预定的目标。生产实践证明：真空感应炉冶炼工艺方法，是完全适合生产电阻电热合金的。

第 14 章 铁铬铝电热合金的冶炼

14.1 铁铬铝电热合金概况

14.1.1 铁铬铝电热合金的含义

铁铬铝电热合金是电热合金的最重要分支。它以 Fe、Cr、Al 三元素为基体，具有铁素体组织和高的室温电阻率，能将电能有效地转化为热能的合金材料。它是电热合金中最廉价的材料，也是使用温度最高和应用最广的电热合金材料。

14.1.2 铁铬铝电热合金的分类

铁铬铝电热合金按照使用温度的高低，可分为超高温级、高温级、中温级、低温级铁铬铝电热合金四种类别。

1. 超高温级铁铬铝电热合金

超高温级铁铬铝电热合金制成的电热元件，其元件表面温度可达到 1400℃。主要用于制造工作温度为 1200 ~ 1300℃ 的电加热器具的加热元件。例如，0Cr24Al6RE、0Cr27Al7Mo2 等合金。

2. 高温级铁铬铝电热合金

高温级铁铬铝电热合金制成的电热元件，其元件表面温度可以达到 1300℃。主要用于制造工作温度为 1100 ~ 1200℃ 的电加热器具的加热元件。例如，0Cr21Al6Nb、0Cr25Al5 等合金。

3. 中温级铁铬铝电热合金

中温级铁铬铝电热合金制成的电热元件，其元件表面温度允许达到 1100℃。主要用于制造工作温度为 900 ~ 1000℃ 的电加热器具的加热元件。例如，0Cr19Al5、0Cr20Al3 等合金。

4. 低温级铁铬铝电热合金

低温级铁铬铝电热合金制成的电热元件，其元件表面温度允许达到 950℃。主要用于制造工作温度为 750 ~ 850℃ 的电加热器具的加热元件。例如，0Cr19Al3、0Cr13Al4 等合金。

14.1.3 铁铬铝电热合金的化学成分

1. 标准牌号铁铬铝电热合金的化学成分

中国、日本、德国、美国、俄罗斯等国家标准中纳入的铁铬铝电热合金的化学

成分见表 14-1。

2. 企业标准牌号铁铬铝电热合金的化学成分

由中国、日本、瑞典等国的部分生产铁铬铝电热合金的工厂颁布的标准中，所列出的铁铬铝电热合金的化学成分见表 14-2。

14.1.4 铁铬铝电热合金的特性

铁铬铝电热合金的特性，与镍铬（铁）电热合金相比有很大不同。铁铬铝电热合金的主要特性表现在以下几个方面。

1. 铁铬铝合金的组织结构

铁铬铝三元合金在常温下的相图如图 14-1 所示。铁铬铝电热合金的合金元素含量（质量分数）：Cr=12%~28%、Al=3%~7%，余量为 Fe。从合金相图中可知：铁铬铝电热合金的金相组织为 α 相，即铁素体组织。而且从室温至熔点不发生相变的均为铁素体。

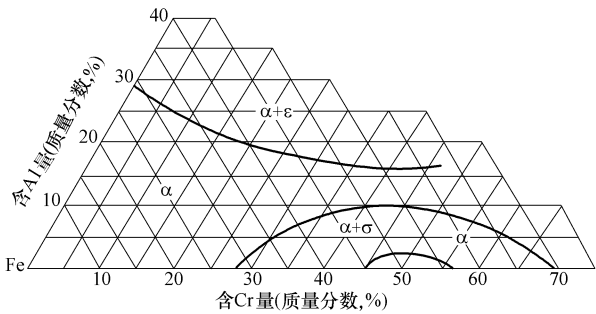


图 14-1 铁铬铝三元合金在常温下的相图

作为电热合金，除基体元素 Fe、Cr、Al 外，还含有 Si、Mn、P、S、C、N 等元素。这些元素中除 C、N 外，含量都很少，对合金相组织结构的影响很小，而碳、氮对三元合金的组织结构产生较大的影响。通常铁铬铝电热合金中，含碳量为 0.05%~0.15%（质量分数，下同），含氮量为 0.0050%~0.0100%。由于碳、氮在铁素体中溶解度很低，常温下，碳在含 Cr26%（质量分数）的钢中的溶解度小于 0.0040%，氮的溶解度小于 0.0060%。因此，电热合金中多余的 C 和 N 将形成碳化铬 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 、 $(Cr, Fe)_7C_3$ 和氮化铬 Cr_2N 、CrN。这些碳化物和氮化物沿铁素体晶界析出后，显著降低铁铬铝合金的塑性，使合金出现常温脆化现象。

含铬量（质量分数）接近 28% 的铁铬铝合金，还会析出金属间化合物，使合金产生中温区脆性。

以上是铁铬铝三元合金的组织结构特性和铁铬铝电热合金产生脆性组织的原因。

表 14-1 各国标准中铁铬铝电热合金的化学成分 (质量分数,%)

合 金 牌 号		Cr	Al	C ≤	Si ≤	Mn ≤	P ≤	S ≤	Ni ≤	Fe	其他
GB/T 1234	1Cr13Al4	12.0 ~ 15.0	4.0 ~ 6.0	0.12	1.00	0.70	0.025	0.025	0.60	余量	—
	1Cr20Al3	18.0 ~ 21.0	3.0 ~ 4.2	0.10	1.00	0.70	0.025	0.025	0.60	余量	—
	0Cr23Al5	20.5 ~ 23.5	4.2 ~ 5.3	0.06	0.60	0.70	0.025	0.025	0.60	余量	—
	0Cr21Al6	19.0 ~ 22.0	5.0 ~ 7.0	0.06	1.00	0.70	0.025	0.025	0.60	余量	—
	0Cr25Al5	23.0 ~ 26.0	4.5 ~ 6.5	0.06	0.60	0.70	0.025	0.025	0.60	余量	—
	0Cr21Al6Nb	21.0 ~ 23.0	5.0 ~ 7.0	0.05	0.60	0.70	0.025	0.025	0.60	余量	Nb = 0.50
	0Cr27Al7Mo2	26.5 ~ 27.8	5.0 ~ 7.0	0.05	0.40	0.20	0.025	0.025	0.60	余量	Mo = 1.8 ~ 2.2
ASTM B603	I	20 ~ 24	5.00 ~ 6.00	—	—	—	—	—	—	余量	—
	II A	20 ~ 24	4.75 ~ 5.75	—	—	—	—	—	—	余量	
	II B	20 ~ 24	4.00 ~ 5.25	—	—	—	—	—	—	余量	
	III	13 ~ 16	3.75 ~ 4.75	—	—	—	—	—	—	余量	
	IV	12 ~ 15	2.75 ~ 3.75	—	—	—	—	—	—	余量	
JIS C2520	FCH(R)W1	23 ~ 26	4 ~ 6	0.10	1.5	1.0	—	—	—	余量	—
	FCH(R)W2	17 ~ 21	2 ~ 4	0.10	1.5	1.0	—	—	—	余量	
DIN 17470	CrAl25 5	25	5	—	—	—	—	—	—	余量	—
	CrAl20 5	20	5	—	—	—	—	—	—	余量	
	CrAl14 4	14	4	—	—	—	—	—	—	余量	
ГОСТ 10994	X13IO4	12.0 ~ 15.0	3.5 ~ 5.5	0.15	1.00	0.70	0.035	0.025	0.60	余量	Ti ≤ 0.30
	OX23IO5	21.5 ~ 24.5	4.5 ~ 5.5	0.06	0.70	0.50	0.025	0.020	0.60	余量	Ti ≤ 0.30
	OX23IO5A	21.5 ~ 23.5	4.6 ~ 5.3	0.05	0.60	0.30	0.020	0.015	0.60	余量	Ti ≤ 0.30
	OX27IO5A	26.0 ~ 28.0	5.0 ~ 5.3	0.05	0.60	0.30	0.020	0.015	0.60	余量	Ti ≤ 0.30

表 14-2 部分厂标中铁铬铝电热合金的化学成分 (质量分数) (%)

合 金 牌 号		Cr	Al	Ni	Fe	C ≤	Si ≤	Mn ≤	P ≤	S ≤
中国	0Cr24Al6R(HRE)	23.0 ~ 25.0	5.5 ~ 6.5	Re, Ti	余量	0.03	0.30	0.30	0.020	0.020
	0Cr25Al5A	23.2 ~ 25.0	5.0 ~ 5.8	—	余量	0.05	0.50	0.45	0.025	0.025
	0Cr19Al5	18.0 ~ 20.0	4.0 ~ 5.5	—	余量	0.06	0.70	0.45	0.025	0.025
日本	PX-PM-D(Cr23Al6) ①	22.0 ~ 24.0	5.5 ~ 6.5	—	余量	0.03	0.30	0.30	0.020	0.020
	PX-C(Cr26Al7.5)	25.0 ~ 27.0	7.0 ~ 8.0	Co, Re	余量	0.02	0.30	0.30	0.020	0.020
	PX-DS(Cr23Al6)	22.0 ~ 24.0	5.5 ~ 6.5	—	余量	0.03	0.30	0.30	0.025	0.025
	PX-D(Cr23Al5.5)	22.0 ~ 24.0	5.0 ~ 6.0	—	余量	0.05	0.70	0.60	0.025	0.025
瑞典	KanthalAPM(Cr22Al5.8) ①	20.5 ~ 23.5	5.5 ~ 6.0	Co	余量	0.03	0.30	0.30	0.020	0.020
	KanthalA. AF(Cr22Al5.3)	20.5 ~ 23.5	5.0 ~ 5.8	Co, Re	余量	0.05	0.60	0.45	0.025	0.025
	Kanthal D(Cr22Al5.0)	20.5 ~ 23.5	4.5 ~ 5.5	—	余量	0.06	0.60	0.45	0.025	0.025
	Kanthal LT(Cr19Al3)	18.0 ~ 20.0	3.0 ~ 4.0	—	余量	0.06	0.70	0.45	0.025	0.025
	Alkrothal14(Cr15Al4)	14.0 ~ 16.0	3.5 ~ 4.5	—	余量	0.12	0.70	0.45	0.025	0.025

① 用粉末冶金方法制炼的合金。

2. 铁铬铝合金的抗氧化性能

铁铬铝电热合金具有优良的抗氧化性能。优良的抗氧化性能首先归功于铝的作用，其次为铬和稀土元素的作用。因为在高温氧化气氛中，铝、铬在电热元件表面形成致密的保护膜。保护膜的组成以 Al_2O_3 为主， Cr_2O_3 为辅，稀土化合物增强了氧化膜与基体金属的结合强度。总之，在铝、铬和稀土元素三者的共同作用下，使铁铬铝电热合金保持了优良的高温抗氧化性能。

铁铬铝电热合金的氧化特点：

(1) 合金的氧化反应过程 铁铬铝合金的氧化过程，可分为低温氧化阶段和高温氧化阶段。

1) 低温氧化阶段。发生在 700°C 以下，主要是铝、铬、铁元素的氧化。



2) 高温氧化阶段。发生在 700°C 以上，主要发生铝还原 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 的反应。



从合金的高温氧化特点可知：在高温下，合金中的铝不断地从金属内部向氧化膜内扩散，使氧化膜中 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 含量下降，使 Al_2O_3 含量增加。 700°C 时氧化膜中 Al_2O_3 的质量分数为 26%， 1000°C 时增加为 35.5%， 1200°C 时达到 98.7%。随着氧化膜中 Al_2O_3 数量的增加，膜的保护作用增强。

(2) 铝、铬元素的抗氧化能力 铁铬铝电热合金在 1000°C 以下温区内，合金的抗氧化能力由铝、铬两元素共同承担。当温度高于 1000°C 以上时，氧化膜的组成转变为以 Al_2O_3 为主之后，合金的抗氧化能力将以铝为主。这是铁铬铝电热合金抗氧化性能的特点。

(3) 稀土元素在铁铬铝合金抗氧化性能方面的作用 生产实践证明，微量稀土元素能降低合金的氧化速度，提高合金的抗氧化性能。在铁铬铝电热合金中，稀土元素的作用有两点：一是稀土元素能增加氧化膜同基体金属的附着力；二是能消除氧化膜的内部缺陷，增加膜的致密性。在稀土元素的参与下，铁铬铝合金的抗氧化性能得到显著的提高。

总之，铝、稀土、铬三元素的共同作用，使铁铬铝电热合金具有了优良的抗氧化性能。

3. 铁铬铝合金的室温电阻率

与镍铬（铁）电热合金相比，铁铬铝电热合金具有更高的室温电阻率。表 14-3 列出了典型牌号电热合金的室温电阻率。从表中数据可以看出：由于铁铬铝合金含铝量高，而铝是提高电阻率的主要元素，因此随着铁铬铝合金中，含铝量的增加，电阻率升高。含 Al 的质量分数为 7.5% 的合金，室温电阻率达到 $1.6\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。

表 14-3 典型牌号电热合金的室温电阻率

合 金	电阻率/ $\mu\Omega \cdot m$	合 金	电阻率/ $\mu\Omega \cdot m$
Cr20Ni80	1. 09	0Cr25Al5	1. 42
Cr15Ni60	1. 11	0Cr21Al6Nb	1. 43
0Cr19Al3	1. 23	0Cr24Al6R	1. 45
1Cr13Al4	1. 25	0Cr27Al7Mo2	1. 53
0Cr23Al5	1. 35	0Cr26Al7. 5	1. 60

但是，铁铬铝合金中含铝量不能继续增加，目前用熔化法生产的合金中，最高含铝量为 7.5%（质量分数，下同）。因为随合金含铝量的增高，铁铬铝的脆性增大，含铝量超过 7% 的合金，很难进行冷、热加工。铁铬铝合金中，增加电阻率的元素铬，其含量也限制在 27% 以下。当合金中含 Cr = 28% 时，会出现 σ 相而使合金脆化。因此，继续提高铁铬铝电热合金的室温电阻率有一定难度。

铁铬铝电热合金的电阻率的均一性和稳定性，不如镍铬（铁）电热合金。因为铁铬铝合金为铁素体组织，其稳定性比奥氏体组织差。另外，铁铬铝合金中铝容易偏析，使合金电阻率均一性变差。

4. 铁铬铝合金的力学性能

铁铬铝合金的力学性能特点是室温强度高，塑性和韧性低；高温强度、塑性和韧性低。

（1）铁铬铝合金的室温力学性能 铝对铁素体的固溶强化作用很强，随着含铝量的增加，铁铬铝合金的室温强度升高，塑性下降。表 14-4 列出铝对铁铬铝合金室温力学性能的影响。

表 14-4 铝对铁铬铝合金室温力学性能的影响

化学成分(质量分数,%)			抗拉强度 /MPa	伸长率 (%)	硬度/ HBW
Al	Cr	C			
3. 30	24. 47	0. 04	557	20. 0	175
5. 00	25. 00	0. 05	701	18. 0	200
10. 00	25. 00	0. 05	882	—	225

表 14-5 列出 0Cr25Al5 合金热轧盘条，经 820℃ 退火淬水后的室温力学性能。其强度高于镍铬（铁）合金 Cr20Ni35、Cr20Ni80，但伸长率仅为后者的 30% 左右。

铁铬铝合金为铁素体合金，其特点就是室温强度高而塑性差。随着合金中 Cr、Al、Si、C、N 含量的升高，其特点更加突出。因此，改善合金室温塑性，要从降低 C、N 杂质含量，低控 Cr、Al、Si 含量入手。

（2）铁铬铝合金的高温力学性能 铁铬铝合金中，大部分牌号合金用于 1000℃ 以上高温区，因此要求合金具有良好的高温强度。实际上，铁铬铝合金的高温强度不能令人满意。

表 14-5 0Cr25Al5 合金的室温力学性能

编 号	力 学 性 能		
	σ_b /MPa	δ (%)	φ (%)
101	842	15.5	66.9
102	825	15.9	69.8
103	842	13.9	67.4
201	829	14.8	67.4
202	828	14.8	68.8
203	838	14.8	68.3

注：试样为 $\phi 8\text{mm}$ 盘条退火淬水。

表 14-6 列出 0Cr25Al5 合金在不同温度的力学性能。从表中强度和冲击韧度数据可以看出，当温度为 1000℃ 时，上述性能显著下降。

表 14-6 0Cr25Al5 合金在不同温度的力学性能

试验温度/℃	σ_b /MPa	δ (%)	$\alpha_K/(J/cm^2)$
20	652	18.5	7.4
200	601	23.2	123
400	562	22.4	188
600	333	31.0	186
800	71	67.0	270
1000	25	90.8	161
1200	5.9	—	—

表 14-7 列出铁铬铝合金与部分镍铬（铁）合金在 600 ~ 1200℃ 区间的蠕变强度。从这些数据中同样可以看出：当温度达到 1000℃ 时，铁铬铝合金的蠕变强度急剧下降。

表 14-7 电热合金的高温蠕变强度

合 金	1000h、变形量 1% 时的蠕变强度/MPa						
	600℃	700℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
Cr20Ni80	80.0	40.0	15.0	9.0	4.0	1.5	0.5
Cr15Ni60	80.0	40.0	15.0	9.0	4.0	1.5	0.5
Cr20Ni30	40.0	20.0	15.0	9.0	4.0	1.5	—
Cr25Al5	100.0	45.0	6.0	2.5	1.5	0.3	0.1
Cr20Al5	40.0	45.0	6.0	2.5	1.0	0.3	0.1
Cr14Al4	16.0	8.0	4.0	2.0	0.8	—	—

铁铬铝合金的高温短时拉伸和高温蠕变强度，在 900℃ 以上发生明显下降。其原因是含铝、铬元素很高的铁素体合金，在高温下晶粒粗化，导致强度急剧下降所致。

综上所述，铁铬铝合金的室温和高温力学性能，与镍铬（铁）合金相比存在不足之处，主要表现在室温塑性和韧性低，给合金的冷加工性能带来不利影响；合金的高温强度低、脆性大，给合金的使用带来不利影响。改善铁铬铝合金的以上缺点，其中重点是要降低合金中碳、氮含量，以改善合金的冷加工塑性。另外，利用微量合金化稀土元素和钛来阻缓合金高温晶粒粗化的趋势。

5. 铁铬铝合金的工艺性能

电热合金工艺性能的主要内容包括：热加工性能、冷加工性能和焊接性等。铁铬铝合金的工艺性能比镍铬（铁）合金要差。因为前者属于铁素体合金，后者属于奥氏体合金。奥氏体合金具有优良的加工工艺性能。

尽管铁铬铝合金的工艺性能差，但在电热合金的生产方面，国内总结出了一整套铁铬铝电热合金的热、冷加工工艺经验，用于指导生产。

（1）合金的热加工性能特点 合金在高温下仍为铁素体组织，但从 720 ~ 780℃起，铁素体晶粒开始长大；900℃以上快速长大；1000℃以上急速长大。晶粒粗化后，合金的脆性升高、塑性下降。因此，铁铬铝合金进行热加工时，900℃以上要快速升温，到 1180 ~ 1200℃均温时，要缩短保持时间，快速锻轧。

表 14-8 列出电热合金在高温保温后的晶粒度。从表中数据可知：铁素体合金晶粒长大速度，远远快过奥氏体合金。而且当温度高于 1000℃时，铁素体晶粒急速粗化。另外，向合金中加入适量稀土元素，可以减缓铁铬铝合金高温时晶粒粗化的速度，有利于改善合金的热加工性能。

表 14-8 电热合金在高温保温后的晶粒度

合 金	2h 保温后合金的晶粒度评级			
	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
Cr20Ni80	6 ~ 7	6 ~ 7	5	5
Cr20Ni80 + 0.2RE	7 ~ 8	6 ~ 7	6 ~ 7	5 ~ 6
0Cr25Al5	2 ~ 3	1 ~ 2	1	> 1
0Cr25Al5 + 0.2RE	3 ~ 4	3	2	1 ~ 2

（2）合金的冷加工性能特点 铁素体合金中存在的碳化物和氮化物自高温冷却过程中析出后，会降低铁铬铝合金的冷加工塑性。为此，铁铬铝合金经高温开坯和热轧后，应立即进行淬水冷却，减少碳化物和氮化物的析出，改善合金的室温塑性，以利于进行冷变形加工。

（3）合金的焊接性 铁铬铝合金的焊接性差。焊后焊缝和热影响区由于晶粒粗化而使金属的塑性下降，强度提高，出现脆化现象。这是铁铬铝合金存在的缺点。目前采用氩弧点焊、焊后快冷的方法，可以减轻焊缝的脆化现象，但是不能完全解决问题。采用含稀土氧化物作药皮的专用焊条，可以保持焊缝具有一定塑性。采用专门为铁铬铝电热合金丝材、带材设计的连接方式焊接，可以保持引出棒与电

热元件接头处具有较高的强度。

6. 铁铬铝合金的脆化倾向

铁素体的脆化倾向在铁铬铝合金中表现得更加显著。铁素体溶解大量的铬和铝之后，形成的合金铁素体就具有更大的脆化倾向。这就形成铁铬铝合金的脆性本质。其脆化倾向主要表现在以下四个方面：

(1) 铁铬铝合金的低温脆性 低温脆性主要表现在常温或 0℃ 附近，合金的塑性急剧下降而脆化。图 14-2 示出 0Cr25Al5 合金的脆性转变温度。从图中可以看出：脆性转变温度出现在 20℃ 附近。随着合金中 C、N 含量的增加，铁铬铝合金的脆性转变温度升高。铁铬铝合金钢锭、钢坯在冬季气温较低时，容易发生裂纹，其原因就是钢中 C、N 含量高，使脆性转变温度上移的结果。

另外，由于 C、N 在铁素体内的溶解度极低，常温下碳的溶解度小于 0.004%，氮的溶解度小于 0.006%。通常铁铬铝合金的含碳量为 0.06%（质量分数，下同），含氮量为 0.009%。多余的碳、氮同合金铬形成碳化物 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 和氮化物 Cr_2N 、 CrN 。当合金在高温加热和随后的冷却过程中，即使以极快的速度冷却，也难以防止碳化物和氮化物沿铁素体晶界析出。这些化合物析出后，合金的塑性急剧下降，脆性增强。这就是铁铬铝合金的低温或常温脆性的表现。

降低合金中碳、氮含量，是改变低温脆性的治本措施。把铁路铝合金中 C + N 总量（质量分数）降低到小于 0.010% 时，可以显著提高合金的塑性，减弱合金的低温脆性。

(2) 铁铬铝合金的 475℃ 脆性 含铬量超过 15%（质量分数，下同）的 Fe-Cr 合金，在 400 ~ 500℃ 下长期保持后，合金会出现硬度升高、塑性下降的现象，通常把这种现象称为 475℃ 脆性。铁铬铝合金的含铬量大多超过 20%，同时还加入了铝、钛、铌等元素加剧了这种脆性。由于合金的加工和使用温度均不会在此温区作长时间停留，故在生产和使用时的危害不突出。产生 475℃ 脆性的原因，是在此温区长时间保持后，合金中析出富铬和富铁的 α' 相，导致合金脆化。

消除合金 475℃ 脆性的方法，是将合金加热到 550℃ 以上保温，使 α' 相重新溶解于铁素体后快冷，合金的塑性得到恢复。

(3) 铁铬铝合金的 σ 相脆性 铁铬铝合金中含铬量（质量分数）大于 27% 时，从图 14-1 中可知，有产生 σ 相的可能。 σ 相是一种富铁铬的金属间化合物，

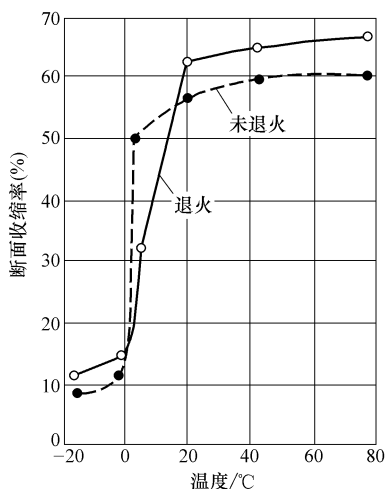


图 14-2 0Cr25Al5 合金
的脆性转变温度

它沿铁素体晶界析出时,会导致合金脆化。但是, σ 相的析出条件是在温度为 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 长时间保持时才会析出。高于 800°C 加热后,又会自行溶解消失,合金的塑性相应恢复。因此, σ 相脆性对铁铬铝合金的生产影响不大,使用时避免在 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 长时间停留。

(4) 铁铬铝合金的高温脆性 铁铬铝合金的高温脆性,是指合金铁素体在高温下,晶粒粗化而引起合金塑性下降而脆化的现象。这种高温脆化现象,给铁铬铝合金在高温下的使用寿命带来极不利的影响。

铁铬铝合金的再结晶温度为 $720 \sim 780^{\circ}\text{C}$ 。超过此温度,铁素体晶粒开始长大;超过 900°C 加速长大; 1000°C 以上急速长大; 1200°C 时铁素体晶粒度大于1级。随着合金晶粒长大,塑性下降、脆性增加,最终导致加热元件的断裂。

目前通过向铁铬铝合金中加入少量钨、铈、钇来减轻晶粒粗化速度,但不能阻止粗化的趋势。铁素体晶粒高温粗化现象,对铁铬铝合金的使用寿命带来极其不利的影响。

综上所述,铁素体合金存在的脆化倾向,在铁铬铝电热合金中均有所体现。对于铁铬铝电热合金的生产和使用来说,低温脆性和高温脆性的影响,大于中温 α' 相和 σ 相脆性的影响。作为铁铬铝电热合金,应尽力降低碳、氮含量、这是改善合金性能的重要方向。降低合金中的碳、氮含量,对提高产品质量具有重要作用。

14.2 合金元素在铁铬铝电热合金中的作用

14.2.1 铬元素的作用

铬是铁铬铝合金中的组成元素,在合金中的作用有以下几个方面。

1. 组成合金的基本元素

铬是铁素体形成元素,在形成和扩展 α 相区起着重要的作用。铬与铁的原子半径很接近,铬为 0.128nm ,铁为 0.127nm ,铬与铁可以形成互溶性很强的连续固溶体。当加入大量铝之后,未产生任何化合物而仍保持单一的铁素体组织。

2. 提高合金的电气物理性能

铬是提高铁铬铝合金室温电阻率的重要合金元素,其作用仅次于铝。图14-3示出铬对铁铬铝合金室温电阻率的影响。随着含铬量的增加,合金电阻率显著增长。

铬还是降低铁铬铝合金电阻温度系数的

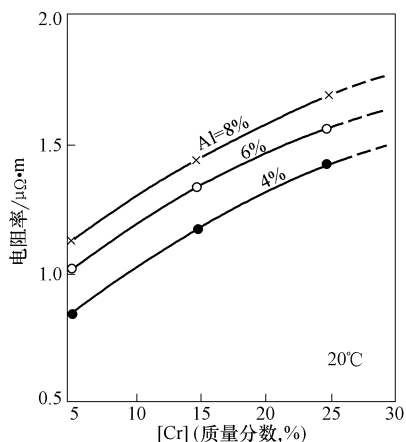


图 14-3 铬对铁铬铝合金电阻率的影响

元素。铬对铁铬铝合金电阻温度系数 α 的影响见表 14-9。从表中数据可知：随着合金中含铬量的增加，合金的电阻温度系数降低。这对保持电加热元件功率的稳定起到重要的作用。

表 14-9 铬对铁铬铝合金电阻温度系数 α 的影响

Cr(质量分数,%)	Al(质量分数,%)	$\alpha/^{\circ}\text{C}^{-1}(20^{\circ}\text{C})$
13	4	130×10^{-6}
19	4	92×10^{-6}
25	5	58×10^{-6}
30	5	40×10^{-6}

3. 提高合金的抗氧化和耐大气腐蚀性能

铁铬铝电热合金含铬量（质量分数）为 13% ~ 28%。合金中的铬首先保持了耐大气腐蚀，同时保持了合金在 1000℃ 以下使用时的抗氧化性能。随着含铬量的增加，铁铬铝合金的耐蚀性和抗氧化性能提高。铬对铁铬铝合金抗氧化性能的影响见图 14-4a。

4. 对合金力学性能的作用

随着铁铬铝合金中含铬量的增加，合金室温强度提高、塑性下降，不利于合金的冷变形加工。表 14-10 列出铬对铁铬铝（其中铝的质量分数为 4.5% ~ 5.2%）合金室温力学性能的影响。随着合金中含铬量的增加，合金的高温强度提高，明显提高了铁铬铝合金 900℃ 以上蠕变强度。

表 14-10 铬对铁铬铝合金室温力学性能的影响

Cr(质量分数,%)	Al(质量分数,%)	σ_b/MPa	$\delta(\%)$	HBW
9.8	4.5	600	26.5	130
15.8	5.1	650	22.0	170
25.0	5.0	710	18.0	200
30.0	5.2	810	9.0	250

14.2.2 铝元素的作用

铁铬铝电热合金中，铝是与铬起同等重要作用的合金元素。铝在合金中的作用，主要表现在保持合金高温下的抗氧化性能和对合金室温电阻率作出的贡献。

1. 保持合金高温抗氧化性能

铁铬铝电热合金的使用温度，比镍铬（铁）电热合金高 200 ~ 300℃，主要归功于铝的作用。铁铬铝合金中含铝量（质量分数）为 3% ~ 7%，铝显著地提高了铁铬铝合金的抗氧化性能，从而提高了合金的使用温度。

图 14-4b 示出铝含量对铁铬铝合金在 1200℃ 时抗氧化性能的影响。合金的氧化失重值随含铝量的增加而下降，在 Cr = 25%（质量分数，下同）的合金中，含铝

量为 5% 时, 氧化失重值降低到小于 $0.5\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

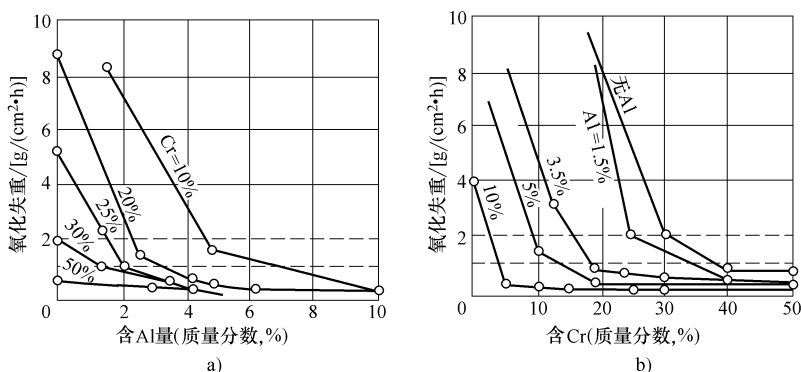


图 14-4 铬、铝含量对铁铬铝合金在 1200°C 时抗氧化性能的影响

a) 铬的影响 b) 铝的影响

铝提高铁铬铝合金高温抗氧化性能的原因: 用 X 射线分析合金表面氧化层表明, 铁铬铝合金在 700°C 以下时, 氧化膜中含有 Al_2O_3 、 FeO 、 Cr_2O_3 氧化物; 700°C 以上时, 氧化膜中的氧化物以 Al_2O_3 为主, 并含有少量 FeO 和 Cr_2O_3 ; 当温度达到 1200°C 时, 氧化膜中 Al_2O_3 含量 (质量分数) 达到了 98.7%。由此可见, 合金抗氧化能力主要来源于铝在合金表面形成保护性 Al_2O_3 氧化膜的作用。氧化膜的致密性随着含铝量的增加而增强, 合金的氧化速度相应下降, 抗氧化性能得到提高。

2. 提高合金的室温电阻率

铝是提高铁铬铝合金室温电阻率的主要元素, 铝对电阻率的影响力度强于铬。图 14-5 示出铝对铁铬铝合金电阻率的影响。从图中可以看出: 铝对合金室温电阻率的影响幅度很大。现有铁铬铝电热合金中, 最高含铝量为 7.5% (质量分数, 下同), 含铬量为 28%, 其室温电阻率达到 $1.60\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。继续提高合金中的铝、铬含量将是很困难的, 因为高铝、铬合金会导致脆化, 难以进行加工。

铝在提高铁铬铝合金室温电阻率的同时, 还对电阻率的均一性产生不利影响。因为铝元素随着含量增加, 在合金中的偏析增大, 从而会降低电阻率的均一性。同时, 由于电热元件在高温下长期使用, 表面含铝量下降, 也引起电阻率下降, 导致电阻率的不稳定。因此, 提高铁铬铝合金含铝量的均一性, 成为炼钢工艺的重要任务。

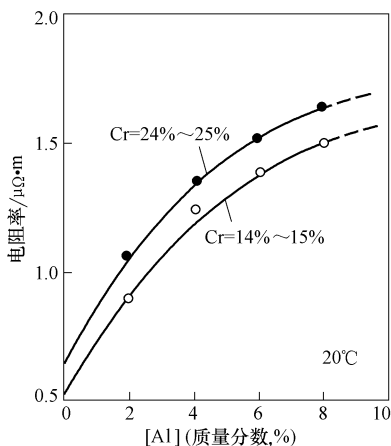


图 14-5 铝对铁铬铝合金电阻率的影响

3. 铝对合金电阻温度系数的影响

电阻温度系数 α 值的大小，表示温度对电阻率影响程度的强弱。通常希望 α 值越小越有利。铁铬铝合金的 α 值随含铝量的增加而下降，当含铝量（质量分数）大于 7.0% 时， α 值呈现为负值。 α 为负值，有利于使用过程保持加热功率的稳定。

表 14-11 列出铝对铁铬铝电热合金 α 值的影响。

表 14-11 铝对铁铬铝电热合金电阻温度系数 α 的影响

Al(质量分数, %)	Cr(质量分数, %)	$\alpha/^\circ\text{C}^{-1}(20^\circ\text{C})$
5.0	23 ~ 26	58×10^{-6}
5.5	23	52×10^{-6}
6.0	23	33×10^{-6}
7.0	23 ~ 25	-7.8×10^{-6}
7.5	26	-130×10^{-6}

14.2.3 硅、锰、钼元素的作用

1. 钼元素对合金的作用

铁铬铝电热合金牌号中，仅有 0Cr27Al7Mo2 合金中含有质量分数为 1.8% ~ 2.2% 的钼。钼很少加入电热合金中。加钼的目的可能是希望用钼来提高合金的高温强度。质量分数约 2% 的钼能否改善铁铬铝合金在 1200℃ 时的高温持久强度和蠕变强度，目前尚无试验数据证实。

2. 硅元素对合金的作用

通常把合金含硅量规定在 1.0%（质量分数，下同）以下，都是为了考虑硅的脱氧作用。铁铬铝合金标准中含硅量为 0.40% ~ 1.00%，只有 JIS 标准中规定硅含量小于 1.5%。可以认为，铁铬铝电热合金中，是将硅作为钢中常规元素考虑其含量的。从冶炼的角度考虑，保持含硅量在 0.30% ~ 0.50% 有利于防止钢液过氧化，对降低合金含氧量起着有利作用。

3. 锰元素对合金的作用

铁铬铝中，含锰量为 0.30% ~ 1.00%（质量分数，下同）。作为合金中的常规元素，锰的作用是抑制硫与铁形成低熔点共晶化合物，导致合金发生热脆；另一作用是与硅一起作为脱氧元素，防止合金过氧化。通常，铁铬铝合金中含锰量应控制在 0.30% ~ 0.40%。

14.2.4 微量合金化元素的作用

微量合金化元素主要指钛、铌、钽、铪、钇、钆、锆等。少量加入这些元素，对铁铬铝合金的工艺性能和使用性能产生很大的作用。加入微量合金化元素，已成为提高电热合金品质的重要手段。

1. 微量元素改善铁铬铝合金的抗氧化性能

(1) 稀土元素改善合金的抗氧化性能 铁铬铝电热合金中，加入微量稀土元

素，如镧、铈、钇或混合稀土合金等，可以显著提高合金的抗氧化性能。表 14-12 列出稀土元素对 0Cr25Al5 合金在高温下氧化速度的影响。

表 14-12 稀土元素对 0Cr25Al5 合金在高温下氧化速度的影响

稀土元素含量 ^① (质量分数,%)	合金的氧化增重/[mg/(cm ² ·h)]	
	1200℃	1300℃
—	0.0229	0.0920
0.034	0.0164	—
0.070	0.0134	0.0250
0.095	0.0169	0.0380

① 表中稀土加入量(质量分数)分别为 0.10%、0.20%、0.40%。

不同稀土元素对铁铬铝合金抗氧化性能的作用不同。表 14-13 列出稀土元素 La、Ce、Y、La + Ce 对 0Cr25Al5 合金氧化速度常数的影响。表中数据说明：La 的效果最好；其次是 La + Ce（镧铈合金含 La = 80%、Ce = 20%，质量分数）；最后为 Y、Ce。试验结果指出了稀土元素改善合金抗氧化性能的能力，为选用稀土合金提供了参考。

表 14-13 稀土元素对 0Cr25Al5 合金氧化速度常数的影响

稀土元素	加入量 (质量分数,%)	1350℃ 快速寿命值/h	氧化速度常数(×10 ⁻³)	
			1250℃	1350℃
La	0.25	93.34	0.0754 ± 1.49	0.2897 ± 1.52
Ce	0.21	61.39	0.1151 ± 1.68	0.5397 ± 1.69
Y	0.24	87.33	0.1072 ± 1.65	0.5162 ± 4.03
La + Ce	0.26	85.66	0.0770 ± 1.52	0.3483 ± 2.82
—	—	45.35	0.3485 ± 1.56	—

(2) 稀土元素改善合金抗氧化性能的原理 稀土元素能提高铁铬铝合金和镍铬（铁）合金抗氧化性能的作用已得到公认。其原理可归纳为以下几点：

1) 改变合金氧化膜的组成结构，提高抗氧化能力。对 0Cr25Al5 合金氧化膜用 X 射线衍射仪分析，其结构组成如表 14-14 所示。分析结果表明：铁铬铝合金加入稀土元素后，表层主相成分没有变化，次相内层成分发生了变化。另外，添加稀土元素后，内层次相中 FeO 和 Cr₂O₃ 不稳定氧化物消失，取而代之的是稳定性很高的稀土氧化物。这样膜的致密性和稳定性增强，使抗氧化能力得到提高。

表 14-14 0Cr25Al5 合金氧化膜的结构组成

氧化膜部位	稀土元素加入量(质量分数,%)				
	不加稀土	0.25La	0.26LaCe	0.24Y	0.21Ce
	氧化膜结构				
主相(表层)	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃
次相(内层)	FeO Cr ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ CeO ₂	Al ₂ Y ₄ O ₉	CeO ₂

2) 增加了氧化膜与基体金属间的附着力。未加稀土元素的氧化膜中, 含有不稳定氧化物, 高温下能被铝还原而形成空洞, 使膜与基体金属结合不牢固。加入的稀土元素同基体金属中的氧、硫结合, 形成稳定的氧硫复合化合物, 增强了氧化膜与基体金属的附着力, 不易剥落, 增加了抗氧化能力。

总之, 由于加入稀土元素, 改变了氧化膜的结构, 增加了氧化膜的稳定性和致密性, 增强了膜与基体金属间的结合力, 从而阻缓了氧的渗透速度, 提高了合金的抗氧化性能。

2. 微量元素提高铁铬铝合金的快速寿命试验值

快速寿命试验值集中反映电热合金的高温强度、高温疲劳和高温抗氧化性等综合性能, 是评价电热合金品质的一项综合性指标。

(1) 稀土元素对铁铬铝合金 0Cr25Al5 的快速寿命值的影响 早在 20 世纪 40 年代, 已经发现稀土元素可以提高铁铬铝电热合金的使用寿命。随后即在生产中应用, 并取得了良好的效果。图 14-6 给出了感应炉冶炼的 0Cr25Al5 合金中, 不同稀土元素残留量与快速寿命值的关系。从图 14-6 可知, 稀土元素残留量 (质量分数) 为 0.06% 左右时, 具有最佳的效果。

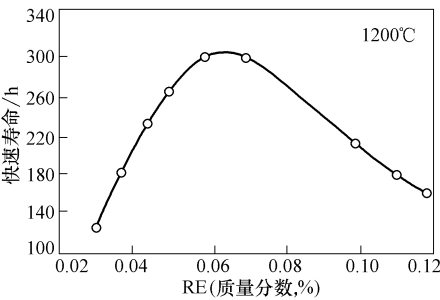


图 14-6 稀土元素残留量对 0Cr25Al5 合金快速寿命值的影响 (感应炉冶炼)

表 14-15 给出了由双联法冶炼的 0Cr25Al5 合金中, 稀土元素残留量与快速寿命值的试验结果。从表中数据可知: 当合金中稀土元素残留量 (质量分数) 在 0.045% 时效果最佳。双联法与感应炉冶炼的 0Cr25Al5 合金, 在 1200℃ 时快速寿命值最佳残留稀土元素含量很接近。由此可见, 稀土元素提高铁铬铝合金快速寿命值的效果是完全可靠的。

表 14-15 稀土元素对 0Cr25Al5 合金快速寿命值的影响

稀土元素加入量 (质量分数, %)	稀土元素残留量 (质量分数, %)	快速寿命值/h (1200℃)	备 注
—	—	120.0	感应炉冶炼
0.15	0.026	242.6	—
0.30	0.034	255.6	—
0.50	0.045	320.0	5 炉平均值
0.70	0.083	282.7	3 炉平均值
0.90	0.092	227.2	2 炉平均值

注: 双联法冶炼, 合金中加质量分数为 0.30% 的钛。

(2) 稀土元素提高铁铬铝合金快速寿命的原因 从上述稀土元素与快速寿命值关系的试验中,可以得出:对于 0Cr25Al5 合金,1200℃时最佳残留稀土元素含量(质量分数)为 0.045%~0.070%。

图 14-7 示出 0Cr25Al5 合金在 1200℃时,其稀土量与氧化增重的关系。从图中可以看出,与最小氧化增重对应的稀土元素残留量(质量分数,下同)为 0.050%~0.08%。由此可见,0Cr25Al5 合金在 1200℃时,快速寿命值最佳稀土残留量为 0.045%~0.070%,与抗氧化性能最佳稀土残留量 0.050%~0.080%是基本一致的。因此可以认为:稀土元素提高铁铬铝合金快速寿命值的原理,与其提高抗氧化性能的原理基本相同。

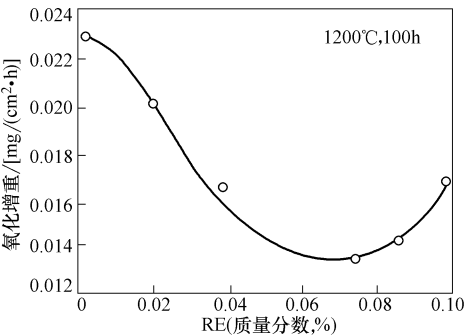


图 14-7 0Cr25Al5 合金中稀土元素残留量与氧化增重的关系

3. 微量元素钇改善铁铬铝合金的抗渗碳性能

普通铁铬铝电热合金由于含铬量高,氧化膜结构致密性低等原因,不能应用在渗碳、碳氮共渗热处理的电热元件上。包头冶金研究所和陕西精密合金研究所共同研制了抗渗碳铁铬铝加钇的合金 0Cr23Al6Y。表 14-16 列出铁铬铝合金中钇加入量对渗碳寿命的影响。合金最佳钇加入量(质量分数)为 0.50%,显著提高了铁铬铝合金的抗渗碳能力。该含钇合金的抗渗碳能力,比 0Cr25Al5 合金提高约 47%。钇提高铁铬铝合金抗渗碳能力的原因,可能是钇改变了合金表面保护膜的结构。钇氧化后形成的 Y_2O_3 ,与 Al_2O_3 形成致密性很高的 $Y_3Al_5O_{12}$ 钇铝石榴石,增强了保护膜的抗渗透能力。

表 14-16 铁铬铝合金中钇加入量对渗碳寿命值的影响

合 金	钇加入量 (质量分数,%)	1350℃ 渗碳寿命值/h	
		波动范围	平均值
0Cr21Al6Nb	—	15.5~25.4	21.4
0Cr25Al5	—	18.0~20.8	19.0
0Cr23Al6Y	0.30	27.0~34.1	29.3
	0.50	26.4~43.2	36.0
	0.60	23.7~30.8	27.1

4. 其他微量元素对铁铬铝电热合金的作用

(1) 钛和铌元素对合金的作用

1) 细化晶粒改善合金的塑性。向铁铬铝合金中加入(质量分数)小于 1.0%

的 Ti、Nb，可以使合金中碳化铬和氮化铬形成更稳定的 TiN 和 NbC。氮化钛和碳化铌能细化铁铬铝合金的晶粒、改善合金的塑性。

2) 钛、铌同时加入效果最佳。钛与氮的亲合力比铌强，铌对碳的亲合力比钛强。在铁铬铝合金中，希望钛以 TiN 形式，铌以 NbC 形式存在最有利。因为 TiN、NbC 稳定性高，在高温下可以抑制铁素体晶粒长大。

(2) 钴元素对合金的作用 铁铬铝合金中加入的钴，来源于瑞典合金 Kanthal。钴是奥氏体形成元素，主要用于高温合金以提高蠕变强度。铁铬铝合金中钴的加入量（质量分数）为 0.5% ~ 2.5%，主要作用是提高电热元件高温时的抗变形能力，降低电热丝的蠕变速度，延长电热元件的使用寿命。

(3) 锆元素对合金的作用 铁铬铝电热合金中，加入质量分数为 0.20% ~ 0.50% 的锆，其目的有两个：一是利用锆与氮的亲合力很强，形成 ZrN，起细化铁铬铝合金晶粒，改善塑性，同时还可以抑制高温下晶粒粗化；二是锆偏聚于晶界，可以减少晶界缺陷，增强晶界强度，降低高温蠕变速度，减少电热元件的高温变形。

(4) 钼元素对合金的作用 钼对氧、硫有较强的亲合力。钼在铁铬铝合金中加入量（质量分数）为 0.10% ~ 1.0%。主要用于改善合金的塑性与热加工性。钼作为脱氧和脱硫元素使用，可提高合金的纯净度，改善合金的塑性。

综上所述，微量元素除对铁铬铝合金的抗氧化性能、快速寿命值、抗渗碳性能等产生显著的有利作用之外，还对铁铬铝合金的室温和高温塑性产生良好的作用，这对改善合金的冷热加工性能起到有益的作用。

14.2.5 杂质元素和非金属夹杂物对铁铬铝合金性能的影响

1. 碳、氮对铁铬铝合金性能的影响

碳、氮在铁铬铝合金中，以碳化铬和氮化铬的形式存在，对合金性能的危害主要表现在以下两方面。

(1) 降低铁铬铝合金的塑性 以碳化铬和氮化铬的形式存在的碳、氮主要分布在铁素体的晶界上，使晶界脆化。随着碳、氮含量的增加，合金的强度提高，塑性和韧性下降，导致合金脆化。表 14-17 列出碳对 0Cr25Al5 合金高温冲击韧度的影响。表中数据说明：0Cr25Al5 合金随着含碳量升高冲击韧度急剧下降。

表 14-17 碳对 0Cr25Al5 合金高温冲击韧度的影响

含碳量 (质量分数, %)	含铝量 (质量分数, %)	合金高温冲击韧度/(J/cm ²)			
		400℃	600℃	800℃	1000℃
0.030	5.10	255	274	230	147
0.070	4.80	145	108	176	118
0.200	5.20	118	47	41	54

(2) 降低合金的高温抗氧化性能 碳对铁铬铝合金的抗氧化性能起着有害作

用。在合金中以碳化铬形式存在的碳，高温下同介质中的 O_2 、 CO_2 等发生下列氧化反应：



式 (14-6) 和式 (14-7) 反应式产生的 CO 气泡从氧化膜下逸出，破坏了氧化膜的保护作用。从而加速了铁铬铝合金的氧化速度，降低了合金的高温抗氧化性能。

图 14-8 示出碳对 0Cr25Al5 合金高温抗氧化性能的影响。从图中可知，随着合金中含碳量的增加，合金氧化增重迅速升高。因此，在冶炼铁铬铝合金时，应尽量低控含碳量。考虑到合金的生产成本，不同温度级别的铁铬铝电热合金的含碳量（质量分数）应控制在下列水平：超高温级合金 $C < 0.03\%$ ；高温级合金 $C < 0.04\%$ ；中温级合金 $C < 0.08\%$ 。

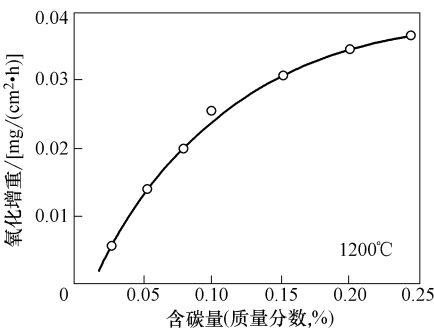


图 14-8 碳对 0Cr25Al5 合金抗氧化性能的影响

(3) 氮在铁铬铝合金中的有益作用
当铁铬铝合金中加钛时，大部分氮会形成 TiN，起细化晶粒的作用。当铁铬铝合金中不加钛时，大部分氮会形成 AlN，同样起细化晶粒的作用。但不能抑制合金在高温时晶粒的粗化，因为高温下氮化铝会溶解而失去作用。

2. 非金属夹杂物对铁铬铝合金性能的影响

夹杂物对铁铬铝合金性能的影响不很突出，研究取得的数据不多。下面提供的生产资料可供参考。

(1) 铁铬铝合金中夹杂物的特点 在不加钛和稀土元素的铁铬铝合金中，夹杂物的种类主要是氮化铝。合金中氮含量（质量分数）的 85% 是以 AlN 的形态存在。表 14-18 列出铁铬铝合金中含氮量与氮化铝含量的关系。表中数据取自不加钛和稀土元素的合金。其次，是 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、FeO、CaO、 SiO_2 等氧化物夹杂。

表 14-18 铁铬铝合金中含氮量与氮化铝含量的关系

炉 号	合金含氮量 (质量分数,%)	形成 AlN 的氮量 (质量分数,%)	AlN 中氮占合金 比例(%)
2351	0.0165	0.0131	79.5
2352	0.0160	0.0143	89.0
2353	0.0170	0.0140	82.0
2354	0.0201	0.0187	93.2

在含钛和稀土元素的铁铬铝合金中，主要是 TiN 夹杂物和稀土硫氧化物 RE₂O₃S 夹杂，同时还存氧化物夹杂。

铁铬铝合金中夹杂物的尺寸比较细小，其平均尺寸在 8μm 以下。表 14-19 列出 0Cr25Al5 合金中夹杂物的尺寸与变化。这可能反映出铁铬铝合金夹杂物的一个特点。

表 14-19 0Cr25Al5 合金中夹杂物的尺寸与变化

取样部位	不同部位夹杂物的尺寸/μm					
	中 心		1/2 半径		表 面	
	最大	平均	最大	平均	最大	平均
自耗电极(φ80mm)	10.0	3.7	8.0	3.6	5.5	3.4
电渣钢锭(φ130mm)	6.0	3.5	6.0	3.4	4.0	2.8
热轧盘条(φ8mm)	5.0	2.4	5.0	2.2	4.0	2.4

(2) 夹杂物对合金性能的影响 由于铁铬铝合金中夹杂物尺寸细小，对合金的加工性能影响不明显。表 14-20 列出铁铬铝合金中夹杂物总量对快速寿命值的影响。

表 14-20 铁铬铝合金中夹杂物总量对快速寿命值的影响

化学成分(质量分数,%)			夹杂物总量 (质量分数,%)	1300℃ 快速寿命值 /h
RE	Al	Ti		
0.046	6.27	0.25	0.193	93.5
0.057	5.80	0.26	0.248	88.3
0.046	5.51	0.23	0.332	70.5

注：合金含 Cr=24.5%~25.6%，C=0.04%，质量分数。

总之，因为铁铬铝合金通常采用双联法工艺冶炼，合金中氮、氧含量不高，加上夹杂物尺寸细小，均在临界尺寸 8μm 以下，故对合金的性能影响不十分明显。尽管如此，降低合金中氮、氧含量，提高合金的纯净度、改善加工塑性仍然是重要的工作。

14.3 铁铬铝电热合金的冶炼工艺及操作要点

14.3.1 铁铬铝电热合金的冶炼方法及其评价

目前国内生产铁铬铝电热合金的冶炼方法有四种：有空感应炉、三相有衬电渣炉+电渣重熔、中频感应炉+电渣重熔、电弧炉+炉外精炼。这四种冶炼方法各有利弊，综合评价的宏观分析结果列于表 14-21。

表 14-21 铁铬铝合金现有冶炼方法的宏观评价

评价项目	主要评价内容	真空感应炉	中频感应炉 + 电渣重熔	三相有衬电渣炉 + 电渣重熔	电弧炉 + 炉外精炼
精炼效果	氧、氮、夹杂物的去除能力	A	C	B	A
铝均一性	铝控制精度及分布的均一性	C	A	A	C
脱碳能力	脱碳能力与最低含碳量	A	C	C	A
钢锭质量	钢锭表面及内部冶金质量	B	A	A	B
生产成本	设备投资与维护管理费用	C	A	A	C

注：A—好，B—中，C—差。

1. 真空感应炉冶炼方法

真空感应炉主要用于冶炼含高铝、高稀土元素的超高温级铁铬铝合金。它具有很强的脱氧能力，能生产（C + N）含量（质量分数）≤0.015% 的高纯铁铬铝合金。使合金具有优良的塑性和韧性。用该方法生产的电热合金的比例很小。

2. 三相有衬电渣炉-电渣重熔双联法

该方法俗称电渣双联法，适合大量生产除超高温级之外的全部铁铬铝电热合金。该法在初炼炉内具有很高的脱硫、降氮和去除夹杂物的能力。然后通过电渣重熔进一步改善钢锭的组织结构，使合金又一次得到精炼。因此，获得了最佳综合冶金质量。其他几种冶炼方法无法与其相比。

3. 感应炉-电渣重熔双联法

该工艺方法是目前广泛应用的生产铁铬铝电热合金的方法。该方法初炼采用中频感应炉冶炼，其精炼能力不如三相有衬电渣炉。但是，该方法对炉料的要求很灵活，不必使用连铸纯铁长钢坯。其他功能与电渣双联法相比，具有冶炼操作主动自由，不受自耗电极熔化的限制。

4. 电弧炉-炉外精炼法

该工艺方法适用大量生产、品种单一的特殊钢。具有良好的脱碳、脱磷，以及除氧、氮的能力，钢的纯净度高。但是由于炉子容量在 30t，浇注的钢锭重量大，组织结构缺陷多，铝的均匀性低等问题的存在，组织大量生产难度大。

综上所述，目前生产铁铬铝电热合金得到广泛应用的冶炼方法是：感应炉-电渣重熔和真空感应炉两种方法。下面分别介绍这两种冶炼方法生产铁铬铝合金时的操作要点。

14.3.2 中频感应炉冶炼铁铬铝电热合金的工艺操作要求

感应炉冶炼铁铬铝电热合金的工艺操作要点有四个方面。其中，重点是低控合金中的碳、氮含量；准确控制铝含量并使其均匀分布；保持稀土元素残留量在最佳范围等。

1. 低控铁铬铝合金中的碳、氮含量

由于碳、氮会给合金的工艺性能和使用性能带来不良的影响，因此降低碳、氮含量成为冶炼合金的首要任务。感应炉冶炼不同类别的铁铬铝合金时，铁铬铝电热合金中碳、氮含量的控制见表 14-22。

表 14-22 铁铬铝电热合金中碳、氮含量的控制

合金类别	标准含量(质量分数,%) ≤		控制含量(质量分数,%) ≤	
	[C]	[N]	[C]	[N]
超高温级合金	0.050	—	0.020	0.005
高温级合金	0.060	—	0.030	0.010
中温级合金	0.10	—	0.050	0.015
低温级合金	0.12	—	0.080	0.020

为了达到表中列出的碳、氮含量，冶炼过程应采取的措施有下列两项：

(1) 选用低碳、氮含量的原材料 冶炼铁铬铝电热合金时，带入合金碳、氮以及磷、硫等元素的炉料是原料纯铁和铬铁。因此严格控制这两种原材料中的 C、N 以及 P、S 含量，对低控合金碳、氮含量具有重要作用。

中频感应炉冶炼无降低碳、氮的能力，必须通过选用低 C、N、P、S 含量的原材料。目前，我国已能大量生产低碳、氮含量的铬铁和原料纯铁供应市场。真空感应炉冶炼具有良好的降低碳、氮的功能，对原材料中 C、N 的要求可以放宽一些。不同冶炼方法冶炼铁铬铝电热合金时，要求选用铬铁和原料纯铁的碳、氮含量的控制见表 14-23。

表 14-23 冶炼铁铬铝电热合金用原料中碳、氮含量的控制

合金类别	冶炼方法	铬铁中允许含量(质量分数,%)		原料纯铁中允许含量(质量分数,%)	
		[C]	[N]	[C]	[N]
超高温级合金	真空感应炉	0.030	0.060	0.030	0.020
高温级合金	双联法	0.020	0.030	0.005	0.006
中温级合金	双联法	0.060	0.060	0.030	0.008
低温级合金	中频感应炉	0.100	0.060	0.050	0.010

(2) 控制冶炼过程合金增碳量和增氮量 中频感应炉冶炼过程中，由于操作原因会引起合金增碳和增氮，防止措施如下：

1) 防止合金增碳的措施。不使用带纸质套筒伸入式热电偶测温；钢包烘烤后，使用氧气清洗钢包；不使用含碳保温剂覆盖包中钢液等。总之，避免或减少碳质材料接触钢液。

2) 防止合金增氮措施。底渣数量应保证液面覆盖良好；铬铁应尽量在熔化末期加入钢液，真空微碳铬铁必须加至钢液中；冶炼过程钢液面不可裸露在大气中等。

2. 准确控制合金含铝量和均匀分布

准确控制铝含量和保持铝的均匀分布，是铁铬铝电热合金质量控制的核心技术和重要指标。

(1) 准确控制合金含铝量 冶炼铁铬铝合金时，减少铝的烧损、准确控制含铝量的操作要点如下：

1) 选择加铝方法。加铝方法取决于炉子容量。0.5t 以下炉子多将铝加入炉内；1t 以上炉子均将铝块放入钢包，用钢液冲熔。

2) 控制加铝时钢液的温度。铝的熔点低（660℃）、密度小（2.69g/cm³）、易氧化。将铝加入钢液会立即熔化，浮在液面会迅速氧化。根据铝的特性，加铝前，应适当降低钢液温度。炉中加铝时，应停电降温到结膜温度；包中加铝时，应比正常出钢温度低 30～50℃。通常冶炼 0Cr25Al5 合金时，包中加铝的出钢温度为 1600～1620℃。该温度考虑到出钢后，钢包底吹氩的温降。

3) 铝的加入方法与回收率的关系。表 14-24 列出感应炉冶炼铁铬铝合金时铝的加入方法与回收率。从表中统计结果可知：采用包中加入方法的效果最好，铝的回收率比较稳定。返回料应当在熔化末期加入，铝的回收率会提高。

表 14-24 感应炉冶炼铁铬铝合金时铝的加入方法与回收率

铝加入量（质量分数,%）	加入形式	加入方法	铝的回收率（%）
3～7	铝块	包中	90～94
	铝块	炉中	80～90
	返回料	随炉装入	60～70

(2) 控制合金中铝的均匀分布 在准确控制每炉合金含铝量的基础上，实现铝的均匀化分布才具有实际意义。

采用钢包底部吹氩工艺是提高铝分布均匀性的最佳工艺方法。钢包底部吹氩装置如图 14-9 所示。

1) 钢包吹氩处理操作。烤包前安装好透气砖。钢包就位前，通过软管与气源连接并通氩气，氩气通过透气砖将气流转化为气泡流，使钢液搅动，以起到精炼和使铝均匀化的作用。透气砖由专业耐火材料生产厂家供应。每只透气砖可以连续使用 10～20 次。采用纯度为 99.8% 的瓶装氩气。氩气进入钢液前，应进行脱水处理，常用脱水剂为硅胶或氯化钙。氩气压强随钢包液面搅动情况而调节，以不产生轻度喷溅为准。吹氩时间 1～2min，以钢液温降不影响浇注为准。氩气从钢包就位后即开始空吹，至浇注完毕后 2～3min 停吹，中途不可中断。

2) 钢包底吹氩改善合金中铝分布的效果。通过钢包底吹氩处理，显著改善了铝分布的均匀性。表 14-25 列出 0Cr25Al5 合金经钢包底吹氩后铝的分布情况。这四炉合金的同炉铝偏差均小于企业标准规定值 0.30%，四炉间的最大铝偏差值为 0.29%。曾对 100 炉次 0Cr25Al5 合金的同炉铝偏差进行分析统计，结果表明：符合企业标准规定的为 97.5%，其中小于 0.20% 铝偏差的占 92.5%。由此可见，钢

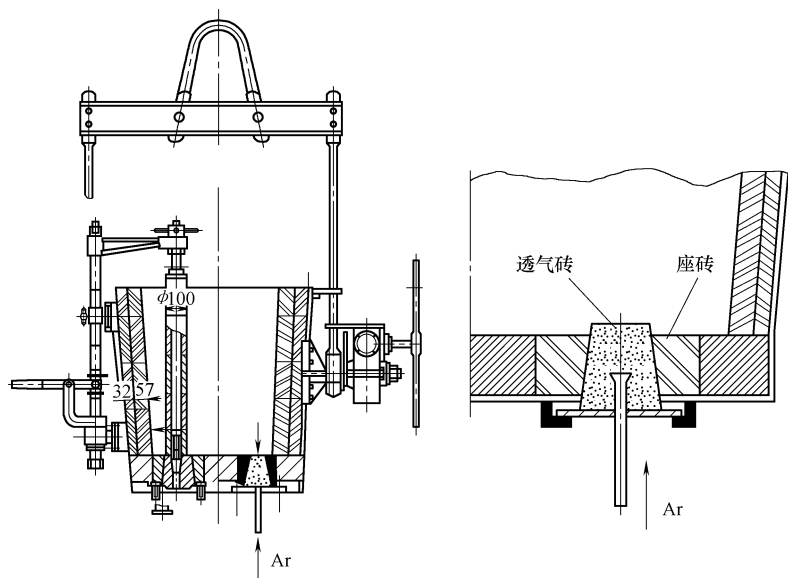


图 14-9 钢包底部吹氩装置

包底吹氩对改善铝分布均匀性的重要作用。

表 14-25 0Cr25Al5 合金经钢包底吹氩后铝的分布情况

炉 号	取样部位的[Al] (质量分数,%)			同炉铝偏差 (%)
	吹氩后包中	浇注第 1 盘	浇注第 3 盘	
1194	5.76	5.61	5.48	0.13
1195	5.76	5.57	5.32	0.25
1196	5.75	5.55	5.38	0.17
1197	5.74	5.45	5.35	0.10

在同一根直径 80mm、长度 1600mm 自耗电极的棒锭中，铝含量同样很均匀，符合企业标准即质量分数小于 0.30% 的规定。表 14-26 列出 0Cr25Al5 合金自耗电极棒锭中铝的分析情况。

表 14-26 0Cr25Al5 合金自耗电极棒锭中铝的分布情况

炉 号	取样部位[Al](质量分数,%)				同炉铝偏差 (%)
	浇注第一盘棒锭		浇注第三盘棒锭		
	头部	尾部	头部	尾部	
1120	5.57	5.44	5.57	5.27	0.30
1121	5.78	5.75	5.65	5.81	0.16

综上所述，钢包底吹氩处理和准确控制含铝量两项措施结合起来，是获得稳定

而均匀铁铝合金含铝量的关键。这样可以保证做到 95% 以上炉次的铝偏差不大于 0.30%。

3. 稳定稀土元素的冶炼回收率

由于稀土元素对氧、硫具有很强的亲和力，因此稀土元素能同合金中的氧、硫，炉渣中的氧化物，耐火材料中的氧化物，大气中的氧等产生硫化或氧化反应，形成硫氧化物而失效。因此，要取得稳定的稀土元素回收率具有较大的难度。

冶炼铁铬铝自耗电极时，要求稀土元素含量达到 0.30% ~ 0.40%（质量分数，下同）；经电渣重熔烧损后，残留量达到 0.040% ~ 0.080%。

中频感应炉冶炼铁铬铝合金，稳定稀土元素回收率的操作要点如下：

(1) 控制稀土元素加入前钢液含氧量与含硫量 为了保持稀土元素具有较高和稳定的回收率，加入稀土元素前，钢液应进行充分脱硫和脱氧。通常稀土元素是在终脱氧后加入。冶炼铁铬铝合金时，与铝同时加入钢包中。为了减少稀土元素与氮化合形成氮化物，同时还加入 0.30% ~ 0.50%（质量分数，下同）的钛。稀土元素加入前，钢液含氧量为 0.0080% ~ 0.0100%，含硫量为 0.010% ~ 0.008%。

(2) 钢液温度对稀土元素回收率的影响 感应炉内稀土元素回收率与钢液温度的关系见图 14-10。感应炉冶炼 0Cr25Al5 合金时，出钢前将质量分数为 0.15% 稀土合金加入炉中，镇静约 100s 后取样分析稀土含量。图中曲线表明：稀土合金加入时钢液的温度越高，稀土元素烧损量越大，降低加入时钢液的温度，有利于提高稀土元素回收率。为此，在保证浇注温度的前提下，降低钢液温度，可以取得较好的稀土元素回收率。

(3) 镇静时间对稀土元素回收率的影响 当感应炉内钢液温度保持在 1520 ~ 1560℃ 时，加入质量分数为 0.15% 稀土合金，测得不同的镇静时间与稀土元素回收率的关系如图 14-11 所示。从图中曲线明显看出，随着镇静时间的延长，稀土元素的回收率下降。因此，为了取得高而稳定的稀土元素回收率，含稀土元素的钢液应合理保持镇静时间，尽快地进行浇注。

总之，在冶炼铁铬铝合金时，应当确定稀土的加入条件，才能得到较高和稳定的回收率。这些条件包括：稀土元素和铝、钛同时加入钢包，用钢液冲溶；出钢温度应作出规定；钢包中吹氩和镇静时间应统一；浇注温度和速度应一致。

在以上条件相对稳定的情况下，中频感应炉冶炼铁铬铝合金时，稀土加入量为 0.50%（质量分数，下同），钛加入量为 0.30%；稀土元素以混合稀土合金形式加入；出钢温度为 1580 ~ 1620℃，钢包中吹氩 100s 后，镇静约 100s 开始浇注，2 ~

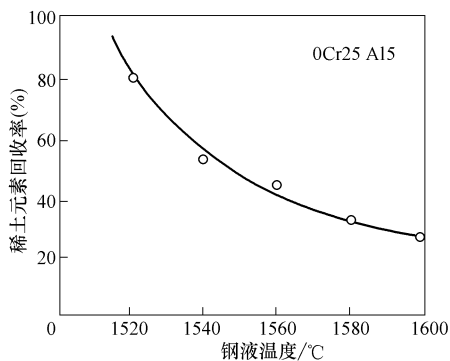


图 14-10 感应炉内稀土元素回收率与钢液温度的关系

3min 浇注完毕。稀土元素的回收率为 50% ~ 70%。约 85% 的自耗电极中, 稀土元素含量达到 0.30% ~ 0.40% 的标准。

4. 铁铬铝合金返回料的使用

铁铬铝合金在生产过程中, 形成的返回料数量约为 40% 左右。合理使用返回料, 关系到合金质量和生产成本。铁铬铝合金返回料的利用途径有下列两种。

(1) 降级使用返回料冶炼低温度级合金 可以利用 0Cr25Al5、0Cr21Al6、0Cr23Al5 等合金的返回料, 作为冶炼 1Cr13Al4、1Cr20Al3 合金的配料使用, 其配入比例可以达到 40% 左右。这样使用返回料, 不会给冶炼合金的质量带来明显的影响。

(2) 利用本钢种返回料冶炼相同牌号的合金 例如: 利用 0Cr21Al6Nb 返回料冶炼本钢号时, 返回料的配入比例应控制在 20% 较为合适。过高的配入比例, 会增加冶炼合金中夹杂物数量, 特别是氮化钛数量, 会降低冶炼合金的塑性。另外, 为了减少铝、钛夹杂物数量, 返回料不可以随炉料装入坩埚进行熔化, 而应将返回料在熔化期末加入钢液中。

(3) 利用返回料要防止合金含硅量超标 铁铬铝合金返回料中含硅量较高。因为在冶炼过程中, 硅通过造渣材料被还原进入钢中; 另外, 钢液同钢包内衬中的 SiO_2 产生还原反应, 使钢液增硅。总之, 感应炉冶炼累积系统增硅量 (质量分数) 可以达到 0.15% ~ 0.20%, 配料时应给予考虑。

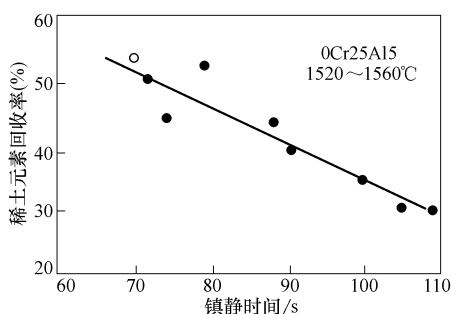


图 14-11 感应炉内镇静时间与稀土元素回收率的关系

14.3.3 电渣重熔铁铬铝电热合金的工艺操作要点

1. 电渣重熔铁铬铝电热合金的特点

铁铬铝合金经电渣重熔后, 具有下列特点:

(1) 改善了钢锭的表面质量和内部组织结构 在重熔渣保护下, 电渣钢锭自下而上分层凝固, 使钢锭表面很光滑, 不存在因铝氧化而形成的表面缺陷。可以认为, 电渣重熔是理想的液渣保护浇注。铁铬铝合金电渣钢锭, 基本上不修磨就可直供热轧或锻造开坯。

由于重熔过程是在高温熔渣的保护下, 自下而上的顺序凝固。钢锭定向结晶不存在中心疏松, 因而钢锭致密度高、内部缺陷少。电渣钢锭内部合金元素分布均匀, 杂质偏析明显减弱。经电渣重熔后, 钢锭的热加工塑性得到明显提高。

(2) 铁铬铝合金的纯净度得到显著提高 重熔 0Cr25Al5 合金中, 氧、氮含量大幅度下降。表 14-27 列出 0Cr25Al5 电渣重熔的精炼效果。从表中可看出, 重熔前后合金中 $[\text{N}]$ 、 $[\text{O}]$ 含量的变化。利用电渣重熔可使铁铬铝合金中含氧量降低

约 34.4%（质量分数，下同），含氮量降低约 40.3%，含氢量降低约 50%。

表 14-27 0Cr25Al5 电渣重熔的精炼效果

炉 号	[O](质量分数,%)		降低率 (%)	[N](质量分数,%)		降低率 (%)
	自耗电极	钢 锭		自耗电极	钢 锭	
3429	0.0034	0.0026	24	0.0119	0.0089	25
3432	0.0022	0.0018	18	0.0079	0.0059	25
3433	0.0037	0.0020	46	0.0081	0.0059	27
3434	0.0028	0.0020	29	0.0075	0.0068	9
3435	0.0049	0.0025	49	0.0094	0.0060	36
3436	0.0039	0.0016	59	0.0190	0.0061	68
3440	0.0029	0.0021	38	0.0142	0.0072	49
3441	0.0021	0.0020	5	0.0133	0.0072	46
平均	0.0032	0.0021	34.4	0.0114	0.0068	40.3

注：试样在重熔 15min 时，用石英管自熔池中吸取后淬水。

目前利用双联法生产的铁铬铝合金中，含 [O] 达到 0.0020% ~ 0.0040%（质量分数，下同）、[N] 达到 0.0060% ~ 0.0100%，[H] 达到 0.0004% ~ 0.0008% 的水平。这种含量已达到或接近真空精炼炉生产铁铬铝的水平。

（3）稀土元素回收率低、稳定性差 根据双联法冶炼 0Cr25Al5 合金的生产统计，从初炼炉到电渣重熔稀土元素的总回收率为 10% ~ 20%。其中，电渣重熔时的烧损率为 85% ~ 95%。因此，控制电渣重熔过程稀土元素的回收率，稳定残留稀土元素含量，对提高合金的使用性能具有重要意义。

表 14-28 列出 0Cr25Al5 合金电渣重熔时稀土元素的回收率。回收率的波动范围为 7.0% ~ 23.2%。

表 14-28 0Cr25Al5 合金电渣重熔时稀土元素的回收率

炉 号	稀土元素含量(质量分数,%)		稀土元素回收率 (%)
	自耗电极	电渣钢锭	
461	0.36	0.0499	13.9
462	0.33	0.0276	8.4
463	0.31	0.0472	15.2
530	0.29	0.0364	12.4
531	0.24	0.0556	23.2
532	0.35	0.0736	21.1
511	0.39	0.0434	15.0
513	0.34	0.0248	7.0

注：冶炼自耗电极时，稀土元素加入量（质量分数）为 0.50%。

(4) 合金中夹杂物的特点 经电渣重熔后, 铁铬铝合金中夹杂物的尺寸显著细化, 各种类型夹杂物的尺寸均在 $8\mu\text{m}$ 临界尺寸以下。因此, 夹杂物对合金性能的影响不明显。

部分氮化钛夹杂对细化铁素体晶粒度起到良好的作用, 同时对高温下铁素体晶粒的粗化能产生抑制作用。

2. 铁铬铝电热合金电渣重熔的工艺要点

表 14-29 铁铬铝合金电渣重熔用渣成分及其物理性质

渣组成分(质量分数, %)					熔点 / $^{\circ}\text{C}$	密度 / (g/cm^3)	电阻率 / $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
CaF_2	Al_2O_3	SiO_2	MnO	FeO			
70	30	<0.5	<0.5	<0.5	1270	2.8	约 0.4

(1) 重熔用渣系及渣的精炼 表 14-29 列出铁铬铝合金电渣重熔用渣成分及其物理性质。重熔渣中不稳定氧化物 SiO_2 、 MnO 、 FeO 含量要求越低越好。这些不稳定氧化物主要由萤石矿块带入。因此, 重熔用渣必须在炼渣炉中进行精炼后方可使用。

重熔用渣的精炼方法: 将萤石和氧化铝按照比例混合后, 利用图 14-12 所示单相石墨电极化渣炉, 通过石墨电极 4 和石墨底座 1 之间形成的电弧将渣料熔化。然后向熔渣中加入适量铝粉, 还原熔渣中不稳定氧化物。精炼后的熔渣中, SiO_2 、 MnO 、 FeO 总量的质量分数应小于 1%。精炼后的熔渣直接用于启动电渣重熔。

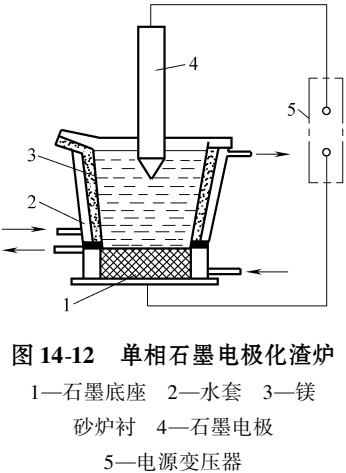


图 14-12 单相石墨电极化渣炉

1—石墨底座 2—水套 3—镁砂炉衬 4—石墨电极
5—电源变压器

(2) 铁铬铝合金重熔用工艺参数 铁铬铝电热合金重熔用电气参数见表 14-30。铁铬铝电热合金重熔用结晶器与自耗电极尺寸见表 14-31。

表 14-30 铁铬铝电热合金重熔用电气参数

电渣钢锭重量 /kg	重熔用电气参数		
	工作电压/V	工作电流/A	变压器功率/kVA
30 ~ 40	36 ~ 42	2200 ~ 2400	160 ~ 170
60 ~ 70	36 ~ 42	2700 ~ 2900	160 ~ 170
90 ~ 100	35 ~ 45	3200 ~ 3400	160 ~ 170

重熔用渣层厚度为 70 ~ 100mm, 渣层适当加厚有利于重熔的稳定。重熔速度应控制在 1.0 ~ 1.1kg/min, 速度过快会降低精炼效果。

有关铁铬铝电热合金电渣重熔的详细内容, 可参阅文献[26]。

表 14-31 铁铬铝电热合金重熔用结晶器与自耗电极尺寸

电渣钢锭 /kg	结晶器尺寸/mm		自耗电极尺寸 (直径/mm × 长度/mm)	填充系数
	直 径	高 度		
30 ~ 40	120/135	460	80 × 1800	0.40
60 ~ 70	130/150	700	90 × 1500	0.42
90 ~ 100	140/160	850	100 × 1800	0.45

14.3.4 真空感应炉冶炼铁铬铝电热合金的工艺操作要点

真空感应炉主要用于冶炼超高温级含铝量和含稀土元素比较高的电热合金。

1. 冶炼用原材料的选择

(1) 冶炼合金的化学成分 表 14-32 列出真空感应炉冶炼铁铬铝合金的化学成分。合金中 C、N、P、S 为杂质元素，应尽量低控；Si、Mn 为常规元素，有益于脱氧，不应过低控制；其他元素均为合金元素，应按照要求进行控制，其中稀土元素应尽量保持高的回收率。

表 14-32 真空感应炉冶炼铁铬铝合金的化学成分

合金成分	化学成分(质量分数,%) ≤									
	C	Si	Mn	Cr	Al	Co	Mo	RE	N	其他
00Cr24Al6RE 合金										
标准规定成分	0.03	0.30	0.30	23.0 ~ 25.0	5.5 ~ 6.5	0.50 ~ 1.00	—	0.50	—	Ti 0.20
冶炼控制成分	0.02	0.30	0.30	24.0	6.0	1.00	—	0.35	0.010	0.10
00Cr27Al7Mo2 合金										
标准规定成分	0.05	0.40	0.20	26.5 ~ 27.8	5.0 ~ 7.0	—	1.8 ~ 2.2	—	—	Nb 0.50
冶炼控制成分	0.02	0.30	0.20	27.3	6.0	—	2.0	0.20	0.010	0.50

注：杂质元素含量（质量分数）：P≤0.020%，S≤0.010%。

(2) 冶炼用原材料的选用原则 真空感应炉冶炼 00Cr24Al6RE 和 00Cr27Al7Mo2 合金时，所用的原材料中，重点选用铬铁和纯铁。具体要求如下：

1) 铬铁的选用。首先，要求铬铁中含氮量低，而且氮应当以氮化铬（Cr₂N、CrN）的形态存在，不应以氮化铝 AlN 的形态存在。因为在真空冶炼条件下，氮化铬很容易分解除去，而氮化铝就难以除去。为此，铝热法生产的铬铁不宜使用，使用真空法生产的铬铁比较合理。尽管真空铬铁中含氧量高，但是含氮量低，而且容易去除。高含氧量为 C-O 反应提供了条件。另外，铬铁中含磷量要求低于 0.025%（质量分数，下同），含碳量在 0.06% ~ 0.10%。

2) 原料纯铁的选用。要求纯铁中含氮量低，以减轻真空下的脱氮量。同时，

磷、硫含量尽可能低。含碳量（质量分数）在 0.04% ~0.06% ，带入的碳量应保持 C-O 反应进行，实现脱氮所需要的沸腾时间。

综上所述，选用的铬铁和原料纯铁的碳、氧与氮、磷、硫含量应符合表 14-33 的要求。

表 14-33 真空感应炉冶炼铁铬铝合金用原材料

原材料	原材料生产方法	杂质元素含量(质量分数,%) ≤				
		C	O	N	P	S
纯铁	镇静纯铁	0.04 ~0.06	0.006 ~0.008	0.004 ~0.006	0.015	0.025
铬铁	真空法铬铁	0.06 ~0.10	0.40 ~0.60	0.015 ~0.040	0.025	0.040

2. 真空感应炉冶炼工艺操作要点

冶炼工艺的重点包括：利用碳氧反应达到脱氧和降低碳、氮的三重目的；采取脱硫措施降低含硫量；准确地控制铝含量和较高的稀土元素回收率等。

（1）熔化期降低碳、氮含量的操作要点 降低合金中碳、氮含量，主要是通过熔化期的碳氧反应来实现。大量降氮发生在熔化期末碳氧沸腾过程中。因此，为了顺利实现降低碳、氮的目标，应做好以下操作：

1) 炉料中碳、氧配入比例合适。真空冶炼时，炉料中合适的碳、氧含量配比，是保持碳氧沸腾顺利、持续进行的基础。根据表 14-33 给出的原材料经过配料平衡后为 C:O =3.2。表明氧量过剩而碳量不足。通常碳氧比为 2.0 合适。为此，炉料中还应当补加石墨块，以保持合理配比。

2) 熔化期炉料及装料。坩埚底部装入占炉料总重量 0.2% 左右预熔脱硫渣粉（CaO 为 80%、CaF₂ 为 20%，质量分数）后，再依次装入纯铁、铬铁、钼铁、铌铁、钴、石墨块等。其他炉料铝、稀土合金、硅铁、锰、钛铁等依次装入加料器内。

3) 控制熔化期碳氧反应强度。合炉抽真空，当炉内真空度达到 3 ~5Pa 开始送电加热。炉料开始熔化后，尽量保持真空度。只要喷溅不影响炉料顺利熔化，可暂不调节炉内压强。必要时关闭抽气阀门，充入氩气抑制喷溅。熔清后调节炉内压强，进入碳氧沸腾操作。在 3 ~10Pa 真空下，保持钢液沸腾。根据沸腾强度，调整加热功率和压强以维持正常沸腾。沸腾平静后，去除脱硫渣，冶炼转入精炼期操作。

总之，降低合金中碳、氮含量的操作需要经过反复实践，才能得出合适的碳、氧比例和所需要的降氮沸腾时间，最终得到预计的 [C]、[N]、[O] 含量。

（2）钛、铝的加入方法 钛、铝在精炼期末加入。当熔化期结束后，将钢液温度提升到 1620 ~1650℃，真空度达到 1 ~3Pa，保持 15 ~20min（50 ~200kg 炉容量）。其间用石墨碳（质量分数）为 0.01% ~0.05% 还原氧化膜和脱氧，取样分析钢液成分。随后按以下程序加入钛和铝：

- 1) 炉内充氩。关闭抽气阀门，向熔炼室内充入 1kPa 氩气。
- 2) 停电降温加钛铁。使钢液温度降低到结膜温度，加入钛铁，将钢液中的残

留氮形成氮化钛 TiN，增加有效铝数量。钛铁加入后，大功率搅拌约 1min，加速钛铁均匀化。

3) 依次加铝。铝分 5 批加入。加铝前停电降温至结膜温度；加铝后大功率搅拌约 1min，使铝分布均匀。重复加铝操作，将余量铝分批加完。

(3) 稀土元素的加入方法 加铝后，适当提升钢液温度，保持炉内 1kPa 氩气压强，根据炉前分析结果补充加入 Cr、Si、Mn 元素，使其含量达标。随后加入稀土合金，其加入量应包括沉淀脱硫用量（质量分数）约 0.20%。加入后大功率搅拌约 1min 后，立即出钢带电浇注。

3. 真空感应炉冶炼铁铬铝电热合金的质量评价

(1) 冶炼合金的纯净度 不同冶炼工艺生产的铁铬铝合金中 [O]、[N] 含量列于表 14-34。从表中数据可知：真空感应炉冶炼的合金中 [O]、[N] 含量最低，合金中夹杂物数量明显下降，合金的冷变形塑性得到改善。稀土元素回收率可达到 60% ~ 80%。

表 14-34 不同冶炼工艺生产的铁铬铝合金中 [O]、[N] 含量

冶炼工艺	合金中氮、氧含量(质量分数,%)		快速寿命值/h (1200℃)
	[O]	[N]	
感应炉	0.0040 ~ 0.0080	0.0100 ~ 0.0220	127
感应炉 + 电渣重熔	0.0016 ~ 0.0026	0.0060 ~ 0.0100	176
真空感应炉	0.0010 ~ 0.0015	0.0040 ~ 0.0060	160
电弧炉 + 真空精炼	0.0030 ~ 0.0050	0.0070 ~ 0.0100	156

(2) 冶炼合金的使用性能 合金丝材的冷变形塑性优良，易于加工成形。合金的快速寿命值略低于双联法生产的合金。

真空感应炉浇注的钢锭表面和内部质量，比双联法差，钢锭内部缩孔、偏析缺陷较多，从而影响到合金的冶金质量。

第 15 章 高纯铁铬铝合金的冶炼

15.1 高纯铁铬铝合金概况

15.1.1 高纯铁铬铝合金的含义

高纯铁铬铝合金是以 Fe、Cr、Al 三元素为基体，具有铁素体组织的合金。合金含 Cr = 19% ~ 21%（质量分数，下同）、Al = 4% ~ 6%，余量为铁；此外，含有多种微量元素 La、Ce、Y、Zr 等；合金中杂质元素（C + N）≤ 0.015%、P ≤ 0.005%、S ≤ 0.005%。由于合金中杂质元素含量要求极低，故称其为高纯铁铬铝合金，以区别于普通铁铬铝合金。

高纯铁铬铝合金是用于制造汽车尾气净化器的高温抗氧化、耐腐蚀的专用材料。

15.1.2 汽车尾气净化器的工作原理

汽车尾气净化器结构如图 15-1 所示，它由外筒和心部组成。心部为圆柱形蜂房结构。该结构是用厚度为 0.05 ~ 0.10mm 的高纯铁铬铝合金薄带制成的蜂房结构的表面涂装含有贵金属铂、铑、钯元素的触媒剂涂层。当高温尾气穿过蜂房结构时，将其加热到 850 ~ 950℃，在触媒剂的参与下进行氧化反应，将尾气中的有害成分 CO、HC、NO 等氧化为无害成分 CO₂、H₂O、N₂ 后排入大气，净化器完成净化作用。

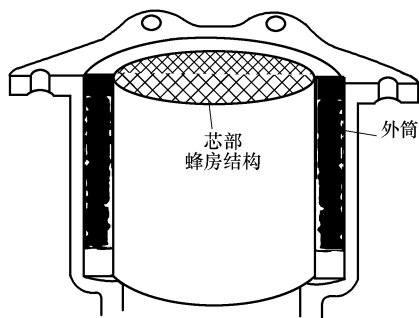
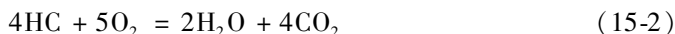


图 15-1 汽车尾气净化器的结构

850 ~ 950℃ 时，在触媒剂参与下的氧化反应如下：



15.1.3 净化器用载体材料的技术要求

载体材料是用于制造蜂房结构的铁铬铝合金薄带。首先将一定厚度的薄带冷压成正弦波形，然后点焊于固定带上，最后合成蜂房状圆柱。对载体用铁铬铝合金提

出以下技术要求。

1. 具备优良的高温抗氧化性能

尾气氧化反应在 850 ~ 950℃ 温区进行，要求合金在 1000℃ 时具有优良的抗氧化性能。含 Cr = 20%（质量分数，下同）、Al = 5% 并含有微量稀土元素的铁铬铝合金，其氧化增重值小于 1.0mg/（cm² · h），完全适应要求。

2. 优良的冷热加工性能和焊接性

蜂房结构用薄带的厚度为 0.05 ~ 0.10mm，要求合金具有高的冷热加工塑性。为此，要求铁铬铝合金中（C + N）≤ 0.015%（质量分数，下同）、P ≤ 0.005%、S ≤ 0.005%，以保证合金的加工性能和焊接性。

3. 高导热性和良好的耐热振性

良好的导热性可以保证蜂房结构升温快和均温快。尾气通过后，能在短时间内起净化作用。导热性好还可以防止过热，提高净化效率和延长使用寿命。

良好的耐热振性，可以延长净化器蜂房结构的使用寿命。

4. 合金材料表面与触媒剂涂层结合牢固

铁铬铝合金薄带表面经过预氧化处理后，表面形成一层均匀的 Al₂O₃ 薄膜。这层 Al₂O₃ 薄膜极容易同触媒剂结合，其结合牢固不易剥落。

综上所述，高纯铁铬铝合金适合用于制造净化器的载体材料。目前已在汽车尾气净化器中大量使用。使用金属载体材料成功取代陶瓷载体材料。

15.1.4 高纯铁铬铝合金的化学成分

制造净化器载体材料使用的高纯铁铬铝合金，尚无标准的化学成分。将各生产企业发表的具有代表性的合金成分汇集列于表 15-1。

表 15-1 高纯铁铬铝合金的化学成分（参考成分）

合金代号	合金元素含量(质量分数,%)									
	Cr	Al	La	Ce	Ti	Nb	Zr	Y	Ln	Fe
A	19.5 ~ 20.5	4.5 ~ 5.5	0.04 ~ 0.09	—	0.05	—	—	—	—	余量
B	19.0 ~ 19.5	5.0 ~ 5.5	0.08 ~ 0.11	0.05	0.05	—	0.05	0.09	—	余量
C	19.5 ~ 20.5	5.5 ~ 5.9	0.08	0.06	0.05	—	0.05	—	—	余量
D	19.5 ~ 20.5	4.5 ~ 5.0	—	—	0.05	0.05	—	0.06	0.088	余量

合金代号	杂质元素含量(质量分数,%) ≤						
	C	N	Si	Mn	P	S	O
A	0.008	0.0100	0.05	0.05	0.005	0.005	0.0020
B	0.005	0.0080	0.06	0.10	0.005	0.005	0.0020
C	0.005	0.0080	0.10 ~ 0.14	0.10	0.005	0.005	0.0020
D	0.005	0.0080	0.05	0.10	0.005	0.005	0.0020

表 15-2 列出欧盟使用的载体材料的化学成分。载体材料采用 Fe-Cr-Al-Y 系两种合金，合金代号 A 为 Fe-20Cr-5Al，代号 B 为 Fe-15Cr-4Al。用钇来改善合金的高温抗氧化性能。

表 15-2 欧盟使用的载体材料的化学成分（质量分数）（%）

合金代号	带型	C	Si	Cr	Ni	Al	Y	Ce	Fe
A	波板	0.04	0.30	20.33	0.26	4.64	<0.010	<0.010	余量
	平板	0.03	0.28	19.99	0.26	5.24	<0.010	<0.010	余量
B	波板	0.07	0.27	15.60	0.40	3.47	<0.001	<0.001	余量
	平板	<0.01	0.24	15.60	0.22	4.40	<0.001	<0.001	余量

15.1.5 高纯铁铬铝合金的基本性能

目前得到广泛应用的汽车尾气净化器载体材料是含 Cr 为 20%（质量分数，下同）、含 Al 为 5%，加微量稀土元素的铁基合金，代号为 Fe-20Cr-5Al-RE。

1. 高温抗氧化性能

合金在 1150℃ 下加热，氧化增重值不大于 1.5mg/cm²。通常试验加热时间在 96 ~ 300h。试验结果表明：合金在高温时，抗氧化性能主要取决于铝、铬含量。微量元素改善抗氧化性能依次减弱的排序为钇、镧、铈。

2. 合金带材的室温力学性能

由真空感应炉冶炼的钢锭，经 1250℃ 热轧成钢带，经退火酸洗后再冷轧成厚度为 0.05 ~ 1.00mm 带材。带材经光亮退火后测出的室温力学性能列于表 15-3。作为净化器用薄带，其抗拉强度应不低于 490MPa，伸长率不低于 20%。合金 20Cr-5Al-RE 的室温力学性能完全达到要求。

表 15-3 Fe-20Cr-5Al-RE 合金的室温力学性能

带材厚度/mm	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率（%）
1.0	568	441	26
0.3	578	441	26
0.05	588	—	24

但是，Fe-20Cr-5Al-RE 合金带材在空气中经 900℃、96h 加热后，伸长率有明显下降。这将会影响净化器蜂房结构的使用寿命，也是高纯铁铬铝合金应当改进的性能。

3. 合金材料的物理性能

Fe-20Cr-5Al-RE 合金的物理性能见表 15-4。从表中数据可知：Fe-20Cr-5Al-RE 合金具有良好的热导率和稳定的热膨胀系数，对净化器高效运转起着有利的作用。

表 15-4 Fe-20Cr-5Al-RE 合金的物理性能

温度 /℃	电阻率 / $\mu\Omega \cdot m$	热膨胀率 (%)	线膨胀系数 / $\times 10^{-6} K^{-1}$	比热容 / $[J/(g \cdot K)]$	热导率 / $[W/(cm \cdot K)]$
25	1.43	0	11	0.42	0.117
300	1.46	0.34	12	—	—
600	1.54	0.77	13	0.59	0.167
900	1.59	1.24	14	0.63	0.226
1200		1.81	15	0.67	0.263

15.2 合金元素在高纯铁铬铝合金中的作用

合金中铬、铝元素的作用，与在普通铁铬铝合金中相同，不再详细介绍。下面主要介绍微量元素钇、镧、铈、钛、铌、锆等在合金中的作用。

15.2.1 铬和铝元素的作用

由于净化器内的氧化反应是在接近 1000℃ 的高温下进行的，要求载体铁铬铝薄带具有良好的抗氧化性能，并保持触媒剂不发生剥落。因此，载体材料的抗氧化性能是决定净化器使用寿命的关键。

图 15-2 示出铁铬铝带材在汽车尾气中的氧化行为与合金中铝、铬含量的关系。从图中可知：高铝、高铬合金带材的抗氧化性能好。但是当含铝量（质量分数）高于 5% 时，合金的冷加工塑性恶化，难以进行冷轧。故高纯铁铬铝合金含铝量上限为 5%（质量分数，下同）。从图中可知，含铬量在 20% 以上时，合金的抗氧化性能趋于稳定状态。因此，把铬含量的上限控制在 20% 左右是合理的。

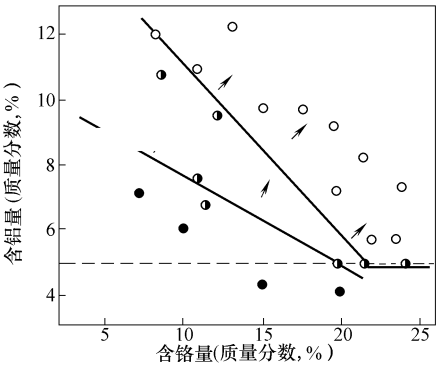


图 15-2 铁铬铝带材在汽车尾气中的氧化行为与合金中铝、铬含量的关系

- 1200℃，70h，正常氧化
- ◐—1000℃，300h，正常氧化
- 1000℃，300h，发生异常氧化

15.2.2 稀土元素的作用

高纯铁铬铝合金中加入的稀土元素有钇（Y）、镧（La）、铈（Ce）三种。稀土元素主要用于改善合金的高温抗氧化性能，其作用效果各有不同。

1. 钇元素在合金中的作用

钇可以增加合金表面氧化膜的致密性,从而改善高温抗氧化性能。图 15-3 给出钇、镧、铈对厚度为 0.5mm 的 Fe-20Cr-Al5 合金带材, 1150℃ 时氧化性能的影响, 钇的加入量(质量分数)为 0.25%, 在相同加热时间里, 含钇合金具有最佳的抗氧化性能。

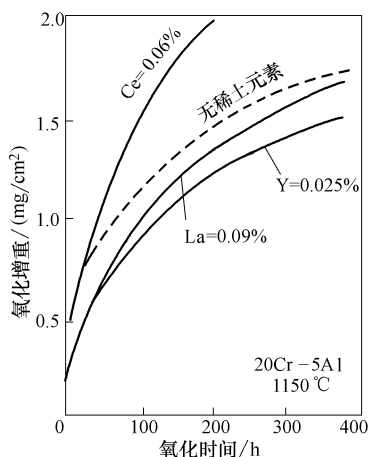


图 15-3 稀土元素对合金抗氧化性能的影响(带厚 0.5mm)

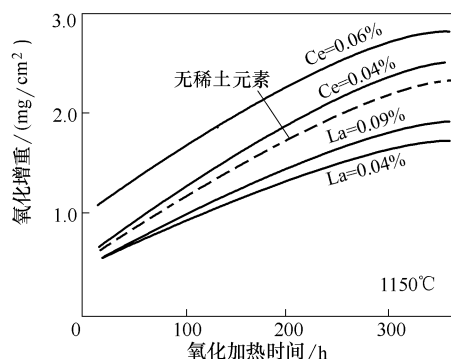


图 15-4 Fe-20Cr-5Al 合金 1150℃ 时加热时间与氧化增重的关系(带厚 0.5μm)

2. 镧、铈元素在合金中的作用

图 15-4 示出 Fe-20Cr-5Al 合金 1150℃ 时加热时间与氧化增重的关系。从氧化增重的试验结果可以看出: 镧改善合金抗氧化性能的作用比铈强; 相反, 铈对合金的抗氧化性能产生不利影响。

15.2.3 钛、铌、锆元素的作用

1. 钛元素在合金中的作用

钛在高纯铁铬铝合金中加入量(质量分数)小于 0.10%。钛在合金中的主要作用是固定残留氮, 形成氮化钛 TiN。氮化钛熔点为 2950℃, 在钢液凝固前形成, 起细化合金晶粒和抑制高温下晶粒粗化的作用。因此, 微量钛对改善合金塑性和防止合金脆化起到有利作用。

2. 铌元素在合金中的作用

在合金中添加铌、钛会有效地抑制晶粒粗化。因为铌同碳有很强的亲和力, 加入钢中的铌主要形成碳化铌 NbC。碳化铌的熔点高达 3500℃, 与氮化钛一样, 可以细化晶粒和抑制晶粒粗化, 改善合金的塑性和韧性。表 15-5 列出铌对 Fe-20Cr-5Al-RE (La) 合金, 带材加热前后力学性能的影响。从表中数据可知: 铌在抑制合金晶粒粗化, 改善合金塑性方面的作用是明显的。虽然加热后合金带材的伸长率波动较大, 但仍然可以看出铌的有利作用。

表 15-5 铈对 Fe-20Cr-5Al-RE (La) 合金带材加热前后力学性能的影响

化学成分 (质量分数,%)						加热前		加热后	
C	Cr	Al	Ti	Nb	La	δ (%)	σ_b /MPa	δ (%)	σ_b /MPa
0.014	19.5	5.07	0.08	—	0.08	23.1	658	4.0	550
0.010	19.6	5.06	0.06	0.05	0.04	20.0	617	12.0	617
0.010	19.6	5.06	0.06	0.05	0.04	23.4	640	6.9	563
0.010	19.6	5.06	0.06	0.05	0.04	21.5	494	2.6	512

注：在 101kPa、900℃下加热 96h。

3. 钛与铈在合金中的复合作用

当钛与铈同时加入高纯铁铬铝合金时，其效果更加显著。因为钛对氮的亲合力大于铈，而铈对碳的亲合力又大于钛。当同时加入合金时，钛形成 TiN，铈形成 NbC，共同以有利的形式将合金中残留的杂质元素碳、氮加以固定，并减轻其危害。

4. 锆元素在合金中的作用

锆在 Fe-20Cr-5Al 合金中的作用，主要表现在以下几个方面：

1) 改变合金中碳、氮的存在形态。在 $(C + N) \leq 0.015\%$ (质量分数) 的高纯铁铬铝合金中，当碳、氮含量一定时，合金的析出物以 $(Fe, Cr)_{23}C_6$ 和 AlN 两种化合物为主。当合金中加入微量锆之后，含锆量的 50% 形成 ZrN，余下的锆以 ZrC 和 Fe_3Zr 的形式存在，从而减少了碳化铬数量。

2) 改善合金的抗氧化性能，提高载体材料的使用寿命。在 Fe-20Cr-5Al (La) 合金中，加入质量分数为 0.03% 的锆，可以显著延长厚度为 50 μ m 合金带材在 1200℃ 空气中氧化断裂的时间。表 15-6 列出锆对 Fe-20Cr-5Al (La) 合金性能的影响。加锆合金带材比不加锆合金带材的氧化断裂时间延长 3 倍。

表 15-6 锆对 Fe-20Cr-5Al (La) 合金性能的影响

添加元素 (质量分数,%)			室温力学性能		1200℃ 空气中加热断裂时间/h
La	Ti	Zr	σ_b /MPa	δ (%)	
0.08	—	0.03	568	21	600
0.08	0.05	—	588	24	200

3) 改善合金的冲击韧度。图 15-5 示出锆对 Fe-20Cr-5Al (La) 合金冲击韧度的影响。当添加 0.10% (质量分数，下同) 的 Zr 时，显著提高了合金的冲击韧度。锆加入量增加到 0.44% 时，冲击韧度下降。合适的锆加入量为不超过 0.10%。产生这种现象的原因，经过深入试验结果表明：当合金中 $[Zr] : [C + N] > 1$ 时，析出物中 ZrC、 Fe_3Zr 的数量增多，合金的韧性下降；当合金中 $[Zr] : [C + N] \leq 1$ 时，合金中析出物以 ZrN 为主，ZrC 和 Fe_3Zr 的数量减少，合金的韧性随着 Zr 含量的增加而提高。

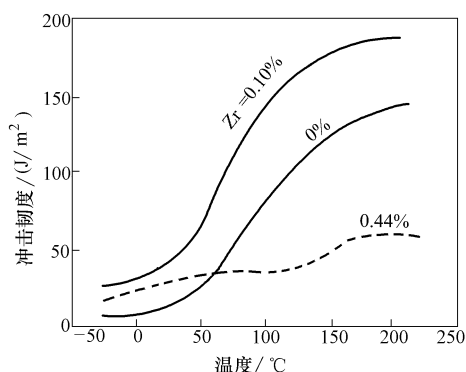


图 15-5 钼对 Fe-20Cr-5Al-0.04La 合金冲击韧度的影响

15.3 真空感应炉冶炼高纯铁铬铝合金的工艺操作要点

为了严格控制合金中碳、氮含量和微量易氧化元素的残留量，高纯铁铬铝合金的最佳冶炼工艺是真空感应炉冶炼。采用真空感应炉冶炼时，应重点关注以下操作要点。

15.3.1 真空感应炉炉子容量的选择

冶炼高纯铁铬铝合金，不宜选用大型炉子冶炼，大多选用 50kg 以下容量的炉子冶炼。分析原因如下。

1. 合金对坯料中化学成分均匀性要求高

铁铬铝合金中铝最容易发生偏析，导致合金性能均匀性下降。真空感应炉浇注的钢锭重量越大，铝偏析现象越严重。相反，小钢锭的凝固速度快，铝的均匀性好于大钢锭。

2. 要求合金坯料低倍组织致密缺陷少

由于合金成品为 0.05 ~ 0.10mm 的薄带。对坯料低倍缺陷有严格要求。通常真空冶炼浇注的钢锭重量越大，中心部位低倍缺陷越多，会降低坯料的质量，对冷轧性能产生不利的影响。

3. 要求合金碳、氮总量（质量分数）小于 0.015%

为了改善高纯铁铬铝合金的加工性能和使用性能，要求将合金中的（C + N）含量（质量分数）<0.015%，甚至达到 0.010%。为此，要求真空感应炉精炼期的真空度达到 0.5Pa 以上。如此高的真空度，只有在容量较小的炉子才容易实现。

4. 合金的薄带产品产量小

作为汽车尾气净化器用铁铬铝薄带产品，市场需要量不大。年产量仅几百吨，不适合大量生产。因此，采用小容量炉子生产完全可以满足需求。

总之，冶炼高纯铁铬铝合金，采用小容量真空感应炉冶炼，从产品质量和产量两方面来看都是适宜的。

15.3.2 真空感应炉冶炼用原材料的选择

由于高纯铁铬铝合金要求的元素含量（质量分数）为： $C \leq 0.005\%$ 、 $N \leq 0.008\%$ 、 $P \leq 0.005\%$ 、 $S \leq 0.005\%$ 。因此，要求冶炼用原材料尽量少带入这些元素，选用杂质元素含量低的原材料。

根据国内市场能够大量供应的原材料，结合冶炼合金的化学成分，适用于冶炼高纯铁铬铝合金的原材料品种和主要成分见表 15-7。

表 15-7 冶炼高纯铁铬铝合金用原材料的化学成分

材料名称	规格标准	化学成分(质量分数,%) ≤						
		主元素	C	N	O	P	S	Si
电解铬	DCr1	98.5	0.050	0.060	0.800	0.004	0.030	0.030
金属铌	GB/T 6896—1998, Nb = 01	99.8	0.020	0.030	0.050	0.020	0.020	0.005
原料纯铁	EF + VOD 精炼纯铁	余量	0.005	0.005	0.005	0.005	0.002	0.050

材料名称	规格标准	化学成分(质量分数,%) ≤						
		Al	Ti	Zr	Y	Fe	Cu	Si
金属铝	GB/T 8644—2000	99.99	0.001	—	—	0.0010	0.0015	0.001
铝钛合金	非标产品	余量	4 ~ 6	—	—	0.30	0.010	0.30
铝锆合金	非标产品	余量	—	3 ~ 5	—	0.30	0.010	0.30
铝钇合金	非标产品	余量	—	—	3 ~ 5	0.30	0.010	0.30

材料名称	规格标准	化学成分(质量分数,%) ≤						
		主元素	C	P	S	Al	O	Si
金属镧	GB/T 15677—1995	99.0	0.03	0.010	0.020	0.020	—	0.030
金属铈	GB/T 2525—1996	98.5	0.05	0.010	0.020	0.50	—	0.010
金属钇	GB/T 13559—1992	99.0	0.02	0.010	0.020	0.50	0.30	0.010

向合金中带入杂质元素的原材料主要是：金属铬和原料纯铁。选用时重点控制金属铬中的 N、O、P 含量和原料纯铁中的 N、P 含量。

微量添加元素如钛、锆、钇等，选用中间合金形式加入比较有利。因为中间合金的熔点均为 1000 ~ 1100℃，加入后能立即熔化并分布均匀。微量元素带入合金中的杂质元素的数量极小，可忽略不计，只要求主元素含量准确即可使用。

总之，真空感应冶炼高纯铁铬铝合金，选用的原材料要求如下：化学成分准确、清洁无锈蚀、无油污。其中，原料纯铁应做除锈处理，稀土元素做脱脂处理。

15.3.3 真空感应炉冶炼合金的配料与平衡

通过对冶炼合金的配料计算和元素的平衡，应达到的目的是：验证选用炉料是否合适；通过元素平衡发现问题，针对问题采取工艺措施加以解决。

表 15-8 高纯铁铬铝合金 100kg 配料计算平衡表

序号	炉 料 组 成			化学成分(质量分数,%) ≤											
				Cr	Al	Ti	Nb	La	Y	C	N	O	P	S	Si
				19.5 ~ 20.5	4.5 ~ 5.5	0.05	0.05	0.04 ~ 0.09	0.06	0.005	0.008	0.0020	0.005	0.005	0.10 ^①
	炉料名称	主要成分(质量分数,%)	加入量/kg	20.0	5.0	0.05	0.05	0.08	0.04	0.005	0.008	0.0020	0.005	0.005	0.10 ^②
1	铝钛合金	Ti5.0, Si0.3, Al 余量	1.00	—	0.95	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	0.003
2	铝钼合金	Y5.0, Si0.3, Al 余量	0.80	—	0.76	—	—	—	0.04	—	—	—	—	—	0.002
3	金属铝	GB/T 8644—2000 Al99.99	3.29	—	3.29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	金属镧	GB/T 15677—1995 La99.0	0.08	—	—	—	—	0.08	—	—	—	—	—	—	—
5	金属铌	GB/T 6896—1998 Nb99.8, N0.03, C0.02	0.05	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
6	电解金属铬	DCr1, P0.004, S0.03 Cr98.5, C0.05, N0.06, O0.8	20.30	20.0	—	—	—	—	—	0.010	0.0122	0.162	0.0008	0.0061	0.006
7	原料纯铁	EF—VOD C0.005, N0.005, O0.005, P0.005, S0.002, Si0.05	74.48	—	—	—	—	—	—	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0015	0.040
8	炉料合计	—	100.00	20.0	5.00	0.05	0.05	0.08	0.04	0.0137	0.0159	0.1657	0.0045	0.0076	0.051

① 此栏数据为钢的化学成分。
② 此栏数据为计算配料的化学成分。

1. 合金的配料计算与平衡

以 100kg 炉料和设定的合金成分为基础, 采用表 15-7 中的原材料进行配料计算, 其结果列于表 15-8。从元素的平衡含量中可以看出: 碳、氮、氧、硫四元素的含量均超过控制含量。但是, 其超标含量可以通过真空冶炼, 采取工艺措施使含量达标。这就表明选用的原材料是合适的。如果无法使元素超标含量降低到达标含量, 就表明所选用的原材料不适用。

2. 超标元素的处理工艺方法

超标元素碳、氧、氮、硫按以下方法进行处理:

1) 碳、氧、氮超标。通过真空下碳氧反应, 在降碳脱氧的同时, 利用钢液 CO 沸腾降低钢中的氮。另外, 还可以利用精炼期的高温、高真真空降氮。

2) 硫元素超标的处理方法。真空下合金脱硫可选用碱性预熔渣脱硫和氧化钙坩埚冶炼脱硫两种方法。由于合金中要控制稀土元素的含量, 故不适合使用稀土元素进行沉淀脱硫。

总之, 以上有关降低合金中 C、N、O、S 含量, 将作为真空感应炉冶炼高纯铁铬铝合金时的操作要点。

15.3.4 真空感应炉冶炼合金用坩埚材质的选用

为了得到低含氧量、低夹杂物、低硫含量的洁净合金, 采用电熔镁砂或电熔铝镁尖晶石坩埚很难达到要求。而选用氧化钙坩埚将能生产出纯净度很高的合金。与以上两种坩埚材料相比, 氧化钙坩埚冶炼高纯铁铬铝合金具有下列优点。

1. 氧化钙坩埚的稳定性高

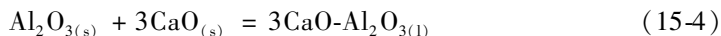
电熔氧化钙砂坩埚在高温高真空作用下, CaO 的稳定性高于 MgO 和 Al_2O_3 。向钢液供氧的趋势最小, 为生产低含氧量合金创造了有利条件。利用氧化钙坩埚在较低的真空度下精炼, 可使钢中含氧量 (质量分数) 达到小于 10×10^{-6} 水平。

2. 氧化钙坩埚冶炼具有高的脱硫效率

在氧化钙坩埚中冶炼镍基高温合金, 真空度为 1.0Pa, 1500℃ 下加入质量分数为 0.5% 的铝, 保持 10min 后, 合金含硫量 (质量分数) 从 0.003% 下降至 0.0003%, 脱硫率达到 90%。

3. 氧化钙坩埚冶炼合金夹杂物含量低

氧化钙坩埚冶炼铁铬铝合金时, 合金中形成的 Al_2O_3 能同坩埚材料发生如下反应:



反应产物 $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 以液态质点被吸附在坩埚内表面, 从而降低了合金中 Al_2O_3 夹杂物的数量。

总之, 根据以上优点采用氧化钙坩埚冶炼高纯铁铬铝合金是合适的选择。尽管氧化钙坩埚吸水性很强, 容易潮解而缩短了炉龄。但是, 安排集中连续生产加强管

理，还是可以正常进行冶炼的。

15.3.5 真空感应炉冶炼高纯铁铬铝合金时的降碳、脱氧和降氮操作

为了保证合金的加工性能和使用性能，要求尽量降低碳、氮、氧含量。合金中各元素含量（质量分数）的具体要求为： $(C + N) \leq 0.015\%$ 、 $O \leq 0.0020\%$ 。为此，在 20 ~ 50kg 真空感应炉用氧化钙坩埚冶炼时，应注意下列操作要点。

1. 降低合金中碳、氧含量的操作要点

(1) 炉料中碳与氧含量的合理匹配 真空下利用碳氧反应，可以有效地实现降碳与脱氧的双重目的。欲使降碳与脱氧反应顺利进行，要求炉料中碳、氧含量的配比要合理。理论计算每氧化 1 个单位重量的碳，需要消耗 1.33 个单位重量的氧。实践中采用的比值为 1:1.5。根据该比值来配比炉料中的碳、氧含量，作为保证碳氧反应顺利进行的依据。

根据表 15-8 中的配料结果可以看出：冶炼高纯铁铬铝合金时，由电解金属铬和原料纯铁带入的含碳量为 0.0137%（质量分数，下同），含氧量为 0.166%，按氧碳比为 12.1，远远超过了理论值。为此，应通过增加脱氧用碳量来加以解决。按照炉料含碳量 1.5 倍配氧时，炉料中还多出 0.145%（质量分数，下同）氧量，为此应增加脱氧用碳量 0.11%。当使用炉料总质量为 30kg 时，炉料中应补加碳量为 33g。

(2) 炉料的加入次序与装料 为了保证冶炼过程降低 C、N、O、S 的顺利进行，必须合理安排炉料的加入次序。

1) 坩埚内应装入纯铁、金属铬和铌，装料量应不超过坩埚容量的 70%，给碳氧沸腾预留一定空间。脱氧用碳量的 80% 装入坩埚，其余 20% 装入加料器中，在精炼期脱氧用。

2) 加料器中的装入顺序：加料器内依次装入碳块、铝、铝钛、铝锆、铝钇、铟等。

(3) 熔化期操作要点

1) 高真空下加热和熔化。真空度 1 ~ 2Pa 时，通电加热低速熔化。熔化期尽量维持较高真空。

2) 熔化期保持钢液沸腾强度。自炉料基本熔清开始，在保持钢液沸腾的前提下，逐步提高真空度和温度。熔清后，钢液温度达到 1550℃，真空度达到 20 ~ 30Pa，继续保持沸腾，直到沸腾平静。

(4) 精炼期操作要点 在精炼期高温、高真空下，用少量石墨块还原钢液表面氧化膜继续进行脱氧。钢液在精炼期保持 10 ~ 15min 后，取样分析 C、O、N 合格后，允许转入合金脱硫操作。

2. 降低高纯铁铬铝合金中的氮含量

根据表 15-8 中的配料结果可知：由炉料带入的氮量为 0.0159%（质量分数，

下同), 成品含氮量为 0.008%, 冶炼过程应降低的氮量应大于 0.008%。

降低氮含量比降碳脱氧操作要困难得多。因为氮在钢液内扩散速度慢, 脱氮只能在气液界面处发生。高纯铁铬铝合金脱氮主要依靠以下过程实现:

(1) 借助钢液碳氧沸腾进行降氮 主要借助熔化期脱碳过程形成的碳氧沸腾产生的 CO 气泡实现降氮。沸腾时间越长, 越有利于降氮。因此, 在确定炉料中碳、氧匹配时, 除考虑脱碳和脱氧量之外, 还应当考虑降氮量, 即要考虑为降氮需要延长的沸腾时间, 所消耗的碳、氧数量。这些数据需要通过实践总结得出, 并用于指导生产。

(2) 借助精炼期高温、高真空降氮 为了实现降氮目标, 除熔化期降氮操作外, 还要利用精炼期约 1600℃ 高温和 0.5Pa 以上高真空, 外加大功率搅拌来进行降氮操作。为使合金含氮量(质量分数)达到小于 0.008% 的水平, 精炼时间至少应保持 15~20min, 必要时应延长精炼时间。

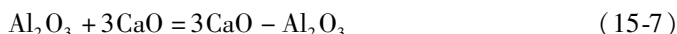
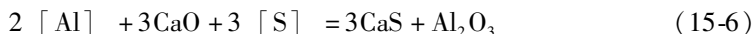
15.3.6 真空感应炉冶炼高纯铁铬铝合金时的脱硫操作要点

1. 氧化钙坩埚中钢液的脱硫反应

1) 在有碳参与下的脱硫反应很难进行:



2) 在有铝参与下的脱硫反应极其顺利进行:



以上脱硫反应在 CaO 坩埚内表面与钢液接触界面处进行。反应产物被坩埚内表面工作层吸附。出钢后清除坩埚内表面的吸附物, 达到脱硫目的。

2. 合金的脱硫操作

根据表 15-8 中的配料结果可知: 由炉料带入的含硫量为 0.0076% (质量分数, 下同), 超过了成品含硫量 0.005%, 应通过冶炼过程降硫。现在采用真空下加铝脱硫。根据镍基高温合金加铝脱硫的试验, 50kg 容量 CaO 坩埚冶炼, 在精炼期真空度 0.10Pa、温度 1500℃ 时, 加入 0.5% 的铝, 10min 后合金中含硫量开始下降; 20min 后含硫量(质量分数)从 0.003% 下降至 0.0003%, 脱硫率约为 90%。铝的消耗量(质量分数)仅 0.08%。按上述经验进行高纯铁铬铝合金的脱硫操作。

精炼期完成脱氧、降氮和降碳操作后, 进行下面的脱硫操作:

1) 提高冶炼真空度至 0.5Pa 以上, 温度 1600℃, 精炼约 10min 后准备脱硫操作。

2) 降温至结膜温度后加入质量分数为 0.3% 的铝, 大功率搅拌 1min, 升温到 1580℃, 保温 20min。

3) 出钢后立即清除附着于坩埚内壁上的含硫化物熔渣。

脱硫操作完毕后, 冶炼转入加铝合金化。

15.3.7 真空感应炉冶炼高纯铁铬铝合金时的合金化操作

1. 合金化顺序

合金化的顺序如下：加铌→充氩→分批加铝→搅拌提升温度→加铝钛合金→加铝钼合金→加镧→带电浇注钢锭。

2. 分批加铝与微量元素

为提高铝的回收率，加铝前向炉内充入氩气，压强约 500Pa。然后降温至结膜温度后加铝（分两批加入），大功率搅拌约 1min，再加余量铝。搅拌升温后，加铝钛、铝钼合金。出钢温度调至 1540 ~ 1560℃，加镧后搅拌 1min 出钢，带电浇注钢锭。

3. 合金元素的回收率

真空感应炉合金化时，合金元素的回收率为：Al 为 97% ~ 98%、Cr 为 95% ~ 96%、Ti 为 90% ~ 92%、Zr 为 90% ~ 92%、Nb 为 94% ~ 96%、La 为 40% ~ 60%、Y 为 50% ~ 60%。合金元素回收率仅限于高纯铁铬铝合金冶炼条件，而且合金元素的加入温度、真空度、加入后停留时间等，都会对回收率产生影响，以上回收率数据仅供参考。

第 16 章 镍基和铁镍基耐蚀合金的冶炼

16.1 镍基和铁镍基耐蚀合金概况

16.1.1 耐蚀合金的含义

以镍铬或铁镍铬元素为基体，含有钼、钨、铜、铌、铝、钛等元素的耐蚀材料；在强腐蚀介质中表面能形成一层致密、稳定、耐蚀性极强的保护膜，抵抗腐蚀介质对金属的侵蚀；具有比耐酸不锈钢更强的耐蚀性的合金，称为耐蚀合金。

耐蚀合金是一种耐蚀性远高于耐酸不锈钢的重要耐蚀材料。在化工、石化、冶金、动力、核能等工业部门，作为重要的耐蚀结构材料而得到广泛的应用。

耐蚀合金中，合金元素总量（质量分数）在 50% 以上。合金中含有大量的镍、铬、钼等重要元素，是一种贵重的特殊合金，对国家经济建设具有重要作用。

16.1.2 耐蚀合金的分类、化学成分及用途

1. 耐蚀合金的分类

根据组成合金的基体元素，耐蚀合金可分为：镍铬系耐蚀合金和铁镍铬系耐蚀合金两大类。

（1）镍铬系耐蚀合金 镍铬系耐蚀合金又称镍基耐蚀合金。其化学成分（质量分数）中 $\text{Ni} \geq 50\%$ 、 $\text{Cr} = 14\% \sim 21\%$ 。进一步又细分为镍铬、镍钼、镍铬钼三类合金。

镍基耐蚀合金的化学成分列于表 16-1。

（2）铁镍铬系耐蚀合金 铁镍铬系耐蚀合金又称铁镍基耐蚀合金。其化学成分（质量分数）中 $\text{Ni} \geq 30\%$ 、 $\text{Cr} = 19\% \sim 27\%$ 、 $(\text{Ni} + \text{Fe}) \geq 50\%$ 。进一步又可以细分为铁镍铬、铁镍铬钼两类合金。

铁镍基耐蚀合金的化学成分列于表 16-2。

（3）国内外耐蚀合金牌号的对照 我国耐蚀合金牌号中，有部分牌号从国外引入。为了便于使用和查对，表 16-3 列出国内外耐蚀合金牌号对照。

2. 耐蚀合金的用途

（1）铁镍基耐蚀合金的用途

1) 不含钼的铁镍铬合金。主要用于氧化性腐蚀介质中使用的换热器、蒸汽发生器以及加热管等结构件，还可以用于压力水中耐应力腐蚀的核电站蒸汽管线等。

表 16-1 镍基耐蚀合金化学成分(GB/T 15007—1994)

合金牌号	化学成分(质量分数,%)														
	C	Cr	Ni	Fe	Mo	Cu	Al	Ti	Nb	Co	Si	Mn	P	S	其他
NS311	≤0.06	28.0 ~ 31.0	余量	≤1.0	—	—	≤0.30	—	—	—	≤0.50	≤1.20	≤0.020	≤0.020	—
NS312	≤0.15	14.0 ~ 17.0	余量	6.0 ~ 10.0	—	≤0.50	—	—	—	—	≤0.50	≤1.00	≤0.030	≤0.015	—
NS313	≤0.10	21.0 ~ 25.0	余量	10.0 ~ 15.0	—	≤1.00	1.00 ~ 1.70	—	—	—	≤0.50	≤1.00	≤0.030	≤0.015	—
NS314	≤0.030	35.0 ~ 38.0	余量	≤1.0	—	—	0.20 ~ 0.50	—	—	—	≤0.50	≤1.00	≤0.030	≤0.020	—
NS315	≤0.05	27.0 ~ 31.0	余量	7.0 ~ 11.0	—	≤0.50	—	—	—	—	≤0.50	≤0.50	≤0.030	≤0.015	—
NS321	≤0.05	≤1.00	余量	4.0 ~ 6.0	26.0 ~ 30.0	—	—	—	—	≤2.5	≤1.00	≤1.00	≤0.030	≤0.030	V = 0.20 ~ 0.40
NS322	≤0.020	≤1.00	余量	≤2.0	26.0 ~ 30.0	—	—	—	—	≤1.0	≤1.00	≤1.00	≤0.040	≤0.030	—
NS331	≤0.030	14.0 ~ 17.0	余量	≤8.0	2.0 ~ 3.0	—	—	0.40 ~ 0.90	—	—	≤0.70	≤1.00	≤0.030	≤0.020	—
NS332	≤0.030	17.0 ~ 19.0	余量	≤1.0	16.0 ~ 18.0	—	—	—	—	—	≤0.70	≤1.00	≤0.030	≤0.030	—
NS333	≤0.08	14.5 ~ 16.5	余量	4.0 ~ 7.0	15.0 ~ 17.0	—	—	—	—	≤2.5	≤1.00	≤1.00	≤0.040	≤0.030	V ≤ 0.35, W = 3.0 ~ 4.5
NS334	≤0.020	14.5 ~ 16.5	余量	4.0 ~ 7.0	15.0 ~ 17.0	—	—	—	—	≤2.5	≤0.08	≤1.00	≤0.040	≤0.030	V ≤ 0.35, W = 3.0 ~ 4.5
NS335	≤0.015	14.0 ~ 18.0	余量	≤3.0	14.0 ~ 17.0	—	—	≤0.70	—	≤2.0	≤0.08	≤1.00	≤0.040	≤0.030	—

(续)

合金牌号	化学成分(质量分数,%)														
	C	Cr	Ni	Fe	Mo	Cu	Al	Ti	Nb	Co	Si	Mn	P	S	其他
NS336	≤0.10	20.0 ~ 23.0	余量	≤5.0	8.0 ~ 10.0	—	≤0.40	≤0.40	3.15 ~ 4.15	≤1.0	≤0.50	≤0.50	≤0.015	≤0.015	—
NS337	≤0.030	19.0 ~ 21.0	余量	≤5.0	15.0 ~ 17.0	≤0.10	—	—	—	≤0.10	≤0.40	0.50 ~ 1.50	≤0.020	≤0.020	—
NS341	≤0.030	19.0 ~ 21.0	余量	≤7.0	2.0 ~ 3.0	1.0 ~ 2.0	—	0.4 ~ 0.9	—	—	≤0.70	≤1.00	≤0.030	≤0.030	—
NS411	≤0.05	19.0 ~ 21.0	余量	5.0 ~ 9.0	—	—	0.40 ~ 1.00	2.25 ~ 2.75	0.70 ~ 1.20	—	≤0.80	≤1.00	≤0.030	≤0.030	—

表 16-2 铁镍基耐蚀合金化学成分(GB/T 15007—1994)

合金牌号	化学成分(质量分数,%)												
	C	Cr	Ni	Fe	Mo	Cu	Al	Ti	Nb	Si	Mn	P	S
NS111	≤0.10	19.0 ~ 23.0	30.0 ~ 35.0	余量	—	≤0.75	0.15 ~ 0.60	0.15 ~ 0.60	—	≤1.00	≤1.50	≤0.030	≤0.015
NS112	0.05 ~ 0.10	19.0 ~ 23.0	30.0 ~ 35.0	余量	—	≤0.75	0.15 ~ 0.60	0.15 ~ 0.60	—	≤1.00	≤1.50	≤0.030	≤0.015
NS113	≤0.030	24.0 ~ 26.5	34.0 ~ 37.0	余量	—	—	0.15 ~ 0.45	0.15 ~ 0.60	—	0.30 ~ 0.70	0.50 ~ 1.50	≤0.030	≤0.030
NS131	≤0.05	19.0 ~ 21.0	42.0 ~ 44.0	余量	12.5 ~ 13.5	—	—	—	—	≤0.70	≤1.00	≤0.030	≤0.030
NS141	≤0.030	25.0 ~ 27.0	34.0 ~ 37.0	余量	2.0 ~ 3.0	3.0 ~ 4.0	—	0.40 ~ 0.90	—	≤0.70	≤1.00	≤0.030	≤0.030
NS142	≤0.05	19.5 ~ 23.5	38.0 ~ 46.0	余量	2.5 ~ 3.5	1.5 ~ 3.0	≤0.20	0.60 ~ 1.20	—	≤0.50	≤1.00	≤0.030	≤0.030
NS143	≤0.07	19.5 ~ 21.0	32.0 ~ 38.0	余量	2.0 ~ 3.0	3.0 ~ 4.0	—	—	8 × C ~ 1.00	≤1.00	≤2.00	≤0.030	≤0.030

表 16-3 国内外耐蚀合金牌号对照

标准序号	国内合金牌号	美国 ASTM	其他国家标准及牌号
NS 111	0Cr20Ni32AlTi	N08800 (Incoloy800)	BS—NA15, JIS, NCF800
NS 112	1Cr20Ni32AlTi	N08810 (Incoloy800H)	—
NS 113	00Cr25Ni35AlTi	—	—
NS 131	0Cr20Ni43Mo13	—	—
NS 141	00Cr26Ni35Mo3Cu4Ti	—	—
NS 142	0Cr21Ni42Mo3Cu2Ti	N08825 (Incoloy825)	DIN. NiCr21Mo, BS. NA16, JIS. NCF825
NS 143	0Cr21Ni35Mo3Cu4Nb	N08020 (Alloy20CB3)	—
NS 311	0Cr30Ni70	—	—
NS 312	1Cr15Ni75Fe8	N06600 (Inconel600)	DIN. NiCr15F, BS. NA14, JIS. NCF600
NS 313	1Cr23Ni60Fe13Al	—	DIN. NiCr23Fe
NS 314	00Cr36Ni65Al	—	—
NS 315	0Cr30Ni60Fe10	N06690 (Inconel690)	—
NS 321	0Ni65Mo28Fe5V	N10001 (Hastelloy B)	—
NS 322	00Ni70Mo28	N10665 (Hastelloy B2)	DIN. NiMo28
NS 331	00Cr16Ni75Mo2Ti	—	—
NS 332	00Cr18Ni60Mo17	—	—
NS 333	0Cr15Ni60Mo16W5Fe5	(Hastelloy C)	—
NS 334	00Cr15Ni60Mo16W5Fe5	N10276 (Inconel625)	DIN. NiMo16Cr15W
NS 335	00Cr16Ni65Mo16Ti	N06455 (Hastelloy C4)	DIN. NiMo16Cr16Ti
NS 336	0Cr20Ni65Mo10Nb4	N06625 (Inconel625)	DIN. NiCr22Mo9Nb, BS. NA21
NS 337	00Cr20Ni60Mo16	—	—
NS 341	00Cr20Ni70Mo3Cu2Ti	—	—
NS 411	0Cr20Ni65Ti2AlNbFe7	—	—

2) 含钼的铁镍铬合金。主要用于氧化-还原性腐蚀介质中使用的换热器、冷凝器以及含卤族元素的腐蚀介质容器等,还可用于硫酸工业用装置。

(2) 镍基耐蚀合金的用途

1) 不含钼的镍铬合金。主要用于强氧化性腐蚀介质中使用的化工、核工程装置。例如:强硝酸、硝酸与氟氢酸混合酸用的容器和装置。

2) 含钼的镍铬合金。主要用于强还原性腐蚀介质和强氧化-还原性腐蚀介质,以及海水介质中使用的装置、容器和管线等。

16.2 合金元素在耐蚀合金中的作用

耐蚀合金的主要组成元素是镍、铬、铁、钼四元素。为调节合金的特定性能,分别加入铜、钨、铌、铝、钛等元素。

16.2.1 镍元素的作用

镍在合金中的作用主要体现在以下几个方面。

1. 使合金具备稳定的奥氏体组织

镍能溶解大量的 Fe、Cr、Mo、Cu、W 等元素,形成固溶体。特别是同 Fe、Cr 形成稳定的奥氏体作为耐蚀合金的基体,并在此基体上发展形成耐蚀合金体系。从这点来看,镍是耐蚀合金中最重要的合金元素。

2. 镍使合金具有一定的耐蚀性

镍对卤族元素、苛性碱、还原性酸等介质,具有比铁强的耐蚀性。随着含镍量的增加,合金在以上介质中的耐蚀性得到提高。

3. 镍能改善耐蚀合金的力学性能

镍使合金保持室温和高温下稳定的奥氏体组织。这就使合金具有一定的强度和良好的塑性与韧性,同时使合金具有良好的冷、热加工性能和焊接性。

16.2.2 铬元素的作用

在全部耐蚀合金中,只有两个牌号不含铬。铬是耐蚀合金中仅次于镍的重要合金元素。其主要作用是保证合金的耐蚀性。

1. 提高合金的耐蚀性

镍铬耐蚀合金中,随添加铬量的增加,合金的耐蚀性增强。特别能使其耐氧化性酸、盐介质以及耐硫化介质的腐蚀性能得到提高。

图 16-1 示出铬对镍铬合金在沸腾硝酸介质中耐蚀性的影响。从图中可知:随合金中含铬量的升高,合金的腐蚀速度下降。因此,铬是耐蚀合金中不可缺少的重要合金元素。

图 16-2 示出铬对镍铬合金临界电流密度的影响。镍中添加铬可以提高其耐蚀

性。当含铬量（质量分数）大于 10% 时，镍铬合金在稀硫酸中的耐蚀性才能得到明显的提高。

铁镍铬耐蚀合金中，铬对此类合金耐蚀性的影响遵循铬对镍铬合金的影响规律。在强氧化性硝酸中，铬是决定合金耐蚀性的关键元素。随着含铬量的增加，耐蚀性得到提高。当含铬量（质量分数）大于 18% 时，合金的耐蚀性处于稳定状态。

图 16-3 示出铬对铁镍合金在 65% 硝酸中腐蚀速度的影响。当合金含铬量（质量分数）大于 18% 时，耐蚀性处于稳定状态。

铬显著提高了铁镍合金的耐点、耐缝隙腐蚀、耐应力腐蚀等性能。当铬、钼复合加入时，其效果更加明显。

综上所述，铬是耐蚀合金中保持耐蚀性的关键元素。铬的良好耐蚀作用，是因为随着含铬量的提高，表面保护膜中铬含量升高，使表面膜与基体金属之间过渡区内的铬含量增加，同时膜的致密度也增大，与基体金属的结合强度增大，从而提高了合金的耐蚀性。

2. 提高合金高温抗氧化和抗硫化性能

铬能显著提高镍基耐蚀合金和铁镍基耐蚀合金的高温抗氧化和抗硫化性能。为了使耐蚀合金在高温下具有良好的抗氧化和抗硫化性能，合金中的含铬量（质量分数）应大于 20%。在此含铬量条件下，合金的使用温度不能高于 1000℃。

3. 铬与钼共同使用可发挥最好效果

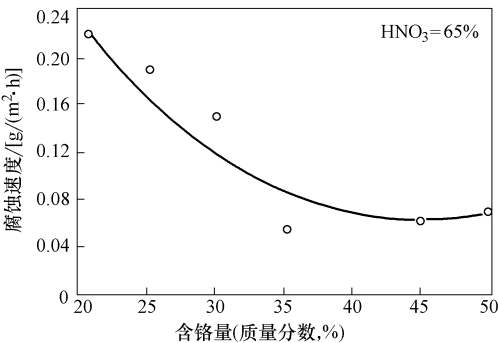


图 16-1 铬对镍铬合金在沸腾硝酸介质中耐蚀性的影响

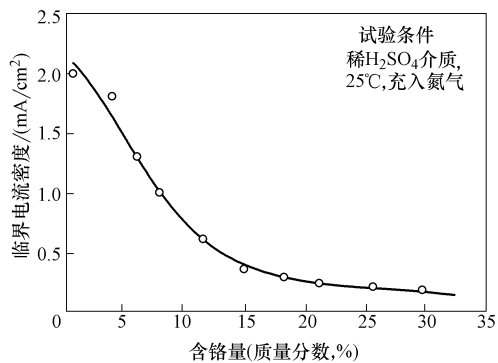


图 16-2 铬对镍铬合金临界电流密度的影响

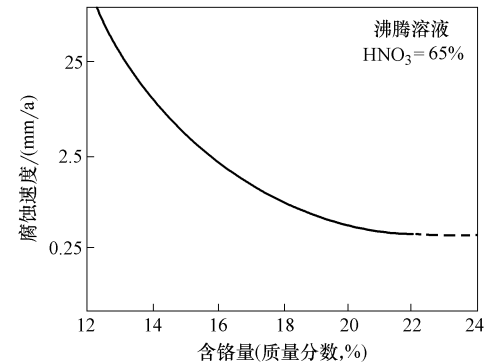


图 16-3 铬对铁镍合金在硝酸中腐蚀速度的影响

铬单独使用时,只能提高耐蚀合金在氧化性酸介质(如硝酸)中的耐蚀性,不能改善合金在还原性酸(如硫酸)介质中的耐蚀性。

铬与钼同时使用时,铬能提高耐蚀合金在还原性酸介质中的耐蚀性。图 16-4 示出铬对 50Ni-18Mo 合金在 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_4$ 介质中腐蚀速度的影响。随着含铬量的增加,合金在还原性酸介质中的腐蚀速度明显下降,这是铬与钼共同作用的结果。

16.2.3 钼元素的作用

在提高合金耐蚀性方面,钼是改善合金在还原酸介质中耐蚀性的重要元素。钼的作用主要有以下几方面。

1. 提高合金在还原性介质中的耐蚀性

镍中加入钼时,可以提高在还原酸介质盐酸、硫酸中的耐蚀性。图 16-5 示出钼对纯镍在盐酸介质中的耐蚀的影响。当含钼量(质量分数)大于 15% 时,合金的耐蚀性得到明显提高。因此,镍铜、镍钼合金在还原性介质中具有良好的耐蚀性。

镍铬耐蚀合金中,加入钼可以显著提高合金在硫酸、盐酸、磷酸等还原酸中,以及在 HF 气体中的耐蚀性。图 16-6 示出钼对含铬(质量分数)为 15% 的镍铬合金耐 HF 气体腐蚀速度的影响。随着含钼量的增加,合金腐蚀速度下降。通过向镍铬耐蚀合金中添加钼,适当提高含铬量之后,得到的镍铬钼耐合金不仅在氧化性酸介质中具有良好的耐蚀性,在还原性酸介质以及氧化-还原混合酸介质中,都具有良好的耐蚀性。

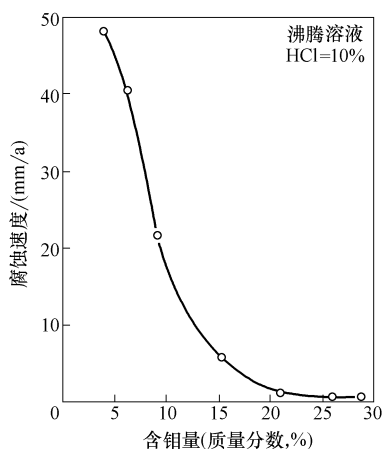


图 16-5 钼对镍耐蚀性的影响

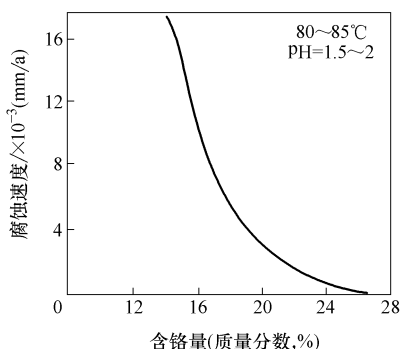


图 16-4 铬对 50Ni-18Mo 合金腐蚀速度的影响 (H_2SO_4 150g/L, H_3BO_4 2~4g/L)

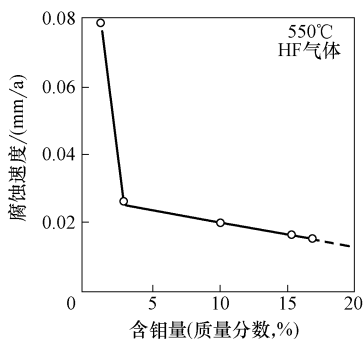


图 16-6 钼对含 Cr15% 镍铬合金耐 HF 气体腐蚀速度的影响

图 16-7 示出钼对镍铬钼合金在不同介质中对腐蚀速度的影响。

2. 钼对合金组织结构的影响

钼和铬均为铁素体形成元素。随含量的增加, 为了保持耐蚀合金具有稳定的奥氏体组织, 应当提高合金中的镍含量。

当钼含量(质量分数)大于 15%、铬含量(质量分数)大于 27% 时, 铁铬合金中容易产生 σ 相, 使合金的塑性下降, 在一定条件下还会降低合金的耐蚀性。

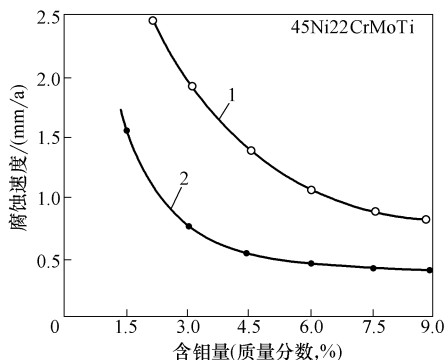


图 16-7 钼对镍铬钼合金在不同介质中的腐蚀速度的影响

1—沸腾溶液 (1M HNO₃ + 2MHF)

2—沸腾溶液 (4~6M H₂SO₄、空气)

16.2.4 铜元素的作用

在铁镍基耐蚀合金中, 部分牌号含铜(质量分数) 1.5% ~ 4.0%, 镍基耐蚀合金中个别牌号含铜(质量分数) 1.0% ~ 2.0%。铜在耐蚀合金中的作用如下:

1. 铜对合金耐蚀性的作用

铜能同镍形成固溶体, 提高镍在还原性酸中的耐蚀性。因此, 在镍铬耐蚀合金中加入质量分数为 1.0% ~ 2.0% 的铜, 有利于改善其在还原酸中的耐蚀性。

铜加入铁镍基耐蚀合金中, 当有钼存在时可以同时提高铁镍铬合金在氧化性酸(硝酸、亚硝酸、铬酸)性介质和还原性酸(硫酸、盐酸、磷酸)性介质, 以及两者混合酸性介质中的耐蚀性。

2. 铜对合金加工性能的影响

铜降低合金的加工硬化倾向, 改善冷加工塑性; 铜降低合金的热加工塑性, 使热加工变形困难。为了抵消给热加工带来的困难, 当合金含铜量(质量分数)大于 2% 时, 应适当提高含镍量和降低热加工温度。

总之, 耐蚀合金中加铜的目的, 是改善铁镍铬耐蚀合金在还原性介质中的耐蚀性。当铜、钼同时加入时, 铜促进钼在介质中的溶解形成 MoO_4^- 离子, 促进氧化膜钝化, 使铬富积于氧化膜内, 从而使耐蚀性得到提高。

16.2.5 铌和钽元素的作用

1. 降低合金晶间腐蚀敏感性

镍铁基耐蚀合金中, 加入 8 ~ 10 倍碳含量的铌或钽后, 同合金中的碳形成 NbC 或 TaC, 防止出现碳化铬 Cr_{23}C_6 而产生晶间腐蚀。

2. 减少合金焊接热裂纹的产生

焊接镍基或铁镍基耐蚀合金时, 当有少量铌或钽时, 在焊后单一奥氏体焊缝中会形成少量 δ 铁素体, 能有效地降低高温低塑性裂纹的产生。

16.2.6 铝和钛元素的作用

1. 铝、钛元素的时效强化作用

在镍基和铁镍基耐蚀合金中，当铝、钛同时存在时，它们以 Ni_3Al 、 Ni_3Ti 或 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 等金属间化合物相存在。当合金进行时效处理时，金属间化合物，以弥散状自基体金属中析出，使合金得到强化。

2. 铝能提高合金高温抗氧化、抗渗碳和抗氯化性能

耐蚀合金的铝还能在高温氧化气氛中，在合金表面形成一层致密的 Al_2O_3 氧化膜，抵制氧、碳、氯的侵蚀作用。

3. 降低合金晶间腐蚀敏感性

镍基和铁镍基耐蚀合金中，加入少量钛能同合金中碳形成 TiC ，避免碳化铬 Cr_{23}C_6 的析出，从而降低合金产生晶间腐蚀的可能性。

16.2.7 钨、钴、钒元素的作用

1. 钴在合金中的作用

镍基耐蚀合金中，含钴量（质量分数）为 1.0% ~ 2.0%。钴是不形成碳化物的元素，性质相似于镍。钴主要固溶于奥氏体中使基体得到强化，特别有益于提高合金的高温强度。

2. 钨元素在合金中的作用

在耐蚀合金中，钨与钼的作用相似。钨主要改善镍基耐蚀合金的耐点蚀、耐缝隙腐蚀和耐局部腐蚀性能。

钨能显著提高镍基耐蚀合金在湿卤族气体，如氯、溴、碘介质中的耐蚀性和含氯水溶液中的耐蚀性。

表 16-4 列出钨对镍铬钼耐蚀合金在湿氯气和氯饱和水溶液中腐蚀速度的影响。钨显著降低了合金在这两种含氯介质中的腐蚀速度。

表 16-4 钨对镍铬钼合金在湿氯气和氯水溶液中腐蚀速度的影响

腐蚀介质	温度 /℃	时间 /h	腐蚀速度/ (mm/a)	
			0Cr16Ni60Mo16W4 (型材)	0Cr18Ni60Mo17 (铸材)
湿氯气	10	3336	0.0017	0.0125
湿氯气	16	1752	0.0017	0.0100
湿氯气	38	3192	0.0025	0.0150
含饱和氯的淡水	96	5984	0.0475	0.2075
含饱和氯的河水	93	336	0.0750	0.350
含饱和氯的海水	95	1512	0.0750	0.670

钨与铬、钼同时加入合金时，还可以改善耐缝隙腐蚀和耐点蚀性能。

3. 钒元素在合金中的作用

钒加入镍铬耐蚀合金中，主要形成 VN，起细化合金晶粒，提高强度的作用。

16.3 杂质元素对耐蚀合金性能的影响

耐蚀合金中的杂质元素，主要指碳、硅、磷、硫和非金属夹杂物等。杂质元素的不良影响，主要表现在以下几个方面。

16.3.1 碳元素的影响

碳在耐蚀合金中为有害杂质，它对合金性能的危害有以下几方面。

1. 降低合金的耐蚀性

碳在耐蚀合金中的危害，与在不锈耐酸钢中相同。碳同合金中的铬形成碳化铬 Cr_{23}C_6 ，从而导致局部贫铬，使合金的耐蚀性下降，并形成晶间腐蚀。

耐蚀合金的耐蚀性随含碳量的升高而下降。表 16-5 列出含碳量对镍铬钼耐蚀合金腐蚀速度的影响。只有当碳含量（质量分数） $\leq 0.015\%$ 时，耐蚀性才明显下降。因此，对耐孔蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀及晶间腐蚀等要求严格的合金牌号，规定碳含量（质量分数）应不大于 0.030% ，也就是希望尽量低控含碳量。这是冶炼耐蚀合金的重要原则。

表 16-5 含碳量对镍铬钼耐蚀合金腐蚀速度的影响

耐蚀合金	含碳量 (质量分数, %)	介质中的腐蚀速度/ (mm/a)	
		50℃ 50% H_2SO_4	沸腾 10% HNO_3
0Cr16Ni60Mo16W4	0.080	100	58
00Cr16Ni60Mo16W4	0.020	85	24
000Cr16Ni60Mo16Ti	0.015	10	10

2. 对合金的固溶强化作用

碳是间隙型原子，有很强的固溶强化奥氏体能力。随着合金中含碳量的增加，耐蚀合金的强度提高。这一点对含高钼、高钨和高铌的耐蚀合金具有重要的影响。因为随着合金强度的提高，高温下变形抗力增大，加工变形困难。为了克服合金热加工困难，在冶炼高钼、高钨、高铌耐蚀合金时，必须将含碳量（质量分数）控制在小于 0.020% ，以降低高温变形抗力，改善热加工性能。

16.3.2 硅元素的影响

1. 硅对合金耐蚀性的影响

耐蚀合金中含硅量分为两类：一类的含硅量（质量分数）小于 0.5%，或小于 0.10%；另一类的含硅量（质量分数）为 0.70% ~ 1.00%。不同含硅量对合金的耐蚀性产生不同的影响。

(1) 硅能提高合金的耐蚀性 当合金含硅量大于 1.00%（质量分数，下同）和小于 0.10% 时，随着含硅量的增加（ $\text{Si} > 1.00\%$ 时）和含硅量降低（ $\text{Si} < 0.10\%$ 时），合金在氧化性介质中的耐蚀性均得到改善。

(2) 硅降低合金的耐蚀性 当合金含硅量（质量分数）为 0.10% ~ 1.00% 时，硅对耐蚀合金的抗氧化性酸介质的腐蚀性能，以及合金在固溶状态下的晶间腐蚀性能等均产生不利影响。但是，硅还是合金中的重要脱氧元素，还应当维持一定含量。因此，耐蚀合金中控制较低含硅量的同时，还应兼顾其脱氧的作用。

2. 硅对耐蚀合金力学性能的影响

硅是铁素体形成元素，能促进 δ 铁素体的形成。在含铬量大于 25%（质量分数，下同），或含钼量大于 15% 的合金中，硅能促进金属间化合物或 σ 相的析出，导致合金脆化。为此，在高铬、高钼合金中，应将含硅量尽量低控，以防止脆性相的析出。

3. 硅的脱氧作用

在采用中频感应炉冶炼的耐蚀合金中，硅作为脱氧元素是有益的。此时，合金中含硅量（质量分数）不应低于 0.20%，对降低含氧量是有利的。

16.3.3 铁元素的影响

在镍基耐蚀合金中，铁是杂质元素。图 16-8 示出铁对镍铬钼耐蚀合金在高温氟氢酸 HF 中腐蚀速度的影响。铸态合金在 660℃ 时，含铁量大于 4%（质量分数，下同），才显示出不利影响；而变形合金在 600℃ 时，含铁量大于 6.5% 才显示出不利影响；当温度降低到 550℃ 时，铁对耐蚀性不发生不利影响。

在镍基耐蚀合金中，应依据规定对含铁量进行控制。当要求含 Fe 量（质量分数） $\leq 1.00\%$ 时，应尽量低控铁含量。其他含铁量，应按照最高允许含量控制，不会对合金的耐蚀性产生不利影响。

16.3.4 硫元素的影响

硫是耐蚀合金中影响其性能较大的杂质

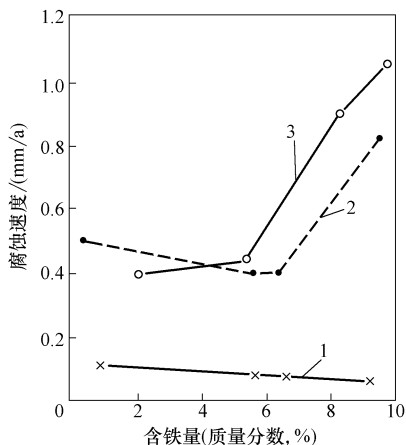


图 16-8 铁对镍铬钼耐蚀合金在高温 HF 中腐蚀速度的影响

1—550℃, HF, Ni-16Cr-16Mo-4W, 变形合金
2—600℃, HF, Ni-16Cr-16Mo-4W, 变形合金
3—660℃, HF, Ni-16Cr-16Mo, 铸造合金

元素。根据合金的特性,将含硫量(质量分数)的控制分为以下三挡: $S \leq 0.030\%$ 、 $S \leq 0.020\%$ 、 $S \leq 0.015\%$ 。这充分表明硫对合金性能影响的程度不同。硫对合金性能的影响主要表现在以下几个方面。

1. 降低合金的耐蚀性

硫与镍、锰形成 NiS 、 MnS 、 $(\text{Ni}, \text{Mn})\text{S}$ 等硫化物,存在于合金晶界区。这些硫化物溶于酸性氯化物溶液中产生的蚀坑就成为点蚀和缝隙腐蚀的源头。因此,随着含硫量的增加,合金耐点蚀和缝隙腐蚀的性能下降;同时随着含硫量升高,合金中硫化物夹杂数量增多,合金纯净度降低,从而导致腐蚀速度增大。总之,硫能导致合金耐蚀性下降,为此应将含硫量(质量分数)控制在小于 0.010% 。

2. 降低耐蚀合金的热加工性能

含镍、铬、钼、铜、钨较高的耐蚀合金,本身具有较高的变形抗力,很难进行热加工。如果再加上低熔点硫化物的存在,将使合金热加工塑性下降,给热加工带来更大难度。为此,对于高钼、高钨、高铌含量的耐蚀合金,应该尽力降低含硫量,以保持合金的热加工塑性,改善合金的热加工性能。

3. 降低合金的高温强度

随着合金含硫量的升高,耐蚀合金的高温强度和塑性下降,特别是对高温持久强度会产生不利的影响。因此,当耐蚀合金对高温强度有一定要求时,必须将含硫量(质量分数)控制在小于 0.010% 。

16.3.5 非金属夹杂物的影响

1. 硫化物夹杂对合金的危害

耐蚀合金中,硫化物夹杂主要以 MnS 、 NiS 、 $(\text{Mn}, \text{Ni})\text{S}$, 或以氧化物、硅酸盐为核心,外包硫化物的复合夹杂物等形式存在。这些硫化夹杂物的数量,随着合金中含硫量和含锰量的增加而增多。硫化物和硫氧化物夹杂物,大多沿晶界区分布,易溶于酸中,成为孔蚀和缝隙腐蚀的源头。降低合金含硫量,使夹杂物细化和均匀分布,是改善耐蚀性的根本措施。

2. 氧化物和硅酸盐夹杂物对合金的危害

耐蚀合金中氧化物夹杂主要有 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 。硅酸盐夹杂物数量很少,因为合金含硅量很低。氧化物夹杂多以复合氧化物 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ 的形态存在。这些夹杂物主要能降低合金的塑性和韧性。

当合金采用真空碳脱氧而不用铝脱氧时,氧化物夹杂的数量会明显下降。另外,通过电渣重熔精炼,会显著使夹杂物颗粒细化、数量减少,从而减弱对合金塑性和韧性的影响。

总之,对耐蚀合金来说,硫化物夹杂对合金的耐蚀性危害最大。降低合金含硫量使其小于 0.005% (质量分数,下同),控制合金含锰量不超过 0.40% ,就可以显著降低硫化物夹杂的数量,减轻或消除其对合金耐蚀性的不良影响。

16.4 耐蚀合金的冶炼方法

耐蚀合金是在镍或铁镍合金中，固溶大量铬、钼、铜、钨、铌等合金元素的超级合金。合金具有良好的耐蚀、抗氧化、抗硫化性能，同时还具备高的强度、塑性、韧性及焊接性。这些特点对合金的冶金质量提出比较高的要求。选择何种冶炼方法来保证合金所要求的性能，成为首要的问题。

16.4.1 耐蚀合金对冶金质量的要求

根据耐蚀合金的冶金质量特点来选择冶炼方法。

1. 准确控制合金中易氧化元素含量

部分合金中含有 $Al = 0.15\% \sim 1.7\%$ （质量分数，下同）、 $Ti = 0.15\% \sim 1.2\%$ ，而且铝、钛的成分范围又比较窄。另外，还有一些合金要求加入 $B = 0.005\% \sim 0.015\%$ 和 $RE = 0.20\% \sim 0.60\%$ 。因此，必须选择合适的冶炼方法，保证易氧化元素能有效地加入合金。

2. 降低合金中碳、硅、硫含量

部分镍基耐蚀合金根据使用性能的需要，要求合金中含 $C \leq 0.015\% \sim 0.020\%$ （质量分数，下同）、 $Si \leq 0.10\% \sim 0.050\%$ 、 $S \leq 0.015\% \sim 0.020\%$ 。为此，应通过合适的冶炼工艺，使合金中 C、Si、S 含量达到尽量低的水平，以保证合金的使用。

3. 降低合金中非金属夹杂物的含量

合金中硫化物夹杂能降低耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能。对含镍量高的镍基耐蚀合金来说，硫化物夹杂的危害更为严重。

合金中氧化物和氮化物夹杂，会降低塑性和韧性。在铁镍基合金中，随着夹杂物含量的增加，合金的冲击韧度下降。

降低耐蚀合金中夹杂物含量，对改善合金的耐蚀性和韧性是非常重要的。

4. 得到致密的低倍组织

致密的钢锭组织，对合金的耐蚀性和力学性能具有极其重要的作用。对合金含量很高的耐蚀合金来说，成材率的提高会带来显著的经济效益。

综上所述，耐蚀合金对其冶金质量的要求，通过现有的冶炼方法组合成不同的工艺，完全可以实现各项要求。

16.4.2 耐蚀合金适用的冶炼方法

1. 冶炼方法对耐蚀合金腐蚀性能的影响

图 16-9 示出不同冶炼方法对镍基耐蚀合金 $0Cr20Ni65Ti3AlNb$ 在 $25\% HNO_3$ 、 $80^\circ C$ 介质中腐蚀速度的影响。从合金的腐蚀速度来评定，感应炉、真空感应炉、感

应炉 + 电渣重熔这三种冶炼方法中, 最佳的方法是感应炉 + 电渣重熔双联法。该合金含 $\text{Ti} = 2.25\% \sim 2.75\%$ 、 $\text{Al} = 0.40\% \sim 1.00\%$ 、 $\text{Nb} = 0.70\% \sim 1.20\%$ 。从有效控制 Al 、 Ti 含量的角度考虑, 最佳冶炼方法应当是真空感应炉 + 电渣重熔。因为 $0\text{Cr}20\text{Ni}65\text{Ti}3\text{AlNb}$ (NS-411) 合金是一种沉淀硬化型镍基耐蚀合金。合金中 Al 、 Ti 的有效存在形态为 Ni_3Ti 、 Ni_3Al 或 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 金属间化合物 γ' 相。若采用中频感应炉初炼时, 将有部分 Al 、 Ti 会以氧化物或氮化物形态存在, 不利于合金的耐蚀性。但是, 采用真空感应炉 + 电渣重熔双联法冶炼会增加生产成本。

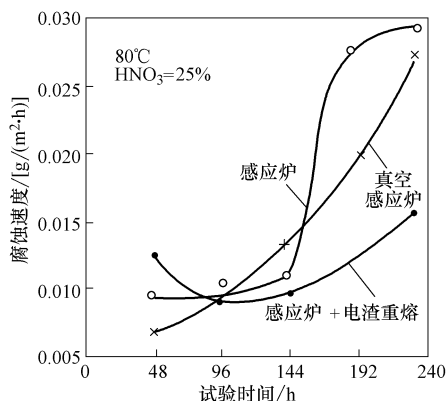


图 16-9 不同冶炼方法对 $0\text{Cr}20\text{Ni}65\text{Ti}3\text{AlNb}$ 合金腐蚀速度的影响

2. 电渣重熔可以显著提高合金的热塑性

图 16-10 示出电渣重熔对镍铬钼合金热塑性的影响。 $0\text{Cr}16\text{Ni}60\text{Mo}16\text{W}4$ (Hastelloy-C) 该合金是镍基耐蚀合金中热加工比较困难的牌号, 合金的热塑性差, 变形抗力大。但是, 经过电渣重熔之后, 合金的热塑性得到显著提高。高温热塑性几乎提高了一倍。因此可以认为: 电渣重熔可以显著提高耐蚀合金的热塑性, 使难以热变形的合金的热塑性得到显著改善。

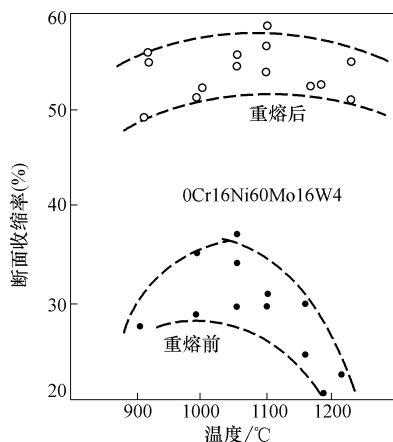


图 16-10 电渣重熔对镍铬钼合金热塑性的影响

电渣重熔之所以能提高耐蚀合金的热塑性, 主要原因是通过重熔降低了合金中夹杂物的数量, 特别是硫化物夹杂的数量。同时, 电渣重熔改善了合金的致密性, 减少了合金的低倍缺陷, 提高了合金的热塑性。

3. 适合冶炼耐蚀合金的冶炼方法

1) 真空感应炉冶炼。适合冶炼含易氧化元素铝、钛含量较低的铁镍铬耐蚀合金。

2) 真空感应炉-电渣重熔双联法。适合冶炼镍基高钼、高钨以及含较高铝、钛的耐蚀合金。

3) 中频感应炉-电渣重熔双联法。适合冶炼含硅、碳较高, 不含铝、钛元素的耐蚀合金。

总之, 要针对不同牌号的合金, 根据使用条件, 结合生产成本等要素, 全面考虑选用冶炼方法。通过电渣重熔, 可以提高耐蚀合金的成材率, 这里存在着很大的

经济效益。

16.4.3 低硫耐蚀合金的冶炼操作要点

硫以低熔点硫化物和硫氧化物夹杂的形态存在，对合金的耐蚀性和力学性能产生危害。降低硫含量就成为冶炼的重要任务之一。

1. 控制耐蚀合金含硫量的途径

(1) 耐蚀合金含硫量的控制水平 按照耐蚀合金用途的不同，对含硫量提出三级要求。表 16-6 列出耐蚀合金冶炼过程含硫量的控制水平。合金采用双联法冶炼，经电渣重熔后得到成品钢锭。如果合金采用真空感应炉一次冶炼浇注钢锭，则其含硫量也应达到重熔钢锭的水平。

表 16-6 耐蚀合金冶炼过程含硫量的控制水平

各个环节	含硫量（质量分数，%） ≤		
规格标准	0.030	0.020	0.015
配料计算	0.020	0.015	0.010
初炼合金	0.012	0.009	0.006
电渣重熔	0.006	0.005	0.003

(2) 降低合金含硫量的途径 采用双联法冶炼时，主要通过以下方法控制和降低含硫量：

1) 控制由原材料带入的硫含量。冶炼用原材料中，铬铁、金属铬、纯铁是硫的主要来源，约占炉料含硫量的 70% ~ 90%。表 16-7 列出镍基耐蚀合金 NS315 感应炉冶炼 100kg 配料。通过选料可以使炉料含硫量达到 $S < 0.010\%$ 水平。因此，控制由原材料带入的硫量具有重要作用。

2) 通过合金的初炼过程降低含硫量。中频感应炉、真空感应炉冶炼浇注自耗电电极的过程中，利用碱性还原渣脱硫或沉淀脱硫等方法可以去除 40% ~ 60% 的硫。

3) 通过电渣重熔降低合金含硫量。合金在电渣重熔时，选用合适的渣系可以达到约 50% ~ 70% 的脱硫率。

总之，通过以上三方面的综合措施，能够有效地降低耐蚀合金中的硫含量，并达到改善合金性能的目的。

2. 感应炉冶炼耐蚀合金时的脱硫操作

中频感应炉冶炼低硫合金时的脱硫措施包括以下内容：

(1) 选用低含硫量的造渣用石灰和萤石 萤石和石灰中的含硫量会使冶炼合金发生增硫现象。感应炉冶炼含 $Ni = 50\%$ （质量分数）合金时，石灰含硫量对合金含硫量的影响见表 16-8。通常造渣用石灰中含硫量为 0.10% ~ 0.50%（质量分数，下同），造渣用萤石中的含硫量为 0.10% ~ 0.20%。因此，在冶炼低硫含量耐蚀合金时，应对造渣材料石灰和萤石中 S、P、 SiO_2 含量进行分析，选择 S、P、 SiO_2 含量低的材料。

表 16-7 镍基耐蚀合金 NS315 感应炉冶炼 100kg 配料

序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%) ≤								
				C	Cr	Ni	Fe	Si	Mn	P	S	Cu
				0.05	27.0 ~ 31.0	余量	7.0 ~ 11.0	0.50	0.50	0.030	0.015	0.50 ^①
	炉料名称	主要成分(质量分数,%)	加入量/kg	0.030	29.0	余量	10.0	0.25	0.25	0.015	0.010	— ^②
1	微碳铬铁 (FeCr69C0.03)	GB 5683—1987 Cr10,C0.03,Si1.0 P0.03,S0.025	25.0	0.008	17.50	—	7.23	0.25	—	0.0075	0.0062	—
2	金属铬 (JCr99-A)	GB 3211—1987 Cr99.0,C0.02,Si0.25 P0.01,S0.02,Fe0.25	11.62	0.002	11.50	—	0.03	0.03	—	0.0012	0.0023	0.002
3	纯铁 (M00108)	GB/T 9971—2004 C0.010,Si0.05, Mn0.2,P0.015,S0.012	2.74	—	—	—	2.74	—	—	—	—	—
4	金属锰 (JCMn98)	GB/T 2774—2006 Mn98.0,C0.04,Si0.3 Fe1.5,P0.02,S0.04	0.25	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—
5	电介镍 (Ni9990)	GB/T 6516—1997 Ni99.9,C0.01 P0.001,S0.001	60.39	0.006	—	60.39	—	—	—	0.0006	0.0006	—
6	炉料合计		100.00	0.016	29.0	60.39	10.0	0.28	0.25	0.0093	0.0091	0.002

① 此行数据为钢的化学成分。
② 此行数据为计算配料的化学成分。

表 16-8 石灰含硫量对合金含硫量的影响

合金	含硫量（质量分数,%）		
	炉料中	石灰中	合金中
50Ni	0.010	0.145	0.015
	0.003	0.140	0.009
	0.002	0.035	0.003

（2）预熔碱性还原渣脱硫 中频感应炉冶炼低硫耐蚀合金自耗电极时，采用预熔底渣脱硫。具体操作如下：

1）预熔脱硫渣的配制。将低硫、磷和 SiO₂ 的萤石、石灰破碎至 0 ~ 20mm，按照 8:2 的配比混合石灰和萤石，烘烤至 200 ~ 300℃ 后待用。在单相石墨电极化渣炉中，将混合干燥后的渣料进行熔化，并用适量铝粉还原渣中 SiO₂、MnO、FeO 等不稳定氧化物。还原结束后停电，将熔渣注入铸锭模中，冷却后破碎至 0 ~ 5mm 使用。

2）预熔脱硫渣的使用方法。将占炉料重量 1.0% ~ 2.0% 的预熔渣装入坩埚底部，然后进行正常装料。在熔化过程中进行钢渣反应脱硫。为提高脱硫效率，在炉料部分熔化时，可加入少量铝粉脱氧。熔清后，清除脱硫渣另造新渣，转入正常冶炼。

通过预熔渣脱硫操作，熔化期合金脱硫率可以达到 20% ~ 40%。

（3）还原期合金的沉淀脱硫 中频感应炉冶炼低硫耐蚀合金时，在合金进行扩散脱氧与终脱氧之后，于出钢前后，利用加入稀土元素进行沉淀脱硫。通常混合稀土合金的加入量占炉内钢液量的 0.20% ~ 0.30%。加入方法可以采用加入炉中，或加入钢流中冲熔。沉淀脱硫率可以达到 30% ~ 50%。

综上所述，中频感应炉冶炼通过碱性还原渣和沉淀脱硫措施，可使合金中硫的去除率达到 50% ~ 70%。合金中最低含硫量（质量分数）达到 0.006% 以下。

3. 真空感应炉冶炼耐蚀合金时的脱硫操作

真空感应炉冶炼在选用脱硫方法时，不能使用大量熔渣进行脱硫。因为真空炉内受到换渣和除渣条件的限制，欲要得到较高的脱硫率是存在一定困难的。目前真空感应炉冶炼低含硫量（S < 0.0030%，质量分数）耐蚀合金时的主要措施如下：

（1）控制由原材料带入的硫含量 真空感应炉冶炼含硫量不大于 0.0030%（质量分数，下同）的低硫耐蚀合金时，要求原始配料中含硫量应不大于 0.0050%。国产原材料完全可以达到要求。

冶炼镍铬耐蚀合金时，要求金属铬中的含硫量应小于 0.020%（质量分数，下同），其他炉料中的含硫量应小于 0.0050%。

冶炼铁镍铬耐蚀合金时，要求微碳铬铁中的含硫量应小于 0.025%（质量分数，下同），原料纯铁的含硫量应小于 0.0080%，其他炉料的含硫量小于 0.010%。

(2) 利用高碱度预熔渣粉脱硫 真空感应炉使用的脱硫预熔渣粉的组成和制备方法可参阅 16.4.3 节。

预熔渣粉脱硫的操作方法：将新炼制的渣料破碎至 0 ~ 5mm，取炉料重量的 0.20% ~ 0.30% 渣料装入坩埚底部，然后装入炉料。合炉抽真空，加热熔化炉料。熔化期内合金脱硫率可以达到 40% ~ 60%。精炼期末再次向炉内加入质量分数约 0.10% 的渣料，熔化后进行大功率搅拌除渣完成脱硫操作。采用预熔渣脱硫，总脱硫率可达 50% ~ 70%。

(3) 利用氧化钙粉脱硫 原始配料含硫量不大于 0.005%（质量分数，下同）。将 0.10% ~ 0.20% 的干燥氧化钙粉分 4 ~ 5 批加入。随装料加入第 1 批，熔化后期加入第 2 批；熔清后再分两批加入，每批加入后进行大功率搅拌，然后取样分析硫含量。合金含硫量从 0.005% 降到熔清后的 0.003%，最终成品自耗电极含硫量为 0.0025%。冶炼过程的脱硫率为 50%。

(4) 利用稀土元素进行沉淀脱硫 在冶炼终脱氧前，向炉内加入质量分数约 0.30% 的稀土元素进行沉淀脱硫，脱硫率约为 40% ~ 60%。

总之，真空感应炉冶炼低硫耐蚀合金时，为了得到低含硫量成品，必须尽量低控由原材料带入的硫含量，才能取得满意的结果。因为真空条件下脱硫的难度比中频感应炉要大。

4. 电渣重熔耐蚀合金时的脱硫操作

由于大部分耐蚀合金采用双联法冶炼，因此，合金通过电渣重熔还可以降低硫含量。通常合金经电渣重熔能够达到脱硫率 40% ~ 60%。

(1) 重熔耐蚀合金用脱硫渣系 图 16-11 示出 CaO 和 Al_2O_3 含量对 CaF_2 渣系重熔脱硫率的影响。在纯 CaF_2 渣中，加入质量分数为 20% Al_2O_3 和 20% CaO 组成的新渣系，具有很高的脱硫效率。

在重熔耐蚀合金时，为了取得良好的脱硫效果，通常采用的渣系为： $\text{CaF}_2 = 70\%$ （质量分数，下同）、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\%$ 、 $\text{CaO} = 10\%$ 。经过预熔精炼后使用，脱硫率可以达到 50% ~ 70%。重熔后合金的含硫量（质量分数）能达到小于 0.0020% 的水平。

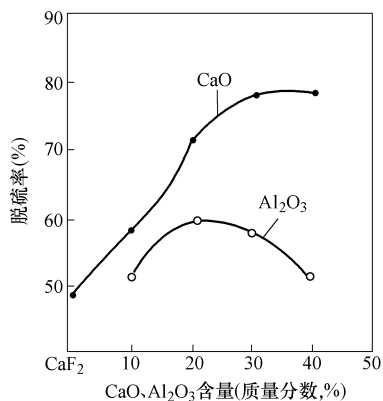


图 16-11 CaO 、 Al_2O_3 含量对 CaF_2 渣系重熔脱硫率的影响

(2) 耐蚀合金重熔用渣的预熔处理 重熔低硫含量（质量分数，下同）（ $S \leq 0.0030\%$ ）

耐蚀合金时，为了提高脱硫效果，应对熔渣进行处理。如果直接利用萤石和石灰配制的渣料重熔，将使重熔合金的含硫量增加。例如：使用未经预熔精炼的 CaF_2 - Al_2O_3 - CaO 渣料，重熔含 $S = 0.0015\%$ 的 NS141 合金后，钢锭含硫量达到 0.0022%

~0.0028%，平均增硫率为40%。分析增硫的原因，是渣料中萤石和石灰中的含硫量所致。

表16-9和表16-10列出萤石矿块和冶金石灰的化学成分。通常用作重熔的渣料含硫量远高于标准规定。

表 16-9 萤石矿块的化学成分（YB 5217—1997）

品级	CaF ₂	杂质含量（质量分数，%）≤		
		SiO ₂	S	P
FL 97	97.0 ~ 98.0	1.5 ~ 2.5	0.05 ~ 0.08	0.03 ~ 0.05
FL 90	90.0 ~ 95.0	4.5 ~ 9.3	0.10	0.06

表 16-10 冶金石灰的化学成分（YB/T 042—1993）

类别	品级	CaO	杂质含量（质量分数，%）≤		
			SiO ₂	S	P
普通冶金石灰	特级	92.0	1.5	0.025	0.010
	1 ~ 3 级	80 ~ 90	2.5 ~ 5.0	0.10 ~ 0.25	0.02 ~ 0.04
镁质冶金石灰	特级	93.0	1.5	0.025	0.010
	1 ~ 3 级	81 ~ 91	2.5 ~ 5.0	0.10 ~ 0.25	0.02 ~ 0.04

重熔低硫耐蚀合金用渣的预熔处理，是将按比例配制的生料在单相电渣炉内熔化，并加入适量铝粉脱氧，冷却后破碎即可使用。通过预熔处理可以把渣料中的硫化物氧化，将硫除去。使用预熔渣重熔低硫合金时，完全避免了增硫现象。

总之，通过电渣重熔可以有效地降低耐蚀合金含硫量。合金最低含硫量（质量分数）可以达到小于0.0020%的水平，显著降低了硫对合金的不利影响。

16.4.4 极低碳、硅耐蚀合金的冶炼操作要点

将含碳量小于0.020%（质量分数，下同）、含硅量小于0.100%的耐蚀合金称为极低碳、硅合金。这类合金在硝酸介质中具有优良的耐蚀性。

极低碳、硅耐蚀合金是采用真空感应炉进行冶炼。通过原材料来控制合金含硅量；利用真空下的碳氧反应来降低合金含碳量，实现合金极低碳、硅含量的目标。

1. 真空感应炉冶炼合金化学成分的控制

（1）冶炼用原材料的选择 通过选择原材料来控制硅、碳、氧的含量。以冶炼耐蚀合金NS335为例，选择冶炼用原材料，并进行配料计算。

首先，确定真空感应炉冶炼成品的化学成分（质量分数）：C0.010%、Si0.050%、Mn0.40%、P0.015%、S0.010%、Cr16.5%、Mo15.5%、Ti0.30%、Co1.5%、Fe1.0%、Ni余量。根据成品的化学成分确定以下选料原则：

1）全部选用纯金属炉料。因为在镍基耐蚀合金中，随着含铁量的增加，合金耐蚀性下降。成品合金中含铁量控制在1.0%以下，故而必须采用纯金属材料。

2) 炉料中含硅量的限制。炉料中金属铬是主要带入硅的原材料。铝热法生产的金属铬中含硅量为 0.25% ~ 0.40% (质量分数, 下同)。当合金成品含硅量为 0.050% 时, 应选用含硅量不大于 0.25% 的金属铬。

3) 炉料中含氧量的选择。根据成品合金含碳量 0.010% (质量分数, 下同), 配料含碳量应控制在 0.02% ~ 0.03% 之间比较合适。因此由炉料带入的氧量应在 0.030% 左右比较合理。炉料中金属铬是主要的氧载体, 其含氧量应在 0.15% 比较合适。但是, 国内用铝热法生产的金属铬含氧量稍高, 标准规定不高于 0.50% (质量分数, 下同), 实物含氧量在 0.15% ~ 0.25% 之间。

4) 炉料含碳量的控制。金属钼、金属铬和电解镍中, 含碳量应不大于 0.020%。

(2) 配料计算各元素的平衡 按照冶炼 NS335 合金成分的化学成分, 采用以上原则选用的原材料计算结果列于表 16-11。现对表中各元素的平衡结果作以下说明:

1) 炉料中碳、氧含量。炉料含氧量为含碳量的 5.6 倍, 远超过脱碳所需要的氧量。为了降低合金中的含氧量, 还必须增加质量分数约 0.020% 脱氧用碳量。

2) 炉料中碳、钛含量。炉料中碳通过碳氧反应, 其含量 (质量分数) 最终达到 0.010%。钛经烧损后, 其含量 (质量分数) 应达到 0.25% 左右。Ti: C = 25, 完全符合镍基耐蚀合金避免产生晶间腐蚀, 该比值大于 20 的要求。

3) 炉料中硅、磷、硫含量。炉料中含硅量为 0.048% (质量分数, 下同)、含磷量为 0.0044%, 均符合控制成分要求的含量。硫含量通过脱硫措施, 可以降低到不大于 0.0030% 的水平。

4) 合金元素含量从配料平衡结果分析, 全部可以达到规定的含量要求。

2. 真空感应炉冶炼极低碳、硅耐蚀合金时的脱氧操作

强化冶炼极低碳、硅耐蚀合金的脱氧操作, 对提高合金纯净度具有重要的作用。具体操作内容如下:

(1) 做好配料中的碳氧匹配 通过配料计算, 掌握炉料中的碳、氧含量比例。通常, 炉料中的含氧量高于含碳量。为了充分发展真空碳氧反应, 应当使碳、氧含量比例调整在 1: 1.5 左右。为了达到充分降碳的目的, 还可以适当提高比值。例如, 冶炼 NS335 合金的配料结果: 炉料带入氧量为 0.0844% (质量分数, 下同)、碳量为 0.0150%, 碳与氧的比例为 1: 5.6。显然, 氧量过多, 应增加脱氧用碳量, 为此增加 0.020% 左右的碳量用于脱氧, 即每 100kg 炉料中增加 20g 石墨碳块, 保持碳氧反应顺利发展。

(2) 保持熔化期碳氧沸腾顺利进行 冶炼镍基耐蚀合金时, 由于炉料中含硅、铝、钛量极低。应当尽量保持炉料在 10Pa 以上较高真空度下熔化。熔清后应维持良好的碳氧沸腾, 直到液面平静。然后, 取样分析合金含碳量, 此时要求含碳量 (质量分数) 应小于 0.010%。

表 16-11 镍基耐蚀合金 NS335 真空感应炉冶炼 100kg 配料平衡

序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%) ≤											
				C	O	Si	Cr	No	Mo	Ti	Co	P	S	Fe	Mn
				0. 015	0. 002	0. 08	14. 0 ~ 18. 0	余量	14. 0 ~ 17. 0	0. 70	2. 0	0. 040	0. 030	3. 0	1. 0 ^①
	炉料名称	主要成分(质量分数,%)	加入量/kg	0. 010	0. 002	0. 05	16. 5	余量	15. 5	0. 30	1. 50	0. 015	0. 010	1. 5	0. 40 ^②
1	金属钴 (Co9980)	YB/T 255—2000 Co99. 8, Si0. 003, C0. 005 Ni0. 10, S0. 002	1. 50	—	—	—	—	0. 010	—	—	1. 50	—	—	—	—
2	海绵钛 (MHT-110)	GB/T 2524—2002 Ti99. 6, Si0. 03, O0. 08 C0. 03, Fe0. 10	0. 50	0. 001	0. 0004	—	—	—	—	0. 30	—	0. 0004	0. 0002	0. 42	—
3	金属钼 (Mo-2)	GB/T 3462—1982 Mo99. 95, Si0. 003, C0. 02 P0. 010, S0. 001, O0. 003	15. 51	0. 003	0. 0010	0. 001	—	—	15. 5	—	—	0. 0016	0. 0002	—	—
4	金属铬 (JCr99A)	GB 3211—1987 Cr99. 0, Si0. 25, C0. 02 P0. 01, S0. 02, O0. 50	16. 67	0. 003	0. 083	0. 042	16. 5	—	—	—	—	0. 0017	0. 0034	—	—
5	锰铁 (FeMn 88C0. 2)	GB/T 3795—2006 Mn90, C0. 20, Si1. 0 P0. 10, S0. 02	0. 44	0. 001	—	0. 004	—	—	—	—	—	—	—	0. 04	0. 40
6	电介镍 (Ni9990)	GB/T 6516—1997 Ni99. 9, C0. 010, Si0. 002 P0. 001, S0. 001, Fe0. 02	65. 28	0. 007	—	0. 001	—	65. 21	—	—	—	0. 0007	0. 0007	0. 01	—
7	炉料合计		100. 00	0. 015	0. 0844	0. 048	16. 5	65. 22	15. 5	0. 30	1. 50	0. 0044	0. 0045	0. 47	0. 40

① 此行数据为钢的化学成分。
② 此行数据为计算配料的化学成分。

(3) 精炼期继续进行还原精炼 在钢液温度达到 1560 ~ 1580℃，真空度为 1 ~ 0.5Pa 时，用石墨碳还原氧化膜，保持适当的精炼时间，继续降低含氧量。

(4) 钢液的终脱氧操作 冶炼合金化完成后，保持炉内氩气压强为 20 ~ 30kPa，在出钢前加入 Mg 含量（质量分数）为 15% ~ 20% 的镍镁合金，加入量（质量分数）为 0.10% ~ 0.15%。加入后大功率搅拌约 1min，即结束终脱氧操作，可以出钢浇注。

耐蚀合金脱氧操作的关键是碳、氧含量匹配合适。这一点通过冶炼实践，反复调整碳、氧比例，最终得到最佳的匹配。

16.4.5 耐蚀合金电渣重熔工艺要点

耐蚀合金通过电渣重熔，可以提高合金的纯净度；改善钢锭组织结构；达到提高耐蚀性和合金塑性的目的。耐蚀合金电渣重熔还可以提高合金成材率，增加经济效益；利用电渣重熔来生产大型铸锭等优点。

1. 耐蚀合金电渣重熔用渣系

重熔使用渣的组成，直接关系到合金的冶金质量和钢锭的表面质量。表 16-12 列出耐蚀合金电渣重熔用渣的组成。

表 16-12 耐蚀合金电渣重熔用渣的组成

编号	渣的组成（质量分数,%）				
	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	其他
1	70	20	10	—	(SiO ₂ + FeO + MnO) < 2.0
2	75	15	10	—	(SiO ₂ + FeO + MnO) < 2.0
3	77	20	—	3	(SiO ₂ + FeO + MnO) < 1.0
4	70	15	10	5	(SiO ₂ + FeO + MnO) < 1.0

不含铝、钛元素的耐蚀合金，可以使用 CaF₂-Al₂O₃-CaO 渣系进行电渣重熔。含铝、钛元素的耐蚀合金，可以使用含 TiO₂ 的渣系重熔。

为了保证对耐蚀合金的精炼效果，重熔用渣必须预先熔化进行精炼，降低渣中不稳定氧化物含量。熔渣的精炼处理，可以在专门的化渣炉内进行（参阅 14.3.3 节），也可以利用铝的质量分数为 10% ~ 20% 的铁铝自耗电极，在单相电渣炉内精炼。精炼后渣中不稳定氧化物总量，应符合表 16-12 的要求。

2. 电渣重熔耐蚀合金化学成分的控制

(1) 电渣重熔过程合金元素含量的变化 采用精炼渣重熔后，合金元素的变化情况如下：

1) 含量稳定的合金元素。重熔后元素含量稳定的有 C、Cr、Ni、Mo、Si、Mn 等，其含量波动范围基本在分析误差以内。

2) 波动范围大的合金元素。合金中铝、钛含量变动较大，波动值在 10% 以上。

3) 磷、硫杂质元素。合金含硫量重熔后下降 60% ~ 80%，最低含硫量可达 0.0020%（质量分数，下同）。含磷量基本不变，有些情况下含磷量会增加 0.003% 左右。重熔后增磷与萤石块矿中的含磷量高有关。

(2) 电渣重熔过程铝、钛含量的控制 电渣重熔镍基合金和铁铬镍合金时，铝、钛含量的变化见表 16-13。当合金中同时含有铝、钛时，采用含 TiO₂ 重熔后，由于钛的保护作用，合金含铝量不减反增。含铝量的变化中包含有重熔过程向渣层加入的铝粉引起的增铝。重熔过程钛的烧损比较稳定，钢锭底部烧损率小于顶部。

表 16-13 耐蚀合金重熔过程铝、钛含量的变化

合金含量(质量分数,%)		重熔用渣	重熔后变化率(%) ^①	
Al	Ti		Al	Ti
0.15 ~ 0.60	0.15 ~ 0.60	含 TiO ₂ 渣,加适量铝粉	+20 ~ +60	0 ~ -12
0.50 ~ 1.00	2.30 ~ 2.80	含 TiO ₂ 渣,加适量铝粉	+15 ~ +60	-10 ~ -15

① 此栏中，数值前面的“-”为烧损，“+”为增加。

冶炼同时含有铝、钛的合金时，其自耗电极中的铝含量应当控制在规定范围的中下限，钛含量应当控制在中上限。

冶炼只含铝或钛的合金时，铝和钛含量均应控制在规定范围的中上限或者上限。

16.4.6 耐蚀合金的稳定化处理

对晶间腐蚀要求高的耐蚀合金，需要进行稳定化处理。加入强碳化物形成元素钛、铌，形成比碳化铬更稳定的 TiC、NbC，避免形成 Cr₂₃C₆ 而产生晶间腐蚀。

1. 耐蚀合金稳定化处理的特点

与不锈钢稳定化处理相比，耐蚀合金稳定化处理时，对 Ti/C 比值的要求高。通常奥氏体不锈钢该比值为含碳量的 8 ~ 10 倍，耐蚀合金则要求该比值在 20 倍左右，而且随着含碳量的降低而增大。图 16-12 示出铁镍铬耐蚀合金 Cr20Ni32 含碳量、Ti/C 比与合金晶间腐蚀深度的关系。从图中曲线可知：为降低晶间腐蚀深度，应尽量降低合金的含碳量，与此同时适当增加 Ti/C 比值。

2. 合金稳定化处理含钛量的控制

表 16-14 列出耐蚀合金稳定化处理时钛的最低控制含量。

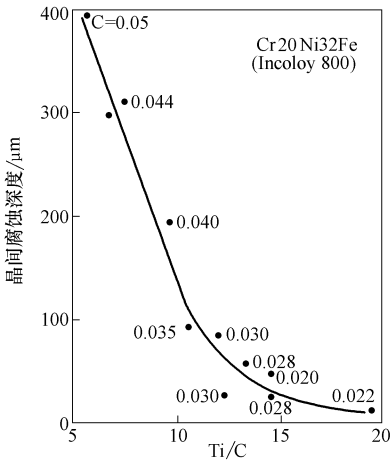


图 16-12 含碳量、Ti/C 比与合金晶间腐蚀深度的关系

注：图中黑点旁的数字为含碳量（质量分数,%）

表 16-14 耐蚀合金稳定化处理时钛的最低控制含量

合金牌号	含碳量 (质量分数,%)	含钛量 (质量分数,%)	[Ti]/[C]	钛最低控制含量(质量分数,%)	
				自耗电极	浇注钢锭
141	0.030	0.40 ~ 0.90	20	0.75	0.60
331	0.030	0.40 ~ 0.90	20	0.75	0.60
335	0.015	0.70	25	0.50	0.40
341	0.030	0.40 ~ 0.90	20	0.75	0.60

耐蚀合金钛稳定化处理是在精炼期末进行的。停电降温后，将钛加入钢中，进行大功率搅拌，使钛均匀化。钛是以金属钛或钛铁形式加入的。中频感应炉冶炼时，钛的回收率为 70% ~ 90%；真空感应炉冶炼时，钛的回收率为 90% ~ 95%。

3. 用铌代替钛稳定化处理

钛稳定化处理后形成的化合物，除 TiC 外，还有一定数量的 TiN。这种化合物会引起钢液粘度升高，影响浇注钢锭或自耗电极的表面质量，有时还会影响到成品钢中的夹杂物含量。因此，用铌来代替钛进行稳定化处理，会克服以上缺点，对改善合金冶金质量起到更加有利的作用。但是，用铌代钛会增加铌的消耗量，比用钛量增加一倍，而且铌的价格也比钛贵。

第 17 章 铁镍系软磁合金的冶炼

17.1 铁镍系软磁合金概况

17.1.1 软磁合金的含义

软磁合金是指容易磁化和退磁的合金。所谓“磁化”和“退磁”，是指合金材料在外界磁场作用下产生磁性，磁场去除后又还原回到无磁状态，这种合金称为软磁合金。

软磁合金包括铁镍系、铁钴系、铁铬系、铁硅系、铁铝系等合金。其中，铁镍系软磁合金是品种最多、应用范围最广、最具有代表性的软磁合金。

铁镍系软磁合金主要指含镍量（质量分数）为 35% ~ 84% 的合金，又称为坡莫合金（permalloy）。

17.1.2 铁镍系软磁合金的特性

1. 优良的综合磁性能

铁镍系软磁合金具有高磁导率（ μ ）、高饱和磁感应强度（ B_s ）、低的矫顽力（ H_c ）、高的电阻率（ ρ ）、低的铁损（ P ）等磁性能。

2. 合金磁性能的调控范围宽

通过对铁镍系、软磁合金的化学成分和制造加工工艺进行变更调整，可以获得磁性很宽广的磁性材料，满足大范围的应用要求。例如，合金磁导率的可调控范围达 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{H/m}$ 。

3. 合金材料具有良好的冷、热加工性能

铁镍系软磁合金的基体组织为奥氏体，具有良好的冷、热加工塑性。易于加工成厚度 1.0 μm 的箔材，可以满足电子电气工业领域需要的各种规格的带材和箔材。

17.1.3 铁镍系软磁合金的分类和用途

根据磁性特点，铁镍系软磁合金可分为以下六类。

1. 高磁导率、较高磁感应强度的软磁合金（A）

含 Ni = 45% ~ 51%（质量分数）的铁镍合金，个别牌号含少量铬。主要用于制作在中等磁场强度（0.4A/m）中使用的各种变压器、继电器和电磁离合器的铁心材料。

2. 高初磁导率软磁合金 (B)

含 Ni = 45% ~ 82% (质量分数), 还含有 Cr、Mo、Cu 等元素的铁镍合金。主要用于制作在弱磁场强度 (0.10A/m) 中使用的各种变压器、互感器、磁放大器、扼流圈的铁心材料、以及磁屏蔽材料。

3. 矩形回线软磁合金 (C)

含 Ni = 33% ~ 80% (质量分数), 还含有 Co、Mo 等元素的铁镍合金。主要用于制作在中等磁场强度中使用的磁放大器、阻流线圈、整流线圈以及计算机装置元件等。

4. 高硬度、高电阻率、高磁导率软磁合金 (D)

含 Ni 的质量分数为 78% ~ 80%, 还含有 Nb、Mo、Ti、Al 等元素的铁镍合金。主要用于制作各种磁带机的磁头、芯片, 以及录音机和高频器件的铁心材料。

5. 恒磁导率软磁合金 (E)

含 Ni 的质量分数为 65% 的铁镍二元合金。主要用于制作恒电感元件。

6. 耐蚀软磁合金 (F)

含 Ni 的质量分数为 35% ~ 37% 的铁镍软磁合金。主要用于制作在高温、腐蚀介质中使用的各种电磁阀。

17.1.4 铁镍系软磁合金的化学成分

根据我国国家标准中规定的化学成分, 按照前面介绍的铁镍系软磁合金的分类方法, 将六类铁镍系软磁合金牌号与化学成分列于表 17-1。

表 17-1 铁镍系软磁合金牌号与化学成分

合金类别	牌号	化学成分 (质量分数, %) ≤									
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Mo	Co	其他
A	1J46	0.030	0.15 ~ 0.30	0.60 ~ 1.10	0.020	0.020	45.0 ~ 46.5	0.20	—	—	—
	1J50	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	49.0 ~ 50.5	0.20	—	—	—
	1J54	0.030	1.10 ~ 1.40	0.60 ~ 1.10	0.020	0.020	49.5 ~ 51.0	0.20	—	—	Cr = 3.8 ~ 4.2
B	1J76	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	75.0 ~ 76.5	4.80 ~ 5.20	—	—	Cr = 1.8 ~ 2.2
	1J77	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	75.5 ~ 78.0	4.80 ~ 6.00	3.90 ~ 4.50	—	—
	1J79	0.030	0.30 ~ 0.50	0.60 ~ 1.10	0.020	0.020	78.5 ~ 80.0	0.20	3.80 ~ 4.10	—	—

(续)											
合金类别	牌号	化学成分(质量分数,%) ≤									
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Mo	Co	其他
B	1J80	0.030	1.10 ~ 1.50	0.60 ~ 1.10	0.020	0.020	79.0 ~ 81.5	0.20	—	—	Cr = 2.6 ~ 3.0
	1J85	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	79.0 ~ 81.0	0.20	4.80 ~ 5.20	—	—
	1J86	0.030	0.30	1.00	0.020	0.020	80.5 ~ 81.5	—	5.80 ~ 6.20	—	—
C	1J34	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	33.5 ~ 35.0	0.20	2.80 ~ 3.20	28.5 ~ 30.0	—
	1J51	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	49.0 ~ 50.5	0.20	—	—	—
	1J52	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	49.0 ~ 51.0	0.20	1.80 ~ 2.20	—	—
	1J65	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	64.5 ~ 66.0	0.20	—	—	—
	1J67	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	64.5 ~ 66.0	0.20	1.80 ~ 2.20	—	—
	1J83	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	78.5 ~ 79.5	0.20	2.80 ~ 3.20	—	—
	1J403	0.030	0.15 ~ 0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	39.0 ~ 41.0	0.20	2.80 ~ 4.20	24.5 ~ 25.5	—
D	1J87	0.030	0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	78.5 ~ 80.5	—	1.60 ~ 2.20	—	Nb = 6.5 ~ 7.5
	1J88	0.030	0.30	0.60	0.020	0.020	79.5 ~ 80.5	—	—	—	Nb = 7.5 ~ 9.0
	1J89	0.030	0.30	0.50 ~ 1.00	0.020	0.020	78.5 ~ 80.5	Ti1.80 ~ 2.80	3.50 ~ 4.50	—	Nb = 3.0 ~ 3.6
	1J90	0.030	0.30	0.60	0.020	0.020	79.0 ~ 80.0	Al0.40 ~ 0.60	1.80 ~ 2.20	—	Nb = 4.8 ~ 7.2
	1J91	0.030	0.30	0.60	0.020	0.020	78.5 ~ 80.0	Al0.90 ~ 1.20	—	—	Nb = 7.7 ~ 8.4

(续)

合金类别	牌号	化学成分(质量分数,%) ≤									
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Mo	Co	其他
E	1J66	0.030	0.10	0.70 ~ 1.10	0.020	0.020	64.5 ~ 65.5	—	—	—	—
F	1J36	0.030	0.15	0.60	0.020	0.020	35.0 ~ 37.0	—	—	—	—

注：合金中余量为铁，合金类别 A ~ F 见 17.1.3 节分类。

17.1.5 铁镍系软磁合金的组织结构

铁镍二元合金的相图如图 17-1 所示。
铁镍二元合金相图具有下列特点，这些特点对铁镍系软磁合金的各种性能产生很大的影响。

1. 铁与镍能形成连续固溶体
铁与镍的原子半径近似，电子结构相同，可在任何含量范围内相互溶解，形成连续固溶体。具有固溶体组织的合金性能稳定，长期使用时性能不变或变化很小，是功能性软磁合金理想的组织结构。

2. 铁镍二元合金的固液相线间距小

从铁镍二元合金相图可知，合金固液相线之间的最大温度间距为 11℃。固液相线温度间距小，合金凝固时间短，能显著降低合金组元的偏析。从而提高合金的均一性，保持合金性能的均一性。这对软磁合金具有重要的意义。

3. 铁镍二元合金的组织结构特点

分析铁镍二元合金相图，可以认为该合金在组织结构方面具有以下特点：
1) 合金中存在稳定单一的 γ 固溶体。含镍量（质量分数）35% ~ 85% 的铁镍合金，从高温到室温均为稳定的单一 γ 固溶体组织。这种组织对保持铁镍系软磁

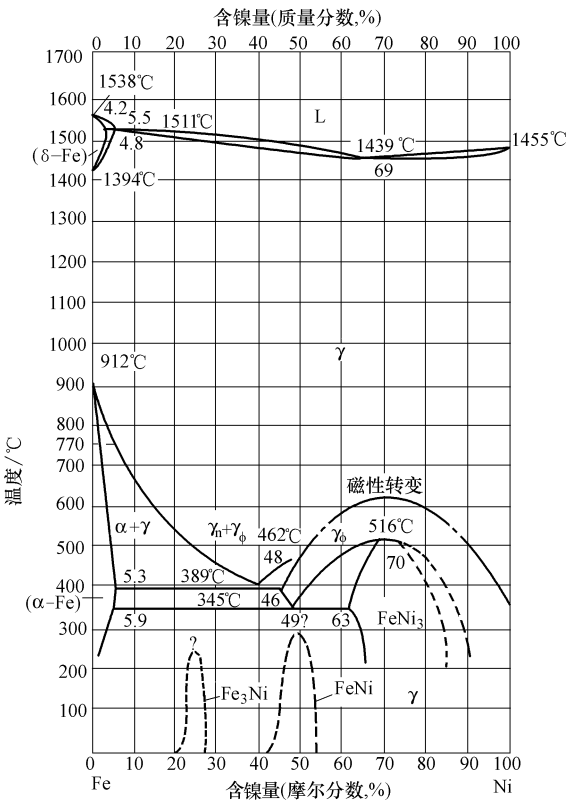


图 17-1 铁镍二元合金的相图

合金性能的长期稳定，起到重要的作用。

2) 合金磁性转变温度的特点。合金的居里点随着含镍量的增加而改变。含 Ni 为 5.5% ~40% (质量分数, 下同), 合金的居里点为 389℃, 是一水平线, 不随含镍量变化。含 Ni >40% ~85%, 合金的居里点随着含镍量的增加而变化 (沿图中磁性转变线变化), 含 Ni 为 70% 时, 居里点达到 612℃。在含 Ni 为 35% ~85% 范围内, 铁镍合金具有较高的居里点, 有利于合金获得良好的磁性能。

3) 铁镍合金中金属间化合物的析出。含 Ni = 50% (质量分数, 下同) 合金, 在 300℃ 附近会析出 FeNi; 含 Ni = 75% 合金, 在 516℃ 附近会析出 Ni₃Fe。这些金属间化合物的析出, 会使合金的晶格结构发生变化, 从而导致合金的物理性能, 如电阻率、磁性能等发生变化。因此, 在铁镍软磁合金的生产过程中, 应注意析出物对合金性能产生的影响。对于金属间化合物 Ni₃Fe, 可以通过向合金中加入少量钼或铜元素, 明显抑制其析出。

17.1.6 铁镍系软磁合金的物理与力学性能

1. 铁镍系软磁合金的物理性能

图 17-2 示出铁镍合金的密度、电阻率、热膨胀系数与含镍量的关系。

2. 铁镍系软磁合金的室温力学性能

表 17-2 列出铁镍合金的室温力学性能。

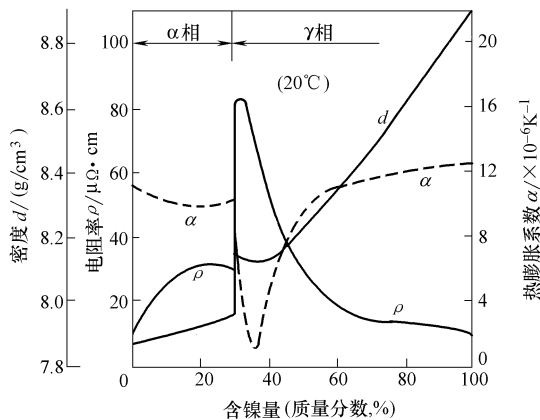


图 17-2 铁镍合金的密度、电阻率、热膨胀系数与含镍量的关系

表 17-2 铁镍合金的室温力学性能

合 金	状 态	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	硬 度		弹性模量 /GPa
					HRB	HV	
Ni36Fe	冷轧	990	—	—	—	290	130
	退火	540	—	—	—	115	130

(续)							
合 金	状 态	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	硬 度		弹性模量 /GPa
					HRB	HV	
Ni50Fe	冷轧	910	—	5	100	—	170
	退火	560	280	32	68	—	170
Ni79Mo4	冷轧	950	—	4	100	—	210
	退火	540	150	38	58	—	210
Ni77Mo4Cu5	冷轧	910	—	—	—	290	185
	退火	540	—	—	—	110	185

17.2 合金元素与杂质对铁镍系软磁合金磁性能的影响

17.2.1 合金元素对纯铁磁性能的影响

图 17-3 示出合金元素含量对纯铁饱和磁感应强度的影响。从图中可以看出：向纯铁中添加除钴以外的其他元素，如 Mn、Ni、Al、Si、Cr、Cu 等，都会降低合金的饱和磁感应强度。但是，为了改善软磁合金的组织稳定性、冷热加工工艺塑性、抗热腐蚀性和获得特殊的磁性能等要求，必须向纯铁中加入各种合金元素，以制备出所需要的磁性合金材料。

1. 镍元素的作用

镍是同铁建立铁镍软磁合金的基础元素。镍是奥氏体形成元素，镍与铁能形成连续互溶的固溶体。铁镍固溶体具有 γ 相的组织，这种组织具有优良的稳定性，长期使用不会发生组织变化，对合金磁性能的稳定重要的作用。

镍与铁形成的二元合金具有优良的磁性能。按照含镍量（质量分数）可分为三大类：低镍合金，含 Ni = 35% ~ 40%；中镍合金，含 Ni = 42% ~ 50%；高镍合金，含 Ni = 70% ~ 85%。镍与铁组成具有不同磁特性和不同用途的软磁合金系列。

镍与铁组成的铁镍软磁合金，具有优良的冷、热加工性能和工艺性能，能加工

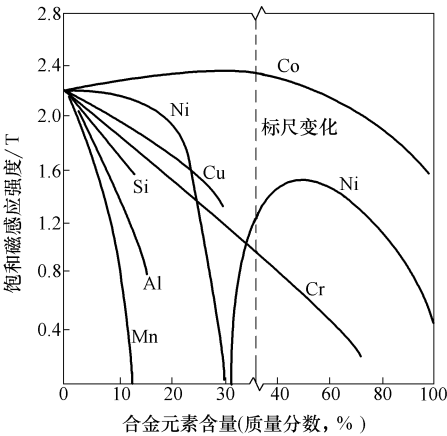


图 17-3 合金元素含量对纯铁饱和磁感应强度的影响

制作所需要的各种软磁合金材料。

总之，镍是无可替代的铁镍软磁合金的关键元素之一，是组成铁镍软磁合金的基础元素。

2. 合金元素对合金饱和磁感应强度 (B_s) 的作用

饱和磁感应强度是软磁合金重要的磁性能指标。希望合金具有高的饱和磁感应强度。

不同合金元素对铁镍合金的饱和磁感应强度的强化力度不同。试验结果表明：依次提高铁镍合金饱和磁感应强度的合金元素的排列顺序为：Cu、Ta、W、Nb、Al、Mo、Cr、Mn、Co。其中，只有钴和锰是增加合金饱和磁感应强度的元素，其余元素均降低合金的饱和磁感应强度，随着这些元素含量的增加，合金磁饱和感应强度下降。

3. 合金元素对合金电阻率的作用

希望铁镍系软磁合金具有高的电阻率。高电阻率合金可以节省材料和降低铁心涡流损失，提高元件电效率。依次提高铁镍系软磁合金电阻率的合金元素的排列顺序为：Cu、Co、Mn、Ta、W、Ti、Nb、Al、Si、Mo、V、Cr。

17.2.2 杂质元素对铁镍系软磁合金磁性能的影响

杂质元素碳、氮、氧、磷、硫等，在铁镍系软磁合金中会引起合金晶格畸变，导致磁性变化。这些杂质元素的各种化合物的存在，会增加合金的矫顽力，降低磁导率。因此，降低合金中杂质元素的含量，提高合金的纯净度，是改善软磁合金性能的关键。

1. 氧对软磁合金磁性能的影响

氧在铁镍系软磁合金中，主要以氧化物夹杂的形态存在，对合金的磁性能产生不利影响。图 17-4 示出 1J50 合金含氧量对磁导率和矫顽力的影响。随着含氧量的增加，1J50 合金的矫顽力升高，磁导率下降。当合金含氧量（质量分数）大于 0.0010% 时，对合金的磁性能就产生明显的不良影响。

2. 磷、硫元素对铁镍系软磁合金磁性能的影响

在铁镍系软磁合金中，磷、硫的溶解度极低。磷、硫与铁、镍能形成低熔点共晶化合物 Ni-NiS、Ni₃P、Fe-FeS、Fe-Fe₃P。这些熔点

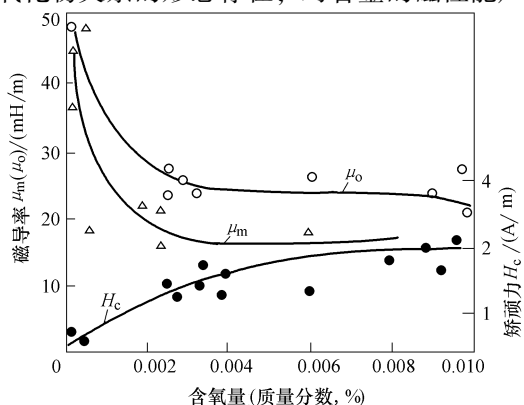


图 17-4 1J50 合金含氧量对磁导率和矫顽力的影响

μ_0 —真空磁导率 μ_m —最大磁导率

共晶化合物沿晶界分布析出，产生组织缺陷，导致合金磁性能下降。

图 17-5 示出杂质元素含量对 1J50 合金磁导率的影响。随着杂质元素含量的增加，合金磁导率明显下降。但是，氧、硫的影响比较明显，磷的影响不太明显。只有当含 P>0.030%（质量分数）时，合金的磁导率才明显下降。

图 17-6 示出杂质元素对 1J50 合金矫顽力的影响。随着合金含氧量和含硫量的增加，矫顽力显著升高，合金的磁性能恶化。合金含 P≤0.020%（质量分数，下同）时，磷对软磁合金磁性能的影响不明显。但含磷量超过 0.060% 时，将显著增大合金的矫顽力。

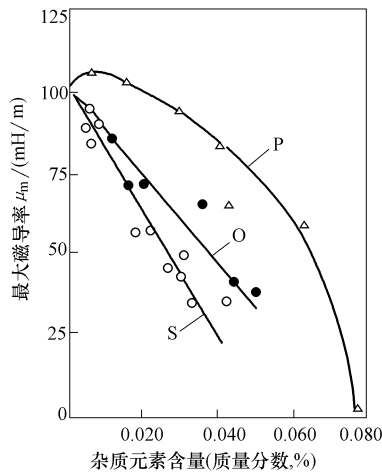


图 17-5 杂质元素对 1J50 合金磁导率的影响

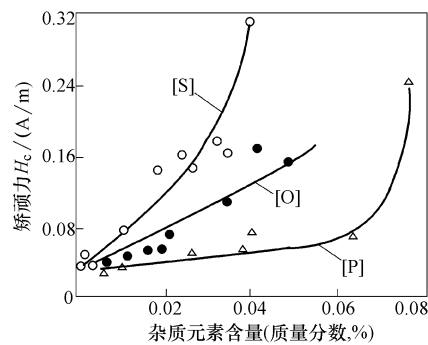


图 17-6 杂质元素对 1J50 合金矫顽力的影响

3. 杂质元素总量对铁镍系软磁合金磁性能的影响

单一杂质元素对合金磁性能的不良影响，不能代表多种杂质共存时的影响。C、S、P、O 四种杂质元素共存时，对 1J50 合金磁性能的影响见表 17-3。从表中数据可以看出：

表 17-3 杂质元素共存时对 1J50 合金磁性能的影响

杂质元素含量（质量分数，%）					合金的磁性能	
[C]	[S]	[P]	[O]	总量	$\mu_m / (\text{mH/m})$	$H_c / (\text{A/m})$
0.0040	0.0010	0.0010	0.0030	0.0090	132	4.0
0.0050	0.0020	0.0010	0.0060	0.0140	109	4.0
0.0460	0.0030	0.0010	0.0040	0.0540	85	56.0
0.0040	0.0010	0.0280	0.0060	0.0390	70	7.2
0.0030	0.0180	0.0010	0.0070	0.0290	56	13.0

注：带材厚度为 0.35mm。

1) 随着合金中杂质总量的增加，磁性能依次下降，当杂质总量（质量分数）大于 0.0140% 时磁导率明显下降，矫顽力显著升高。

2) 合金含碳量对磁性能的不良影响显著。随着含碳量的增加，合金矫顽力急剧升高。当含碳量（质量分数）为 0.046%，其他杂质元素含量处于正常水平时，1J50 合金的矫顽力高达 56.0A/m。

3) 合金含硫量对磁导率的不良影响是显著的。当含硫量（质量分数）为 0.0180%，其他杂质元素含量处于正常水平时，1J50 合金的磁导率下降到 56mH/m 的最低值。

综上所述，可以认为对铁镍二元软磁合金磁性能影响最大的杂质元素是 C、S、O，磷的影响较弱。因此，在冶炼镍铁系软磁合金时，应控制合金中各元素的含量（质量分数）： $C \leq 0.030\%$ 、 $S \leq 0.010\%$ 、 $O \leq 0.0020\%$ 、 $P \leq 0.020\%$ 。

17.2.3 非金属夹杂物对铁镍系软磁合金磁性能的影响

铁镍系软磁合金中夹杂物的主要类型是硫化物、氧硫化物和复合氧化物。部分夹杂物具有很高的绝缘性能，加上分布的不均匀性，无疑会对合金的磁性能造成不良影响。另外，不变形脆性夹杂物也会降低合金的冷、热加工塑性，给合金的冷、热加工工艺带来困难。

表 17-4 列出了非金属夹杂物、氧含量对 1J79 合金磁性能和热加工塑性的影响。降低非金属夹杂物含量，提高合金的纯净度，是改善合金磁性能的有效措施。

表 17-4 非金属夹杂物、氧含量对 1J79 合金磁性能与热加工塑性的影响

非金属夹杂物含量（质量分数，%）	[O]（质量分数，%）	矫顽力/（A/m）	热加工塑性
0.0150	0.0390	640	很差
0.0070	0.0170	384	中等
0.0040	0.0150	352	中等
0.0015	0.0020	96	优良

17.3 铁镍系软磁合金的冶炼工艺要点

高磁导率铁镍系软磁合金的冶金质量，对合金的磁性能起到关键性的影响。冶炼过程对合金成分的控制、合金的纯净度、夹杂物数量与尺寸、铸锭组织等的控制，都直接关系到合金的磁性能。因此，把握合金的冶炼工艺要点，是获得优质软磁合金的关键。

17.3.1 铁镍系软磁合金的成分设计

合金的化学成分决定着合金的组织结构，而合金的组织又决定着合金的性能。铁镍合金中，镍含量决定着软磁合金的组织与合金的磁性能。下面介绍铁镍合金最佳含镍量的确定方法。

1. 铁镍高磁导率合金最佳含镍量的确定方法

(1) 确定合金最佳含镍量的理论依据 原子磁性理论是确定合金最佳含镍量的理论依据。

在铁镍二元合金中，加入 Mo、Cu 元素时，由于 Mo、Cu 对镍的亲和力大于对铁的亲和力，在 Ni 原子周围发生 Mo、Cu 原子外层电子进入 Ni 原子外层 3d 轨道，

从而抵消了 Ni 原子的自旋磁矩, 使其磁性消失。这种现象即是镍原子磁矩被钼、铜原子“中和”。此时, 铁原子周围无钼、铜原子的电子进入, 仍保持原有磁矩。由此可知: 合金中部分被中和而失去磁矩的镍原子, 将不参与磁性活动, 只起稀释作用; 而合金中对磁性起作用的是未被中和的镍原子, 这部分镍原子在合金中才是有效的镍含量。

(2) 最佳含镍量的计算公式 按照磁性理论计算得出: 1 个铜原子可以中和 0.67 个镍原子, 1 个钼原子可以中和 9 个镍原子。铁镍二元合金中, 具有磁矩的镍原子可按下式求出其摩尔分数 (以前称原子百分浓度):

$$C_{\text{Ni}} - 9C_{\text{Mo}} - 0.67C_{\text{Cu}} \quad (17-1)$$

式中, C_{Ni} 、 C_{Mo} 、 C_{Cu} ——铁镍合金中 Ni、Mo、Cu 的摩尔分数。

依诺克 (Enoch) 认为: 在铁镍二元合金中, 磁性镍原子的摩尔分数与磁性铁原子的摩尔分数的比值为 3.48 时, 合金具有高的磁导率。但是, 随着研究工作的进展和生产实践的验证, 目前最新结论是: 该比值为 3.25 时, 可得到最佳的磁导率。由此可得出以下结果:

$$\frac{C_{\text{Ni}} - 9C_{\text{Mo}} - 0.67C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Fe}}} = 3.25 \quad (17-2)$$

$$C_{\text{Fe}} + C_{\text{Ni}} = 100 - C_{\text{Mo}} - C_{\text{Cu}} \quad (17-3)$$

以上计算式的研究工作, 是立足于 Fe-Ni-Mo-Cu 合金最佳磁性能时的含镍量。但实际上, 该理论及计算结果同样适用于含 Ni 量 (质量分数) 为 80% 附近的多元铁镍软磁合金。

为了便于实际应用, 将式 (17-1)、式 (17-2) 和式 (17-3) 中的摩尔分数换算为质量分数, 则计算公式如下:

$$\frac{w_{\text{Ni}}}{A_{\text{Ni}}} - n_{\text{Mo}} \frac{w_{\text{Mo}}}{A_{\text{Mo}}} - n_{\text{Cu}} \frac{w_{\text{Cu}}}{A_{\text{Cu}}} = 3.25 \frac{w_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} \quad (17-4)$$

$$w_{\text{Fe}} + w_{\text{Ni}} = 100 - w_{\text{Mo}} - w_{\text{Cu}} \quad (17-5)$$

式中 w_i ——合金中 i 元素的质量分数 (%) ;

A_i ——合金中 i 元素的原子量[⊖];

n_i ——合金中 i 元素可中和的镍的原子数[⊖]。

消去式 (17-4) 和式 (17-5) 中 w_{Fe} 后, 可得出最佳含镍量的计算式:

$$w_{\text{Ni}} = 77.4 + \left(13.3 \frac{n_{\text{Mo}}}{A_{\text{Mo}}} - 0.774 \right) w_{\text{Mo}} + \left(13.3 \frac{n_{\text{Cu}}}{A_{\text{Cu}}} - 0.774 \right) w_{\text{Cu}} \quad (17-6)$$

如果铁镍合金中, 加入的合金元素不限于 Mo 和 Cu, 而是多种合金元素时, 式 (17-6) 可用下式表示:

⊖、⊖ 按 GB 3102.8—1993《物理化学和分子物理学的量和单位》, 物理量名称应是: A_i ——合金中 i 元素的相对原子质量; n_i ——合金中 i 元素可中和的镍原子的物质的量。下同。——编辑注

$$w_{Ni} = 77.4 + \sum_{i=1}^n \left(13.3 \frac{n_i}{A_i} - 0.774 \right) w_i$$

(17-7)

式中 w_{Ni} ——铁镍软磁合金中最佳含镍量的质量分数（%）；
 n_i ——合金中 i 元素可中和的镍原子数；
 A_i ——合金中 i 元素的相对原子质量；
 w_i ——合金中 i 元素在铁镍合金中的质量分数（%）。

式（17-7）中合金元素的 n_i 、 A_i 见表 17-5。

表 17-5 合金元素的原子量和中和镍原子数

合金元素	Cu	Zn	Al	Si	Nb	Mo
元素的原子量 A_i	63.55	65.37	26.98	28.08	92.90	95.96
元素的 n_i 值	0.67	2.33	4.0	5.67	7.33	9.0

（3）铁镍系软磁合金的最佳含镍量 表 17-6 给出了根据式（17-7）计算得出的最佳含镍量的理论值、分析值及对应的磁性能。

表 17-6 铁镍系软磁合金最佳磁性能的含镍量

合金 牌号	含镍量 (质量分数,%)		铁镍合金中其他 元素含量 (质量分数,%)	磁性能检测结果				
	理论值	分析值		磁导率 $\mu_i / \times 10^4$ (H/m)	最大磁导 率 $\mu_m / \times$ 10^4 (H/m)	矫顽力 H_c /(A/m)	磁感应强 度 B_s /T	电阻率 ρ / $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
1J76	76.65	76.80	Cu5.0,Cr2.73	13.0	—	—	0.75	55.0
1J77	77.21	77.20	Cu4.0,Mo5.0	15.0	30.0	0.400	0.70	65.0
1J79	79.53	79.0	Mo4.6	15.5	47.5	0.560	0.79	55.0
1J85	79.77	79.7	Mo5.1,Mn0.7	16.3	—	—	0.73	60.0
1J86	80.50	80.18	Mo6.08	20.5	47.8	0.408	0.68	65.0
1J87	80.49	79.50	Mo3.0,Nb6.2	14.2	58.0	0.240	—	75.0
1J88	79.27	79.27	Nb7.97	12.5	49.1	0.184	0.60	74.8
1J89	82.14	80.6	Mo3.47,Nb3.18,Ti2.84	10.2	—	0.320	0.45	90.0
1J90	80.85	79.98	Mo2.07,Nb7.13,Al0.46	13.5	33.0	0.400	0.48	88.0
1J91	80.99	79.0	Nb8.0,Al1.2	9.8	40.5	0.656	0.50	80.0

综上所述，利用磁性原子比理论，结合生产实践确立的最佳镍含量的计算方法，是提高含镍量（质量分数）为 80% 左右的铁镍合金磁性能的有效措施。

2. 铁镍系软磁合金添加元素的最佳含量的确定方法

为了发展软磁合金新品种，必须在铁镍二元合金的基础上进行合金化。添加合金元素的目的，是提高饱和磁感强度 B_s 、提高磁导率 μ 和电阻率 ρ 等磁性能。最佳含量的确定方法如下：

（1）合金元素对饱和磁感强度 B_s 的影响 合金元素对铁镍合金（磁感应强度） B_s 值的影响，可以用作用系数 N_1 来表示。作用系数 N_1 表示每加入质量分数

为 1% 的合金元素，能使合金 B_s 值产生的变化量。变化量为正值的合金元素，能提高合金的 B_s 值；变化量为负值的合金元素，则降低合金的 B_s 值。表 17-7 列出铁镍合金中合金元素对 B_s 的作用系数 N_1 。

表 17-7 铁镍合金中合金元素对 B_s 的作用系数 N_1

合金元素	作用系数 N_1	合金元素	作用系数 N_1
钴 (Co)	+0.010	铝 (Al)	-0.060
锰 (Mn)	+0.003	钼 (Mo)	-0.060
铜 (Cu)	-0.030	铬 (Cr)	-0.070
钽 (Ta)	-0.035	钒 (V)	-0.080
钨 (W)	-0.043	钛 (Ti)	-0.080
铌 (Nb)	-0.048	硅 (Si)	-0.090

根据下式可以计算出铁镍合金的 B_s 值与添加合金元素的关系：

$$B_s = 1.08 - 0.019(w_{Ni} - 78.5) + \sum_{i=1}^n N_1 w_i$$

(17-8)

式中 w_{Ni} ——合金中镍的质量分数 (%)；

w_i ——添加合金元素 i 的质量分数 (%)；

N_1 ——添加合金元素的作用系数。

生产实践验证：合金的 B_s 计算值与实际检验值之间的误差在 10% 以内。表 17-8 列出铁镍合金饱和磁感应强度和电阻率的计算值与实测值对比。

根据式 (17-8) 可以确定最佳 B_s 值与添加元素和加入量的关系。

表 17-8 铁镍合金饱和磁感应强度和电阻率的计算值与实测值对比

合金牌号	合金化学成分 (质量分数, %)	饱和磁感应强度 B_s / T		电 阻 率 $\rho / \mu\Omega \cdot \text{cm}$	
		计算值	实测值	计算值	实测值
1J76	Ni76.8, Cu5.0, Cr2.73	0.77	0.75	55.5	55.0
1J77	Ni77.2, Mo5.0, Cu4.0	0.68	0.70	59.6	65.0
1J79	Ni79.0, Mo4.6	0.79	0.79	54.7	55.0
1J85	Ni79.7, Mo5.1, Mn0.7	0.75	0.73	59.8	60.0
1J86	Ni80.18, Mo6.08	0.68	0.68	66.1	65.0
1J87	Ni79.5, Mo3.0, Nb6.2	0.58		78.7	75.0
1J88	Ni79.27, Nb7.97	0.63	0.60	71.6	74.8
1J89	Ni80.6, Mo3.47, Nb3.18, Ti2.84	0.45	0.45	88.2	90.0
1J90	Ni78.98, Mo2.07, Nb7.13, Al0.46	0.58	0.48	85.0	88.0
1J91	Ni79.0, Nb8.0, Al1.2	0.61	0.50	75.5	80.0
1J93	Ni80.65, Mo3.21, Nb3.8	0.66	0.61	65.8	64.0
1J94	Ni79.76, Mo4.74, Cr0.52, Cu1.87, Nb0.81	0.64	0.63	77.2	70.0

(2) 合金元素对电阻率的影响 合金元素对铁镍合金电阻率 ρ 的影响, 可以用作用系数 N_2 来表示。作用系数 N_2 表示每加入质量分数为1%的合金元素, 使合金电阻率 ρ 产生的变化量。变化量的正负表示随元素含量增加, 合金 ρ 值的升高或降低。表17-9列出铁镍合金中合金元素对 ρ 值的作用系数 N_2 。

表 17-9 铁镍合金中合金元素对 ρ 值的作用系数 N_2

合金元素	作用系数 N_2	合金元素	作用系数 N_2
铬 (Cr)	13.0	钛 (Ti)	6.0
钒 (V)	11.0	钨 (W)	4.0
钼 (Mo)	8.0 (五元合金中)	钽 (Ta)	3.5
	10.0 (五元以上合金中)	锰 (Mn)	2.0
硅 (Si)	10.0	钴 (Co)	0.4
铝 (Al)	8.0	铜 (Cu)	0.3
铌 (Nb)	6.0	—	—

根据式 (17-9) 可以计算得出铁镍合金的 ρ 值与添加合金元素的关系:

$$\rho = 18 - 0.3(w_{Ni} - 78.5) + \sum_{i=1}^n N_2 w_i$$

(17-9)

式中 w_{Ni} ——合金中镍的质量分数 (%) ;
 w_i ——添加合金元素 i 的质量分数 (%) ;
 N_2 ——添加合金元素的作用系数;
 ρ ——电阻率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)。

同样, 经生产检验表明: 合金的 ρ 值的计算值与实际检验值之间的误差在10%以内。对比数据见表17-8。因此, 利用式 (17-9) 可以确定最佳 ρ 值与添加元素及其加入量的关系。

综上所述, 通过磁性原子比理论结合生产实践, 可以科学地确定铁镍软磁合金的含镍量; 通过经验公式, 根据添加元素及其加入量确定 B_s 和 ρ 值。至此, 铁镍合金的化学成分的设计取得了良好的结果。

17.3.2 铁镍系软磁合金纯净度的控制

1. 铁镍软磁合金纯净度的重要作用

铁镍二元合金是具有高磁导率、高饱和磁感应强度、高电阻率和低矫顽力的易磁化合金。当合金的化学成分确定之后, 合金优良磁性能的获得就主要依靠提高合金纯度来实现。

在铁镍组成的 γ 固溶体中, 杂质元素碳、氮、氧的固溶度低。少量杂质元素溶入 γ 相晶格间隙中产生晶格畸变, 导致应力场存在并形成畴壁钉扎, 显著地降低磁性能和提高矫顽力。少量未被固溶的碳、氮、氧又形成碳化物、氮化物、氧化物等夹杂物, 这些非磁性夹杂物的存在, 同样降低了合金的磁性能。

少量磷、硫等在合金中形成低熔点共晶, 使合金的冷、热加工性能下降。这对

铁镍合金的成材率造成不利影响。

由此可见，降低铁镍合金中杂质元素含量和夹杂物的数量，是提高合金磁性能的重要措施。提高合金纯净度的作用就在于此。

2. 铁镍系软磁合金对纯净度的要求

表 17-10 列出冶炼铁镍系软磁合金目前要求达到的高纯度级和实际能够达到的普通纯度级。其中，最难达到的是冶炼合金中 $>0.10\mu\text{m}$ 夹杂物数量和铸锭等轴晶的面积。

表 17-10 铁镍系软磁合金冶炼纯净度的技术要求（质量分数，%）

合金纯净度内容	纯净度的目标	
	普通纯度级	高纯度级
[C]	0.010 ~ 0.005	0.005 ~ 0.007
[O]	<0.0030	≤ 0.0020
[S]	<0.0030	≤ 0.0010
[P]	<0.0050	≤ 0.0020
[Si]	0.100 ~ 0.05	0.020 ~ 0.060
[Mn]	0.20 ~ 0.30	0.20 ~ 0.30
[Al]	<0.050	≤ 0.010
$>0.10\mu\text{m}$ 夹杂物	—	≤ 20 个/ mm^2
镍偏析量	0.15 ~ 0.20	0.10 ~ 0.20
铸锭等轴晶面积	—	<1.0

注：表中数据是真空感应炉可以达到的水平。

3. 高纯度铁镍系软磁合金的磁性能

铁镍系软磁合金按照含镍量（质量分数）可分为低镍类（ $\text{Ni} = 35\% \sim 40\%$ ）的 PD、中镍类（ $\text{Ni} = 42\% \sim 50\%$ ）的 PB 和高镍类（ $\text{Ni} = 70\% \sim 85\%$ ）的 PC。磁性能 PC 最高，PB 居中，PD 最低。这三类高纯度级铁镍合金的磁性能见表 17-11。

表 17-11 高纯度级铁镍合金的磁性能

合 金	标准与实物	μ_i / $\times 10^4$ (H/m)	μ_m / $\times 10^4$ (H/m)	H_c /(A/m)	B_s /T	μ_e (1kHz) / $\times 10^3$ (H/m)
PD(Ni36)	实物	1.05 ~ 2.54	5.5 ~ 9.0	1.2 ~ 2.8	1.35 ~ 1.38	3.0 ~ 4.0
	JIS C2531—1999	≥ 0.25	—	≤ 24	≥ 1.1	≥ 2.0
PB(Ni46)	实物	3.2 ~ 4.54	11.5 ~ 18.4	0.72 ~ 1.2	1.58 ~ 1.60	4.5 ~ 5.8
	JIS C2531—1999	≥ 0.6	—	≤ 10	1.4 ~ 1.45	≥ 2.2
PC (Ni77Mo4Cu)	实物	20.5 ~ 49.5	45 ~ 72	0.24 ~ 0.44	0.78 ~ 0.80	6.0 ~ 9.7
	JIS C2531—1999	≥ 3.0	—	≤ 4	≥ 0.73	≥ 4.0

由于合金的纯净度提高，其磁性能显著提高。PD 类合金的磁性能可以达到 PB 类水平，PB 类合金的磁性能可以达到 PC 类水平。由此可见，提高合金纯净度的重大意义。

17.3.3 真空感应炉冶炼提高合金纯净度

生产高纯度级铁镍软磁合金，提高合金的纯净度，主要从冶炼用原材料和工艺入手，两方面相互配合是取得成功的关键。

1. 冶炼高纯度级镍铁合金用原材料的选择

(1) 冶炼用原材料 原料纯铁和电解镍是生产高纯度铁镍软磁合金的基础材料。这两种原材料的质量水平，对合金的纯净度起到关键性的作用。

铁镍软磁合金的化学成分比较简单，除个别含钴牌号合金外，绝大部分铁镍合金中，铁与镍元素的含量（质量分数）占 92% ~ 98%。合金中添加元素所占分量不大，对合金纯度的影响较小。因此，对合金纯净度的影响主要来自原料纯铁和电解镍。可以认为：原料纯铁和电解镍的纯净度，基本上决定了合金的纯净度。

生产高纯度铁镍系软磁合金，要求原材料中的 C、P、S、O、Al 等杂质元素的含量低，符合使用要求。目前国产的电解镍中，部分等级产品中的杂质元素含量可以满足要求。原料纯铁中，部分杂质元素含量还不能达到要求，需要改进提高。

(2) 原料纯铁用于冶炼高纯度级铁镍合金存在的问题 国内多家钢厂生产原料纯铁，太原钢铁公司是我国最早大量生产原料纯铁的企业。目前抚顺、大连、四川等地的特殊钢企业均能生产高级原料纯铁。

高级原料纯铁的生产工艺过程为：优质原材料在电弧炉内初炼，进行氧化脱磷；使 $P \leq 0.001\%$ （质量分数，下同）后，将钢液转入 LF 炉中进行脱硫，在碱性渣作用下，将含硫量降低至 0.003%；然后将低磷、硫钢液再转兑入 VOD 炉中，进行真空吹氧降碳和真空下碳氧反应，深度脱碳和脱氧，使碳、氧含量达标后破空浇注钢锭，完成高纯铁的冶炼。表 17-12 列出国产高级纯铁的化学成分。

表 17-12 国产高级纯铁的化学成分

生产厂及标准 规定含量	化学成分（质量分数，%） ≤									
	C	Si	Mn	P	S	Al	O	N	Cu	其他
GB/T 9971—2004	0.005	0.010	0.070	0.009	0.007	0.040	—	—	—	—
A	0.004	0.030	0.040	0.003	0.002	0.030	0.008	0.004	—	—
B	0.003	0.030	0.060	0.009	0.006	0.030	—	—	0.030	Ti = 0.020
C	0.005	0.020	0.020	0.004	0.004	0.060	0.005	0.006	0.050	—

利用国产电解镍（Ni9999）和表 17-12 中 A 厂生产的高级原料纯铁，对假设的两种含 Fe = 20%（质量分数，下同）、Ni = 80% 和 Fe = 65%、Ni = 35% 铁镍合金进行配料，根据配料结果来分析原料纯铁和电解镍存在的问题。表 17-13 列出原材料

纯度与铁镍合金配料纯度的关系。从表中可知：

表 17-13 原材料纯度与铁镍合金配料纯度的关系

项目内容	杂质元素含量(质量分数,%) ≤					杂质元素总含量 (质量分数,%)
	C	P	S	O	Al	
高纯度铁镍合金	0.0050	0.0020	0.0010	0.0020	0.0100	0.0200
电解镍	0.0050	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0090
原料纯铁	0.0040	0.0030	0.0020	0.0080	0.0300	0.0470
80Ni20Fe 合金	0.0048	0.0014	0.0012	0.0024	0.0068	0.0190
35Ni65Fe 合金	0.0044	0.0024	0.0017	0.0052	0.0195	0.0332

1) 电解镍中杂质元素的含量，均低于高纯度级铁镍合金要求的杂质元素含量，完全适用于冶炼高纯级合金。

2) 原料纯铁中杂质元素含量，适合冶炼表 7-10 中所列的普通纯度级铁镍合金。如果用于冶炼高纯度级铁镍合金，还必须进一步降低 P、O、Al 的含量。

3) 原料纯铁成分改进的方向。为了全面达到冶炼高纯度级铁镍合金杂质元素含量的要求，应当在 A 厂生产的原料纯铁成分基础上，进一步降低含磷量至 0.0020%（质量分数，下同）、含氧量至 0.0040%、含铝量至 0.015%，这样就可以达到冶炼高纯度级铁镍合金的要求。但是，要使纯铁中的 P、O、Al 达到上述水平并非容易之事，必须解决以下技术问题：首先，应解决 LF 炉内还原渣脱硫过程钢液增磷问题；其次，要保持 VOD 炉内的精炼条件，即真空度保持在不低于 100Pa、温度不低于 1620℃ 和足够长的精炼时间。只有满足这些条件之后，才能得到低碳（C = 0.005%，质量分数）和低含氧量（O = 0.0040%，质量分数）的钢液。最终降低终脱氧用铝量，才能使钢液含氧量和残铝量达到要求。为此，确保精炼时间内钢液温度成为关键。

综上所述，生产高纯度级铁镍合金所需的原材料基本具备，只需进一步完善改进纯铁的质量。

2. 真空感应炉冶炼铁镍系软磁合金

根据表 17-12 列出的原料纯铁的化学成分和表 17-14 列出真空感应炉冶炼铁镍系软磁合金用金属原材料，对 1J87 铁镍软磁合金 100kg 配料进行计算，其计算结果列于表 17-15。从配料平衡中可知，为了争取达到冶炼高纯度级合金，真空感应炉冶炼过程应采取以下工艺措施：

(1) 真空下降碳和脱氧操作 炉料中平衡含碳量为 0.006%（质量分数，下同），比控制含量高 0.0010%；平衡含氧量为 0.0083%，比控制含量高 0.0063%。显然，炉料中的碳、氧比例偏低，应适当增加约 0.0040% 石墨碳进行脱氧。具体操作要点如下：

表 17-14 真空感应炉冶炼铁镍系软磁合金用金属材料

名称	标 准	金属材料牌号	杂质元素含量(质量分数,%) ≤					
			C	P	S	O	N	Al
电解镍	GB/T 6516—1997	Ni9999, Ni9996	0.005 ~ 0.010	0.0010	0.0010	*0.0010	*0.002	0.001
金属钴	YB/T 255—2000	Co9998, Co9980	0.004 ~ 0.005	0.0010	0.001 ~ 0.002	0.0050	0.002	0.001 ~ 0.002
钼条	GB/T 3462—1982	Mo—1, Mo—2	0.010 ~ 0.020	0.0010	*0.050	0.0030	0.003	0.002
钨条	GB/T 3459—1996	W—1, W—2	0.005 ~ 0.008	0.0010	*0.050	0.0030	0.003	0.002
铌条	GB/T 6896—1998	Nb—01	0.020	*0.010	*0.010	0.050	0.030	0.010
金属钒	—	V—1, V—2	0.010 ~ 0.020	0.030	0.030	0.025 ~ 0.035	0.010 ~ 0.006	0.010 ~ 0.005

注：*数据是使用分析平均值，供参考。

1) 熔化期操作要点。通电加热前，炉内真空度应达到不低于 5Pa。熔化期内炉料在较高真空度和低熔化速度下熔化。熔清后，应提高温度和真空度，使钢液充分沸腾，直至液面平静。取样分析碳、氧含量，以便确定精炼期脱氧操作。

2) 精炼期操作要点。继续进行精炼脱氧。提升钢液温度至 1560 ~ 1580℃，真空度达到 0.5 ~ 1Pa。向钢液加入石墨碳块，还原液面氧化膜。同时间断地以大功率搅拌钢液，强化碳脱氧。精炼期维持时间约 40 ~ 60min，随炉子容量作适当调整。

3) 合金的终脱氧操作要点。在合金成分微调之后，向炉内充入约 25kPa 氩气，调整好出钢浇注温度，加锰和镍镁合金（Mg 的质量分数为 15% ~ 20%）0.05% ~ 0.10%（质量分数）终脱氧。终脱氧后用大功率搅拌 1 ~ 2min，降温至浇注温度，浇注钢锭。

(2) 真空感应炉内合金的脱硫操作 炉料中平衡含硫量（质量分数）为 0.0017%，比控制含量高 0.0007%，在冶炼过程应降低含硫量（质量分数）0.0010%。合金含硫量（质量分数）小于 0.0020% 时，脱硫难度明显增大。真空感应炉冶炼镍基高温合金 GH4169 时，使用石灰粉与金属钙脱硫，原始含硫量从 0.005%（质量分数，下同）降低到 0.0018%，脱硫率达到 64%。根据这一结果可以认为：采用金属钙在精炼末期对合金进行脱硫处理，有可能生产出含硫量（质量分数）为 0.0010% 的铁镍软磁合金。合金加钙处理应在降温和充氩条件下分批进行，这样可以保证安全操作。

表 17-15 1J87 铁镍软磁合金 100kg 配料

序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%) ≤									
				C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Nb	Al	O
				0.030	0.30	0.30 ~ 0.60	0.020	0.020	78.5 ~ 80.5	1.6 ~ 2.2	6.5 ~ 7.5	0.010	0.0020 ^①
	炉料名称	主要成分(质量分数,%)	加入量/kg	0.005	0.040	0.40	0.0020	0.0010	80.5	2.0	7.0	0.010	0.0020 ^②
1	金属铌 (Nb01)	GB/T 6896—1998 Nb99.87,C0.02,O0.05 P0.01,S0.01,Al0.010	7.01	0.0014	—	—	0.0007	0.0007	—	—	7.0	0.0007	0.0035
2	金属钼 (Mo—1)	GB/T 3462—1982 Mo99.97,C0.010,O0.003 P0.001,S0.05,Al0.002	2.0	0.0002	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—
3	电解锰 (DJMnA)	GB/T 051—2003 Mn99.9	0.4	—	—	0.40	—	—	—	—	—	—	—
4	电解镍 (Ni9999)	GB/T 6516—1997 Ni99.99,C0.005,O0.005 P0.001,S0.001,Al0.001	80.51	0.0040	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	80.5	—	—	0.0008	0.0040
5	纯铁 (AT)	AT C0.004,P0.003,S0.002, Al0.03,Si0.03,Mn0.03, O0.0080	10.08	0.0004	0.0030	0.0030	0.0003	0.0002	—	—	—	0.0030	0.0008
6	炉料合计	—	100.00	0.0060	0.0038	0.40	0.0018	0.0017	80.5	2.0	7.0	0.0045	0.0083

①、② 同表 6-11。

(3) 高纯度铁镍合金的真空浇注 为了进一步降低合金中夹杂物数量,合金应在较低温度下浇注。钢液应通过泡沫陶瓷过滤器进行浇注。泡沫陶瓷过滤器可以有效地拦截合金中的夹杂物,稳定地控制浇注速度,使钢液均匀平稳地进入锭模,提高浇注质量。

Al_2O_3 -CaO 过滤器的脱氧、脱硫,以及脱氮过滤效果见表 17-16 和表 17-17。从表中数据可知:通过过滤器浇注,可使合金含氧量下降 30% ~ 50%,最低含氧量达到 0.0003% (质量分数,下同);使合金含氮量下降约 25% ~ 58%,最低含氮量达到 0.0003%。只有合金含硫量是过滤后增加的,约增加 25% ~ 37%,这可能与制作过滤器使用的耐火材料中含硫量较高有关,严格控制耐火材料中的含硫量,可以解决增硫的现象。

表 17-16 Al_2O_3 -CaO 过滤器的脱氧、脱硫过滤效果

过滤网材质	孔隙度 /(孔/in)	含氧量(质量分数,%)		含硫量(质量分数,%)	
		过滤前	过滤后	过滤前	过滤后
Al_2O_3	30	0.0006	0.0004	0.0008	0.0010
CaO	30	0.0006	0.0003	0.0009	0.0011

注: 1in = 25.4mm, 下同。

表 17-17 Al_2O_3 -CaO 过滤器的脱氮过滤效果

过滤网材质	孔隙度 /(孔/in)	含氮量(质量分数,%)	
		过滤前	过滤后
Al_2O_3	10	0.0007	0.0003
CaO	10	0.0007	0.0005

3. 真空感应炉-电渣重熔双联法冶炼高纯度级铁镍系软磁合金

采用双联法生产铁镍系软磁合金时,真空感应炉的任务是控制好合金元素含量,降低气体和夹杂物数量。电渣重熔的任务是降低硫含量、氧含量和细化夹杂物,并使其分布均匀、改善铸锭组织、提高合金热加工塑性和成材率。

下面着重介绍高纯铁镍合金电渣重熔的操作要点。

(1) 重熔用渣系的选择 重熔渣的组成应保证高的脱硫率和电渣过程的稳定性。通常选用 CaF_2 - Al_2O_3 -CaO 渣系,其中, $\text{CaF}_2 = 75\%$ (质量分数,下同)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15\%$ 、 $\text{CaO} = 10\%$ 。渣的熔点约为 1250°C ,重熔铁镍合金的熔点为 $1350 \sim 1400^\circ\text{C}$ 。渣比合金熔点低 $100 \sim 150^\circ\text{C}$,可以保证重熔钢锭的表面质量良好。

(2) 渣的精炼处理 为了保证重熔过程具有高的脱硫和去除夹杂物的效果,必须将渣料进行精炼。精炼的目的是去除渣料萤石、石灰带入的硫化物和不稳定氧化物,保证重熔渣的脱硫和脱氧作用。

精炼处理方法:按比例配好渣料,在单相电渣炉内,用含铝量为 20% (质量

分数,下同)左右的铁铝电极进行重熔精炼。精炼渣中,碳、硫含量应小于重熔后合金中含量,渣中 SiO_2 、 FeO 、 MnO 氧化物总含量应不大于 0.50%。利用这种精炼渣重熔高纯铁镍合金,脱硫率可以达到 50%,脱氧率较高。

(3) 重熔的工艺条件

- 1) 自耗电极表面应清除氧化皮,不得有锈蚀。
- 2) 重熔工艺参数应保持低熔化速度下电渣过程稳定进行。
- 3) 重熔过程自始至终在纯氩气氛中进行,重熔空间保持氩气为正压。

重熔后合金含硫量可以达到 0.0010% (质量分数,下同),含氧量达到 0.0015% 水平,钢锭组织显著改善。合金中其他元素基本不发生变化。

综上所述,采用优质原料纯铁、真空感应炉冶炼工艺及电渣重熔工艺这三项措施,是生产优质铁镍合金的重要条件。如果要继续提高铁镍合金的品质,使其完全达到高纯级铁镍合金的技术要求,还需要增加电子束精炼。如果采用真空感应炉-电渣重熔-电子束精炼的三联法生产,会显著增加生产成本。但是,国外已成功生产出 C、P、S、N、O 总含量(质量分数)不大于 100×10^{-6} 的超纯合金。

17.3.4 中频感应炉冶炼铁镍系软磁合金的工艺操作要点

铁镍系软磁合金大部分采用真空感应炉冶炼法生产。随着国产电解镍和纯铁质量的提高,加上感应炉冶炼工艺的进步,采用中频感应炉,或与电渣重熔组成双联工艺,都是可供采用的经济适用的生产铁镍系软磁合金的工艺方法。为了保证合金的冶金质量,感应炉冶炼时应当注意以下操作要点。

1. 炉料的选择和返回料的利用

感应炉冶炼的选料原则,与真空感应炉冶炼用料的要求相似,要重点控制杂质元素的含量。其中着重控制由炉料带入的碳量,因为感应炉冶炼无降碳功能,炉料含碳量越低越有利。

感应炉冶炼可以充分利用本钢种返回料,对贵重镍资源的利用和降低成本具有重要的意义。通常为了不影响合金的冶金质量,返回料的配入比例应控制在 30%~40% 为最佳。

总之,表 17-12 和表 17-14 中所列的原料纯铁和合金原料,均适用于中频感应炉冶炼铁镍系软磁合金。

2. 感应炉冶炼铁镍合金的配料

通过配料计算要平衡的由原材料带入的杂质元素 C、P、S、O、Al 等是否合适,超标的元素能否去除。保证冶炼最终获得合格产品。

表 17-18 列出中频感应炉冶炼 1J79 铁镍系软磁合金 100kg 配料。从配料平衡结果可以作出以下说明:

- 1) 选用的原材料合适。由原材料带入的杂质元素 C、P、S、Al 均低于配料控制含量,只有 O 含量高于控制含量。

表 17-18 中频感应炉冶炼 1J79 铁镍系软磁合金 100kg 配料

序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%) ≤								
				C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Al	O
				0.030	0.15 ~ 0.30	0.60 ~ 1.10	0.020	0.020	78.5 ~ 80.0	3.8 ~ 4.1	0.020	0.0020 ^①
	炉料名称	主要成分(质量分数,%)	加入量/kg	0.020	0.20	0.80	0.010	0.010	79.0	4.0	0.020	0.0020 ^②
1	返回料 (本钢号)	C0.02, Si0.20, Mn0.80 Ni79.0, Mo4.0, P0.010 S0.010, O0.002, Al0.002	30.0	0.006	0.06	0.24	0.003	0.003	23.7	1.2	0.006	0.0006
2	电解锰 (DJMnA)	GB/T 051—2003 Mn99.9	0.50	—	—	0.50	—	—	—	—	—	—
3	电解镍 (Ni9996)	GB/T 6516—1997 Ni99.96, C0.01, Si0.001 P0.001, S0.001, Al0.001, O0.001	55.32	0.006	—	—	0.0006	0.0006	55.3	—	0.001	0.0006
4	硅铁 (FeSi45)	GB/T 2272—1987 Si45, C0.10, Mn0.7, Al2 P0.04, S0.02	0.31	—	0.14	—	—	—	—	—	0.004	—
5	金属钼 (Mo-2)	GB/T 3462—1987 Mo99.95, C0.02, O0.003 P0.001, Si0.003, Al0.002	2.80	0.001	—	—	—	—	—	2.8	—	0.0001
6	纯铁 (AΓ)	(AΓ) C0.004, Si0.03, Mn0.03, O0.008, P0.003, S0.002, Al0.03	11.07	—	—	—	0.0003	0.0002	—	—	0.003	0.0009
7	炉料合计		100.00	0.013	0.20	0.74	0.0039	0.0038	79.0	4.0	0.014	0.0022

① 此行数据为钢的化学成分。
② 此行数据为计算配料的化学成分。

2) 炉料带入的氧含量与成品合金含量的关系。在大气下加热和熔化炉料时, 熔清后钢液含氧量会显著升高。通常冶炼 1J79 合金时, 炉料带入的氧量在 0.0025% ~ 0.0040% (质量分数, 下同), 熔清后会达到 0.040% ~ 0.060%, 个别情况下能达到 0.080%。但是, 经脱氧后, 成品含氧量降低到 0.0020% ~ 0.0025%。

3) 成品杂质元素含量的预测。含碳量比配料含量增加约 0.005% (质量分数, 下同), 预计达到 0.018%; 含磷量会增加 0.010%, 达到 0.014%; 含硫量应保持在 0.010%; 含氧量应不大于 0.0030%; 残铝量增至 0.050%。其他硅、锰含量均能达标。

3. 冶炼过程合金的脱氧工艺

氧是铁镍合金中危害最大的杂质元素, 主要是降低磁性能, 增大矫顽力。降低合金含氧量的主要措施有: 选用低含氧量炉料, 减少带入的氧量; 保证炉料熔化顺利, 减少自大气吸收的氧量; 强化合金脱氧制度, 降低合金中的氧量。这些措施中后者最为重要。

冶炼铁镍系软磁合金应当采用由扩散脱氧和沉淀脱氧组合的综合脱氧工艺。表 17-19 列出了中频感应炉冶炼铁镍合金 1J79 的脱氧工艺及其效果。试验结果表明: 采用铝石灰扩散脱氧和硅钙、镍镁合金沉淀脱氧的组合, 具有最佳的脱氧效果。这一最佳组合使合金的含氧量最低为 0.0020% (质量分数, 下同); 夹杂物总含量最少为 0.0015%; 合金的矫顽力最低为 1.2A/m。

表 17-19 中频感应炉冶炼铁镍合金 1J79 的脱氧工艺及其效果

脱氧工艺			合金含氧量 (质量分数,%)	夹杂物总量 (质量分数,%)	合金矫顽力 /(A/m)
扩散脱氧		沉淀脱氧 ^① (终脱氧)			
脱氧剂	用量(%)				
熔清钢液	—	—	0.0550	0.0170	8.0
		Ca = 0.025%, Mg = 0.05%	0.0050	0.0070	3.0
硅铁粉 (Si = 75%)	0.30	—	0.0250	0.0120	6.4
		Ca = 0.025%, Mg = 0.05%	0.0030	0.0040	2.4
硅钙粉 (Si = 50%, Ca = 30%)	0.40	—	0.0170	0.0070	4.8
		Ca = 0.025%, Mg = 0.05%	0.0025	0.0020	2.0
铝粉 (Al = 98%)	0.35	—	0.0150	0.0040	4.8
		Ca = 0.025%, Mg = 0.05%	0.0025	0.0020	1.2
铝石灰 (Al = 60%, Ca = 30%)	0.50	—	0.0150	0.0040	4.0
		Ca = 0.025%, Mg = 0.05%	0.0020	0.0015	1.2

注: 表中百分含量均为质量分数。

① Ca = 0.025%, 以硅钙合金形式加入; Mg = 0.05%, 以含 Mg = 10% 的镍镁合金形式加入。

这个最佳的综合脱氧工艺, 长期以来应用于感应炉冶炼铁镍系软磁合金的生产中。近期国内冶金工作者进行了新的试验, 将上述脱氧工艺中, 终脱氧用硅钙合金

改为硅钙钡合金，也取得了良好的效果。该试验是在 0.5t 中频感应炉中冶炼 1JHA1 铁镍系软磁合金。试验合金含氧量（质量分数）达到 0.0028% ~0.0043%，合金的磁性能与真空感应炉生产的合金品质相当。

总之，采用扩散脱氧和沉淀脱氧组合的综合脱氧工艺，是在非真空冶炼条件下生产铁镍软磁合金的最佳脱氧工艺。

4. 铁镍合金脱氧工艺的改进

对上述铁镍合金脱氧工艺中的扩散脱氧提出了改进建议。表 17-20 列出冶炼 1J79 合金时四种脱氧工艺的脱氧率（在 35% ~61%）。如果将原试验时使用的炉渣 $\text{CaO} = 75\%$ （质量分数，下同）、 $\text{CaF}_2 = 25\%$ （熔点 1362°C ），改为 $\text{CaO} = 40\%$ 、 $\text{CaF}_2 = 50\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$ （熔点 $1280 \sim 1300^\circ\text{C}$ ），会使渣的熔点降低，流动性增大；同时将坩埚材料由镁砂更换为铝镁尖晶石，会更加有利于合金的扩散脱氧，达到提高其脱氧效果的目的。

表 17-20 冶炼 1J79 合金时四种脱氧工艺的脱氧率

脱氧工艺	脱氧率（%）		总脱氧率（%）
	扩散脱氧	沉淀脱氧	
硅铁 + 硅钙、镍镁	35.9	88.0	92.3
硅钙 + 硅钙、镍镁	56.4	85.3	93.5
铝粉 + 硅钙、镍镁	61.5	83.3	93.5
铝石灰 + 硅钙、镍镁	61.5	86.7	94.8

17.3.5 铁镍系软磁合金返回料的合理利用

在铁镍系软磁合金的生产过程中，通常会产生质量分数为 35% ~45% 的可利用的返回料。返回料含有大量稀缺的镍、钼元素，应当有效的利用，以达到节约资源、降低成本的目的。

返回料的使用比例，关系到合金的冶金质量，特别会影响到合金的磁性能。不同品质等级的合金产品，应通过实践检验来确定其合理的返回料用量。所谓合理与否，是指其用量不会引起合金磁性能下降。重要用途和高性能要求的合金，通常多采用全新配料；一般用途的合金，允许配入 30% ~40% 返回料。

1. 真空感应炉冶炼时返回料比例对合金性能的影响

表 17-21 列出真空感应炉冶炼 1J22 合金时返回料比例对合金磁性能的影响。随着返回料比例的提高，合金中杂质元素总量增多，导致合金的磁感应强度轻微下降，而矫顽力明显升高。由此可见，对合金磁性能要求高的品种，应当慎重控制返回比，以保证合金磁性能不受影响。

2. 中频感应炉冶炼时返回料比例对合金性能的影响

缺少感应炉冶炼铁镍系软磁合金时，返回料用量对合金性能影响的系统资料。但是，可以初步认为：随着返回料比例的增加，合金中杂质总量升高，合金的磁性

能下降。

根据生产试验结果可知：感应炉冶炼铁镍系软磁合金 1J79 时，全新料冶炼成品合金含氧量为 0.0020% ~ 0.0025%（质量分数，下同），当采用 43% 返回料冶炼时，成品合金含氧量升高为 0.0028% ~ 0.0043%，两者对比，平均含氧量增加 36%。因此，可以认为随着返回料比例的增大，合金含氧量会升高。由此可见，控制返回料比例对提高合金品质具有重要作用。

表 17-21 真空感应炉冶炼 1J22 合金时返回比对合金磁性能的影响

返回比	合金成分(质量分数,%)				磁感应强度/T			矫顽力 /(A/m) ≤
	杂质 总量	Co	V	Fe	$H = 2400$ A/m ^①	$H = 4000$ A/m ^②	$H = 8000$ A/m ^③	
GB/T 15002—1994	≤1.38	49.0 ~ 51.0	0.8 ~ 1.8	余量	≥2.02	≥2.15	≥2.20	144
全新料	0.264	49.58	1.53	余量	2.21	2.25	2.29	97.2
30% ~ 60%	0.314	49.35	1.77	余量	2.20	2.24	2.29	117.2
100%	0.363	49.55	1.71	余量	2.17	2.23	2.28	119.2

注：表中数据为了炉平均值，杂质总量包括：C、Si、Mn、P、S、Ni、Cu。

①、②、③ 以前行业中习惯用 B_{2400} A/m、 B_{4000} A/m、 B_{8000} A/m。

总之，控制合理的返回料比例，就是控制合金中杂质元素总量，目的是保持合金的纯净度，使合金的磁性能不受影响。在利用合金返回料时，要做到品质第一，效益第二。否则会产生不良的社会影响。

第 18 章 高温合金的冶炼

18.1 高温合金概况

18.1.1 高温合金的含义

高温合金不同于耐热钢与热强钢，作为高温合金它必须具备以下五个条件：

- 1) 合金材料的工作温度在 $600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。
 - 2) 合金材料能长期承受复杂应力的作用而不破断。
 - 3) 合金材料能长期承受高温氧化和热腐蚀性介质的侵蚀作用。
 - 4) 合金材料在使用役期晶体结构和性能稳定，具有高度合金化的单相 γ 固溶体。
 - 5) 合金材料应具备良好的冷热加工性能和工艺性能。
- 凡符合以上条件的合金材料，称其为高温合金。

18.1.2 高温合金的特性

1. 合金的高温强度

合金在 $600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的工作温度下，应具备一定的持久强度、蠕变强度、热疲劳强度和相应的韧度。合金材料制作的部件，在复杂应力的作用下，在设定的时间内不能发生断裂，以保证部件的使用安全。

2. 合金的高温抗氧化性能和耐热腐蚀性能

合金零部件表面，在高温氧化介质中能形成以 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 为主的保护膜，可以阻滞氧、硫、氯等元素的侵蚀，保护部件不被腐蚀能正常运行。

3. 合金长期高温下的组织和性能的稳定性

合金具有单一 γ 固溶体组织作为基体，从高温到低温不发生组织变化。同样，长时间工作也不会发生组织变化。因此，稳定的基体组织就保证了性能在工作期间的稳定，为合金部件的安全使用奠定了基础。

4. 合金的工艺性能

合金具有良好的热加工、冷加工、铸造、热处理、焊接等工艺性能。可以加工制成板材、饼材、棒材、管材、带材、丝材等，用于制作不同类型的高温合金部件。

18.1.3 高温合金的应用范围

1. 航空发动机用高温合金

现代航空发动机中, 约 40% ~ 60% 的材料为高温合金。例如, 航空发动机的四大部件: 导向叶片、涡轮叶片、涡轮盘、燃烧室等。将近 40 个牌号的高温合金是用于制造其部件。

2. 航天火箭发动机用高温合金

航天火箭发动机是大量使用高温合金的另一领域。主要用于制作火箭发动机涡轮盘、轴类部件、进气导管、喷嘴等。工作温度在 600 ~ 1000℃。

3. 工业燃气轮机用高温合金

燃气轮机又称燃气涡轮发动机, 是大型船舰、动力机车、坦克、重型车辆、移动电站等使用的动力设备。燃气轮机的涡轮叶片、导向叶片等均用于高温合金的制作, 使用温度为 800 ~ 1000℃。

4. 民用高温合金

大功率柴油机、汽油机的废气增压涡轮, 石油催化裂化装置用的烟气涡轮, 大功率柴油发动机用排气阀等, 均使用高温合金。

18.1.4 高温合金的分类

高温合金有许多分类方法, 以下按照组成合金的基体元素进行分类。

1. 铁基高温合金

合金中铁含量(质量分数)大于 45%, 以铁、镍、铬元素为主组成的具有 γ 固溶体的合金, 称为铁基或铁镍基高温合金。铁基高温合金又分为铁基固溶强化型合金和铁基时效沉淀硬化型合金两类。铁基高温合金的使用温度为 600 ~ 800℃。

2. 镍基高温合金

合金中含镍量(质量分数)大于 45%, 以镍、铬元素为主组成的具有 γ 固溶体的合金, 称为镍基高温合金。镍基高温合金又分为镍基固溶强化型合金和镍基时效沉淀硬化型合金两类。镍基高温合金的使用温度为 800 ~ 1000℃。

3. 钴基高温合金

合金中钴含量(质量分数)大于 45%, 以钴、镍、铬为主组成的具有 γ 固溶体的合金, 称为钴基高温合金。钴基高温合金又分为钴基固溶强化型合金和钴基时效沉淀硬化型合金两类。钴基高温合金的使用温度为 800 ~ 1100℃。

镍基高温合金的使用范围最广、用量最大; 其次是铁基高温合金; 钴基高温合金的用量最少、成本最高。

18.1.5 高温合金的牌号与表示方法

高温合金牌号与表示方法不同于其他钢类, 下面介绍我国高温合金的表示方

法。

1. 变形高温合金牌号表示方法

GH × × × ×: GH 表示变形高温合金, GH 后面为 4 位阿拉伯数字。第 1 位数字表示高温合金的分类类型, 后三位数字表示高温合金的序号。

第 1 位阿拉伯数字又包括 1~6, 每个数字代表不同的合金类别。其中, “1” 表示铁基固溶强化型合金; “2” 表示铁基时效沉淀硬化型合金; “3” 表示镍基固溶强化型合金; “4” 表示镍基时效沉淀硬化型合金; “5” 表示钴基固溶强化型合金; “6” 表示钴基时效沉淀硬化型合金。

举例说明如下:

GH1013—铁基固溶强化型合金, 合金序列号为 013。

GH2036—铁基时效沉淀硬化型合金, 合金序列号为 036。

GH3039—镍基固溶强化型合金, 合金序列号为 039。

GH4180—镍基时效沉淀硬化型合金, 合金序列号为 180。

GH5010—钴基固溶强化型合金, 合金序列号为 010。

GH6005—钴基时效沉淀硬化型合金, 合金序列号为 005。

2. 铸造高温合金牌号表示方法

K × × ×: K 表示铸造高温合金, K 后面有 3 位阿拉伯数字。第 1 位数字表示合金的分类类型, 每个数字所代表的含义与变形高温合金相同。后两位数字代表铸造高温合金的序列号。

举例说明如下:

K213—铸造铁基时效沉淀硬化型合金, 合金序列号为 13。

K401—铸造镍基时效沉淀硬化型合金, 合金序列号为 01。

K640—铸造钴基时效沉淀硬化型合金, 合金序号为 40。

3. 其他高温合金牌号的说明

FGH—后续阿拉伯数字, 表示粉末冶金高温合金牌号。

HGH—后续阿拉伯数字, 表示高温合金焊丝牌号。阿拉伯数字含义与变形高温合金相同。

MGH—表示弥散强化高温合金牌号。

JG—表示金属间化合物高温材料。

DZ—表示定向凝固柱晶高温合金牌号。

DD—表示单晶高温合金牌号。

18.1.6 高温合金的化学成分

以下仅将变形高温合金的化学成分和焊接用高温合金丝牌号及其化学成分列于表 18-1 和表 18-2 中。其他高温合金的化学成分可参阅 GB/T 14992—2005。

表 18-1 变形高温合金牌号及其化学成分

合金牌号	化学成分(质量分数,%)									
	C	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	Fe	Nb
GH1015	≤0.08	19.00 ~ 22.00	34.00 ~ 39.00	—	4.80 ~ 5.80	2.50 ~ 3.20	—	—	余量	1.10 ~ 1.60
GH1016 ^①	≤0.08	19.00 ~ 22.00	32.00 ~ 36.00	—	5.00 ~ 6.00	2.60 ~ 3.3	—	—	余量	0.90 ~ 1.40
GH1035 ^②	0.06 ~ 0.12	20.00 ~ 23.00	35.00 ~ 40.00	—	2.50 ~ 3.50	—	≤0.50	0.70 ~ 1.20	余量	1.20 ~ 1.70
GH1040 ^③	≤0.12	15.0 ~ 17.5	24.0 ~ 27.0	—	—	5.50 ~ 7.00	—	—	余量	—
GH1131 ^④	≤0.10	19.00 ~ 22.00	25.00 ~ 30.00	—	4.80 ~ 6.00	2.80 ~ 3.50	—	—	余量	0.70 ~ 1.30
GH1139 ^⑤	≤0.12	23.00 ~ 26.00	15.00 ~ 18.00	—	—	—	—	—	余量	—
GH1140	0.06 ~ 0.12	20.00 ~ 23.00	35.00 ~ 40.00	—	1.40 ~ 1.80	2.00 ~ 2.50	0.20 ~ 0.60	0.70 ~ 1.20	余量	—
GH2035A	0.05 ~ 0.11	20.00 ~ 23.00	35.00 ~ 40.00	—	2.50 ~ 3.50	—	0.20 ~ 0.70	0.80 ~ 1.30	余量	—
GH2036	0.34 ~ 0.40	11.50 ~ 13.50	7.00 ~ 9.00	—	—	1.10 ~ 1.40	—	≤0.12	余量	0.25 ~ 0.50
GH2038	≤0.10	10.00 ~ 12.50	18.00 ~ 21.00	—	—	—	≤0.50	2.30 ~ 2.80	余量	—
GH2107	≤0.06	14.00 ~ 16.00	33.00 ~ 36.00	—	1.70 ~ 2.20	1.70 ~ 2.20	1.50 ~ 2.40	1.00 ~ 2.50	余量	—
GH2130	≤0.08	12.00 ~ 16.00	35.00 ~ 40.00	—	1.40 ~ 2.20	—	—	2.40 ~ 3.20	余量	—
GH2132	≤0.08	13.50 ~ 16.00	24.00 ~ 27.00	—	—	1.00 ~ 1.50	≤0.40	1.75 ~ 2.35	余量	—
GH2135	≤0.08	14.00 ~ 16.00	33.00 ~ 36.00	—	1.70 ~ 2.20	1.70 ~ 2.20	2.00 ~ 2.80	2.10 ~ 2.50	余量	—
GH2150	≤0.08	14.00 ~ 16.00	45.00 ~ 50.00	—	2.50 ~ 3.50	4.50 ~ 6.00	0.80 ~ 1.30	1.80 ~ 2.40	余量	0.90 ~ 1.40
GH2302	≤0.08	12.00 ~ 16.00	38.00 ~ 42.00	—	3.50 ~ 4.50	1.50 ~ 2.50	1.80 ~ 2.30	2.30 ~ 2.80	余量	—
GH2696	≤0.10	10.00 ~ 12.50	21.00 ~ 25.00	—	—	1.00 ~ 1.60	≤0.80	2.60 ~ 3.20	余量	—
GH2706	≤0.06	14.50 ~ 17.50	39.00 ~ 44.00	—	—	—	≤0.40	1.50 ~ 2.00	余量	2.50 ~ 3.30 + Ta
GH2747	≤0.10	15.00 ~ 17.00	44.00 ~ 46.00	—	—	—	2.90 ~ 3.90	—	余量	—
GH2761	0.02 ~ 0.07	12.00 ~ 14.00	42.00 ~ 45.00	—	2.80 ~ 3.30	1.40 ~ 1.90	1.40 ~ 1.85	3.20 ~ 3.65	余量	—
GH2901	0.02 ~ 0.06	11.00 ~ 14.00	40.00 ~ 45.00	—	—	5.00 ~ 6.50	≤0.30	2.80 ~ 3.10	余量	—

(续)

合金牌号	化学成分(质量分数,%)									
	C	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	Fe	Nb
GH2903	≤0.05	—	36.00 ~ 39.00	14.00 ~ 17.00	—	—	0.70 ~ 1.15	1.35 ~ 1.75	余量	2.70 ~ 3.50
GH2907	≤0.06	≤1.00	35.00 ~ 40.00	12.00 ~ 16.00	—	—	≤0.20	1.30 ~ 1.80	余量	4.30 ~ 5.20 + Ta
GH2909	≤0.06	≤1.00	35.00 ~ 40.00	12.00 ~ 16.00	—	—	≤0.15	1.30 ~ 1.80	余量	4.30 ~ 5.20 + Ta
GH2984	≤0.08	18.00 ~ 20.00	40.00 ~ 45.00	—	2.00 ~ 2.40	0.90 ~ 1.30	0.20 ~ 0.50	0.90 ~ 1.30	余量	—
GH3007	≤0.12	20.00 ~ 35.00	余量	—	—	—	—	—	≤8.00	—
GH3030	≤0.12	19.00 ~ 22.00	余量	—	—	—	≤0.15	0.15 ~ 0.35	≤1.50	—
GH3039	≤0.08	19.00 ~ 22.00	余量	—	—	1.80 ~ 2.30	0.35 ~ 0.75	0.35 ~ 0.75	≤3.00	0.90 ~ 1.30
GH3044	≤0.10	23.50 ~ 26.50	余量	—	13.00 ~ 16.00	≤1.50	≤0.50	0.30 ~ 0.70	≤4.00	—
GH3128	≤0.05	19.00 ~ 22.00	余量	—	7.50 ~ 9.00	7.50 ~ 9.00	0.40 ~ 0.80	0.40 ~ 0.80	≤2.00	—
GH3170	≤0.06	18.00 ~ 22.00	余量	15.00 ~ 22.00	17.00 ~ 21.00	—	≤0.50	—	—	—
GH3536	0.05 ~ 0.15	20.50 ~ 23.00	余量	0.50 ~ 2.50	0.20 ~ 1.00	8.00 ~ 10.00	≤0.50	≤0.15	17.00 ~ 20.00	—
GH3600	≤0.15	14.00 ~ 17.00	≥72.00	—	—	—	≤0.35	≤0.50	6.00 ~ 10.00	≤1.00
GH3625	≤0.10	20.00 ~ 23.00	余量	≤1.00	—	8.00 ~ 10.00	≤0.40	≤0.40	≤5.00	3.15 ~ 4.15
GH3652	≤0.10	26.50 ~ 28.50	余量	—	—	—	2.80 ~ 3.50	—	≤1.00	—
GH4033	0.03 ~ 0.08	19.00 ~ 22.00	余量	—	—	—	0.60 ~ 1.00	2.40 ~ 2.80	≤1.00	—
GH4037	0.03 ~ 0.10	13.00 ~ 16.00	余量	—	5.00 ~ 7.00	2.00 ~ 4.00	1.70 ~ 2.30	1.80 ~ 2.30	≤5.00	—
GH4049	0.04 ~ 0.10	9.50 ~ 11.00	余量	14.00 ~ 16.00	5.00 ~ 6.00	4.50 ~ 5.50	3.70 ~ 4.40	1.40 ~ 1.90	≤1.50	—
GH4080A	0.04 ~ 0.10	18.00 ~ 21.00	余量	≤2.00	—	—	1.00 ~ 1.80	1.80 ~ 2.70	≤1.50	—
GH4090	≤0.13	18.00 ~ 21.00	余量	15.00 ~ 21.00	—	—	1.00 ~ 2.00	2.00 ~ 3.00	≤1.50	—
GH4093	≤0.13	18.00 ~ 21.00	余量	15.00 ~ 21.00	—	—	1.00 ~ 2.00	2.00 ~ 3.00	≤1.00	—
GH4098	≤0.10	17.50 ~ 19.50	余量	5.00 ~ 8.00	5.50 ~ 7.00	3.50 ~ 5.00	2.50 ~ 3.00	1.00 ~ 1.50	≤3.00	≤1.50
GH4099	≤0.08	17.00 ~ 20.00	余量	5.00 ~ 8.00	5.00 ~ 7.00	3.50 ~ 4.50	1.70 ~ 2.40	1.00 ~ 1.50	≤2.00	—

(续)

合金牌号	化学成分(质量分数,%)									
	C	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	Fe	Nb
GH4105	0.12 ~ 0.17	14.00 ~ 15.70	余量	18.00 ~ 22.00	—	4.50 ~ 5.50	4.50 ~ 4.90	1.18 ~ 1.50	≤1.00	—
GH4133	≤0.07	19.00 ~ 22.00	余量	—	—	—	0.70 ~ 1.20	2.50 ~ 3.00	≤1.50	1.15 ~ 1.65
GH4133B	≤0.06	19.00 ~ 22.00	余量	—	—	—	0.75 ~ 1.15	2.50 ~ 3.00	≤1.50	1.30 ~ 1.70
GH4141	0.06 ~ 0.12	18.00 ~ 20.00	余量	10.00 ~ 12.00	—	9.00 ~ 10.50	1.40 ~ 1.80	3.00 ~ 3.50	≤5.00	—
GH4145	≤0.08	14.00 ~ 17.00	Ni + Co ≥ 70.00 Co ≤ 1.00		—	—	0.40 ~ 1.00	2.25 ~ 2.75	5.00 ~ 9.00	0.70 ~ 1.20 + Ta
GH4163	0.04 ~ 0.08	19.00 ~ 21.00	余量	19.00 ~ 21.00	—	5.60 ~ 6.10	0.30 ~ 0.60	1.90 ~ 2.40	≤0.70	—
GH4169	≤0.08	17.00 ~ 21.00	50.00 ~ 55.00	≤1.00	—	2.80 ~ 3.30	0.20 ~ 0.80	0.65 ~ 1.15	余量	4.75 ~ 5.50
GH4199	≤0.10	19.00 ~ 21.00	余量	—	9.00 ~ 11.00	4.00 ~ 6.00	2.10 ~ 2.60	1.10 ~ 1.60	≤4.00	—
GH4202	≤0.08	17.00 ~ 20.00	余量	—	4.00 ~ 5.00	4.00 ~ 5.00	1.00 ~ 1.50	2.20 ~ 2.80	≤4.00	—
GH4220	≤0.08	9.00 ~ 12.00	余量	14.00 ~ 15.50	5.00 ~ 6.50	5.00 ~ 7.00	3.90 ~ 4.80	2.20 ~ 2.90	≤3.00	—
GH4413	0.04 ~ 0.10	13.00 ~ 16.00	余量	—	5.00 ~ 7.00	2.50 ~ 4.00	2.40 ~ 2.90	1.70 ~ 2.20	≤5.00	—
GH4500	≤0.12	18.00 ~ 20.00	余量	15.00 ~ 20.00	—	3.00 ~ 5.00	2.75 ~ 3.25	2.75 ~ 3.25	≤4.00	—
GH4586	≤0.08	18.00 ~ 20.00	余量	10.00 ~ 12.00	2.00 ~ 4.00	7.00 ~ 9.00	1.50 ~ 1.70	3.20 ~ 3.50	≤5.00	—
GH4648	≤0.10	32.00 ~ 35.00	余量	—	4.30 ~ 5.30	2.30 ~ 3.30	0.50 ~ 1.10	0.50 ~ 1.10	≤4.00	0.50 ~ 1.10
GH4698	≤0.08	13.00 ~ 16.00	余量	—	—	2.80 ~ 3.20	1.30 ~ 1.70	2.35 ~ 2.75	≤2.00	1.80 ~ 2.20
GH4708	0.05 ~ 0.10	17.50 ~ 20.00	余量	≤0.50	5.50 ~ 7.50	4.00 ~ 6.00	1.90 ~ 2.30	1.00 ~ 1.40	≤4.00	—
GH4710	≤0.10	16.50 ~ 19.50	余量	13.50 ~ 16.00	1.00 ~ 2.00	2.50 ~ 3.50	2.00 ~ 3.00	4.50 ~ 5.50	≤1.00	—
GH4738	0.03 ~ 0.10	18.00 ~ 21.00	余量	12.00 ~ 15.00	—	3.50 ~ 5.00	1.20 ~ 1.60	2.75 ~ 3.25	≤2.00	—
GH4742	0.04 ~ 0.08	13.00 ~ 15.00	余量	9.00 ~ 11.00	—	4.50 ~ 5.50	2.40 ~ 2.80	2.40 ~ 2.80	≤1.00	2.40 ~ 2.80
GH5188	0.05 ~ 0.15	20.00 ~ 24.00	20.00 ~ 24.00	余量	13.00 ~ 16.00	—	—	—	≤3.00	—
GH5605	0.05 ~ 0.15	19.00 ~ 21.00	9.00 ~ 11.00	余量	14.00 ~ 16.00	—	—	—	≤3.00	—

(续)

合金牌号	化学成分(质量分数,%)											
	C		Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	Fe		Nb
GH5941	≤0.10		19.00~23.00	19.00~23.00	余量	17.00~19.00	—	—	—	≤1.50		—
GH6159	≤0.04		18.00~20.00	余量	34.00~38.00	—	6.00~8.00	0.10~0.30	2.50~3.25	8.00~10.00		0.25~0.75
GH6783 [®]	≤0.03		2.50~3.50	26.00~30.00	余量	—	—	5.00~6.00	≤0.40	24.00~27.00		2.50~3.50
合金牌号	La	Mg	V	B	Zr	Ce	Si	Mn	P	S	Cu	N
							≤					
GH1015	—	—	—	≤0.010	—	≤0.050	0.600	1.500	0.020	0.015	0.250	—
GH1016	—	—	0.10~0.30	≤0.010	—	≤0.050	0.60	1.80	0.020	0.015	—	—
GH1035	—	—	—	—	—	≤0.050	0.80	0.70	0.030	0.020	—	—
GH1040	—	—	—	—	—	—	0.50~1.00	1.00~2.00	0.030	0.020	0.200	0.10~0.20
GH1131	—	—	—	0.005	—	—	0.80	1.20	0.020	0.020	—	—
GH1139	—	—	—	≤0.010	—	—	1.00	5.00~7.00	0.035	0.020	—	—
GH1140	—	—	—	—	—	≤0.050	0.80	0.70	0.025	0.015	—	—
GH2035A	—	≤0.010	—	0.010	—	0.05	0.80	0.70	0.030	0.020	—	—
GH2036	—	—	1.25~1.55	—	—	—	0.30~0.80	7.50~9.50	0.035	0.030	—	—
GH2038	—	—	—	≤0.080	—	—	1.00	1.00	0.030	0.020	—	—
合金牌号	La	Mg	V	B	Zr	Ce	Si	Mn	P	S	Cu	
							≤					
GH2107	—	—	—	≤0.020	—	0.03	0.50	0.40	0.020	0.020		—
GH2130	—	—	—	0.020	—	0.020	0.60	0.50	0.015	0.015		—
GH2132	—	—	0.10~0.50	0.001~0.010	—	—	1.00	1.00~2.00	0.030	0.020		—
GH2135	—	—	—	≤0.015	—	≤0.030	0.50	0.40	0.020	0.020		—

(续)

合金牌号	化学成分(质量分数,%)										
	La	Mg	V	B	Zr	Ce	Si	Mn	P	S	Cu
							≤				
GH2150	—	—	—	≤0.010	≤0.050	≤0.020	0.40	0.40	0.015	0.015	0.07
GH2302	—	—	—	≤0.010	≤0.050	≤0.020	0.60	0.60	0.020	0.010	—
GH2696	—	—	—	≤0.020	—	—	0.60	0.60	0.020	0.010	—
GH2706	—	—	—	≤0.006	—	—	0.35	0.35	0.02	0.015	0.30
GH2747	—	—	—	—	—	≤0.030	1.00	1.00	0.025	0.020	—
GH2761	—	—	—	≤0.015	—	≤0.030	0.40	0.50	0.020	0.008	0.20
GH2901	—	—	—	0.010~0.020	—	—	0.40	0.50	0.020	0.008	0.20
GH2903	—	—	—	0.005~0.010	—	—	0.20	0.20	0.015	0.015	—
GH2907	—	—	—	≤0.012	—	—	0.07~0.35	1.00	0.015	0.015	0.50
GH2909	—	—	—	≤0.012	—	—	0.25~0.50	1.00	0.015	0.015	0.50
GH2984	—	—	—	—	—	—	0.50	0.50	0.010	0.010	—
GH3007	—	—	—	—	—	—	1.00	0.50	0.040	0.040	0.50~2.00
GH3030	—	—	—	—	—	—	0.80	0.70	0.030	0.020	0.20
GH3039	—	—	—	—	—	—	0.80	0.40	0.020	0.012	—
GH3044	—	—	—	—	—	—	0.80	0.50	0.013	0.013	0.07
GH3128	—	—	—	≤0.005	≤0.060	≤0.050	0.80	0.50	0.013	0.013	—
GH3170	0.100	—	—	≤0.005	0.10~0.20	—	0.80	0.50	0.013	0.013	—
GH3536	—	—	—	≤0.010	—	—	1.00	1.00	0.025	0.015	0.50
GH3600	—	—	—	—	—	—	0.50	1.00	0.040	0.015	0.50

(续)

合金牌号	化学成分(质量分数,%)										
	La	Mg	V	B	Zr	Ce	Si	Mn	P	S	Cu
	≤										
GH3625	—	—	—	—	—	—	0.50	0.50	0.015	0.015	0.07
GH3652	—	—	—	—	—	≤0.030	0.80	0.30	0.020	0.020	—
GH4033	—	—	—	≤0.010	—	≤0.010	0.65	0.35	0.015	0.007	—
GH4037	—	—	0.100 ~ 0.500	≤0.020	—	≤0.020	0.40	0.50	0.015	0.010	0.07
GH4049	—	—	0.200 ~ 0.500	≤0.025	—	≤0.020	0.50	0.50	0.010	0.010	0.07
GH4080A	—	—	—	≤0.008	—	—	0.80	0.40	0.020	0.015	0.20
GH4090	—	—	—	≤0.020	≤0.150	—	0.80	0.40	0.020	0.015	0.20
GH4093	—	—	—	≤0.020	—	—	1.00	1.00	0.015	0.015	0.20
GH4098	—	—	—	≤0.005	—	≤0.020	0.30	0.30	0.015	0.015	0.07
GH4099	—	≤0.010	—	≤0.005	—	≤0.020	0.50	0.40	0.015	0.015	—
GH4105	—	—	—	0.003 ~ 0.010	0.070 ~ 0.150	—	0.25	0.40	0.015	0.010	0.20
GH4133	—	—	—	≤0.010	—	≤0.010	0.65	0.35	0.015	0.007	0.07
GH4133B	—	0.001 ~ 0.010	—	≤0.010	0.010 ~ 0.100	≤0.010	0.65	0.35	0.015	0.007	0.07
GH4141	—	—	—	0.003 ~ 0.010	≤0.070	—	0.50	0.50	0.015	0.015	0.50
GH4145	—	—	—	—	—	—	0.50	1.00	0.015	0.010	0.50
GH4163	—	—	—	≤0.005	—	—	0.40	0.60	0.015	0.007	0.20
GH4169	—	≤0.010	—	≤0.006	—	—	0.35	0.35	0.015	0.015	0.30
GH4199	—	≤0.050	—	≤0.008	—	—	0.55	0.50	0.015	0.015	0.07
GH4202	—	—	—	≤0.010	—	≤0.010	0.60	0.50	0.015	0.010	—
GH4220	—	≤0.010	0.250 ~ 0.800	≤0.020	—	≤0.020	0.35	0.50	0.015	0.009	0.07

(续)

合金牌号	化学成分(质量分数,%)										
	La	Mg	V	B	Zr	Ce	Si	Mn	P	S	Cu
	≤										
GH4413	—	≤0.005	0.200 ~ 1.000	0.020	—	0.020	0.60	0.50	0.015	0.009	0.07
GH4500	—	—	—	0.003 ~ 0.008	≤0.060	—	0.75	0.75	0.015	0.015	0.10
GH4586	≤ 0.015	≤0.015	—	≤0.005	—	—	0.50	0.10	0.010	0.010	—
GH4648	—	—	—	≤0.008	—	≤0.030	0.40	0.50	0.015	0.010	—
GH4698	—	≤ 0.008	—	≤0.005	≤0.050	≤0.005	0.60	0.40	0.015	0.007	0.07
GH4708	—	—	—	≤0.008	—	≤0.030	0.40	0.50	0.015	0.015	—
GH4710	—	—	—	0.010 ~ 0.030	≤0.060	0.020	0.15	0.15	0.15	0.010	0.10
GH4738	—	—	—	0.003 ~ 0.010	0.020 ~ 0.080	—	0.15	0.10	0.015	0.015	0.10
GH4742	≤ 0.100	—	—	≤0.010	—	0.010	0.30	0.40	0.015	0.010	—
GH5188	0.030 ~ 0.120	—	—	≤0.015	—	—	0.20 ~ 0.50	≤1.25	0.020	0.015	0.07
GH5605	—	—	—	—	—	—	0.40	1.00 ~ 2.00	0.040	0.030	—
GH5941	—	—	—	—	—	—	0.50	1.50	0.020	0.015	0.50
GH6159	—	—	—	≤0.030	—	—	0.20	0.20	0.020	0.010	—
GH6783	—	—	—	0.003 ~ 0.012	—	—	0.50	0.50	0.015	0.005	0.50

- ① 含氮量（质量分数）在 0.130% ~ 0.250% 之间。
- ② 加钛或加铌，但两者不得同时加入。
- ③ 含氮量（质量分数）在 0.100% ~ 0.200% 之间。
- ④ 含氮量（质量分数）在 0.150% ~ 0.300% 之间。
- ⑤ 含氮量（质量分数）在 0.300% ~ 0.450% 之间。
- ⑥ 含钽量（质量分数）不大于 0.050%。

表 18-2 焊接用高温合金丝牌号及其化学成分

新牌号	原牌号	化学成分（质量分数,%）									
		C	Cr	Ni	W	Mo	Al	Ti	Fe	Nb	V
HGH1035	HGH35	0.06 ~ 0.12	20.00 ~ 23.00	35.00 ~ 40.00	2.50 ~ 3.50	—	≤0.50	0.70 ~ 1.20	余量	—	—
HGH1040	HGH40	≤0.10	15.00 ~ 17.50	24.00 ~ 27.00	—	5.50 ~ 7.00	—	—	余量	—	—
HGH1068	HGH68	≤0.10	14.00 ~ 16.00	21.00 ~ 23.00	7.00 ~ 8.00	2.00 ~ 3.00	—	—	余量	—	—
HGH1131	HGH131	≤0.10	19.00 ~ 22.00	25.00 ~ 30.00	4.80 ~ 6.00	2.80 ~ 3.50	—	—	余量	0.70 ~ 1.30	—
HGH1139	HGH139	≤0.12	23.00 ~ 26.00	14.00 ~ 18.00	—	—	—	—	余量	—	—
HGH1140	HGH140	0.06 ~ 0.12	20.00 ~ 23.00	35.00 ~ 40.00	1.40 ~ 1.80	2.00 ~ 2.50	0.20 ~ 0.60	0.70 ~ 1.20	余量	—	—
HGH2036	HGH36	0.34 ~ 0.40	11.50 ~ 13.50	7.00 ~ 9.00	—	1.10 ~ 1.40	—	≤0.12	余量	0.25 ~ 0.50	1.25 ~ 1.55
HGH2038	HGH38	≤0.10	10.00 ~ 12.50	18.00 ~ 21.00	—	—	≤0.50	2.30 ~ 2.80	余量	—	—
HGH2042	HGH42	≤0.05	11.50 ~ 13.00	34.50 ~ 36.50	—	—	0.90 ~ 1.20	2.70 ~ 3.20	余量	—	—
HGH2132	HGH132	≤0.08	13.50 ~ 16.00	24.50 ~ 27.00	—	1.00 ~ 1.50	≤0.35	1.75 ~ 2.35	余量	—	0.10 ~ 0.50
HGH2135	HGH135	≤0.06	14.00 ~ 16.00	33.00 ~ 36.00	1.70 ~ 2.20	1.70 ~ 2.20	2.40 ~ 2.80	2.10 ~ 2.50	余量	—	—
HGH2150	HGH150	≤0.06	14.00 ~ 16.00	45.00 ~ 50.00	2.50 ~ 3.50	4.50 ~ 6.00	0.80 ~ 1.30	1.80 ~ 2.40	余量	0.90 ~ 1.40	—
HGH3030	HGH30	≤0.12	19.00 ~ 22.00	余量	—	—	≤0.15	0.15 ~ 0.35	≤1.00	—	—
HGH3039	HGH39	≤0.08	19.00 ~ 22.00	余量	—	1.80 ~ 2.30	0.35 ~ 0.75	0.35 ~ 0.75	≤3.00	0.90 ~ 1.30	—
HGH3041	HGH41	≤0.25	20.00 ~ 23.00	72.00 ~ 78.00	—	—	≤0.06	—	≤1.70	—	—
HGH3044	HGH44	≤0.10	23.50 ~ 26.50	余量	13.60 ~ 16.00	—	≤0.50	0.30 ~ 0.70	≤4.00	—	—
HGH3113	HGH113	≤0.08	14.50 ~ 16.50	余量	3.00 ~ 4.50	15.00 ~ 17.00	—	—	4.00 ~ 7.00	—	≤0.35
HGH3128	HGH128	≤0.05	19.00 ~ 22.00	余量	7.50 ~ 9.00	7.50 ~ 9.00	0.40 ~ 0.80	0.40 ~ 0.80	≤2.00	—	—
HGH3367	HGH367	≤0.06	14.00 ~ 16.00	余量	—	14.00 ~ 16.00	—	—	≤4.00	—	—

(续)

新牌号	原牌号	化学成分(质量分数,%)								
		C	Cr	Ni	W	Mo	Al	Ti	Nb	Fe
HGH3533	HGH533	≤0.08	17.00~20.00	余量	7.00~9.00	7.00~9.00	≤0.40	2.30~2.90	—	≤3.00
HGH3536	HGH536	0.05~0.15	20.50~23.00	余量	0.20~1.00	8.00~10.00	—	—	—	17.00~20.00
HGH3600	HGH600	≤0.10	14.00~7.00	≥7.00	—	—	—	—	—	6.00~10.00
HGH4033	HGH33	≤0.06	19.00~22.00	余量	—	—	0.60~1.00	2.40~2.80	—	≤1.00
HGH4145	HGH145	≤0.08	14.00~17.00	余量	—	—	0.40~1.00	2.50~2.75	0.70~1.20	5.00~9.00
HGH4169	HGH169	≤0.08	17.00~21.00	50.0~55.0	—	2.80~3.30	0.20~0.80	0.65~1.15	4.75~5.50	余量
HGH4356	HGH356	≤0.08	17.00~20.00	余量	4.00~5.00	4.00~5.00	1.00~1.50	2.20~2.80	—	≤4.00
HGH4642	HGH642	≤0.04	14.00~17.00	余量	2.00~4.00	12.00~14.00	0.60~0.90	1.10~1.60	—	≤4.00
HGH4648	HGH648	≤0.10	32.00~35.00	余量	4.30~5.30	2.30~3.30	0.50~1.10	0.50~1.10	0.50~1.10	≤4.00
新牌号	原牌号	化学成分(质量分数,%)							其 他 (质量分数,%)	
		B	Ce	Si	Mn	P ≤	S ≤	Cu ≤		
HGH1035	HGH35	—	≤0.050	≤0.80	≤0.70	0.020	0.020	0.02		
HGH1040	HGH40	—	—	0.50~1.00	1.00~2.00	0.030	0.02	0.20	N=0.100~0.200	
HGH1068	HGH68	—	≤0.020	≤0.20	5.00~6.00	0.010	0.010	—		
HGH1131	HGH131	≤0.005	—	≤0.80	≤1.20	0.020	0.02	—	N=0.150~0.300	
HGH1139	HGH139	≤0.010	—	≤1.00	5.00~7.00	0.030	0.025	0.20	N=0.250~0.450	
HGH1140	HGH140	—	—	≤0.80	≤0.70	0.020	0.015	—		
HGH2036	HGH36	—	—	0.30~0.80	7.50~9.50	0.035	0.030	—		
HGH2038	HGH38	≤0.008	—	≤1.00	≤1.00	0.030	0.020	0.20		
HGH2042	HGH42	—	—	≤0.60	0.80~1.30	0.020	0.020	0.20		
HGH2132	HGH132	0.001~0.010	—	0.40~1.00	1.00~2.00	0.020	0.015	—		

(续)									
新牌号	原牌号	化学成分(质量分数,%)							其 他 (质量分数,%)
		B	Ce	Si	Mn	P ≤	S ≤	Cu ≤	
HGH2135	HGH135	≤0.015	≤0.030	≤0.50	≤0.40	0.020	0.020	—	
HGH2150	HGH150	≤0.010	≤0.020	≤0.40	≤0.40	0.015	0.015	0.07	Zr≤0.050
HGH3030	HGH30	—	—	≤0.80	≤0.70	0.015	0.010	0.20	
HGH3039	HGH39	—	—	≤0.80	≤0.40	0.020	0.012	0.20	
HGH3041	HGH41	—	—	≤0.60	0.20 ~ 1.50	0.035	0.030	0.20	
HGH3044	HGH44	—	—	≤0.80	≤0.50	0.013	0.013	0.20	
HGH3113	HGH113	—	—	≤1.00	≤1.00	0.015	0.015	0.20	
HGH3128	HGH128	≤0.005	≤0.050	≤0.80	≤0.50	0.013	0.013	—	Zr≤0.060
HGH3367	HGH367	—	—	≤0.30	1.00 ~ 2.00	0.015	0.010	—	
HGH3533	HGH533	—	—	≤0.50	≤0.60	0.010	0.010	—	
HGH3536	HGH536	≤0.010	—	≤1.00	≤1.00	0.025	0.025	—	Co = 0.50 ~ 2.50
HGH3600	HGH600	—	—	≤0.50	≤1.00	0.020	0.015	0.50	Co≤1.00
HGH4033	HGH33	≤0.010	≤0.010	≤0.65	≤0.35	0.015	0.007	0.07	
HGH4145	HGH145	—	—	≤0.50	≤1.00	0.020	0.010	0.20	
HGH4169	HGH169	≤0.006	—	≤0.30	≤0.35	0.015	0.015	—	
HGH4356	HGH356	≤0.010	≤0.010	≤0.50	≤1.00	0.015	0.010	—	
HGH4642	HGH642	—	≤0.020	≤0.35	≤0.60	0.010	0.010	—	
HGH4648	HGH648	≤0.008	≤0.030	≤0.40	≤0.50	0.015	0.010	—	

18.2 高温合金的强化和韧化方法

高温合金的化学成分应当保证实现高温合金的强度与韧性的最佳配合。合金的强度和韧性存在着相互矛盾，强度越高韧性就越低；相反韧性越高强度就越低。寻找强度与韧性之间的最佳配合点，是合金强化和韧化的目标，是合金材料安全使用的基础。

18.2.1 高温合金的强化方法

铁基、镍基及钴基高温合金，是以铁、镍、钴为基体元素，以铁、镍、钴、铬四元素为主组成的 γ 固溶体。因此，这三类高温合金的强化方法是相同的，强化的特点又是有区别的。

1. 高温合金的固溶强化

(1) 高温合金固溶强化的原理 固溶强化是将合金元素加入铁、镍、钴基高温合金中，使其溶入体心立方晶格的 γ 固溶体中，使晶格发生畸变而强化。固溶强化的合金元素有铁、镍、钴、铬、钼、钨、钒诸元素。

(2) 高温合金固溶强化的效果 固溶强化的效果受多种因素的支配。主要取决于溶入合金元素的原子半径与基体元素原子半径的差值大小。差值越大强化效果越好，反之则强化效果差。

在铁基合金中，合金元素的固溶强化能力的依次递增排序为：镍、钴、锰、铬、钼、钨、钒、铝、钛、硼等。

在镍基合金中，合金元素固溶强化能力的依次递增排序为：钴、锰、铬、钼、钨、钒、铌、铝、钛、铍等。

(3) 强化后固溶体的稳定性 三类高温合金的组织稳定性有一定差别，经固溶强化后的组织稳定性同样存在差别。镍基合金具有最稳定的固溶体组织；稳定性居其次的是钴基合金；铁基合金固溶体的稳定性最差。

2. 高温合金的时效沉淀强化

合金通过固溶处理后，在较低的温度下保温时效处理，基体金属中析出 γ' 强化相而使合金强化的方法，称为时效沉淀强化。

(1) 高温合金时效沉淀强化的原理 在镍基和含镍量（质量分数）大于 25% 的铁基合金中，加入适量铝、钛元素，经时效处理后，可以获得共格的 $\text{Ni}_3(\text{AlTi})$ ，即 γ' 强化相，使合金强度显著提高。 γ' 相是铁基和镍基高温合金的主要强化相。其强化原理是： γ' 相与 γ 固溶体具有相同的面心立方晶格结构。但是，两者的晶格常数不同，当产生共格应变时，在 γ' 相周围引起高的弹性应力场，阻碍位错运动而使合金得到强化。 γ' 相与 γ 固溶体晶格常数相差越大， γ' 相周围的应力场越强，造成的强化效果越显著。

(2) 高温合金时效沉淀硬化的效果 在高温合金中, 影响时效沉淀硬化效果的因素如下。

1) 合金元素的影响。凡能提高 γ' 相晶格常数的元素, 如 Nb、Ti、Ta、Hf 等都能增加共格应力而提高强化效果。

2) γ' 相临界尺寸的作用。 γ' 相处于临界尺寸时, 可以获得最大的强化效果。临界尺寸随 γ' 相数量的增多而增大。

3) γ' 相数量的影响。随 γ' 相数量的增多, 强化效果增强。通过增加铝、钛、铌、钽的加入量, 来提高合金 γ' 相的数量, 从而增加强化效果。但是, γ' 相的数量不能超过 20% (体积分数), 否则会导致脆性相析出而降低合金的韧性。

3. 高温合金的晶界强化

高温下晶界成为合金强度的薄弱环节, 晶界变形和强度很大程度决定了合金的使用性能。晶界强化是高温合金强化的重要组成部分。晶界强化包括晶界净化与晶界微合金化两部分。

(1) 合金的晶界净化 高温合金中微量杂质元素, 如 Pb、Sb、Bi、As、Sn、Te、P、S 等偏聚于晶界, 降低了晶界的结合强度, 从而降低了合金的高温力学性能。这些杂质元素还同镍、铁形成低熔点共晶化合物, 如 Fe-FeS、Ni-Ni₃S₂、Ni-Ni₃P 等, 其熔点均小于 1000℃, 从而引起晶界的热脆性, 降低合金的热加工性能。因此, 降低杂质元素含量是改善合金性能的重要任务。

(2) 合金晶界的微合金化 向高温合金中加入微量有益元素, 如 Mg、Ca、B、Zr、La、Ce、Y 等进行合金化, 对改善合金高温力学性能, 提高抗氧化性能, 改善热加工性能等具有重要的作用。

硼可以提高合金的高温持久强度和蠕变性能。其加入量为万分之几至十万分之几。

稀土元素可以净化晶界和提高晶界强度, 改善合金韧性和强度。其加入量仅为万分之几。

微量镁、锆、钙等均会对合金的性能产生明显的有益作用。总之, 微量元素合金化已成为强化高温合金的重要组成部分。

4. 高温合金的工艺强化

(1) 合金的快速凝固强化 通过液体合金快速凝固的工艺方法, 可以获得细小均一的合金结晶组织, 降低成分的偏析。同时通过快速冷却, 还可以得到高过饱和固溶体, 从而达到强化合金的目的。例如, 镍基高温合金除通过 γ' 相强化外, 还可以利用快速凝固工艺, 获得均匀细小的碳化物和硼化物相来强化合金。

(2) 形变热处理强化 这是将合金的变形加工和热处理结合在一起, 使高温合金强化的工艺方法。通过处理后, 合金中的沉淀硬化析出物更为细小, 分布更为均匀, 从而使合金获得更高的强度和韧性。这种强化处理方法, 在铁基和镍基高温合金中得到了应用。

还有其他合金的工艺强化方法，因为内容涉及其他专业，与冶炼专业关系不大，这里就不作介绍。

18.2.2 高温合金的韧化方法

通过加入合金元素和工艺强化，使合金的强度逐步提高，但是随着强度的提高，往往伴随着塑性和韧性下降。不少高温合金零件的失效，往往不是因为强度原因，而是因为塑性和韧性不足所致。因此，在对高温合金进行强化的同时，还必须考虑保持合金具有足够的塑性与韧性。只有这样才能保证高温合金部件长期安全可靠的使用。以下介绍提高合金塑性和韧性的途径和机理。

1. 控制合金中脆性相的析出

(1) 固溶强化型高温合金中脆性相的析出 在固溶强化型合金中，尽管强化元素含量均在其溶解度以内，但是当合金元素含量过高时，会形成脆性相（TPC 相），如 σ 相（ FeCr ）、 μ 相（ Fe_7W_6 ， Fe_7Mo_6 ）、 χ 相（ $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Mo}_2$ ）等。这些脆性相硬度高而脆，在外力作用下是产生裂纹的源头，对合金的塑性和韧性带来极大的危害。合金中脆性相的数量越多，合金的脆性倾向越大。

目前控制脆性相的方法有以下两种：一是通过长期时效处理，检测合金力学性能的变化，调整合金含量，以达到减少或避免脆性相形成；二是利用电子空位理论设计合金的化学成分，避免多余合金元素形成脆性相。

(2) 沉淀硬化型高温合金中脆性相的析出 使合金产生沉淀硬化的元素主要是 Al、Ti、Nb、Ta 等，应用最多的是 Al、Ti。铝、钛在沉淀硬化合金中主要是 γ' 相，即以 γ' - Ni_3Al 和 Ni_3 （ AlTi ）的形式存在。当 Al、Ti、Nb 元素共存时，还会形成 Ni_3 （Al，Ti，Nb）强化相，即 γ'' 相。总之，合金中加入的沉淀强化元素数量越多，形成的强化相数量越大，合金的强化效果越好。但是，当沉淀强化元素加入量超过一定限度之后，合金中会产生新的金属间化合物（GCP 相）、如 Ni_2AlTi 、 NiAl 、 Ni_3Ti 、 Ni_3Nb 等。这些化合物的析出，会降低合金的塑性和韧性。因此，沉淀强化元素的加入量必须加以控制，不同牌号合金应当确定一个合理的加入量。

图 18-1 示出铝、钛含量对 GH2135 合金 γ' 相数量和室温冲击韧度的影响。从图中可知：随着合金中铝、钛含量的增加， γ' 相数量增多，合金强度升高，冲击韧度明显下降。因此，要考虑合金的综合性能，确定强化元素加入量，减少或避免金属间化合物的析出对合金韧性造成不利影响。

总之，高温合金在进行强化时，控制合金元素含量，避免脆性析出相和金属间化合物析出，是改善合金塑性的重要措施之一。

2. 利用微量元素改善合金的塑性和韧性

高温合金中加入微量有益元素，如镁、镧、硼、碳、锆、钇、铈等，可以改善合金的塑性和韧性。

(1) 微量碳改善 GH2135 合金的持久塑性 合金含碳量（质量分数）在

0.020% ~ 0.050% 时, 具有最长持久断裂时间和良好的持久塑性。因为碳同钛形成 TiC, 沿晶界呈链状分布, 阻止了晶界的滑动和裂纹的产生, 改善了持久时间和断裂塑性。

(2) 微量镁改善 GH4037 合金的高温冲击韧度 合金中含有质量分数为 0.0017% ~ 0.0021% 的镁, 使 900℃ 时的合金塑性和冲击韧度得到明显的提高。因为微量镁偏聚在晶界区, 使晶界区粗大的碳化物细化, 使合金的断裂机制由脆性断裂变为塑性断裂, 从而显著地提高了高温冲击韧度和塑性。

(3) 微量硼改善 GH1035 合金的持久断裂塑性 合金中含硼量 (质量分数) 为 0.005%, 能使合金的持久时间成倍的提高, 同时也相应提高了持久伸长率。因为硼偏聚于晶界, 使晶界强化, 减缓了晶界裂纹的产生, 阻止裂纹的扩展, 使合金的断裂由脆性沿晶断裂, 变为塑性混合型断裂, 从而提高了持久强度和持久伸长率。

(4) 微量镁和锆改善 GH4698 合金的蠕变断裂塑性 合金中含有质量分数为 0.0046% 的镁和 0.032% 的锆, 与不加镁、锆的合金相比较, 在 750℃、382MPa 条件下, 蠕变断裂塑性提高 4 倍, 断裂时间延长 30%。因为镁、锆偏聚在晶界, 改变了晶界区的化学成分, 改善了晶界塑性, 使沿晶界脆性断裂变为穿晶塑性断裂, 因此显著地提高了蠕变断裂塑性。

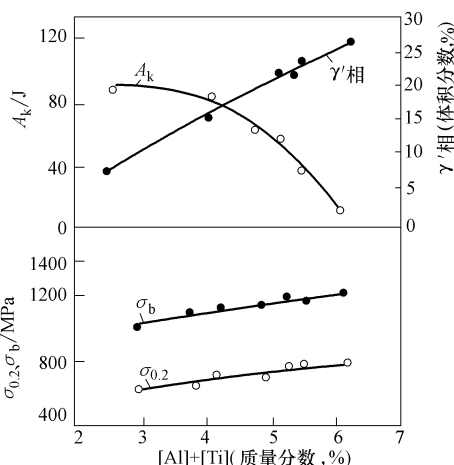


图 18-1 铝、钛含量对 GH2135 合金 γ' 相数量和室温冲击韧度的影响

18.3 合金元素在高温合金中的作用

18.3.1 镍元素的作用

镍是高温合金中最重要的元素, 镍既是基体元素, 又是合金元素。在合金中镍的作用主要表现在以下几方面。

1. 镍是高温合金的基体元素

镍是具有面心立方晶格结构的奥氏体形成元素。镍从室温到高温无同质异构变化, 结构稳定性最好。与钴、铁基体元素相比, 是最佳的基体元素。作为高温合金, 要求基体组织和性能稳定, 因此 γ 固溶体就成为最佳的选择。为了保持高温合金具有稳定的 γ 固溶体组织, 镍不仅是镍基高温合金的基体元素, 而且也是铁基和钴基高温合金中必不可缺的、形成 γ 固溶体的重要元素。

2. 平衡铁素体保持合金具有完全 γ 固溶体组织

为了提高合金的各项性能，在高温合金中加入多种铁素体形成元素，如 Cr、W、Mo、V、Nb、Ta、Zr、Ti、Al 等。为了保证合金具有稳定的、完全的 γ 固溶体基体组织，就必须加入镍元素进行平衡。通常在铁基高温合金中，含镍量为 25% ~ 45%（质量分数，下同）；钴基高温合金中，含镍量为 10% ~ 30%；镍基高温合金中，含镍量应大于 45%。

总之可以认为：镍是高温合金中最重要的基体元素和合金元素。

3. 镍对合金抗氧化性能和耐热腐蚀性能的影响

镍在 500℃ 以下对氧是稳定的，不会发生氧化反应，常温下不会被盐的水溶液侵蚀。但是镍的高温抗氧化和抗硫化性能很差，耐热腐蚀性能较差。只有加入适量铬之后，上述性能才会得到显著提高。镍基高温合金的抗氧化性能和耐热腐蚀性能，均优于铁基和钴基高温合金。

18.3.2 钴元素的作用

1. 钴基高温合金的基体元素

钴在低温时具有密排六方晶体结构，高温时转变为面心立方晶格结构。因此，其组织稳定较差，单一钴不能作为高温合金的基体，必须加入适量的镍才能形成稳定的 γ 固溶体。通常钴基高温合金中含有质量分数为 10% ~ 30% 的镍。

2. 钴的强化作用

作为合金元素，在镍基高温合金中，含钴量（质量分数）为 10% ~ 20%，其中 60% 的钴起固溶强化作用，40% 的钴溶入 γ' 相起沉淀强化作用。钴能提高合金的高温持久强度和蠕变强度。在钴基高温合金中，钴能溶入碳化物 $M_{23}C_6$ 中，以沉淀强化相析出，提高合金强度。高温下承载能力高于镍基合金。

3. 改善合金的耐热腐蚀性能和热疲劳性能

钴基合金具有优良的耐热腐蚀性能和耐热疲劳性能，以及良好的焊接性。大多应用于航空发动机和燃气轮机。

18.3.3 铁元素的作用

1. 铁与镍组成铁基高温合金的基体

铁具有体心立方晶格结构，从室温到高温发生两次晶体结构转变，其组织稳定性最差。因此，单一铁不能作为高温合金的基体，必须同镍一起才能形成稳定的 γ 固溶体作为合金的基体。为此，铁基高温合金又称为铁镍基高温合金。通常铁基高温合金中含镍量（质量分数）为 25% ~ 45%。

2. 铁元素的强化作用

在镍基和钴基高温合金中，少量铁可以溶解于 γ 固溶体中，产生固溶强化作用，可以提高合金的屈服强度。

3. 降低高温合金的成本

在高温合金中，铁是最便宜的合金元素。合金中的铁含量越高其成本就越低。因此，铁基高温合金的成本最低，钴基高温合金的成本最高。

18.3.4 铬元素的作用

铬是高温合金中仅次于镍的重要合金元素，是高温合金中不可缺少的和无法替代的合金元素。铬在高温合金中的作用有以下几方面。

1. 保持合金的高温化学稳定性

铬在高温合金中，最重要的作用是保持合金在高温下的抗氧化性能，在腐蚀性介质中的耐热腐蚀性能。因为铬在高温氧化性气氛中，在合金表面形成致密性的 Cr_2O_3 保护膜，阻缓氧和腐蚀性气体继续渗入。当合金中有铝和稀土元素存在时，氧化膜的致密性会明显提高，从而增强其保护作用。

2. 铬在合金中的强化作用

铬在高温合金中的另一作用是强化作用。铬主要是溶于 γ 固溶体起固溶强化作用。在镍基高温合金中，约80%的铬起固溶强化作用，20%铬溶入 γ' 相起沉淀强化作用。铬在铁基和钴基高温合金中，主要以碳化物析出形式使基体金属强化。

3. 保持合金的不锈性

在高温合金中，含铬量（质量分数）大于12%时，可以保持常温下，在大气中合金部件不发生锈蚀。

18.3.5 钼元素的作用

钼是高温合金中重要的强化元素，在各类合金中均用钼来强化，含钼量（质量分数）在2%~10%。钼在合金中的作用如下。

1. 钼在合金中的强化作用

在镍基高温合金中，含钼量（质量分数）为2%~10%。在合金含钼量中，约75%的钼是溶入 γ 固溶体起固溶强化的作用；约25%的钼是溶入 γ' 相中起沉淀硬化强化作用。在铁基和钴基高温合金中，钼以 Mo_{23}C_6 碳化物的形式存在，经时效沉淀硬化析出而使合金强化。

2. 钼细化合金的晶粒

合金中钼能使奥氏体晶粒细化。当合金含钼量（质量分数）为8%~9%时，合金的奥氏体晶粒度可以达到7~8级。细晶粒的奥氏体具有高的屈服强度。

3. 钼降低合金的抗氧化性能

钼在高温下容易氧化，形成 MoO_3 而挥发。因此，随着含钼量的增加，合金抗氧化性能下降。为了改善高钼合金的抗氧化性能，应相应增加合金的含铬量。

18.3.6 钨元素的作用

钨与钼同样是高温合金中重要的强化元素。钨在各类合金中的含量为 5% ~ 19% (质量分数, 下同)。在钴基高温合金中含钨量最高, 达到 13% ~ 19%。钨在合金中的作用如下。

1. 钨的强化作用

在镍基高温合金中, 钨起固溶强化和时效沉淀强化作用。合金中钨含量的一半起固溶强化作用, 另一半起时效沉淀强化作用。在铁基和钴基高温合金中, 钨主要以碳化物的形式存在, 起时效沉淀强化作用。

2. 钨降低合金的抗氧化性能

钨和钼一样, 在高温下容易氧化形成 WO_3 而挥发。因此, 随着合金含钨量的增加, 抗氧化性能下降。改善抗氧化性能的方法是提高合金含铬量。

18.3.7 铌和钽元素的作用

铌、钽是化学性质相似的一对元素, 对高温合金的作用相似, 主要起时效沉淀强化作用。

1. 铌、钽的强化作用

在高温合金中, 铌、钽、铝、钛四元素主要对合金起着时效沉淀强化作用。

镍基合金中质量分数为 90% 的铌和 95% 的钽溶入 γ' 相中, 形成 Ni_3Nb 、 Ni_3Ta 、 $Ni_3(Al, Ti, Nb)$ 、 $Ni_3(Al, Ti, Ta)$ 等金属间化合物, 通过时效沉淀强化合金。其余质量分数为 5% ~ 10% 的钽、铌溶入 γ 固溶体, 进行固溶强化。钽、铌对镍基合金的强化效果优于钼、钨。

在铁基和钴基高温合金中, 铌、钽主要以 $M_{23}C_6$ 碳化物的形式存在, 也是通过时效沉淀强化合金。其强化效果比钼、钨明显。

铌、钽在强化合金的同时, 还能保持合金有较好的断裂塑性, 以及改善合金的冷、热疲劳强度等。

2. 改善合金的抗氧化性能和耐热腐蚀性能

钽能补偿因钼、钨而引起的抗氧化性能的下降, 同时还能提高合金的耐热腐蚀性能。在铸造高温合金中, 随着含钽量的增加, 合金的耐热腐蚀性能明显提高, 同时冷、热疲劳强度也得到改善。

18.3.8 铝和钛元素的作用

1. 铝的强化作用

在镍基高温合金中, 质量分数为 75% 铝溶解于 γ' 相中, 以 Ni_3Al 、 $Ni_3(Al, Ti)$ 、 $Ni_3(Al, Ti, Nb)$ 等形式时效沉淀强化合金。含铝量 (质量分数) 的 25% 固溶于 γ 相中, 进行固溶强化。在铁基高温合金中, 铝的强化作用与在镍基合金

中作用相似。但是,在铁基高温合金中 γ' 相的最高含量为20% (体积分数),超过此含量会降低合金的高温强度。

2. 铝改善合金的抗氧化性能和耐热腐蚀性能

高温氧化气氛下,铝与铬在合金表面形成具有保护作用的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。这层致密的保护膜可以减缓氧和腐蚀气体继续渗入合金,从而提高合金的抗氧化性能和耐热腐蚀性能。

3. 钛的强化作用

首先,钛在铁基和镍基高温合金中的强化作用和原理与铝完全相同。

其次,钛、铝共同存在时,对合金的强化效果大于单独存在时的强化效果。在镍基高温合金中, γ' 相的数量随着钛、铝总量的提高而增加,其强化效果也明显增强。在镍基高温合金中, γ' 相允许达到60% (体积分数)。

18.3.9 钒和锆元素的作用

1. 钒的强化作用

在镍基高温合金中,含钒量(质量分数)的60%是以细小的VC或MC的形式,通过时效沉淀强化合金。另外约40%钒溶入 γ 固溶体,起固溶强化作用。

钒能细化高温合金的晶粒,提高合金的室温抗拉强度和屈服强度。

2. 锆的强化作用

很多高温合金中,都加入微量锆。其作用主要有以下几点:

1) 强化晶界。微量锆偏聚于晶界,能够减少晶界缺陷、净化晶界,从而提高合金的晶界强度,改善持久强度和持久断裂塑性。

2) 提高 γ' 相的稳定性。 γ' 相是高温合金重要的强化相。当微量锆溶入 γ' 相之后,能提高 γ' 相的溶解温度,使 γ' 相在更高温度下保持稳定和发挥其强化效果。

3) 增加 γ' 相的数量。镍基高温合金中,加入合金中的锆约70% (质量分数)进入 γ' 相。从而增加了 γ' 相的数量,显著提高了合金的高温强度。

18.3.10 镁元素的作用

微量镁对强化高温合金和改善合金高温塑性起着重要作用。微量镁已成为部分镍基高温合金的重要微合金化元素。镁在高温合金中的作用大致可归纳为以下几个方面。

1. 镁的微合金化作用

镁在高温合金中的含量(质量分数)为0.003%~0.020%时,可以对高温持久强度和蠕变性能,以及合金的热塑性产生有利的影响。因此,称其为微合金化。

合金中微量镁偏聚于晶界和相界面,可以消除界面存在的缺陷和应力场,降低界面能,增强界面的结合强度。为此,在应力作用下,使沿晶或沿界面脆断转变为穿晶塑性断裂,从而提高了合金的高温强度和断裂塑性。这充分体现了微量镁的合

金化作用。

2. 镁能改善晶界塑性

首先, 镁能使晶界区内析出相的颗粒细化。例如, 能使碳化物和硼化物颗粒细化或改变形态, 从而改善晶界区的塑性。其次, 镁能中和富集于晶界的 P、S、O 等造成的危害, 消除晶界脆性, 改善合金热加工塑性。

综上所述, 高温合金微量镁合金化, 显著地提高了合金的高温强度和高温塑性。这是因为微量镁强化晶界和净化晶界所产生的效果。

18.3.11 硼元素的作用

硼是高温合金中应用最广泛的微量合金化元素。在变形合金和铸造合金中均有应用, 通常合金含硼量 (质量分数) 为 0.005% ~ 0.030%。硼对合金的高温强度产生有利作用。硼的作用机理如下。

1. 硼增加晶界结合力

硼对高温合金的有益作用, 是因为硼偏聚在晶界, 增加晶界结合力, 提高晶界强度, 减少了沿晶脆性断裂, 提高了合金的高温强度。

2. 阻止晶界缺陷的产生与扩展

硼化物以细微颗粒或块状沿晶界分布, 阻止晶界滑移, 抑制晶界的空洞形成连接与扩展, 从而减少晶界裂纹的产生与断裂。

3. 净化晶界

硼偏聚在晶界, 可以消除有害相在晶界析出, 减少有害杂质元素在晶界的含量, 降低其危害。

高温合金中含硼量都有最佳范围。含硼量过高合金强度升高, 塑性和韧性下降; 含硼量过低强化效果不明显。

18.3.12 稀土元素的作用

在高温合金中得到应用的稀土元素是: 镧 (La)、铈 (Ce)、钇 (Y) 三种元素, 其作用如下。

1. 稀土元素的净化作用

稀土元素对氧、硫有很强的亲和力。冶炼高温合金时常用于脱硫, 较少用于脱氧。但是, 通过加入适量稀土元素后, 合金中硫、氧含量同时下降。合金的热加工性能得到改善。

2. 稀土元素的微量合金化作用

稀土元素偏聚于晶界, 对晶界起强化作用, 可以抑制晶界裂纹的产生与扩展, 从而能改善合金的高温强度, 特别能提高持久断裂时间。为了取得合金化效果, 应当选择合适的稀土加入量。否则, 加入量过高会形成大量稀土夹杂物, 降低合金的强度和塑性。

3. 稀土元素改善合金的抗氧化性能

高温合金中含有微量稀土元素，可以显著降低合金氧化速率，提高抗氧化性能。因为稀土元素可以促进合金氧化膜中 Cr_2O_3 含量的增大；增加氧化膜的致密性；增强氧化膜与基体金属的结合强度等，从而强化 Cr_2O_3 保护性氧化膜的防护作用，提高合金的抗氧化性能。

18.4 高温合金的冶炼工艺

18.4.1 高温合金冶炼工艺路线的确定

由于高温合金对其冶金质量的严格要求，很难通过一种冶炼方法达到要求。通常需要两种以上冶炼方法，才能满足其质量要求。

1. 高温合金使用的冶炼方法

冶炼高温合金使用的冶炼方法有以下五种，现将其特点简述如下。

(1) 电弧炉冶炼高温合金的特点 电弧炉作为初炼用炉，适合冶炼合金化程度低、不含易氧化元素的高温合金。可以直接生产成品钢锭，或提供电渣重熔、真空自耗炉使用的自耗电极。电弧炉冶炼高温合金的特点如下：

1) 冶炼成本低。与感应炉相比，电弧炉冶炼可以利用废钢作原料，不需要使用原料纯铁，可以显著降低原材料费用。电弧炉冶炼的吨钢电耗，只有感应炉的 50% ~ 60%，可以节省能源费用。因此，电弧炉的冶炼成本低于感应炉。

2) 综合脱氧效果比较好。与感应炉相比，电弧炉冶炼时，还原期炉渣温度高、流动性好，为扩散脱氧提供了有利条件。冶炼 GH3030 合金用铝粉扩散脱氧，用硅钙终脱氧后，合金含氧量（质量分数）约为 0.0025%。

3) 合金化学成分控制存在的问题。首先，电弧炉冶炼由于石墨电极的增碳影响，冶炼合金含碳量限制在 0.040%（质量分数，下同）以上。由于电弧作用，冶炼合金含氮量高，冶炼 GH3030 合金含氮量为 0.025%。其次，冶炼含易氧化元素 Al、Ti 的波动大、不稳定，难以准确控制。

(2) 中频感应炉冶炼高温合金的特点 感应炉作为初炼用炉，适合冶炼合金含量较高的低碳、易氧化元素含量较低的高温合金。可直接生产成品钢锭，或者用来冶炼电渣重熔用自耗电极。感应炉冶炼高温合金的特点如下：

1) 便于调控合金的化学成分。与电弧炉相比，感应炉冶炼过程，钢液温度通过感应加热便于调控、为精确调控合金元素的含量提供了便利条件和充足的时间。另外，电磁搅拌使合金元素的分布很均匀，分析结果比较准确。

2) 适合冶炼难熔元素含量高的合金。感应炉在常压下加热熔化，便于掌握炉料的熔化情况，对高熔点的钨、钼、铌、钽等炉料，可以保证完全熔化并准确控制其含量。

3) 适合采用返回料冶炼。与电弧炉冶炼相比, 由于感应炉加热炉料的特点, 熔化期合金元素的氧化损失比电弧炉小, 可以充分回收返回料中的合金元素。采用部分返回料冶炼镍基高温合金时, 返回比可以达到 40% 左右。对节约资源、降低成本具有重要的意义。

4) 对合金精炼能力存在的问题。由于感应冶炼炉渣温度低于钢液温度, 实行冷渣操作, 扩散脱氧效果差, 导致合金全靠沉淀脱氧来降低含氧量。沉淀脱氧产物大部分残留在钢中, 最终使钢中夹杂物含量升高。这是感应炉冶炼合金存在的主要问题。另外, 感应炉冶炼高温合金均采用不氧化法, 脱氮效果差, 合金含氮量较高。对低熔点杂质元素 P、Pb、Sn、As、Sb、Bi 等没有去除能力, 完全通过原材料进行控制。

(3) 真空感应炉冶炼高温合金的特点 真空感应炉冶炼, 是在负压条件下进行加热、熔化、精炼、合金化和浇注等全过程。由于全部冶炼过程是在与大气隔离的条件下进行的, 因此就避免了大气对合金的污染, 所冶炼的合金具有精确的化学成分和纯净度高的品质。目前, 真空感应炉冶炼已成为优质高温合金的生产方法。同其他冶炼方法相比较, 真空感应炉冶炼高温合金具有以下特点:

1) 精确控制高温合金的化学成分。精确的合金成分是获得稳定性能的基础。真空感应炉冶炼高温合金的重要功能之一, 就是精确地控制合金的化学成分, 特别是要准确地控制易氧化元素的含量。大型真空感应炉 (15t) 冶炼镍基高温合金 Udimet 700 时, 对 123 炉合金的化学成分进行分析统计的结果列于表 18-3。炉子的冶炼真空度为 0.7 ~ 1.3Pa。从表中统计结果可知: 合金元素 Al、Ti 含量 (质量分数) 的波动范围小于 $\pm 0.10\%$, B 小于 $\pm 0.003\%$, C 小于 0.010%。这种精度控制水平是其他冶炼方法难以达到的。

表 18-3 大型真空感应炉冶炼 Udimet 700 时的成分控制

合金元素	合金元素含量(质量分数, %)		
	最大值	最小值	平均值
Al	4.45	4.29	4.36
Ti	3.55	3.42	3.47
B	0.032	0.026	0.029
C	0.08	0.06	0.07
Mo	5.32	5.00	5.14
Cr	15.85	14.83	15.32
Co	19.05	18.23	18.70
Fe	0.33	0.11	0.15
Ni	余量	余量	余量

注: 表中数据为第 123 炉的平均值。

2) 冶炼合金具有很高的纯净度。真空感应炉冶炼高温合金的纯净度, 主要体

现在以下三方面：其一，真空下碳具有很强的脱氧能力，通过碳脱氧产生的脱氧产物 CO 进入气相，不会污染合金。因此，显著降低了合金中夹杂物的数量。其二，在真空的作用下降低了合金的含氢量和溶解氧与氮的量。其三，在精炼期高温和高真空度的作用下，能够挥发去除 Pb、Bi、Cu、Te、Se 等微量有害杂质元素。因此，通过真空感应炉冶炼的高温合金中，含氧量可以达到 20×10^{-6} （质量分数，下同）以下；无氮化物形成元素的合金中，含氮量可以达到约 15×10^{-6} ，含氢量可达到 2×10^{-6} 。

3) 真空感应炉冶炼存在的问题。对原材料的纯度要求高，增加冶炼成本。存在坩埚材料污染合金的问题。

综上所述，电弧炉冶炼、中频感应炉冶炼和真空感应炉冶炼三种冶炼方法，存在共同的缺点：模铸钢锭的组织结构存在缩孔、中心疏松、枝晶偏析，合金的纯净度差，以及钢锭表面的质量问题。铸锭质量问题有待通过电渣重熔，或真空自耗重熔的二次精炼加以改善。

(4) 高温合金电渣重熔的特点 电渣重熔已成为我国高温合金生产工艺路线的重要组成部分。高温合金通过电渣重熔，主要解决以下冶金质量问题：

1) 进一步提高合金的纯净度。电渣重熔提高高温合金的纯净度，主要表现在以下两方面。其一，降低合金含硫量及硫化物夹杂数量。通过电渣重熔，可将合金含硫量（质量分数）降至 0.0020% 以下，基本上消除了硫化物。其二，细化合金中大颗粒夹杂物，并降低其含量。

2) 改善高温合金的铸锭组织。电渣重熔能显著改善合金铸锭的内部和表面质量。电渣钢锭基本上消除了缩孔、疏松、宏观偏析、内部裂纹等缺陷。重熔钢锭表面消除了各种缺陷，少许修磨不用剥皮可以进行热加工，可以显著提高成材率在 15% 左右。

3) 改善高温合金的热加工塑性。由于合金纯净度的提高和钢锭组织结构的改善，改善了合金的热加工塑性。

4) 电渣重熔高温合金存在的问题。对合金中微量硼的均匀分布还有困难。微量镁则无法控制。重熔后合金坯料还存在因熔化速度变化而产生的点状偏析和枝晶偏析，对合金的力学性能产生不利影响。

(5) 高温合金真空自耗炉重熔的特点 高温合金在 0.5 ~ 1Pa 的高真空下，通过自耗电极端与熔池间直流电弧加热后，呈熔滴状进行精炼，可以达到以下的精炼效果：

1) 使低熔点杂质元素挥发除去。在高真空度和电弧高温的作用下，合金中的 Pb、Ag、Sb、Bi 可以显著下降，As、Sn 等变化不大。

2) 有利于去除溶解于合金中的气体。真空自耗炉重熔能有效降低呈溶解状态存在的氢、氧、氮，对呈结合状态存在的氧和氮则难以去除。但是，重熔可以细化夹杂物，使其分布更加弥散。

3) 改善重熔合金锭的内部质量。重熔后减少中心缩孔、中心疏松、元素的偏析,使铸锭的致密性、组织的均匀性得到改善,改善了热加工塑性。

4) 高温合金真空自耗炉重熔存在的问题。与电渣重熔相比,铸锭表面质量差,还存在缩孔。热加工前必须对铸锭剥皮。与真空感应炉铸锭相比,偏析缺陷还未完全解决。

2. 高温合金冶炼方法的综合分析

根据以上五种高温合金冶炼方法的特点,从以下两个方面进行分析,可以初步得出保证合金冶金质量的工艺方法。

(1) 不同冶炼方法对合金化学成分的控制水平 表 18-4 列出不同冶炼方法对高温合金元素的控制能力。从表中分析结果可知:冶炼含 B、Zr、Mg、Ca 等微量元素合金时,必须采用真空感应炉-真空自耗炉重熔的双真空工艺路线;冶炼仅含 Al、Ti 的合金时,可以根据铝、钛总量,分别采用真空感应炉、感应炉和电弧炉进行初炼,然后与电渣重熔或真空自耗炉重熔组成的工艺路线生产,这样才能保证冶炼合金的化学成分达标。

表 18-4 不同冶炼方法对高温合金元素的控制能力

冶炼方法	元素含量可控范围 (质量分数,%)		微量元素的控制能力	
	最低含碳量	铝钛总量	B、Zr	Ca、Mg
电弧炉冶炼	0.040	0.5~1.5	较难控制	不能控制
感应炉冶炼	0.020	0.5~6.0	可以控制	不能控制
真空感应炉冶炼	0.002	0.5~7.0	很好控制	可以控制
电渣重熔	0.020	0.5~7.0	较难控制	不能控制
真空自耗炉重熔	0.002	0.5~7.0	很好控制	可以控制

(2) 不同冶炼方法对合金的精炼效果 表 18-5 列出五种冶炼方法对高温合金的精炼效果的评估。由于缺少数据分析,只能是粗浅的评估,仅供参考。

表 18-5 五种冶炼方法对高温合金的精炼效果的评估

冶炼方法	溶解气体			非金属夹杂物			杂质元素		低熔点元素						铸锭质量
	[H]	[O]	[N]	氧化物	氮化物	硫化物	P	S	Ag	Bi	Pb	Sb	As	Sn	
电弧炉冶炼	C	B	O	B	O	B	B	B	C	C	B	O	O	O	差
感应炉冶炼	B	B	O	B	O	B	O	B	O	O	O	O	O	O	差
真空感应炉冶炼	A	A	B	A	B	B	O	B	A	A	A	O	O	O	差
电渣重熔	B	A	C	B	C	A	O	A	O	O	O	O	O	O	好
真空自耗炉重熔	A	B	B	B	B	B	C	C	A	A	A	A	C	C	较好

注:精炼效果分级;A—效果显著;B—有效果;C—不明显;O—无效果。

将五种冶炼方法与各类质量内容汇总分析,可以得出以下结果:

- 1) 溶解气体含量。五种冶炼方法中，缺少有效脱氮的工艺方法。如果要求合金含氮量很低时，只有采用双真空冶炼工艺。
- 2) 非金属夹杂物含量。同样缺少有效降低结合氮形成的氮化物夹杂的含量。
- 3) 磷、硫杂质元素含量。通过电渣重熔能有效降低合金含硫量和硫化物夹杂含量。但是，合金含磷量尚无有效的脱磷方法，只能通过控制原材料来控制合金含磷量。
- 4) 低熔点杂质元素含量。真空感应炉和真空自耗炉重熔，是降低低熔点杂质元素 Pb、Bi、Ag、Sb、Te 等的有效方法。但是，As、Sn 两元素很难除去，必须通过原材料加以控制。
- 5) 铸锭的组织 and 表面质量。要获得良好的铸锭内在质量，可采用电渣重熔和真空自耗炉重熔；如果要获得良好的铸锭表面质量，只有采用电渣重熔工艺。

3. 高温合金冶炼的工艺路线

表 18-6 列出典型高温合金的冶炼工艺路线。这是根据我国高温合金材料研制单位和生产企业长期以来的研究成果和生产经验，总结提出了切合国情的高温合金冶炼工艺路线，其内容还在不断的完善、不断的充实。这一套由电弧炉、中频感应炉、真空感应炉组成为初炼炉，由电渣重熔、真空自耗炉重熔担负二次精炼组合而成的工艺路线，几十年来冶炼了各种类别的高温合金，满足了国防和民用工业对高温合金材料的需求。

表 18-6 典型高温合金的冶炼工艺路线

冶炼工艺路线	适用的高温合金牌号
电弧炉	GH1140、GH2035A、GH2036、GH3030、GH3039、GH4033
中频感应炉	GH3007、GH3030、GH3044
电弧炉 + 电渣重熔	GH1015、GH1035A、GH1035、GH1140、GH2036、GH2132
	GH2135、GH3030、GH3039、GH3128、GH3333、GH4033
电弧炉 + 真空自耗炉	GH2132、GH2135、GH3039、GH3044、GH4033
中频感应炉 + 电渣重熔	GH1131、GH1138、GH2132、GH2135、GH2136、GH3044
	GH3128、GH3333、GH3600、GH4033、GH4037、GH4043
真空感应炉 + 真空自耗炉	GH2130、GH2302、GH2706、GH2761、GH2901、GH4033A
	GH4037、GH4049、GH4118、GH4141、GH4169、GH4738
	GH4220、GH4302、GH4698、GH4738、GH4742、GH4143
真空感应炉 + 电渣重熔	GH2130、GH2135、GH2302、GH2310、GH2761、GH3170
	GH4037、GH4049、GH4080A、GH4099、GH4118、GH4141
	GH4146 GH4169、GH4500、GH4586、GH4698、GH4710
真空感应炉 + 电渣重熔 + 真空自耗炉	GH4169、GH2706

表中所列的八种冶炼工艺路线,涵盖了铁基和镍基 80 多个高温合金牌号,满足了不同质量等级高温合金的需要。

铸造高温合金的冶炼工艺路线未列入表中。因为通常铸造用高温合金,多半是采用真空感应炉先冶炼出母合金,然后再经铸造用真空感应炉重熔母合金,并浇注成铸件。

综上所述,从高温合金冶炼工艺路线可以看出:真空感应炉冶炼占有重要地位。以下内容将着重介绍真空感应炉冶炼高温合金的相关内容。

18.4.2 真空感应炉冶炼高温合金的基本工艺条件

所谓基本工艺条件,是指冶炼过程的熔化期、精炼期、浇注期应当关注的操作要点。

1. 真空感应炉漏气率及其控制

(1) 控制炉体漏气率的实际意义 生产实践表明,真空感应炉炉体系统的漏气率,俗称“过堂风”,对高温合金的冶金质量产生很不利的影响。漏进炉内的空气增加了氢、氧、氮的分压,这些气体原子掠过合金表面,会溶入其中,增加气体含量。图 18-2 示出加入铝、钛元素中断抽真空时间与增氮的关系。这是在 50kg 真空感应炉内冶炼镍基高温合金时,温度为 1500 ~ 1550℃,充氩 2.67kPa,炉体漏气率为 154.6Pa·L/s 时,加入铝、钛后停抽气时间与合金增氮量的关系。从图中可知:真空泵停止抽气 10min 后,合金熔体增氮量(质量分数)约 2.4×10^{-6} 。由此可见,炉体系统漏气率对冶炼合金质量的影响。

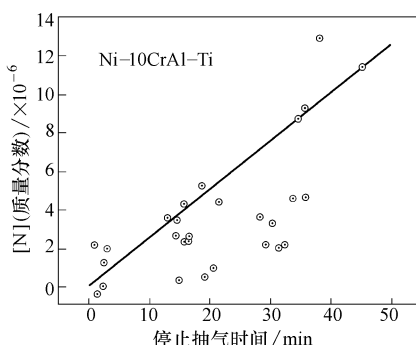


图 18-2 加入铝、钛元素中断抽真空时间与增氮的关系

特别是当炉子真空系统的抽气能力很大时,如果漏气率不合格,将会有大量空气漏入炉内并掠过液面,对合金造成很大的污染。此刻,炉内真空度仍然很高,但是合金的精炼效果不好。这种情况的出现表明炉体漏气严重,应立即停炉检修。

(2) 真空感应炉漏气率的检测标准 真空感应炉炉体漏气率的计算公式如下:

$$Q = \frac{V\Delta p}{\Delta T} \quad (18-1)$$

式中 Q ——炉体的漏气率 (Pa·L/s);

V ——炉体的体积 (L);

Δp ——检测开始至终止时炉膛压差 (Pa);

ΔT ——检测开始至终止的时间 (s)。

通常检测炉体漏气率时,将炉体抽真空至冷炉极限真空 0.10 ~ 0.010Pa。关闭

炉体真空阀，开始计时，经过 ΔT 时后记录下真空度，用式（18-1）计算出漏气率。

小型真空感应炉（500kg 以下）的漏气率应 $\leq 0.5 \text{ Pa} \cdot \text{L/s}$ ；大型真空感应炉的漏气率应 $\leq 1.5 \text{ Pa} \cdot \text{L/s}$ 。炉体的漏气率是相对的，欲使炉体不漏气是不可能的，只要漏气率不影响到产品质量就是合理的。

总之，真空感应炉冶炼高温合金时，炉体的漏气率应当合格。特别是冶炼合金化程度高、含有多种易氧化元素，如 B、Mg、Zr 等元素时，必须使炉体的漏气率达到最佳水准。

2. 熔化期的操作要点

真空感应炉冶炼高温合金熔化期的操作重点，是对加热速度和真空度的控制，以保证炉料的顺利熔化。在熔化过程中，有效地进行降碳、脱氧、脱氮和去氢。

（1）熔化期炉内真空度的控制 图 18-3 示出大型真空感应炉冶炼高温合金时，自动记录装置测得的冶炼全程炉内真空度的变化情况。从图中可知：熔化期内真空度的波动较大，加料、熔化、沸腾等均会引起真空度的波动。尽管如此，熔化期内真空度的控制要注意两点：一是炉料加热之前，炉内真空度应达到 $1 \sim 5 \text{ Pa}$ ，减少残留在炉内的空气对炉料的氧化；二是保持二次料仓内真空度与炉内真空度同步，减少多次加料对炉内真空度的影响。总之，熔化期内尽量保持炉料在较高真空度下加热和熔化，以利用降低气体含量。

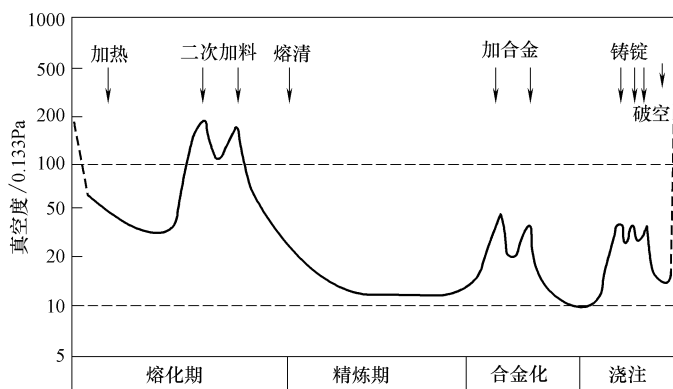


图 18-3 大型真空感应炉冶炼高温合金时真空度的变化

（2）熔化期内炉料熔化速度的控制 熔化初期，由于感应电流的集肤效应，炉料的熔化是由表及里的逐层进行。在真空中，这种熔化方式有利于去除气体和杂质元素。

熔化速度过快，气体大量析出，会引发钢液剧烈沸腾或喷溅，使未熔炉料粘连结块，形成“架桥”现象，影响炉料顺利熔化。

真空感应炉冶炼高温合金时，希望熔化期保持稍慢的平稳的熔化速度和尽量高

的真空度，以保证炉料顺利的熔化和有效的脱气、脱氧和降碳。

为了保持需要的熔化速度，合理的供电制度是非常重要的保证条件。通常在炉料熔化之前，炉料的有效电阻大，感应加热效率高，大部分功率为炉料吸收，因此可以大功率供电。随着炉料熔化，有效电阻下降，升温速度减缓，供电功率应逐渐降低，保持炉料平稳熔化。

(3) 熔清钢液的沸腾 冶炼合金要求含氮量很低时，炉料全部熔清之后，应保持短时间沸腾。通过碳氧反应产生的沸腾可以有效地降低合金的含氮量。经过前期沸腾降氮，可以减轻精炼期的脱氮量。

3. 精炼期的操作要点

真空感应炉冶炼高温合金精炼期的主要任务：进一步降低合金中 $[O]$ 、 $[N]$ 含量；挥发去除杂质元素；合金化和调整成分准备出钢浇注。保证顺利实现合金精炼任务，必须选择以下精炼期的工艺条件，即精炼真空度、精炼温度和精炼时间。这三项精炼工艺参数中，精炼真空度是核心，其余两项为辅。

(1) 精炼期真空度的作用与控制 真空度是精炼期提高合金纯净度的关键条件。真空度对精炼合金的作用主要体现在以下几个方面：

1) 真空能提高碳的脱氧能力。随着冶炼真空度的提高，碳还原金属氧化物的能力增强。常压下冶炼温度不能用碳还原的氧化物，在真空冶炼温度下均能用碳还原。表 18-7 列出真空度对碳还原金属氧化物温度的影响。从表中数据可知：当冶炼真空度达到 0.10Pa 时，在 1600°C 的冶炼温度能被碳还原的氧化物有： MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Ta_2O_3 、 Nb_2O_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 ，以及 SiO_2 、 MnO 、 FeO 等。因此，在 0.10Pa 的真空下，当合金温度达到 1600°C 时，利用碳可以有效地进行脱氧、还原氧化膜和降低合金中的氧化物夹杂。总之，在高真空度的作用下，可以有效降低合金中的氧含量。

表 18-7 真空度对碳还原金属氧化物温度的影响

真空度 p_{co} /Pa	金属氧化物的还原温度/ $^\circ\text{C}$							
	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Ta_2O_3	Nb_2O_3	V_2O_5	Cr_2O_3
10^5	2170	1840	1950	1700	2587	2507	2427	2000
10^3	1900	1630	—	—	—	—	—	1550
10^2	1650	1440	—	—	1857	1822	1747	—
10	—	—	—	—	—	—	—	1260
10^{-1}	—	—	1350	1100	1432	1422	1347	1050

2) 真空能降低氮化物的分解温度。在真空的作用下，许多氮化物的分解温度降低，有利于合金的脱氮。表 18-8 列出合金中氮化物在真空下的分解温度。从表中数据可知：在 0.10Pa 真空冶炼温度下，除 AlN 、 TiN 、 ZrN 三种氮化物不发生分解之外，其他氮化物均分解。因此，真空为降低结合氮创造了有利条件。

表 18-8 合金中氮化物在真空下的分解温度

氮化物	氮化物熔点 /℃	真空下的分解温度/℃	
		10Pa	0. 10Pa
Cr ₂ N	—	876	666
VN	2030	967	1162
NbN	2030	1662	1401
BN	3000 (升华)	1692	1439
AlN	2230	1917	1665
TiN	2950	2250	1943
ZrN	2980	2498	2153

3) 真空挥发可以去除部分有害杂质元素。微量杂质元素对高温合金的热塑性和强度产生不利影响。利用杂质元素具有较高的蒸汽压, 通过高温、高真空精炼, 可以有效地去除如 Pb、Bi、Ag、Te、Se、Cu 等有害杂质元素, 但 As、Sb、Sn 不能去除。

总之, 利用精炼真空度可以起到如下作用: 有效降低合金中的 [N]、[O]、[H]; 去除非金属氧化物夹杂; 还原液面氧化膜; 减少合金元素的氧化损失等。

精炼期真空度应当控制在合理的水平。通常, 精炼真空度受炉子真空系统的限制, 小型炉的精炼真空度为 0. 5 ~ 0. 10Pa, 大型炉为 5 ~ 0. 5Pa。

精炼期真空度随冶炼合金的不同而异。冶炼合金化程度高的合金, 对真空度要求高; 镍基高温合金要求真空度比铁基合金高; 含 Mg、B 的高温合金比不含 Mg、B 的高。

精炼真空度过高时, 会引起合金元素挥发量增大, 还会增加坩埚的供氧速度等问题。因此, 必须根据工艺需要, 综合考虑精炼真空度。

(2) 精炼期温度的作用与控制 精炼温度对碳氧反应、氮化物分解、氧化物的还原、杂质元素的挥发等各种精炼反应产生较大的影响。总体分析, 提高精炼温度有利于合金的精炼, 但是过高的精炼温度, 会给合金脱氧和合金元素的蒸发损失带来不利的作用。

1) 精炼温度对合金氮、氧含量的影响。表 18-9 列出精炼温度对 GH2901 合金中 [C]、[O]、[N] 含量的影响。冶炼真空度为 0. 10 ~ 1Pa, 不同温度保持 40min 后, 取样分析合金中氧、氮、碳的含量。分析结果表明: 随着精炼温度的升高, 含氮量和含碳量下降, 表明有利于脱氮和降碳; 但是合金中的含氧量却升高, 这是因为升高温度加速了坩埚供氧速度的结果。因此, 从降低合金含氧量考虑, 应适当缩短精炼时间。当脱氧速度与坩埚供氧速度平衡时, 停止精炼, 合金含氧量处于最低值。

2) 精炼温度对挥发去除杂质元素的作用。表 18-10 列出精炼温度对去除镍基高温合金中有害杂质的作用。在高真空下, 随着合金温度的升高, 去除杂质的效果

显著增加。当精炼温度达到 1600℃ 时,合金中铜、铅、锡含量急速下降。因此,精炼期内高温(1600℃ 以上)、高真空度(0.10Pa 以上)在电磁搅拌的配合下,是去除有害杂质元素 Cu、Pb、Bi、Ag、Te、Se 的最佳条件。

表 18-9 精炼温度对 GH2901 合金中 [C]、[O]、[N] 含量的影响

精炼温度 /℃	合金中元素含量 (质量分数,%)		
	[O]	[N]	[C]
1450	0.0008	0.0055	0.0110
1500	0.0012	0.0025	0.0075
1550	0.0018	0.0018	0.0030

注:精炼真空度 0.1~1Pa, 时间 40min。

表 18-10 精炼温度对去除镍基高温合金中有害杂质的作用

精炼温度	有害杂质含量 (质量分数,%)		
	[Cu]	[Pb]	[Sn]
1550	0.180	0.0030	0.0060
1600	0.055	0.0015	—
1650	0.013	0.0003	0.0025

注:精炼真空度 0.13Pa、时间 20min。

3) 高温合金精炼温度的确定方法。合金的精炼温度可按以下经验公式求出:

$$t_1 = t_0 + 100^\circ\text{C} \quad (18-2)$$

式中 t_1 ——合金的精炼温度 (℃);

t_0 ——精炼期熔体的熔点 (℃)。

关于合金化之前,即精炼期熔体熔点的计算方法请参阅参考文献 [27] 636 页有关内容。

(3) 精炼期时间的作用与控制 表 18-11 列出 GH4698 合金精炼时间与精炼效果。这是在 6t 真空感应炉内冶炼 GH4698 镍基高温合金时,精炼期保持时间与合金气体含量的关系。合金中的 Al、Ti、Nb 是在精炼期结束后加入的。从表中结果可知:真空感应炉的去氢效果显著,在熔化期就达到很低的含氢量。精炼期主要解决氧、氮的问题。随着精炼时间的延长,有利于降氮而不利脱氧。因此,可以认为精炼期时间的长短,主要取决于精炼的目的。

表 18-11 GH4698 合金精炼时间与精炼效果

取样时间	气体含量 (质量分数,%)			夹杂物评级
	[H]	[O]	[N]	总量 (级)
熔清取样	0.0001	0.0010	0.0041	1.0
精炼 60min	0.0001	0.0012	0.0013	1.0
精炼 90min	0.00014	0.0010	0.0017	1.0
精炼 120min	0.0001	0.0013	0.0011	1.0

注:精炼真空度 <3Pa, 温度约 1550℃。

1) 脱氮为主的精炼时间。精炼的目的以脱氮为主时, 应当在高真空度下、中温长期保持, 同时应配中等强度的电磁搅拌, 以利于脱氮。在合金中不含 Al、Ti、Zr 强氮化物形成元素时, 不同容量炉的脱氮时间列于表 18-12。从表中数据可知: 随着炉子容量的增加, 达到相同含氮量所需的精炼时间延长。因此, 此脱氮为目的的精炼时间要综合多种因素确定。由于合金脱氮动力学的因素, 为了缩短精炼时间, 必须强化电磁搅拌的作用。

表 18-12 真空感应炉冶炼高温合金脱氮精炼时间

炉子容量 /kg	合金精炼条件	熔清含氮量 (质量分数, %)	达到含氮量 (质量分数) 的精炼时间/min		
			0. 0060%	0. 0040%	0. 0020%
25	GH2901 1550℃, 0. 13Pa	0. 0100	10	20	40
1300	GH2132 1540℃, 0. 30Pa	0. 0120	110	180	303
15000	INCO 600 1470℃, 1. 33Pa	0. 0095	180	300	430

2) 脱氧和降低夹杂物为主的精炼时间。精炼期合金含氧量取决于两个矛盾的因素, 即碳的脱氧速度与坩埚材料的供氧速度。精炼初期碳的脱氧速度大于坩埚材料的供氧速度, 合金中的含氧量随着精炼时间的延续而下降。随着合金中碳、氧含量的降低, 碳的脱氧速度减慢。当碳的脱氧速度小于坩埚材料的供氧速度时, 合金的含氧量开始回升。碳脱氧速度与坩埚材料供氧速度相等时, 合金含氧量处于最低值, 此时应作为以脱氧为主的最佳精炼时间。这个最佳时间可以通过实验来确定。

图 18-4 示出 GH2901 合金碳、氧含量与精炼时间的关系。从图中可以看出: 1500℃ 时最低含氧量对应的精炼时间在 30min 附近, 1450℃ 时在 50min 附近。

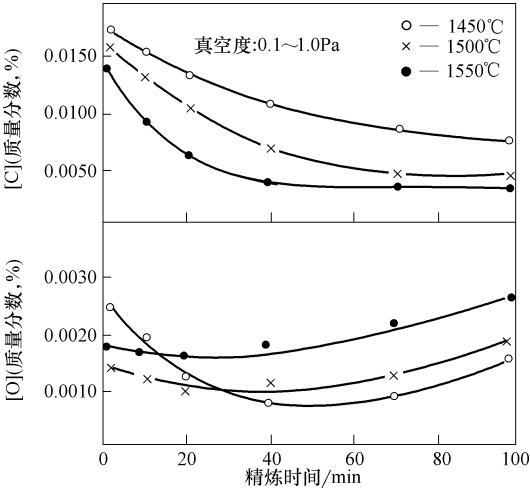


图 18-4 GH2901 合金碳、氧含量与精炼时间的关系

18.4.3 真空感应炉冶炼合金中微量硼的控制

硼是高温合金中应用较广的微量合金化元素。硼在高温合金中的含量分两种情况：一种是只要求加入量，不控制含量范围；另一种是要求含硼量控制在特定范围以内。以下介绍将微量硼控制在特定范围的技术措施。

1. 含硼高温合金的冶炼工艺路线

(1) 控制含硼量的变形高温合金 表 18-13 列出控制硼含量的国产变形高温合金。表中除少数合金牌号采用真空感应炉-电渣重熔双联法生产外，多数合金牌号采用双真空法生产。采用真空感应炉-电渣重熔双联法生产的合金，如 GH2132 含硼量的范围很宽，下限与上限含量相差 10 倍。对于含硼量范围很窄的合金，如 GH2901 合金的含硼量（质量分数）为 0.010% ~ 0.020%，上下限含量仅为一倍之差，这种情况就必须采用双真空冶炼工艺生产。

表 18-13 控制硼含量的国产变形高温合金

合金牌号	含硼量（质量分数,%）	合金牌号	含硼量（质量分数,%）
GH2132	0.0010 ~ 0.010	GH4500	0.003 ~ 0.008
GH2901	0.010 ~ 0.020	GH4710	0.010 ~ 0.030
GH2903	0.005 ~ 0.010	GH4738	0.003 ~ 0.010
GH4105	0.003 ~ 0.010	GH6783	0.003 ~ 0.012
GH4141	0.003 ~ 0.010	其他	≤0.030

(2) 双真空冶炼含硼合金的控制重点 采用真空感应炉与真空自耗炉重熔工艺冶炼含硼高温合金时，含硼量的控制重点应当在真空感应炉冶炼阶段。因为在真空自耗炉重熔过程是在高真空和高温下进行的，硼元素不会发生氧化烧损和高温挥发损失，硼含量变化很小而且是稳定的。因此，只要使初炼自耗电极中的硼含量控制得均匀稳定，经真空自耗炉重熔所得钢锭中的含硼量和硼的均匀性等就不会出现问题。

以下将着重介绍真空感应炉冶炼含硼合金时的相关技术问题。

2. 真空感应炉冶炼高温合金时微量硼的控制

(1) 硼元素的热力学特性 了解硼元素的热力学特性，有助于分析硼在真空冶金条件下同氧、氮元素的结合能力，以及硼产生挥发的可能性。

1) 硼对氧的亲合力。表 18-14 列出铝、钛、硼、铌在 1600℃ 时生成氧化物的自由能 ΔG° 。从 ΔG° 值可知：硼对氧的亲合力比铝、钛小，但是比铌大。当合金熔体中含有铝、钛时，加入硼可以减少其氧化损失，硼将以原子状态溶入合金。

2) 硼对氮的亲合力。表 18-15 列出钛、铝、铌、硼在 1600℃ 时生成氮化物的自由能 ΔG° 。从 ΔG° 值可知：钛、铝对氮的亲合力均大于硼。当合金熔体中含有钛、铝、铌元素时，加入硼可以避免形成氮化硼，而硼将以原子状态溶入合金。

表 18-14 铝、钛、硼、铌氧化物生成自由能

反应式	$\Delta G^\circ = A + BT$	(1600℃时) $\Delta G^\circ / (\text{J/mol})$
$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	$-296900 + 94.40T$	-502547.6
$[\text{Ti}] + 2[\text{O}] = \text{TiO}_{2(\text{s})}$	$-140500 + 47.30T$	-217220.8
$2[\text{B}] + 3[\text{O}] = \text{B}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	$-44695 + 15.43T$	-66097.2
$[\text{Nb}] + 2[\text{O}] = \text{NbO}_{2(\text{s})}$	$-33100 + 14.07T$	-28234.4

表 18-15 钛、铝、铌、硼氮化物生成自由能

反应式	$\Delta G^\circ = A + BT$	(1600℃时) $\Delta G^\circ / (\text{J/mol})$
$[\text{Ti}] + [\text{N}] = \text{TiN}_{(\text{s})}$	$-75710 + 27.81T$	-98852.9
$[\text{Al}] + [\text{N}] = \text{AlN}_{(\text{s})}$	$-63460 + 27.76T$	-47980.8
$[\text{Nb}] + [\text{N}] = \text{NbN}_{(\text{s})}$	$-50800 + 24.60T$	-19769.8
$[\text{B}] + [\text{N}] = \text{BN}_{(\text{s})}$	$-45860 + 21.24T$	-25433.1

3) 硼元素在高温高真空下的挥发性。硼元素在 1600℃时的蒸气压约为 $5.8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。在真空感应炉精炼期的温度在 1550℃左右，真空度通常为 0.10Pa 左右，因此硼不会发生挥发损失。

(2) 确定最佳含硼量的控制范围 硼对高温合金的持久强度和蠕变强度的有益影响最为显著。对此，不同牌号合金都有一个最佳含硼量范围。含硼量过低时，达不到预期的强化效果；含硼量过高时，会形成硼化物沿晶界析出，使合金性能下降。例如：GH2135 合金的最佳含硼量（质量分数）范围为：0.004% ~ 0.006%；当含硼量（质量分数）大于 0.006%，析出 M_3B_2 硼化物合金，持久强度下降；当含硼量（质量分数）小于 0.004% 时，持久强度尚未达到最大值。

由此可见，在控制合金含硼量时，首先应了解合金的最佳含硼量范围。然后考虑硼元素在两次冶炼过程中的烧损，计算得出硼元素的配料加入量。

(3) 真空感应炉冶炼过程稳定硼回收率的条件 硼是化学性质活泼的元素，容易氧化和氮化，还非常容易产生偏析，使其分布不均匀。因此，要获得稳定的回收率和使其分布均匀，就必须严格控制各个冶炼的环节。这些环节主要如下：

1) 改善合金中添加硼的均匀性。冶炼铁基合金时，常用硼铁作为硼的加入载体；冶炼镍基合金时，常用镍硼合金。硼铁中硼的含量波动很大，因为由铝热法生产的硼铁，其中铝、硼的偏析很大。同一块约 3kg 重，含硼量标明为 15%（质量分数，下同）的硼铁的不同部位取样分析，含硼量相差 1% ~ 5%。硼铁含硼的不均匀性，给准确控制合金含硼量带来了困难。为此，使用前应将其在真空感应炉中重熔，使硼均匀化，并能去除夹杂物净化。这样得到的含硼量均匀可靠，有利于对硼含量的准确控制。

2) 不能使用以硼酸作粘结剂的坩埚来冶炼含硼合金。坩埚烧结后，硼酸分解转变成成为 B_2O_3 ，合金中的铝、钛、稀土元素等均能将其还原，使硼进入合金而产

生增硼现象，对准确控制含硼量增加了难度。

3) 控制合理的加硼工艺。硼对氧、氮具有较强的亲和力，对碳的亲和力较弱。为了使更多的硼以有效的形式呈原子状态进入合金，减少形成氧化硼、氮化硼的数量。加硼前，首先应将合金在高温、高真空度下完成精炼，使氧、氮含量达到很低的水平；然后加入铝、钛，进一步降低氧、氮含量；最后再加入硼铁。如果加硼的合金中不含铝、钛时，加硼之前也应当加入少量的铝、钛，以降低氧、氮含量，增加有效的固溶硼含量。表 18-16 列出硼的加入方式与固溶硼含量的关系。

表 18-16 硼的加入方式与固溶硼含量的关系

加入方式	加入顺序	固溶硼含量 (质量分数,%)	钢中氮化物量
未经脱氧定氮	B0.003%	<0.0005	BN 大量
铝脱氧后	Al0.04%→B0.003%	0.0006	BN 少量, AlN 大量
铝脱氧钛定氮后	Al0.04%→Ti0.04%→B0.003%	0.0030	BN 微量, AlN 少量, TiN 大量

4) 控制合金的浇注温度。含硼合金应当采用较低的浇注温度，有利于硼的回收和均匀分布。因为浇注温度过高时，合金中平衡氧、氮含量相对升高，随着浇注过程温度下降，在真空下会析出微量的氧、氮而使硼氧化和氮化，从而降低了硼的回收率。同时，浇注温度过高时，铸锭结晶速度减缓，柱状晶发达，为硼元素的偏析提供了有利条件，加剧了硼的偏析现象。因此，采用较低浇注温度浇注含硼合金，对稳定硼的回收率和均匀分布是有利的。

(4) 真空感应炉冶炼 GH2901 合金时硼的回收率和均匀化 用 3/6t 大型真空感应炉冶炼 GH2901 合金，浇注成直径为 360mm 的自耗电极，供真空电弧炉重熔成直径 406mm 铸锭。下面介绍加硼工艺和硼回收率情况。

真空感应炉冶炼的 GH2901 合金的化学成分与配料成分列于表 18-17，其中 C、B 均按下限控制，以减少链状碳化和带状硼化物的析出。

表 18-17 GH2901 合金的化学成分与配料成分

合金与配料	合金的化学成分 (质量分数,%)							
	B	C	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Fe
合金标准含量	0.010 ~ 0.020	0.020 ~ 0.050	40.0 ~ 45.0	11.0 ~ 14.0	5.0 ~ 6.5	≤0.30	2.8 ~ 3.1	余量
配料含量	0.012	0.040	42.5	13.0	5.8	0.20	3.02	余量

真空感应炉的冶炼工艺：炉料熔清后，合金在精炼工艺条件下进行脱氧去气和去除夹杂物，然后加铝、钛和硼铁，随之在浇注温度下浇注成直径为 360mm、供真空电弧炉重熔用的自耗电极。表 18-18 列出真空感应炉冶炼含硼高温合金 GH2901 的精炼工艺参数。

真空感应炉冶炼结果表明，为了获得硼的稳定回收率和在自耗电极中的均匀分

布，应当严格控制以下工艺条件：

1) 严格控制精炼温度。熔清至结膜加铝之前，合金温度控制在 1500 ~ 1520℃ 为最佳。在此温度最高真空下保持 30 ~ 40min 充分进行碳氧反应和脱氮，为加铝、钛元素创造条件。硼铁在铝、钛加入之后加入。

表 18-18 真空感应炉冶炼含硼高温合金 GH2901 的精炼工艺参数

炉号	精炼工艺			浇注温度 /℃	自耗电极[B] (质量分数,%)	硼回收率 (%)
	温度/℃	真空度/Pa	时间/min			
459	1530	0.5 ~ 1.0	40	1500	0.012	100
461	1530	0.5 ~ 1.0	40	1500	0.011	91.6
462	1530	0.5 ~ 1.0	40	1520	0.013	108.3
463	1510	0.5 ~ 1.0	40	1500	0.016	133.3
465	1530	0.5 ~ 1.0	40	1490	0.011	91.6
467	1480	0.5 ~ 1.0	100	1470	0.012	100
538	1480	0.5 ~ 1.0	80	—	0.013	108.3

注：精炼真空度为估计值，终脱氧剂使用 0.05% ~ 0.10% 镍镁合金。

2) 合理的精炼时间。根据炉内合金的重量 3 ~ 6t 的炉容，精炼期的精炼时间应达到 40 ~ 80min。生产实践表明，最长精炼时间曾经达到 150min。

3) 浇注温度的控制。浇注温度偏低时，铸锭凝固速度快，等轴晶区厚度加大，柱状晶区缩小，硼偏析加重，自耗电极表面含硼量（质量分数）小于 0.010%（不合格）；浇注温度为 1500 ~ 1520℃ 时，自耗电极表面的含硼量（质量分数）全部达到 0.010% 以上（合格）。因此，浇注温度应当控制在 1480 ~ 1500℃。

综上所述，真空感应炉冶炼含硼高温合金时，熔清后合金经真空精炼，充分脱氧和脱氮，在精炼末期加入合金化铝、钛之后再加硼，并用镍镁合金终脱氧后浇注。合金中硼的回收率可以达到 85% ~ 90%。影响硼回收率稳定的主要因素是：硼合金中硼的均匀性、真空精炼后合金中氧、氮含量，以及加硼前用铝、钛固定氧、氮等环节的操作与控制是否到位。

18.4.4 双真空工艺冶炼合金中微量硼的控制

1. 真空感应炉冶炼时微量硼的控制

真空感应炉冶炼含硼高温合金时，通过对合金精炼工艺和浇注温度等系列参数的控制，使硼的回收率稳定在 85% ~ 90%；解决了自耗电极因结晶结构的不同而出现的硼分布不均匀的问题，为真空自耗炉重熔提供了合格的自耗电极。

2. 真空自耗炉重熔含硼高温合金时微量硼的控制

真空自耗炉重熔含硼合金需要解决的问题是：硼的偏析问题，即铸锭表面等轴晶区含硼量低于心部柱状晶区含硼量。

要解决铸锭表面含硼量低的问题，实际上是怎样减小铸锭表面因急冷而形成的

细等轴晶区的厚度。为了解决这个问题,半月形熔池的直径必须达到结晶器壁,熔池深度要浅。为此,应当根据自耗电电极和结晶器的直径,计算求出稳定熔炼所需要的电流值。在此最佳电流下重熔就可以消除硼的偏析问题。最佳重熔电流的计算方法专著中有介绍,此处不作介绍。

3. 双真空冶炼 GH2901 合金时硼含量的控制

真空自耗炉的重熔工艺:自耗电电极的直径为 360mm,结晶器直径为 406mm,工作电压为 22V,重熔电流为 6000A,真空度为 0.5~0.6Pa。

表 18-19 列出双真空冶炼 GH2901 合金时硼的回收率。从表中数据可以认为:真空自耗炉重熔 GH2901 合金时,硼的回收率为 100%。重熔过程中硼的分布比较均匀。

表 18-19 双真空冶炼 GH2901 合金时硼的回收率

炉号	真空感应炉			炉号	真空自耗重熔炉		
	配料含硼 (质量分 数,%)	自耗电电极含硼 (质量分 数,%)	硼回收率 (质量分 数,%)		自耗电电极含硼 (质量分 数,%)	重熔锭含硼 (质量分 数,%)	硼回收率 (质量分数,%)
45	0.012	0.010	83.3	R42	0.010	0.010	100
46	0.012	0.010	83.3	R43	0.011	0.012	109
47	0.012	0.011	91.7	R45	0.012	0.012	100
48	0.012	0.011	91.7	R48	0.012	0.013	108
69	0.012	0.010	83.3	R69	0.012	0.012	100
70	0.012	0.011	91.7	R70	0.012	0.012	100
平均	0.012	0.0105	87.5	平均	0.0115	0.0118	102.6

注:真空自耗重熔炉结晶器 $\phi 406\text{mm}$,真空度 0.5~0.6Pa。

18.4.5 真空感应炉冶炼合金时微量镁的控制

微量镁对改善镍基高温合金的持久强度、蠕变性能和热加工塑性等方面起着有利的作用。镁已成为镍基高温合金重要的微合金化元素。

1. 高温合金中微量镁的作用及其控制

表 18-20 列出高温合金中含镁量。其中除铸造合金外,变形合金中大多数牌号均为镍基合金,是采用双真空冶炼的工艺路线进行生产的。微量镁合金化时,不同牌号合金都具有一个最佳的镁含量。在双真空冶炼过程中,如何达到并保持最佳镁含量是一个难度较大的工艺技术问题。下面将介绍如何控制最佳镁含量。

(1) 微量镁合金化的作用 微量镁可以提高镍基高温合金的持久强度。图 18-5 示出镁对 GH4220 合金断裂时间的影响。合金含镁的质量分数为 0.004%~0.007% 时,含镁合金的持久断裂时间比含镁的质量分数为 0.001% 的合金延长约三倍。

微量镁还能降低镍基高温合金的变形速率,提高抗蠕变性能。图 18-6 示出镁、

锆对 GH4698 合金在 750℃、382MPa 下蠕变性能的影响。加镁、锆合金的变形量，比不加镁、锆合金降低约 50%，达到相同变形量的时间延长约一倍。

表 18-20 高温合金中含镁量（质量分数）（%）

合金	规格含量	最佳含量	合金	规格含量	最佳含量
GH1035	0.010 ~0.020	0.0013	GH4413	≤0.005	—
GH2035	≤0.010	—	GH4586	≤0.015	—
GH4033A	0.003 ~0.015	0.0054	GH4698	≤0.008	0.004 ~0.007
GH4037	—	0.0017 ~0.0021	K419	≤0.003	—
GH4099	≤0.010	—	K435	≤0.010	—
GH4133B	0.001 ~0.010	—	K446	≤0.010	—
GH4169	≤0.010	0.005 ~0.008	K480	≤0.010	—
GH4199	≤0.050	—	K491	≤0.005	—
GH4220	≤0.010	0.005 ~0.008	K4002	≤0.003	—

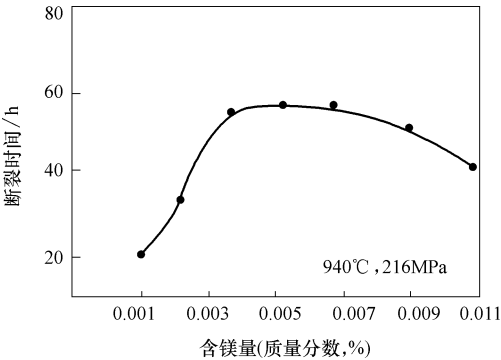


图 18-5 镁对 GH4220 合金断裂时间的影响

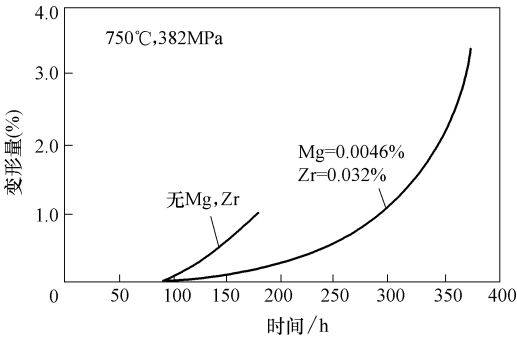


图 18-6 镁、锆对 GH4698 合金蠕变性能的影响

微量镁可以改善镍基高温合金的高温韧性和塑性。图 18-7 示出镁对 GH4037 合金高温冲击吸收能量的影响。由于高温合金高温塑性的改善，显著改善了合金的热加工性能，提高了成材率，降低生产成本。

(2) 微量镁改善合金性能的机制 以原子状态溶入合金中的微量镁，富集于晶

界区,起着净化和强化晶界的作用;少量镁原子溶入晶界区内析出的强化相中,增加了强化功能。从而增加了晶界强度,提高了合金的高温强度和韧性。

总之,以原子状态进入合金中的镁,才能发挥其强化高温合金的作用。溶入合金中镁的数量,必须采取相应的工艺措施加以保证。

2. 向高温钢液中加镁的特点

(1) 镁元素的基本物理化学特性 镁的密度为 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$, 熔点为 650°C , 沸点为 1108°C , 1600°C 时的蒸气压为 1.86MPa (18.42 大气压)。镁与氧有很强的亲和力, 1600°C 时对氧的亲和力高于铝, 仅比钙低。

镁的高蒸气压特性, 限制镁不能直接加入钢液。因为在镁接触钢液之前立即气化形成高压的镁蒸气, 遇氧会产生剧烈的氧化而爆炸。即使在真空缺氧条件下, 因气体急剧膨胀, 也会产生强大的冲击波使炉体受损。因此, 如何实现向合金熔体安全地加入镁元素成为首要的问题。

(2) 向钢液进行安全加镁的方法 使用含镁中间合金和在具有一定压强的中性气体保护下, 可以实现安全、平稳地向炉内加入镁元素。

1) 镍镁中间合金。合金中含镁量(质量分数)为 $10\% \sim 20\%$, 余量为镍。中间合金的熔点为 $1100 \sim 1150^\circ\text{C}$, 沸点为 $1480 \sim 1550^\circ\text{C}$, 密度为 $5.90 \sim 7.0\text{g}/\text{cm}^3$, 含 $\text{Mg} = 15\%$ (质量分数) 的镍镁合金, 在 1600°C 时的蒸气压约为 110kPa 。当中间合金加入熔体后立即熔化, 蒸气压将迅速下降。由此可见, 通过配制镍镁中间合金, 实现了提高熔点和沸点, 降低了蒸气压, 增大了密度, 为安全加镁和稳定镁的回收率创造了有利条件。

2) 利用中性保护气体提高加镁空间压强。采用镍镁中间合金向合金熔体中加镁时, 在中间合金开始熔化之初, 因真空的作用仍然会有部分镁挥发。为了提高镁的回收率, 在加镁前需要向炉内充入一定压强的氩气, 抑制部分镁的挥发损失。

3. 真空感应炉冶炼影响镁回收率的因素

如何控制镁在合金中的残留含量, 稳定镁的回收率和控制影响镁回收率的因素具有重要意义。影响镁回收率的因素有以下几个方面。

(1) 镍镁中间合金的块度与镁回收率的关系 生产实践表明: 使用块度小于 10mm 的合金时, 镁的回收率很不稳定, 块度越小越不稳定。不同容量的炉子应选用块度不同的镍镁中间合金。

当镍镁中间合金中含镁量(质量分数)在 $10\% \sim 15\%$ 的理想条件下, 容量在 500kg 以下的真空感应炉, 应当使用块度为 $20 \sim 30\text{mm}$ 的镍镁中间合金; $1 \sim 6\text{t}$ 容

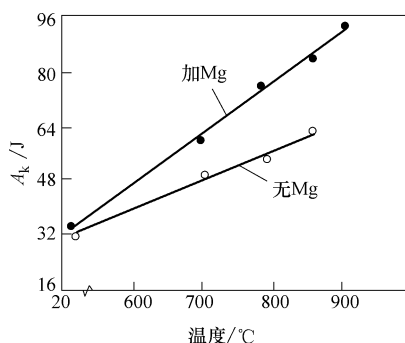


图 18-7 镁对 GH4037 合金高温冲击吸收能量的影响

量的真空感应炉，应当使用块度为 20 ~ 50mm 的镍镁中间合金。这样，中间合金加入炉内后会迅速熔化，有利于提高镁的回收率。

(2) 炉内氩气压强对镁回收率的影响 加镁前，为了减少镁的挥发损失，需要向熔炼空间充入一定压强的氩气 ($\text{Ar} \geq 99.99\%$)。充氩前炉内应达到最高精炼真空度 0.5Pa 以上。充入氩气压强越高，镁的回收率就越高，两者呈直线关系。

图 18-8 表示采用 3t 真空感应炉冶炼 GH4698 合金时，于出钢前在规定的温度、规定的加镁量和规定的加镁后保持时间等条件下，向炉内充入不同压强的氩气，并加入镍镁合金得出相应镁的回收率。控制镁回收率为 70% 时，氩气压强应为 25kPa。

如果炉子容量不同，加镁量不同，合金成分不同，钢液温度变化，加镁后合金在炉内的保持时间不同时，氩气压强与镁回收率的关系会发生变化。因为这些因素都会对镁的回收率产生影响。

(3) 加镁时钢液温度对镁回收率的影响

加镁时炉内合金温度越高，镁的回收率就越低。因为随着合金温度的升高，镁的挥发和氧化损失增大。为了保持高的镁回收率，应当尽量采取在较低温度下出钢浇注。

图 18-9 表示在 3t 真空感应炉（与图 18-8 所述相同的设备和工艺条件下）中冶炼 GH4698 合金时，在相同的镁加入量，相同的加镁后保持时间，规定的充氩压强条件下，分别在不同的温度下加入镍镁中间合金所得到相应的镁回收率。若控制镁回收率为 70% 时，氩气压强为 25kPa、钢液温度应为 1460℃。

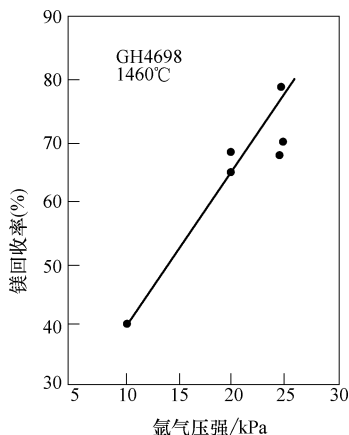


图 18-8 充氩压强与
镁回收率的关系

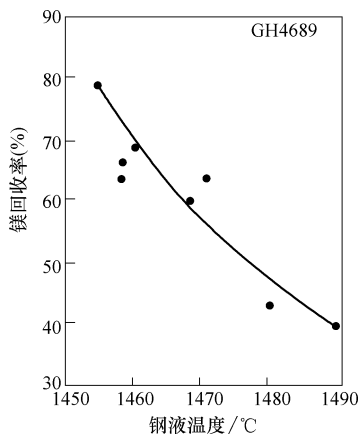


图 18-9 钢液温度与
镁回收率的关系

(4) 加镁后保持时间对镁回收率的影响 加镁后的保持时间是指加镁后的合金熔体至浇注完毕的全部时间。镁的回收率随着保持时间的延长而下降。因为在高温合金熔体中，除去挥发损失外，镁还同合金中的氧、硫，以及坩埚材料等发生化学

反应而消耗。因此，加镁后合金熔体应尽快出钢浇注，以提高镁的回收率。

图 18-10 示出保持时间与镁回收率的关系。这是在各种条件相同的情况下，冶炼 GH4698 合金时，在相同的加镁量，相同的合金温度和相同的氩气压强下，得出的加镁后保持时间与镁回收率的线性关系。通常加镁后，为使镍镁中间合金快速熔化和使镁均匀分布，要搅拌钢液 5min。从图中可知：搅拌结束后立即出钢浇注到浇注完毕，必须在 12min 之内完成。此时镁的回收率可达到 70%，如果 14min 完毕浇注，镁的回收率只有 50%。因此，缩短浇注时间对提高镁的回收率具有重要的作用。

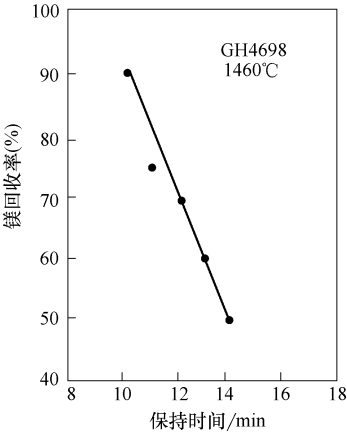


图 18-10 保持时间与镁回收率的关系

综上所述，根据以上在 3t 真空感应炉中冶炼镍基高温合金 GH4698 的试验结果，可以了解到向精炼合金中加镁时，影响镁回收率的因素是多种多样的。但是，其中最为重要的因素是中间合金的成分、充氩气的压强、合金的温度和加镁后液态合金的保持时间等。只有严格地控制住这些工艺条件，才能得到良好的镁回收率。通常真空感应炉冶炼含微量镁的合金时，镁的回收率应控制在 70% 左右。镁回收率控制方法详细内容可参阅文献 [27]。

4. 精确控制合金镁含量的操作程序

所谓“精确控制”，是指将合金中的镁含量控制在规格范围以内，或最佳含量范围。例如某合金规格要求 $Mg \leq 0.010\%$ （质量分数，下同），最佳含镁量要求为 $0.004\% \sim 0.008\%$ 。将含镁量进行精确控制具有较高的技术难度。下面以 3t 真空感应炉冶炼 GH4698 合金为例，表述精确控制合金含镁量的操作程序。

(1) 确定冶炼 GH4698 合金的工艺和装备 冶炼设备采用半连续式 3t 真空感应炉，冶炼合金的工艺流程如图 18-11 所示。

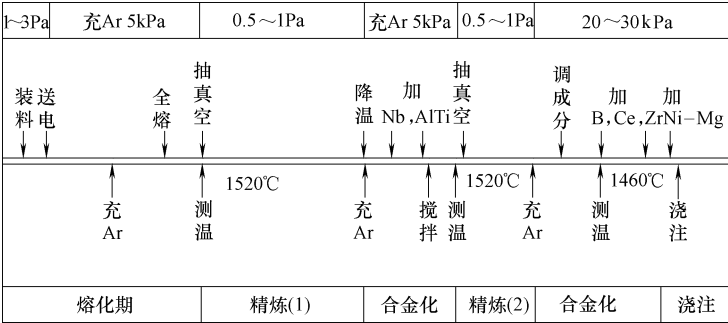


图 18-11 3t 真空感应炉冶炼镍基高温合金工艺流程

确定冶炼设备和工艺流程的目的，是要尽量减少影响合金冶金质量的波动，降低干扰镁回收率的因素。设备方面，如漏气率、功率输出与加热速度、冶炼真空

度,以及电磁搅拌等功效是否能保证工艺的要求。工艺流程方面,如精炼合金中 $[O]$ 、 $[S]$ 、 $[N]$ 含量是否炉与炉之间含量稳定,水平是否一致等。当设备功能和工艺稳定之后,再对加镁过程的工艺因素进行严控,就做到冶炼的全程控制。这样对镁回收率的提高和稳定起到全面的保证作用。

(2) 确定真空感应炉冶炼合金的加镁量 首先要确定 GH4698 合金的冶炼工艺路线。该合金采用双真空冶炼。然后,确定重熔铸锭要求的最佳含镁量 $0.004\% \sim 0.006\%$ (质量分数,下同)。真空电弧炉重熔时,镁的回收率为 10% 。因此,可以计算出重熔用自耗电极含镁量为 $0.04\% \sim 0.06\%$ 。若真空感应炉冶炼时,镁的回收率控制在 70% ,则镁的加入量为 $0.057\% \sim 0.086\%$,最后确定镁的配料加入量为 0.080% 。

(3) 确定镍镁中间合金的加入量 确定使用含镁量为 10% (质量分数,下同)的镍镁合金,块度为 $20 \sim 30\text{mm}$ 。加镁量为 0.080% ,冶炼合金按 3000kg 计算,镍镁合金的加入量为 24kg 。

(4) 确定加镁前合金熔体的精炼水平 精炼后合金熔体中 $[O]$ 、 $[N]$ 总量应不大于 0.0020% (质量分数,下同),含 $[S]$ 量应不大于 0.003% 。因为这些杂质元素都能同镁形成相应的化合物而使镁失效,并降低镁的回收率。

(5) 确定充氩前炉内真空度和充氩的压强 充氩前炉内应达到精炼期最高真空度 0.5Pa 以上。炉体的漏气率应达标,然后充入 $20 \sim 30\text{kPa}$ 氩气。氩气质量应达到 $\text{Ar} \geq 99.99\%$ 、 $\text{O}_2 < 15 \times 10^{-6}$ 、 $\text{H}_2\text{O} < 0.5 \times 10^{-6}$ 。

(6) 确定加镁时的钢液温度 按照 GH4698 合金在 3t 真空感应炉内的试验结果,合适的加镁温度应为 $1460 \sim 1470^\circ\text{C}$ 。当其他条件一定时,在此温度下加镁,其回收率在 70% 左右。准确地控制加镁温度,对保持镁的回收率起到重要的作用。

(7) 确定加镁后至浇注完毕的保持时间 试验结果表明: 3t 真空感应炉加镁后,经 5min 熔化完毕之后,应当在 $10 \sim 12\text{min}$ 内完成浇注。因此,加镁前必须做好除调温外的一切准备工作,否则会延误时间,使镁的回收率 $< 70\%$,导致整个加镁失败。

综上所述,在使用以上操作程序来控制高温合金中的含镁量时,要结合所用真空感应炉的设备条件和冶炼合金的工艺流程,通过生产试验,确定影响镁回收率的相关工艺参数。然后才能按照上述操作程序,达到精确控制含镁量的目的。否则,将会事倍功半,达不到预想的效果。由此可见,以上操作程序适合同一牌号合金批量生产的条件下使用。单炉少量生产时,应参照其要点进行控制。

18.4.6 真空感应炉冶炼合金中铝和钛含量的控制

铝、钛元素是高温合金中重要的强化元素。不论铁基合金,还是镍基合金都需要用铝、钛进行沉淀强化。因此,准确地控制合金中的铝、钛含量就具有极其重要的意义。

1. 铝、钛的强化作用与其特性

(1) 高温合金中铝、钛的强化作用 加入合金中的铝约 20%、钛约 10% 进入固溶体,起到固溶强化的作用。余量的铝、钛同镍形成强化 γ' 相,起到时效沉淀强化作用。合金中的铝、钛含量越高, γ' 相的数量就越多,合金的强化效果越大。表 18-21 列出含铝量对 GH2150 合金中 γ' 相和 $\sigma_{0.2}$ 的影响。从表中数据可知:随着合金含铝量质量分数由 0.56% 增加至 1.84%, γ' 相的体积分数从 8.52% 增高至 16.73%, 700℃ 时的屈服强度增大了 29.2%。

表 18-21 含铝量对 GH2150 合金中 γ' 相和 $\sigma_{0.2}$ 的影响

炉号	Al (质量分数,%)	γ' 相 (体积分数,%)	(20℃) $\sigma_{0.2}$ /MPa	(700℃) $\sigma_{0.2}$ /MPa
505	0.56	8.52	634	615
502	0.95	11.74	754	652
506	1.33	14.27	784	796
507	1.84	16.73	974	795

图 18-12 示出钛对 GH2901 合金屈服强度的影响。随含钛量的增加,GH2901 合金的常温和 650℃ 时的屈服强度显著提高。

由于铝、钛显著提高合金的屈服强度,相应地也使高温持久强度和蠕变强度得到提高。因此,为了获得优良的高温强度,铝、钛同时加入以增加强化效果。目前我国变形高温合金中,铁基合金约 68%、镍基合金约 89% 的牌号,是采用铝、钛元素进行强化。因此,控制好高温合金中铝、钛含量,使铝、钛以有效的形式溶入合金,对提高合金性能具有重大的意义。

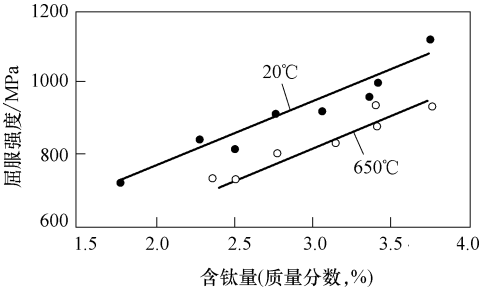


图 18-12 钛对 GH2901 合金屈服强度的影响

(2) 铝、钛元素的物化特性 了解铝、钛元素的物化特性,便于把握真空感应炉内加入铝、钛时的操作要点,有利于提高铝、钛的加入效果。

表 18-22 列出铝、钛、镁元素的基本物化特性。从表中所列出的热力学数据和物理性能,可以了解、分析铝、钛元素在真空感应炉冶炼条件下的物化特点。

表 18-22 铝、钛、镁元素的基本物化特性

元素	熔点 /℃	密度 /(g/cm ³)	蒸气压/Pa (1600℃)	化合物生成自由能/(J/mol) (1600℃)	
				氧化物	氮化物
镁	650	1.74	1861×10^3	-224097.6	—
铝	660	2.69	266	-602787.7	-48003.7
钛	1677	4.50	0.21	-217324.6	-98900.1

1) 对氧、氮的亲合力。对氧的亲合力铝大于钛,对氮的亲合力则钛大于铝。因此,当铝、钛同时存在于钢液时,可能会有少量铝与 $[O]$ 形成 Al_2O_3 ,少量钛同 $[N]$ 形成 TiN 而存在于合金中。

2) 铝、钛在高温真空中的挥发性。在 $1600^{\circ}C$ 高真空下,铝元素会发生挥发,而钛的蒸气压仅 $0.21Pa$ 不会挥发,因为冶炼真空度低于 $0.21Pa$,只有 $0.5Pa$ 。因此,加铝前炉内应充氩,其压强应超过 $266Pa$,以抑制铝的挥发。只加钛时不充氩。

3) 铝、钛元素的密度低。通常冶炼高温合金时,铝、钛均以纯金属形式直接加入钢液。由于其密度低,加入后很快熔化而浮于钢液表面。为使其尽快溶入合金并分布均匀,就必须在加入后,采用大功率或启动电磁搅拌器对钢液进行搅拌。

总之,通过对铝、钛元素特性的了解,有利于提高对加铝、钛操作要点的理解,有利于提高铝、钛的回收率和加入效果。

2. 精炼合金加铝、钛的操作要点

(1) 加铝、钛之前钢液应具备的条件 加铝、钛合金化之前,钢液应具备以下条件,否则会降低铝、钛在合金中的强化效果。

1) 精炼期结束,钢液中氧、氮、氢、夹杂物含量(质量分数)达到最佳值。如 $[H] \leq 1 \times 10^{-6}$ 、 $[O] \leq 10 \times 10^{-6}$ 、 $[N] \leq 15 \times 10^{-6}$ 。

2) 冶炼真空度应达到 $0.5 \sim 1.0Pa$ 时,充入氩气($Ar > 99.9\%$)压强大于 $500Pa$ 。若后期加镍镁合金终脱氧时,可以充至 $3kPa$ 。

3) 钢液温度从最高精炼温度,下调至稍高于结膜温度后保温,准备加铝和钛。

(2) 合金化加铝、钛操作 合金化加入铝、钛操作要点如下:

1) 降至合金熔体结膜温度后加铝、钛。铝、钛加入后,同钢液中的 $[O]$ 、 $[N]$ 化合的过程为放热反应,会使温度升高;另外,要防止冷料带入气体产生飞溅,因此应采取降温加铝、钛。

2) 铝、钛加入顺序和加入批量。通常是先加铝后加钛。因为铝易熔不容易均匀化,先加比较有利,不会影响到钛的回收率。另外,加铝后部分铝与氮化合生成 AlN ,可以减少加钛形成 TiN 的数量。 AlN 对合金的危害小于 TiN 。为了减少钢液飞溅,应分批加入为妥。

3) 加入铝、钛后应充分搅拌钢液,加速熔化和均匀化。小型炉采用大功率搅拌 $1 \sim 2min$;大型炉采用低频电磁搅拌器搅拌,使铝、钛均匀化。

铝、钛加入完毕后,继续合金化操作加入 B 、 Zr 、 La 、 Ce 等微量活泼元素。

(3) 真空感应炉冶炼高温合金时铝、钛元素的回收率

1) 钛元素的回收率。钛的回收率比较稳定,加钛时可以不充氩。钛的回收率与其加入量和冶炼工艺有关。当含钛量(质量分数)小于 1.0% 时,回收率为 $90\% \sim 92\%$;含钛量(质量分数)大于 1.0% 时,回收率为 $93\% \sim 98\%$;采用部分返回料工艺冶炼时,回收率为 100% (有铝存在时)。

2) 铝元素的回收率。铝元素的回收率比钛低,与是否充氩和充氩压强有关。当含铝量(质量分数)小于 1.0% 时,回收率为 80%~90%;含铝量(质量分数)大于 1.0%~2.5% 时,回收率为 92%~96%;含铝量(质量分数)大于 2.5% 时,回收率为 95%~98%;部分返回料冶炼时,回收率为 92%~96%。

从以上叙述可知,铝、钛元素真空感应炉冶炼高温合金时,回收率的影响因素较多,应根据冶炼条件,通过生产实践确定合理的铝、钛回收率。

18.4.7 高温合金二次精炼过程铝和钛元素的回收率

为了便于掌握真空感应炉双联法冶炼时对铝、钛含量的控制,下面介绍二次精炼过程中铝、钛元素的回收率。

1. 电渣重熔高温合金时铝、钛的回收率 电渣重熔应具备如下工艺条件,方能达到要求的铝、钛回收率。

1) 重熔用渣系。重熔含铝、钛高温合金时,应采用的渣系为 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2$ 。渣中不稳定氧化物 Cr_2O_3 、 MnO 、 SiO_2 、 FeO 的总量(质量分数)应不大于 1.0%。

2) 重熔用自耗电极是经充分脱氧,而且表面经过除锈处理的。

3) 重熔全过程在氩气保护下进行,重熔工艺稳定。

在满足以上条件下,高温合金电渣重熔时铝、钛的回收率见表 18-23。

表 18-23 高温合金电渣重熔时铝、钛回收率

合金	元素含量(质量分数,%)		元素回收率(%)	
	Al	Ti	Al	Ti
高钛低铝	≤ 0.50	≤ 2.00	80~85	60~80
钛铝相当	1.5~3.0	2.0~3.0	90~97	85~95
钛低铝高	3.0~5.0	1.5~2.0	90~95	94~98

2. 真空自耗炉重熔高温合金时铝、钛的回收率

真空自耗炉重熔时,铝、钛元素的回收率比较稳定。影响铝、钛回收率的主要因素是重熔真空度。通常真空度达到 0.5~0.1Pa 时,铝、钛元素的回收率见表 18-24。

表 18-24 高温合金真空自耗炉重熔时铝、钛元素的回收率

合金	元素的回收率(%)		
	Al	Ti	Nb + Ti
铁基合金	95~100	96~98	—
镍基合金	96~100	98~100	96~98
钴基合金	—	—	94~96

18.4.8 真空感应炉冶炼合金中氧和氮含量的控制

1. 氧、氮对高温合金性能的影响

在高温合金中，氧、氮在合金基体中的溶解度很低，大部分是以氧化物和氮化物的形式存在。特别是当合金中含有易氧化和易氮化的元素（如 Al、Ti、Zr、Nb、B、Ce 等）时，氧、氮优先同这些元素形成氧化物和氮化物。其中，大部分氧化物在真空下能被碳还原而除去。但是形成的氮化物，在真空感应炉的精炼条件下不能全部除去，如 TiN、ZrN、AlN 等就难以去除。

残留在合金中的氧化物和氮化物夹杂，往往成为产生裂纹的源头，对合金的高温强度、韧性带来不良的影响。

图 18-13 示出含氧量对镍基铸造高温合金 Udimet-500 持久寿命的影响。从图中可以看出：含氧量（质量分数）超过 50×10^{-6} 时，合金在 870°C 的持久寿命急剧下降。

图 18-14 示出氮对 GH2036 合金持久寿命的影响。随着含氮量的增加，合金在 650°C 时的持久寿命显著下降。当合金含氮量（质量分数）从 0.16% 下降至 0.040% 时，合金的持久寿命将提高 2~3 倍。

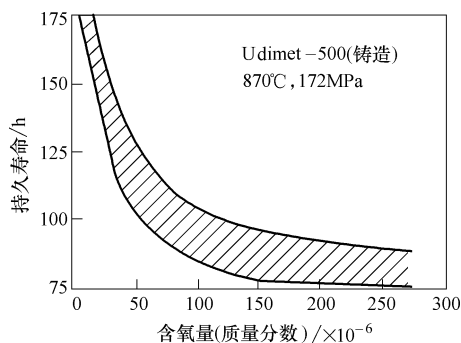


图 18-13 含氧量对 Udimet-500 合金持久寿命的影响

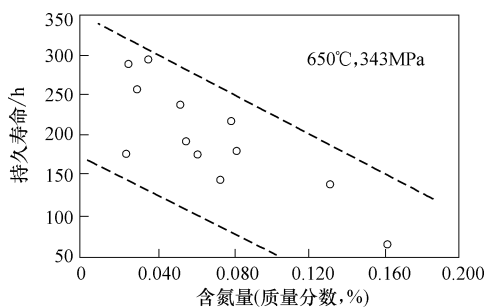


图 18-14 氮对 GH2036 合金持久寿命的影响

图 18-15 示出氮对 GH2036 合金室温冲击吸收能量的影响。当合金含氮量（质量分数）从 0.060% 降低至 0.020% 时，室温冲击吸收能量将提高约 1 倍。

2. 真空感应炉冶炼合金时的脱氧操作

(1) 高温合金的脱氧操作 真空感应炉冶炼高温合金时的脱氧特点：在真空下利用碳进行脱氧。表现形式有两种：一是碳与溶解氧的氧化反应，反应产物 CO 进入炉气被排至大气中；二是碳还原氧化物，降低夹杂物含量，反应产物同样是 CO，进入炉气被排至大气。

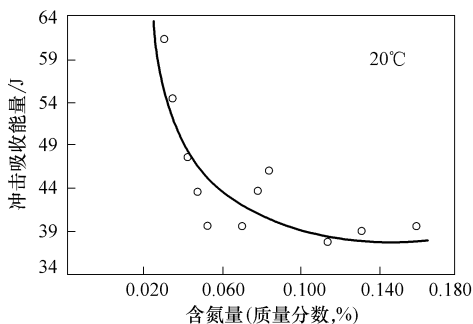


图 18-15 氮对 GH2036 合金冲击吸收能量的影响

这两种脱氧方式分别发生在冶炼的各阶段。

1) 熔化期的脱氧操作。熔化期是脱除溶解氧的主要阶段。碳与溶解氧的反应是弱放热反应, 升高温度不利于碳脱氧反应的进行。恰好熔化期的温度比较低, 有利于碳脱氧。因此, 在真空感应炉冶炼时, 为了充分降低含氧量, 炉料中应配入适量碳或加入适量的石墨块, 以便利用碳在熔化期进行脱氧。另外, 为了促进熔化期的脱氧效果, 要求炉料尽量做到清洁、少锈蚀, 以减轻脱氧的负担。

2) 精炼期的脱氧操作。精炼期的脱氧主要表现为用碳还原金属氧化物, 通过还原氧化物达到降低夹杂物和氧含量的双重目的。碳还原金属氧化物的反应是吸热反应, 提高温度和提升真空度有利于还原反应的进行。精炼期的高温度和高真度条件适合碳的脱氧反应。但是, 过高的温度和真空度会加快坩埚材料的供氧速度, 从而冲减了碳的脱氧效果。因此, 在操作上要注意合金含氧量的变化。当含氧量达到最低值并开始回升时, 应当停止精炼操作, 转入合金化阶段。精炼期碳还原氧化物的脱氧量比熔化期少, 对降低非金属夹杂物起着重要作用。

3) 高温合金的终脱氧操作。通常真空感应炉冶炼高温合金时, 终脱氧主要采用含镁 10% ~ 20% (质量分数, 下同) 的镍镁中间合金。使用量在 0.10% ~ 0.20%, 残留镁对合金的高温强度和塑性产生有益影响。

(2) 脱氧用石墨碳块的用量 真空中冶炼时, 熔化期和精炼期都需要使用碳来进行合金的脱氧。碳块的用量很少有报道。作者根据自己的经验提供以下参考意见。通常高温合金配料计算时, 将炉料带入的碳量按照标准含量的下限进行配料。例如, 合金标准含碳量为 0.08% ~ 0.12% (质量分数, 下同) 时, 配料含碳量为 0.06% 或 0.07%; 合金标准含碳量 $\leq 0.08\%$ 时, 配料含碳量为 0.040% 或 0.050%。按照以上情况可以确定脱氧用碳量的原则: 脱氧用碳量不应超过合金标准含碳量的中上限, 应低于上限。脱氧用碳量分两批使用, 其中约 70% 用于熔化期, 这部分碳块随炉料加入, 要避免与坩埚和含铬炉料接触, 否则会降低其脱氧效果。其余约 30% 用于精炼期脱氧。碳块的粒度要求: 熔化期使用的碳块应为 5 ~ 25mm (随炉子容量而变); 精炼期用碳块应为 5 ~ 10mm。

3. 真空感应炉冶炼合金时的脱氮操作

高温合金与其他高合金钢一样, 脱氮的难度大于脱氧。因为氮在熔体中的扩散速度很慢, 例如氮在 1550℃ 时, 在铁液中的扩散系数为 $8.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 相同条件下氧为 $19.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 氢为 $129 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。另外, 合金中的 Mn、Cr、Mo、Al、Ta、Nb、V、Zr、Ti 等元素都显著降低氮的扩散系数, 增加了脱氮的难度。

(1) 真空感应炉冶炼高温合金时含氮量的变化 表 18-25 列出真空感应炉冶炼铁基和镍基高温合金过程含氮量的变化。从表中数据可知: 熔化期与精炼期均有良好的脱氮效果。但是, 熔化期和精炼期影响合金脱氮效果的因素不同。如能充分利用有利因素, 会起到更好的效果。

(2) 熔化期提高脱氮效率的操作要点 通过以下两项措施可以提高合金的脱氮

率。

表 18-25 真空感应炉冶炼高温合金过程含氮量变化

合金	炉料[N] (质量分数,%)	熔清后		精炼期		总脱氮率 (%)
		[N] (质量分数,%)	脱氮率 (质量分数,%)	[N] (质量分数,%)	脱氮率 (质量分数,%)	
GH2132	0.0250	0.0130	48.0	0.0069	46.9	72.4
GH2901	0.0095 ^①	0.0041	56.8	0.0011	73.1	88.4
GH4220	0.0150	0.0120	20.0	0.0020	83.3	86.7
M-252	0.0170	0.0045	73.5	0.0023	48.9	86.5

① 此数是根据配料推算出的含量。全部合金中 Al、Ti 在精炼期脱氮后加入。

1) 控制炉料低速熔化。熔化期采用较低的熔化速度,使溶解氮在炉料分层熔化的过程中除去。表 18-26 列出真空感应炉冶炼 GH2132 合金时,熔化速度与氧、氮含量的关系。从表中数据可知:随着熔化速度的加快,合金脱氮率下降,熔化速度从 4.6kg/min 增加到 6.6kg/min 时,合金脱氮率降低 8%。因此,选择合适的熔化速度对熔化期脱氮效果的提升是有利的。但熔化速度的改变对脱氧率的影响不大。

表 18-26 真空感应炉冶炼 GH2132 合金时熔化速度与氧、氮含量的关系

熔化速度 /(kg/min)	原材料中含量 (质量分数,%)		熔清后合金中含量 (质量分数,%)		熔化期去除率 (质量分数,%)	
	[N]	[O]	[N]	[O]	[N]	[O]
6.6	0.0250	0.0075	0.0140	0.0018	44	76
5.2	0.0250	0.0075	0.0130	0.0020	48	73
4.6	0.0250	0.0075	0.0120	0.0020	52	73

2) 熔化期借助于碳氧沸腾来提高脱氮效率。由于氮在熔体中的扩散速度较慢,去除熔体深处的氮可以借助碳氧沸腾加快脱氮速度。通常,在熔清前后维持一定时间的熔池沸腾对脱氮是有利的。

(3) 精炼期提高脱氮效率的操作要点 精炼期利用高温、高真空度为脱氮创造了有利条件。但是,从脱氮考虑,真空度达到 1Pa、温度为 1550℃就可以了。之

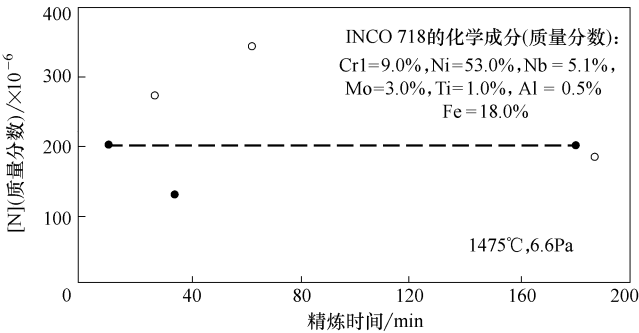


图 18-16 15t 真空感应炉冶炼 INCO-718 合金时精炼时间与含氮量的关系

外, 还必须具备以下条件:

1) 钢液的合金成分控制。精炼期进行脱氮的钢液中, 不能含有强氮化物形成元素, 如 Al、Ti、Nb、Ta、Zr 等。否则, 这些元素与氮结合形成的氮化物根本不会分解, 无法去除这些氮化物。图 18-16 示出 15t 真空感应炉冶炼 INCO-718 合金时精炼时间与含氮量的关系。从图中可知, 精炼约 180min 后合金含氮量无变化。图 18-17 示出 15t 真空感应炉对不含强氮化物形成元素的 INCO-600 合金进行冶炼时, 精炼时间与含氮量的关系。从图中可知, 合金含氮量明显下降。因此, 为了取得良好的脱氮效果, 精炼期脱氮操作应在钢液不含强氮化物形成元素的前提下进行。

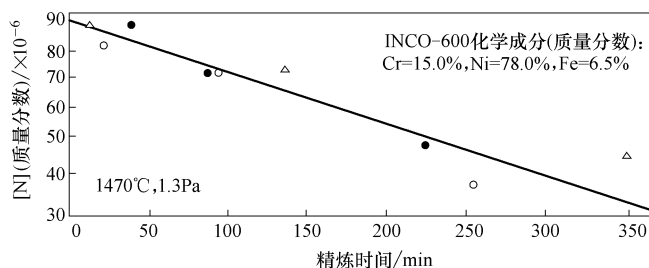


图 18-17 15t 真空感应炉冶炼 INCO-600
合金时精炼时间与含氮量的关系

2) 采用大功率或低频电磁搅拌强化脱氮过程。加强脱氮过程的动力学条件, 对提高精炼期脱氮效率起着重要的作用。从动力学角度考虑, 容量小的炉子与容量大的炉子相比, 具有较高的脱氮效率。

3) 真空炉底吹氩脱氮。炉底安装有吹氩装置的真空炉, 可以促进钢液的脱氮和脱氧。因为通过底吹氩形成的气泡, 为氮进入气泡创造了良好的动力学条件。这种脱氮方法已在炉外精炼的炉子上得到应用, 并取得很好的脱氮效果。

18.4.9 真空感应炉冶炼合金中磷、硫、硅含量的控制

磷、硫、硅是高温合金中常见的杂质元素。磷、硫以低熔点共晶偏聚于晶界, 降低晶界结合力, 导致合金高温强度和韧性下降。

硅富集于晶界, 降低晶界强度, 促进脆性相析出, 降低合金的高温强度和韧性。

1. 高温合金中磷、硅杂质元素的控制

真空感应炉冶炼合金, 目前尚无有效的脱磷和脱硅方法。只能通过以下措施来控制合金中的磷、硅含量。首先了解磷、硅对合金的危

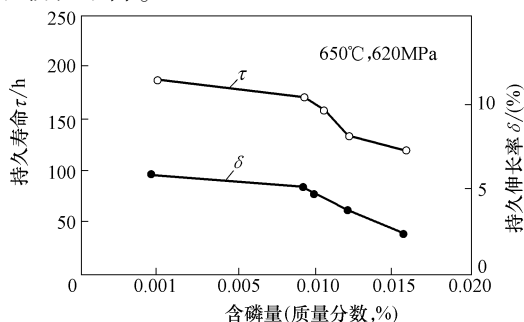


图 18-18 磷对 K4169 合金持久性能的影响

害。

(1) 磷、硅含量对合金性能的影响

1) 磷对合金性能的影响。磷对高温合金性能具有双重性。其一，磷富集于晶界增强晶界结合力，提高持久强度。如 GH4133、Incon718 合金，含质量分数为 0.015% 的磷时，具有最佳的高温持久强度。其二，磷能扩大合金的凝固温度范围，促进偏析和脆性相析出，降低铸造合金的力学性能。总体评价是利少弊多，磷为有害杂质元素。硅、磷含量对 GH4169 合金力学性能的影响见表 18-27。硅、磷结合显著降低合金高温持久性能和室温塑性。图 18-18 示出磷对 K4169 合金持久性能的影响。合金含磷量（质量分数）大于 0.010% 时，持久寿命和持久伸长率同时下降。

表 18-27 硅、磷含量对 GH4169 合金力学性能的影响

含硅量 (质量分数, %)	含磷量 (质量分数, %)	室温力学性能				持久时间/h (650℃, 686MPa)
		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	φ (%)	
≤0.35	≤0.015	1372	1176	14.6	26.8	92
≤0.05	≤0.001	1424	1203	19.6	44.0	121

2) 硅对合金性能的影响。在高温合金中，由于真空碳的强脱氧作用而使硅失去了脱氧价值。因此，在部分合金中硅成为有害杂质元素。硅富集于晶界，降低晶界结合强度，促进脆性相的析出，降低合金的高温持久强度和蠕变性能。图 18-19 示出硅对 GH2135 合金持久寿命的影响。随含硅量的增加，持久寿命下降。表 18-28 列出含硅量对 K4169 合金力学性能的影响。随着含硅量的增加，合金室温塑性下降，高温持久寿命下降。

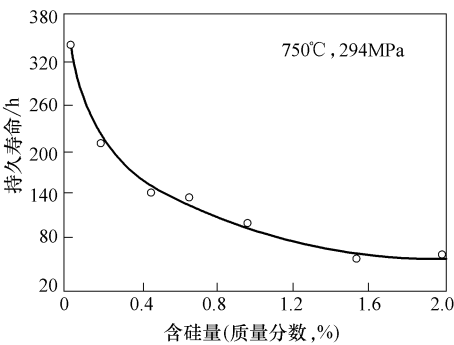


图 18-19 硅对 GH2135 合金持久寿命的影响

特别是当合金含硅量（质量分数）大于 0.34% 时，硅的不利影响更加明显。

表 18-28 含硅量对 K4169 合金力学性能的影响

含硅量 (质量分数, %)	屈服强度 /MPa		抗拉强度 /MPa		伸长率 (%)		断面收缩率 (%)		持久性能 (650℃, 620MPa)	
	室温	650℃	室温	650℃	室温	650℃	室温	650℃	δ (%) 持久伸长率	持久寿命 /h
0.05	1159	870	1207	910	16.0	10.8	30.6	37.0	5.7	188.5
0.34	1100	878	1179	889	8.7	6.7	24.0	32.0	4.2	136.5
0.95	982	795	988	858	2.0	2.6	2.6	7.8	2.4	57.0

(2) 控制合金中磷、硅含量的措施 总体来说，绝大部分合金中磷、硅含量控制得越低越好。但是，从使用性能、工艺技术、生产成本方面综合考虑之后，合金中磷、硅含量应控制在一个合理的水平。表 18-29 列出高温合金对硅、磷、硫含量

的要求。这是 GB/T 14992—2005 中规定的合金中硅、磷、硫的最高和最低含量。

冶炼过程中,应该考虑的是如何达到最低含量水平。例如,镍基高温合金最低含硅量(质量分数)小于 0.15%,含磷量小于 0.010% (质量分数,下同)。实际冶炼时,控制含量应达到更低的水平,如含硅量应控制在小于 0.12%,含磷量应控制在 0.008% 等。

表 18-29 高温合金对硅、磷、硫含量的要求 (质量分数,%)

合金	含量范围	Si		P		S	
		最高	最低	最高	最低	最高	最低
铁基合金	规格	1.00	0.20	0.030	0.010	0.030	0.008
	控制	0.60	0.15	0.015	0.008	0.010	0.004
镍基合金	规格	1.00	0.15	0.040	0.010	0.040	0.007
	控制	0.60	0.12	0.020	0.008	0.010	0.003

注:控制含量应不大于表中的数值。

采取什么措施能使冶炼合金,通过规定的生产工艺路线后达到上述要求?目前条件下,只能通过以下措施来实现对合金中磷、硅含量的控制。

1) 选用磷、硅含量适宜的原材料。国产原材料,如电解镍、金属铬、金属钴、钨、钼、铌、钒、原料纯铁等的磷、硅含量都很低,完全可以满足低磷、低硅高温合金的配料需要。

表 18-30 列出真空感应炉冶炼含磷量(质量分数)小于 0.010% 的 GH4586 合金 100kg 配料平衡含磷量。从中可以看出:全部采用国产原材料配料,其中磷的平衡含量为 0.0031% (质量分数,下同),低于冶炼控制含磷量 0.0060%。

表 18-31 列出真空感应炉冶炼含硅量(质量分数)不大于 0.15% 的 GH4710 合金 100kg 配料平衡含硅量。从中可以看出:全部采用国产原材料配料,其中硅的平衡含量为 0.053% (质量分数,下同),同样低于冶炼控制含硅量 0.10%。

由此可见,选用合适磷、硅含量的原材料,完全可以通过真空感应炉冶炼出磷、硅含量合格的初炼产品。

2) 防止二次电渣重熔精炼过程增磷和增硅。合金磷、硅含量很低时,在二次电渣重熔精炼过程,通过熔渣会发生增磷和增硅现象。通常在重熔镍基合金时,增磷量为 0.005% ~ 0.010% (质量分数,下同);增硅量约为 0.10% ~ 0.20%。重熔合金的增磷、增硅,主要是因为萤石的品质差所致。

3) 萤石品质与增磷增硅的关系:电渣重熔配制渣料应采用 YB/T 5217—1997 中 FL-98、FL-97 (含 $\text{SiO}_2 \leq 2.5\%$, 质量分数) 特级萤石矿块。使用前用水清洗,人工选择后破碎备用。萤石中的石英 SiO_2 和磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 两种伴生矿物是造成重熔合金增磷、增硅的原因之一。因为如果直接用萤石配渣而不经精炼,使用时将会发生下列反应:

① 二氧化硅与合金中 Fe、Al、Ti、Zr 等元素进行还原反应。反应产物硅进入合金而引起增硅。

表 18-30 真空感应炉冶炼 GH4586 合金 100kg 配料平衡含磷量

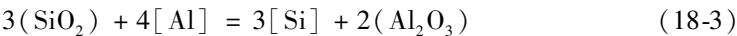
序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%) ≤									
				P	Cr	Ni	Co	W	Mo	Fe	Al	Ti	其他
				0.010	18.0 ~ 20.0	余量	10.0 ~ 12.0	2.0 ~ 4.0	7.0 ~ 9.0	5.0	1.5 ~ 1.7	3.2 ~ 3.5	0.75 ^①
	炉料名称	主要成分(质量分数,%)	加入量/kg	0.006	19.5	余量	11.5	3.5	8.5	4.0	1.7	3.3	0.75 ^②
1	金属铬 (JCr99A)	GB 3211—1987 Cr = 99, P = 0.010	19.70	0.0020	19.5	—	—	—	—	—	—	—	—
2	金属钴 (Co9965)	YB/T 255—2000 Co = 99.65, P = 0.001	11.54	0.0001	—	—	11.50	—	—	—	—	—	—
3	钨条 (W-1)	GB/T 3459—1996 W = 99.96, P = 0.001	3.50	—	—	—	—	3.50	—	—	—	—	—
4	钼条 (Mo-2)	GB/T 3462—1982 Mo = 99.9, P = 0.001	8.50	0.0001	—	—	—	—	8.50	—	—	—	—
5	原料纯铁 (M00058)	GB/T 9971—2004 Fe = 99.7, P = 0.009	4.01	0.0004	—	—	—	—	—	4.0	—	—	—
6	铝、钛等合计	均不含磷,不计入	5.75	—	—	—	—	—	—	—	1.7	3.3	0.75
7	电解镍 (Ni9990)	GB/T 6516—1997 Ni = 99.90, P = 0.001	47.0	0.0005	—	47.0	—	—	—	—	—	—	—
8	炉料合计		100.00	0.0031	19.50	47.0	11.50	3.50	8.50	4.0	1.7	3.3	0.75

① 此行数据为钢的化学成分。下同。
② 此行数据为计算配料的化学成分。下同。

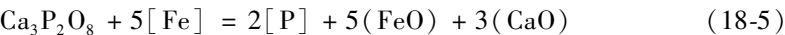
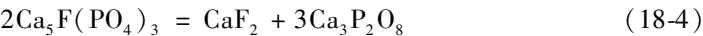
表 18-31 真空感应炉冶炼 GH4710 合金 100kg 配料平衡含硅量

序号	炉料组成			化学成分(质量分数,%) ≤								
				Si	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	其他
				0.15	16.5 ~ 19.5	余量	13.5 ~ 16.0	1.0 ~ 2.0	2.5 ~ 3.5	2.0 ~ 3.0	4.5 ~ 5.5	1.44
	炉料名称	主要成分(质量分数,%)	加入量/kg	0.10	19.0	余量	15.5	1.8	3.3	2.5	5.0	1.44
1	金属铬 (JC99A)	GB 3211—1987 Cr = 99, Si = 0.25	19.20	0.048	19.0	—	—	—	—	—	—	—
2	金属钴 (Co9980)	YB/T 255—2000 Co = 99.8, Si = 0.003	15.53	0.001	—	—	15.5	—	—	—	—	—
3	钨条 (W-1)	GB/T 3459—1996 W = 99.96, Si = 0.003	1.80	—	—	—	—	1.8	—	—	—	—
4	钼条 (Mo-1)	GB/T 3462—1982 Mo = 99.9, Si = 0.003	3.30	—	—	—	—	—	3.3	—	—	—
5	铬 (Al999)	GB/T 1196—2000 Al = 99.9, Si = 0.05	2.50	0.001	—	—	—	—	—	2.5	—	—
6	海绵钛 (MHT110)	GB/T 2524—2004 Ti = 99.6, Si = 0.03	5.02	0.002	—	—	—	—	—	—	5.0	—
7	其他 ^①	不影响含硅量	1.44	—	—	—	—	—	—	—	—	1.44
8	电解镍 (Ni9996)	GB/T 6516—1997 Ni = 99.96, Si = 0.002	51.21	0.001	—	51.21	—	—	—	—	—	—
9	炉料合计		100.00	0.053	19.0	51.21	15.5	1.8	3.3	2.5	5.0	1.44

① 该项包括(质量分数,%) B0.03, Zr0.06, Ce0.02, Mn0.15, P0.015, S0.010, Cu0.10, Fe1.0。



② 磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 分解后被还原，还原产物磷进入合金引起增磷。具体化学反应式如下：



为了防止重熔过程合金的增磷、增硅，要求使用精炼渣进行重熔。萤石、氧化铝、石灰、二氧化钛等原料，按比例配制好，用含铝（质量分数）为 10% ~ 30% 的铁铝自耗电极，在结晶器内精炼后使用。精炼渣中磷灰石和石英完全被还原，不会发生增磷和增硅现象。

2. 高温合金中杂质元素硫含量的控制

这里着重介绍真空感应炉冶炼高温合金时的脱硫措施。

(1) 硫对高温合金性能的危害 硫是高温合金中常见的有害杂质元素。合金中含硫量较高时，硫同铁或镍形成低熔点共晶 Fe-FeS (988°C)、 $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ (635°C)，沿晶界分布降低晶界结合力，引起高温强度下降和合金热加工性能恶化。表 18-32 列出硫对 K4169 合金力学性能的影响。当合金含硫量达到 0.014%（质量分数，下同）时，持久强度和塑性急剧下降。变形高温合金含硫量大于 0.009% 时，也出现类似情况。因此，对于高温合金而言，应当尽量降低含硫量。通常应把含硫量控制在小于 0.005%，特殊合金牌号应不大于 0.002%。

表 18-32 硫对 K4169 合金力学性能的影响

含硫量 (质量分数,%)	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$		σ_b/MPa		$\delta(\%)$		持久性能 (650°C , 620MPa)	
	室温	650°C	室温	650°C	室温	650°C	$\delta(\%)$	寿命/h
0.0038	1159	870	1207	910	16.0	10.8	5.7	188.5
0.014	1102	823	1164	864	8.7	8.7	3.6	78.0
0.051	1040	808	1105	841	7.3	8.2	2.0	19.0

(2) 高温合金预熔渣脱硫操作要点

1) 预熔脱硫渣的组成与制备。脱硫渣由质量分数为 80% 的 CaO 和 20% 的 CaF_2 组成。将烘烤后的石灰和萤石在重熔结晶器内熔化，用适量铝粉脱氧后，冷却破碎至 5 ~ 20mm 即可使用。

2) 使用方法和用量。用量约为炉料重量的 0.2% 左右。使用时将烘烤后的脱硫渣料放入坩埚底部，然后依次装入炉料。在精炼初期除渣，脱硫率可以达到 40% 左右。

(3) 高温合金用氧化钙粉或氧化钙粉-金属钙复合脱硫 真空下 CaO 或 Ca 能同合金中的 S 形成 CaS ，达到脱硫的效果。以下介绍 6t 真空感应炉冶炼 GH4169 合金时的脱硫工艺。采用 CaO 脱硫时，由原始含硫量 0.005%（质量分数，下同）降低到 0.0025%；采用 $\text{CaO} + \text{Ca}$ 复合脱硫时，含硫量从 0.005% 下降至 0.0018%，

脱硫率为 40% 和 64%。表 18-33 列出真空感应炉冶炼 GH4169 合金的脱硫工艺。

表 18-33 真空感应炉冶炼 GH4169 合金的脱硫工艺

炉料含硫量 (质量分数,%)	脱硫工艺		合金熔体含硫量(质量分数,%)				电极棒含硫量 (质量分数,%)
			取样次序				
			1	2	3	4	
0.005	CaO 粉	脱硫剂	CaO ^①	CaO	CaO	CaO	0.0025
		含硫量	0.003	0.003	0.0029	0.002	
0.005	CaO 粉 + Ca	脱硫剂	CaO ^①	CaO	CaO + Ca	CaO + Ca	0.0018
		含硫量	0.005	0.004	0.003	0.002	

① 第 1 批 CaO 是随装料入炉, 熔清后取样分析。

现将该脱硫工艺的操作及其要点分析如下:

1) 脱硫用金属钙的用量及加入方法。通常高温合金用钙进行微合金化时, 要控制残留 Ca 的质量分数小于 0.005%。作为脱硫使用时, 同样应控制钙的残留量。若残留 Ca 的质量分数大于 0.005% 时, 将会降低镍基合金的热塑性。因此, 脱硫加钙量(质量分数)应当在 0.05% 左右(文献未公布用量)。向高温钢液加钙应参照加镁工艺, 首先适当降低钢液温度, 然后充入 20 ~ 30kPa 的氩气后再加钙。这样可以提高钙的脱硫效果。

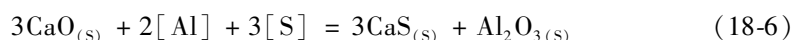
2) 石灰粉的加入方法与加入量。为了提高脱硫效果, 应当使用由活性石灰制作的 CaO 粉剂。6t 真空感应炉脱硫操作时, CaO 粉分四批加入, 其中随炉料加入一部分, 其余分批加入。加入后加强电磁搅拌并取样分析含硫量。石灰粉的加入量, 取决于炉子的除渣是否方便。通常受除渣能力的限制, 渣量(质量分数)控制在 0.3% 以下。

3) 关于脱硫的效果。GH4169 合金的冶炼工艺路线为真空感应炉 + 电渣重熔。因此, 合金的含硫量还可以通过电渣重熔来去除一部分。若要求成品铸锭含硫量小于 0.0020% (质量分数, 下同) 时, 真空感应炉冶炼的电极棒中的含硫量达到不大于 0.0025% 就合格。

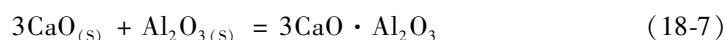
总之, 通过 CaO 粉或 CaO + Ca 脱硫工艺, 可生产出含硫量为 0.0020% (质量分数, 下同) 的电极棒锭, 经电渣重熔, 可以得到含硫量 0.0015% 的铸锭。

(4) 高温合金利用氧化钙坩埚脱硫 镍基高温合金在氧化钙坩埚内冶炼时, 加入质量分数约为 0.5% 的铝, 可以取得显著的脱硫效果。若不加铝则无脱硫现象发生。因此, 对于含铝的高温合金, 特别适合在氧化钙坩埚中冶炼。

氧化钙坩埚加铝脱硫的化学反应式如下:



脱硫反应在钢液与坩埚内表面间进行。反应产物 Al_2O_3 同坩埚材料 CaO 产生下列反应:



反应产物 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 附着于坩埚的工作表面层，而 CaS 溶入其中。冶炼结束后，清除内壁含硫的渣层，即达到脱硫的目的。经氧化钙坩埚冶炼的镍基高温合金 Ni-6Cr-5Co-6W-2Mo ，加铝后 10min，含硫量（质量分数）从 0.0030% 下降至 0.0010%，30min 后降至 0.0003%，脱硫率达到 90%。

尽管氧化钙坩埚通过加铝具有很好的脱硫效果。但是，由于 CaO 砂具有极强的吸潮性，使其寿命很短。而且坩埚受脱硫渣的侵蚀，脱硫效果会降低。因此，生产中尚未应用。

综上所述，通过控制原材料中磷、硅含量，以及采取防止电渣重熔过程增磷、增硅措施之后，完全可以生产出含磷量（质量分数）不大于 0.008%，含硅量（质量分数）不大于 0.15% 的高温合金。通过真空脱硫工艺和电渣重熔工艺，可以生产出含硫量（质量分数）不大于 0.0020% 的高温合金。

18.4.10 高温合金中微量有害杂质元素的控制

微量有害杂质元素，对高温合金的组织与性能产生极其不利的影响。其中主要有： Pb 、 As 、 Sn 、 Sb 、 Bi 、 Ag 、 Se 、 Te 、 Tl 等。必须对其在合金中的含量进行严格的控制。

1. 微量有害元素对高温合金的危害机制

微量有害元素对高温合金的组织 and 性能造成危害的原因有下列两点。

1) 富集于晶界降低了晶界的结合力。微量有害元素的共同特点是熔点低和溶解度小。当合金凝固时，微量有害元素富集，最后沿晶界析出，从而降低了晶界结合强度，并引起晶界脆化。

2) 微量有害元素同基体元素镍与铬，能形成低熔点化合物沿晶界分布，降低晶界塑性，使合金热加工塑性下降。表 18-34 列出铁、镍与有害元素形成的低熔点化合物。

表 18-34 铁、镍与有害元素形成的低熔点化合物

低熔点化合物	熔点/℃	低熔点化合物	熔点/℃
FeSb_2	910	Ni_3Sb	1097
FeSn	1130	Ni_3Sn	1174
Fe_3Sn	1170	Ni_3P	1100
FeSe	500	NiAs	970
FeTe	650	NiBi	1200

由于上述原因，即使微量有害杂质元素在高温合金中的含量只有百万分之几的数量级时，也会对合金的高温持久强度、蠕变性能，以及韧性等产生极其有害的影响。因此，控制和降低微量有害杂质元素在合金中的含量，就成为合金冶炼的任务之一。

2. 微量有害杂质元素对高温合金性能的影响

微量有害元素对合金性能的危害，主要表现在降低高温强度和高温塑性两个方

面。

(1) 微量有害元素对合金高温强度的影响 图 18-20 示出有害元素含量 Pb、Bi、Se、Ag 对 Inco-718 镍基高温合金持久寿命的影响。这是持久寿命的影响。从图中可以看出：铋的危害最大，当合金中 Bi 含量（质量分数）为 5×10^{-6} 时，持久寿命从 160h 急降到 80h 以下，其次是铅、硒、银。

图 18-21 示碲对 In-100 镍基铸造高温合金持久寿命的影响。从图中可以看出：当合金含碲量（质量分数）增至 2×10^{-6} 时，持久寿命从 60h 急降至 20h。

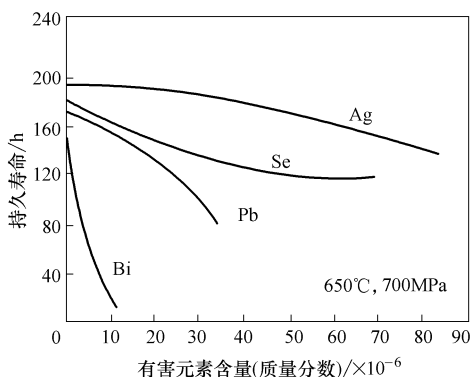


图 18-20 有害元素含量对 Inco-718 镍基高温合金持久寿命的影响

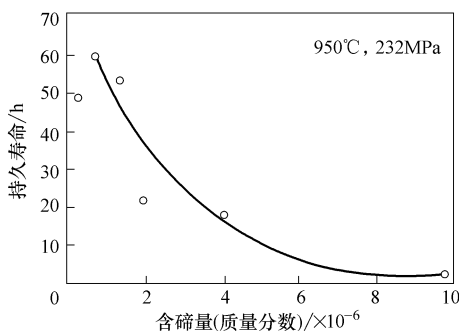


图 18-21 碲对 In-100 铸造高温合金持久寿命的影响

由此可见，极其微量的 Bi 和 Te 对高温合金的高温持久寿命造成极其严重的影响。

(2) 微量有害元素对合金高温塑性 (100℃) 的影响 图 18-22 示出含铅量对 GH2132 合金高温塑性的影响。随着合金中含铅量的增长，合金 700℃ 时的塑性下降。当含铅量（质量分数）大于 2×10^{-6} 时，铅对塑性的影响不明显。

表 18-35 列出有害元素对 K417 铸造镍基高温合金高温塑性的影响。其中铅、碲的作用最大。当含铅量（质量分数）从 50×10^{-6} 降至 2×10^{-6} 时，900℃ 的塑性提高了 1.91%；锡的影响不明显，当锡的质量分数从 240×10^{-6} 降至 5×10^{-6} 时，900℃ 的塑性仅提高 15.4%。

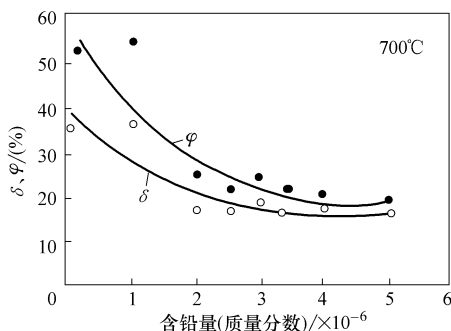


图 18-22 含铅量对 GH2132 合金高温塑性的影响

从以上试验结果可以看出：有害杂质元素的含量（质量分数）仅为 2×10^{-6} 时，就对高温合金的重要性能造成严重的危害。由此可见，对微量有害元素含量控制的重要意义。

表 18-35 有害元素对 K417 铸造合金高温塑性的影响

元素	有害元素含量 (质量分数) /10 ⁻⁶	900℃ 拉伸	提高率 (%)
		φ (%)	
Pb	$\frac{50}{2}$	$\frac{5.9}{17.2}$	191
Te	$\frac{10}{5}$	$\frac{6.9}{13.2}$	91.3
As	$\frac{13}{5}$	$\frac{10.3}{13.2}$	28.1
Sn	$\frac{240}{5}$	$\frac{14.9}{17.2}$	15.4

注：分子为原始数值；分母为降低后数值。

3. 微量有害杂质元素的生产控制

微量有害杂质元素的控制环节，主要依靠控制由原材料的带入，以及在真空高温下挥发去除（包括真空感应炉、真空自耗炉等工艺）。

（1）高温合金中微量有害元素的允许含量 允许含量是作为生产高温合金，控制微量有害杂质元素的依据。大家公认的原则是有害杂质元素的含量越低越好。但是，也不能脱离实际要求高纯度，应当结合生产和用途，制定切实、科学的控制标准。

表 18-36 列出美国宇航材料标准 ASM-2280 中规定的镍基高温合金微量有害元素限制含量。其中 Bi、Te 含量（质量分数）分别不大于 0.5×10^{-6} ；Se 含量（质量分数）不大于 3.0×10^{-6} ；Pb、Tl 含量分别不大于 5.0×10^{-6} ，其余 15 个元素含量（质量分数）分别不大于 50×10^{-6} ，其总含量（质量分数）应不大于 400×10^{-6} 。

表 18-36 ASM-2280 对镍基高温合金中微量有害元素含量的规定

元素及其含量		下列元素含量（质量分数）分别不超过 50×10^{-6} ， 其总含量不超过 400×10^{-6}		
元素	含量（质量分数） ≤			
Bi（铋）	0.5×10^{-6}	Sb（锑）	Au（金）	Na（钠）
Te（碲）	0.5×10^{-6}	As（砷）	In（铟）	Tl（铊）
Se（硒）	3.0×10^{-6}	Cd（镉）	Hg（汞）	Sn（锡）
Pb（铅）	5.0×10^{-6}	Ga（镓）	K（钾）	U（铀）
Tl（铊）	5.0×10^{-6}	Ge（锗）	Ag（银）	Zn（锌）

表 18-37 列出美国通用电气公司（GE）高温合金微量有害元素含量的规定。

总结上述相关高温合金中微量有害杂质元素的控制含量可知对高温合金性能危害最严重的元素有：Bi、Te、Se、Pb、Tl、Ag 等六种，高温合金中微量有害元素

的含量应控制在 $(0.5 \sim 5) \times 10^{-6}$ 以下。

表 18-37 美国通用电气公司 (GE) 高温合金微量有害元素含量规定

元素	含量 (质量分数,%)	元素	含量 (质量分数,%)
Bi (铋)	3×10^{-5}	Si (硅)	35×10^{-2}
Cu (铜)	3×10^{-1}	Ag (银)	5×10^{-4}
Pb (铅)	5×10^{-4}	S (硫)	2×10^{-3}
N (氮)	1×10^{-2}	Te (碲)	5×10^{-5}
O (氧)	5×10^{-3}	Tl (铊)	1×10^{-4}
P (磷)	15×10^{-3}	Sn (锡)	5×10^{-3}
Se (硒)	3×10^{-4}	Ca (钙)	5×10^{-3}

我国高温合金中，微量有害元素的控制水平与国外有差距。首先表现在高温合金的国标中，仅单晶合金提出了对部分微量有害元素的限制含量，其他类别合金均未提出限制含量。其次，在现行的内控标准中，对微量有害元素的控制面窄，仅对 Pb、Bi、As、Sn、Sb、Ag 等元素的含量有限制，而且限制含量比较宽。表 18-38 列出部分国产高温合金对微量有害元素的控制情况。

表 18-38 部分国产高温合金微量有害元素的控制情况

合金牌号	微量有害元素允许含量 (质量分数,%) ≤					
	Pb	Bi	Ag	As	Sb	Sn
K418B	0.0010	0.0010	—	0.0050	0.0010	0.0020
K4002	0.0005	0.00005	0.0005	0.0005	—	0.0030
GH2901	0.0010	0.0001	0.0005	0.0005	—	—
GH4033	0.0010	0.0010	—	0.0025	0.0025	0.0012
GH4080A	0.0020	0.0001	—	—	—	—
GH4151	0.0010	0.0010	—	0.0015	—	0.0015
GH4698	0.0010	0.0001	—	0.0025	0.0025	0.0012

(2) 冶炼用原材料的选择 微量有害杂质元素绝大部分是由原材料带入的。因此，精选原材料是控制有害元素进入合金的重要方法。

目前国产原材料在微量有害元素含量水平，还不完全达到生产要求。国产冶炼高温合金所用的镍、钴、铬、钨、钼、原料纯铁的质量情况列于表 18-39 中。表中所列为原材料的最优级别，即杂质元素含量最少的情况。

现对电解镍和金属铬的微量元素含量进行测算。

假设冶炼含 Ni50% (质量分数，下同)、含 Cr20%，而含其他合金元素为 30% 的合金。其他 30% 的合金元素对冶炼合金中的有害杂质元素的含量无影响。在此前提条件下，计算由电解镍和金属铬代入的有害元素数量，对照 ASM-2280 规定的含量，来评价电解镍和金属铬的质量。计算结果列于表 18-40 中。从表中有有害杂质元素的带入量可知：铋含量超标不合格，其他元素均不超标。这表明了已知的五种有害杂质元素含量水平，另外，十几种有害杂质元素，如 Ag、Te、Se、Tl 等，在原材料标准中均无数据，这是今后原材料标准中应当明确的规定，以便于选用。

表 18-39 冶炼高温合金用原材料合金元素与杂质元素含量

(质量分数,%)

原材料名称		原料纯铁	电解镍	金属钴	金属铬	电解铬	精炼铬	钨条	钼条
材料牌号		炉外精炼	Ni9999	Co9998	JCr99A	DCrI	经氢还原	W-1	Mo-1
主元素含量 ≥		Fe 余量	Ni 99.99	Co 99.98	Cr 99.0	Cr 98.5	Cr 99.4	W 余量	Mo 余量
杂质元素含量 ≤	C	0.005	0.005	0.004	0.020	0.050	0.015	0.005	0.010
	Si	0.05	0.001	0.001	0.25	0.03	0.06	0.003	0.003
	Mn	0.05	0.001	0.001	—	—	—	0.003	0.003
	P	0.004	0.001	0.001	0.010	0.004	0.001	0.001	0.001
	S	0.004	0.001	0.001	0.020	0.030	0.005	—	—
	H	—	(0.0005)	—	0.001	0.06	0.04	—	—
	O	0.008	(0.002)	—	0.50	0.8	0.005 ^①	0.003	0.003
	N	0.008	(0.0003)	—	0.05	0.06	0.001 ^②	0.003	0.003
	Al	0.05	0.001	0.001	0.30	—	0.001	0.002	0.002
	As	0.008	0.0008	0.0003	0.001	0.004	0.002	(0.002)	—
	Bi	—	0.0003	0.0002	—	—	—	—	—
	Ca	—	—	—	—	—	—	0.003	0.002
	Cd	—	0.0003	0.0002	—	—	—	—	—
	Cu	0.02	0.0015	0.001	—	—	—	0.002	—
	Mg	—	0.001	0.001	—	—	—	0.002	—
	Pb	0.002	0.0003	0.0003	0.0005	0.005	0.001	(0.001)	(0.001)
	Sb	—	0.0003	0.0002	0.001	0.004	0.002	(0.001)	(0.001)
	Sn	0.008	0.0003	0.0003	0.001	0.002	0.0015	(0.001)	(0.001)
	Zn	—	0.001	0.001	—	—	—	—	—
	总和	—	—	0.020	—	—	—	—	—
其他元素 ≤	Fe	—	0.002	0.003	0.35	0.50	0.25	0.005	0.006
	Co	—	0.005	—	—	—	—	—	—
	Ni	—	—	0.006	—	—	—	0.003	0.003

注：括号内数据仅供参考。

①、②为经氢还原处理后含量。

表 18-40 冶炼 Ni50%、Cr20%合金 100kg 配料时带入的有害元素含量 (质量分数)

元素	ASM-2280 规定含量	电解镍(GB/T 6516—1997)		金属铬(GB/T 3211—1987)	
		Ni9999(%)	配入 Ni50% 带摄入量	JCr99A(%)	配入 Cr20% 带摄入量
Bi	0.5×10^{-6}	0.0003	1.5×10^{-6}	—	—
Pb	5×10^{-6}	0.0003	1.5×10^{-6}	0.0005	1×10^{-6}
As	50×10^{-6}	0.0008	4×10^{-6}	0.0010	2×10^{-6}
Sn	50×10^{-6}	0.0003	1.5×10^{-6}	0.0010	2×10^{-6}
Sb	50×10^{-6}	0.0003	1.5×10^{-6}	0.0010	2×10^{-6}

在选用冶炼高温合金用原材料时,应着重了解 Bi、Pb、Te、Se、Tl、Ag、Sb、Sn、As 等微量有害元素的含量。这些元素对合金的性能产生极其不利的影响。

(3) 利用真空高温挥发降低微量有害元素的含量 通过真空感应炉和真空电弧炉,利用高温钢液或高温电弧和高真空度 (0.1 ~ 0.5Pa),使蒸气压较高的有害杂质元素挥发除去。通过以上冶炼工艺,可以除去的有害杂质元素有: Cu、Pb、Sn、Sb、Bi、Te、Se、Cu 等。

图 18-23 示出真空感应炉冶炼 Cr20Ni80 合金时,在 1566℃、0.66Pa 的真空下,杂质元素的挥发去除情况。首先快速挥发去除的元素是碲、铅,依次去除的是铜、铈、硒,而铋、锡、砷的含量无变化。出现上述情况,是因为诸多因素影响有害杂质元素的去除。以下介绍温度、真空度和有害杂质元素含量等因素的影响。

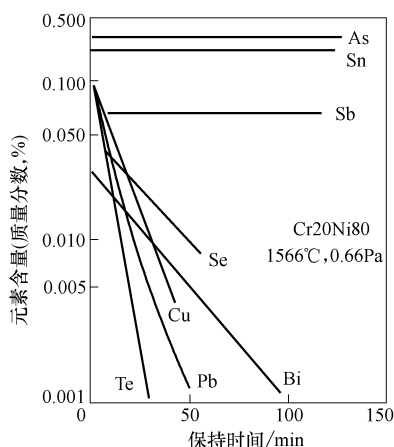


图 18-23 真空感应炉冶炼有害元素的挥发去除

1) 温度对去除有害元素的影响: 真空感应炉冶炼铁基高温合金时,精炼温度与铁基合金含锡量的关系见图 18-24。当真空度为 0.10Pa 时,精炼温度从 1550℃ 升高至 1600℃,合金中锡的挥发速度显著加快。因此,温度对有害元素的挥发速度的影响是非常显著的。

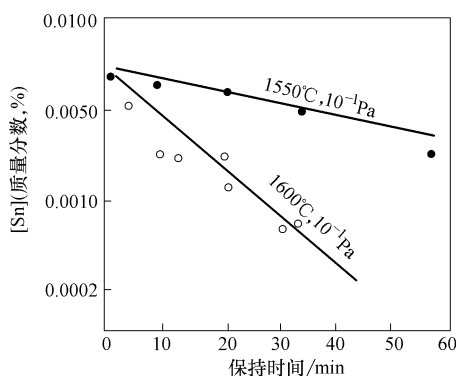


图 18-24 精炼温度与铁基合金含锡量的关系

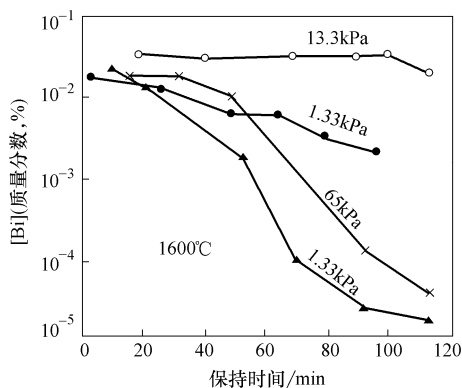


图 18-25 精炼真空度与镍液含铋量关系

2) 真空度对去除有害元素的影响。图 18-25 示出真空感应炉内冶炼纯镍时,精炼温度为 1600℃,在不同真空度下,测得的有害元素铋的挥发去除情况。随着精炼真空度的提高,铋的挥发去除速度显著加快。提高真空度与提高温度取得相似

的效果。

3) 有害杂质元素的含量对其去除速度的影响。有害杂质元素的含量高, 当挥发条件具备后, 就能快速降低其含量。当有害杂质元素在合金中含量极低时, 要进一步降低其含量是很困难的。表 18-41 列出 M17 铸造高温合金真空精炼时间与有害元素含量关系, 当有害杂质元素含量极低时, 很难依靠真空挥发降低其含量。铅是容易通过真空挥发去除的有害杂质元素。但是, 当其在镍基合金中的含量(质量分数)为 2×10^{-6} 时, 即使通过 40min 的高真空精炼, 其含量也没有变化。

表 18-41 M17 铸造高温合金真空精炼时间与有害元素含量关系

精炼时间/min (0.10Pa)	有害元素含量 (质量分数, %) ≤				
	Bi	As	Sb	Pb	Sn
0	0.00005	0.0004	0.0002	0.0002	0.0005
15	0.00005	0.0005	0.0002	0.0002	0.0005
40	0.00005	0.0005	0.0002	0.0002	0.0006

4) 加强电磁搅拌和炉底吹氩, 会加速有害杂质元素的挥发去除。这两项操作可显著改善挥发过程的动力学条件, 有利于有害杂质元素的挥发去除速度。

18.5 合理利用高温合金返回料

从炼钢原材料开始到制成产品为止, 高温合金的全程材料利用率约为 40%, 铸造合金可能要高一些。余下的 60% 金属中, 扣除无形损耗约 15% 之后, 剩余的 45% 金属可以回收利用。这是一批相当可观的资源与财富。

高温合金是合金元素种类最多、含量最高的特殊合金, 其中含有大量的 Ni、Cr、Co、W、Mo、Nb、Ta 等稀缺贵重的合金元素。因此, 合理地利用高温合金返回料, 对充分发挥资源的利用、降低生产成本、节能减排和减少浪费等起到重要的作用。

18.5.1 高温合金返回料的分类

从特殊钢厂角度考虑, 高温合金返回料可以分为两类三种: 内部返回料又称本厂返回料; 外部返回料又称外厂返回料。外厂返回料又分为产品制造厂返回料和产品使用部门退役, 机组和部件等。

1. 本厂高温合金返回料

本厂返回料是指高温合金材料, 在生产过程中的各生产工序产生的正常废料和生产半成品废品。表 18-42 列出高温合金生产工序的返回料。这部分返回料均由特殊钢厂内部自行配料使用。

表 18-42 高温合金生产工序的返回料

生产工序	返回料的内容
冶炼	汤道、浇胃口、注余、废锭、自耗电极切头等
开坯	钢坯切头切尾、废钢坯等
成材	板、棒、带、丝的切头切尾、剪边角料、废品等
质检	成品检验不合格品、质量异议退火产品无法处理

- 2. 外厂高温合金返回料**
- 外厂返回料又分为机械制造厂返回料和产品用户返回退役机组和部件两部分。
- 1) 机械制造厂返回料。这部分返回料以车屑、磨粉和加工废品为主。由于管理上的不足，经常分不清合金牌号，不能直接使用。应当重熔后作为冶炼民用产品时配入使用。
- 2) 高温合金产品用户返回料。这部分返回料包括退役的航空发动机、火箭发动机、燃气轮机等机组或部件等，如导向器、叶轮、叶片、涡轮盘、燃烧室等。逐件取样化学分析，拆解清洗后使用。

18.5.2 高温合金返回料的管理

- 合理利用高温合金返回料的基本条件是管理工作。没有科学细致和认真的返回料管理体制，就很难发挥利用返回料的效果。作为返回料管理应做好以下工作：
- 1) 设立管理小组建立管理制度。专门组织和专职人员负责返回料的收集、分类、保管、加工和使用工作。
- 2) 设立专门返回料仓库，分类、分钢号存放，并负责进出账目的管理。
- 3) 开展高温合金返回料的合理使用和开发研究工作。
- 4) 建立奖励制度，对管理、使用、开发返回料的有功人员给予切实的物质奖励，以促进返回料的合理利用，创造良好的经济效益和社会效益。

18.5.3 合理利用高温合金返回料

- 为了做到物尽其用，充分发挥利用返回料的效果。应对高温合金返回料开展以下工作。
- 1. 高温合金返回料的分级利用**
- 根据返回料的化学成分、物理状态、冶金质量等，分析检验结果和报废的原因，将返回料分为以下等级并分级利用。
- (1) 合金牌号不变原级使用返回料 这类返回料主要指因合金化学成分中个别合金元素不合格，或低倍组织不合格而导致整炉报废的铸锭。这种情况可以重新熔化，强化脱氧和精炼操作，调整好合金成分，提高合金纯净度，解决存在的问题，重新加工成材进行正常供货。这种重熔冶炼的合金品质，不逊色于全新料冶炼的合金。

(2) 作为原材料搭配使用的返回料 部分返回料, 如本厂生产过程中产生的除浇冒口、坯料切头以外, 均可以按一定比例和新料搭配, 来冶炼与返回料相同牌号的合金, 也可以作为原材料冶炼其他牌号的合金。

发动机部件, 经过化学处理和加工后, 可以作为部分返回料冶炼配料使用。

(3) 降级使用的高合金返回料 本厂产生的浇冒口、铸锭切头切尾、钢锭的切头切尾料中, 有害杂质元素含量较高, 不适合冶炼纯度高、用于制造重要部件的合金。应当降级用于冶炼等级较低的合金配料。如果很难搭配合适, 在用于冶炼同一牌号合金时, 应严格限制其配入量。

(4) 不能用于冶炼高温合金的返回料 化学成分混杂的各种零部件、丝材、车屑和磨粉高温合金返回料, 应作废料卖掉。作为生产民用耐热钢铸件, 如渗碳炉料盘、马弗罐、加热炉导轨等使用。

2. 返回料使用过程化学成分的变化

了解真空感应炉冶炼条件下, 返回料中合金元素, 气体氧、氢、氮, 微量有害杂质元素等含量的变化规律, 为控制合金的化学成分和合金的纯净度提供了可靠的依据。目前缺少变形合金方面的上述数据, 仅有铸造高温合金方面数据。

(1) 合金元素在重熔过程中的变化 表 18-43 列出多次返回重熔 K444 合金的化学成分。这是在 25kg 真空感应炉内, 反复熔化镍基合金 K444, 坩埚材料为电熔镁砂, 合金的精炼温度为 $(1580 \pm 10)^{\circ}\text{C}$, 浇注温度为 $(1460 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ 。经五次重熔后, 测量化学成分的变化。从表中分析结果可以认为:

表 18-43 多次返回重熔 K444 合金的化学成分

返回次数	合金的化学成分 (质量分数, %)											
	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	Hf	B	Zr	Ni
0	0.073	15.40	10.82	5.58	2.07	3.16	4.62	0.24	0.37	0.075	0.050	余量
1	0.070	16.10	11.05	5.66	1.79	3.11	4.82	0.23	0.30	0.095	0.050	余量
2	0.045	15.42	10.85	5.39	2.00	3.15	4.87	0.23	0.28	0.073	0.057	余量
3	0.055	15.74	10.86	5.41	1.98	2.90	4.68	0.21	0.25	0.078	0.053	余量
4	0.064	15.70	10.79	5.42	2.00	3.06	4.69	0.21	0.26	0.070	0.051	余量
5	0.048	15.63	10.65	5.40	2.03	3.08	4.70	0.24	0.26	0.060	0.055	余量
技术条件	0.04 ~ 0.09	15.4 ~ 16.3	10.0 ~ 11.5	4.7 ~ 5.9	1.6 ~ 2.3	2.8 ~ 3.3	4.2 ~ 4.5	0.1 ~ 0.3	0.2 ~ 0.4	0.06 ~ 0.10	0.05 ^①	余量

① 指加入量。

1) 合金元素 Cr、Co、W、Mo、Nb、Zr 的变化不大。C、Hf、B 元素随重熔次数的增加而下降, 因为这三个元素对氧的亲合力强, 起脱氧作用的结果。

2) 合金元素铝、钛含量的变化。随重熔次数的增多, 铝含量稍有下降, 钛含量稍有升高, 均不明显。

(2) 合金中杂质元素含量的变化 表 18-44 列出真空感应炉内多次重熔 K640S

合金时，杂质元素含量的变化情况。从表中数据可知：随重熔次数增多，硅、锰、磷、硫含量下降，氧、氮含量明显升高。合金中氧、氮含量的升高，同炉体的漏气率过高有关。随着漏气率的升高，氧、氮增量增加。

表 18-44 多次重熔 K640S 合金时杂质元素含量的变化

重熔次数	元素含量（质量分数，%）					
	Si	Mn	P	S	O	N
新料	0.58	0.55	0.005	0.0035	0.015	0.016
四次重熔	0.58	0.51	0.004	0.0060	0.016	0.024
七次重熔	0.51	0.51	0.003	0.0030	0.020	0.034
十次重熔	0.51	0.50	0.003	0.0030	0.021	0.036
技术条件	0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0	<0.04	<0.04	—	—

（3）微量有害杂质元素含量的变化 表 18-45 列出镍基高温合金返回料，经三次重熔后，微量有害杂质元素的降低情况。经过两次真空感应炉精炼后，合金中有害杂质元素总量（质量分数）降低了 34.5%。由此可见，使用高温合金返回料时，不会出现有害杂质元素的富集。只要精炼工艺合理，这些有害杂质元素的含量会随重熔次数的增加会逐步下降。

表 18-45 镍基高温合金返回料重熔次数与铅、铋含量变化

重熔次数	微量有害元素含量（质量分数，%）		
	Pb	Bi	总量
感应炉一次熔化	0.0003 ~ 0.0005	0.0001 ~ 0.0002	0.00055
真空感应炉二次重熔	0.0003 ~ 0.0004	0.00011 ~ 0.00013	0.00047
真空感应炉三次重熔	0.0002 ~ 0.0003	0.00011 ~ 0.00012	0.00036

3. 返回比对高温合金性能的影响

利用返回料代替新料冶炼高温合金时，返回料的配入量应按不降低合金高温强度和塑性为原则。因此，不同牌号的高温合金应通过试验，确定一个合理的返回料用重，即返回比。返回比是指返回料占炉料总量的质量百分比。

（1）返回料用量对合金中氮、氧含量的影响 图 18-26 示出返回料比例与合金含氮量的关系。这是对铸造高温合金 K444 和 K640S 中含氮量的测量结果。随着返回料用量的增多，合金含氮量升高。K444 合金含氮量的增速较 K640S 合金缓慢。

图 18-27 示出返回料比例与铸造

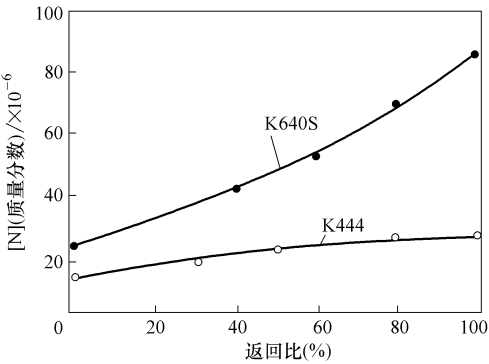


图 18-26 返回料比例与合金含氮量的关系

高温合金含氧量的关系。随着返回比的增加，含氧量的变化不够稳定。因为合金中含氧量与含碳量有关，碳的脱氧情况直接关系到含氧量的变化。

(2) 返回料使用量对合金高温强度的影响 表 18-46 列出返回料比例对 K640S 合金高温持久强度的影响。当返回比为 40% 时，合金在 815℃、180MPa 下的持久断裂时间从 410h 下降到 238.7h，降低了 41.8%。同样，K444 铸造合金当返回比为 40% 时，900℃，274MPa 应力下的持久断裂时间从 300h 下降到 260h，降低了 13.3%。

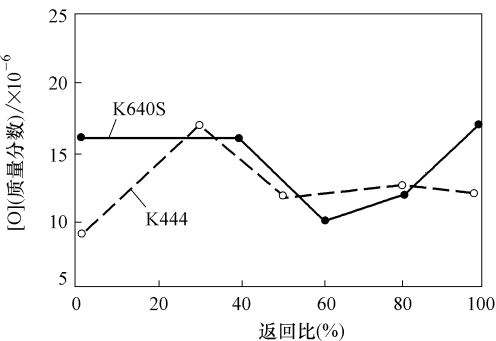


图 18-27 返回料比例与合金含氧量的关系

表 18-46 返回料比例对 K640S 合金高温持久强度的影响

返回料比例 (%)	815℃，180MPa 时持久强度	
	持久时间/h	断裂伸长率 (%)
全新料	410.0	31.2
40	238.7	27.0
60	163.0	33.4
80	151.0	32.1
100	193.0	32.0

图 18-28 示出 K640S 铸造钴基合金返回比与合金疲劳寿命。随着返回比的增加，合金的疲劳寿命明显下降。因为返回比增加时，合金中的含氮量升高，氮化物夹杂数量增多，引发疲劳裂纹的几率显著加大，最终导致合金的疲劳寿命下降。

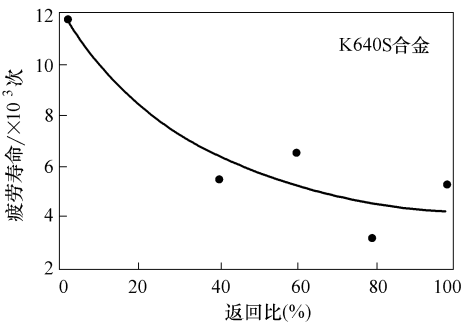


图 18-28 返回比与合金疲劳寿命的关系

总之，增加返回比，对高温合金的持久强度和疲劳寿命产生非常不利的影响。当返回比达到 40% 时，其不利影响明显呈现出来。由此可见，冶炼高温合金时，返回比不宜过高。

表 18-47 列出真空感应炉冶炼 GH4037 合金时，返回比对合金力学性能与成材率的影响。表中数据表明：返回比为 20% 时，对合金的室温力学性能与成材率没有多大影响。同全新料冶炼合金的力学性能基本一致。

表 18-47 返回比对合金力学性能与成材率的影响

炉料	炉数	持久时间/h (800℃, 295MPa)	室温力学性能			成材率 (%)
			σ_b /MPa	δ (%)	φ (%)	
全新料	8	190	794	12.7	17.1	44 ~ 56
20% 返回料	10	185	804	16.7	16.7	46 ~ 56

综合以上情况，可以认为：合理的返回比不会影响合金的性能，过高的返回比会对合金的性能产生不利的影响。合理的返回比应当不超过 30%。

第 19 章 感应炉冶炼用原材料

19.1 原材料在感应炉冶炼中的重要性

19.1.1 原材料为生产优质冶金产品提供物资基础

感应炉冶炼的品种，是具有特殊用途的优质合金钢与合金，对产品的纯净度有很高的要求。例如：高纯铁素体不锈钢要求 $C < 0.0020\%$ （质量分数，下同）、 $N < 0.0050\%$ ；高精度铁镍软磁合金，要求 $S < 0.0010\%$ 、 $P < 0.0020\%$ ，大于 $0.10\mu\text{m}$ 的夹杂物每平方毫米允许有 $10 \sim 20$ 个；镍基高温合金中，要求 $Bi < 0.5 \times 10^{-6}$ 、 $Te < 0.5 \times 10^{-6}$ 、 $Se < 3 \times 10^{-6}$ 、 $Pb < 5 \times 10^{-6}$ 、 $Tl < 5 \times 10^{-6}$ 等。上述有害杂质元素和夹杂物中，部分或全部都是由原材料带入的。其中大部分不能有效去除，一部分很难去除，直接影响合金性能。

19.1.2 原材料的纯度可以弥补冶炼精炼能力的不足

由于受到精炼能力的限制，部分杂质元素，如 P、As、Sn、Sb 等很难去除，甚至不能去除；对 N、O、S、夹杂物等的去除能力有限，还不能完全达到无害水平。因此，在冶炼过程中还必须选用杂质元素含量低的、纯净度高的原材料，以弥补冶炼精炼能力的不足。

总之，在当前感应炉冶炼技术条件下，要生产出杂质元素含量很低的冶金产品时，原材料的纯净度具有重要的作用。生产优质产品必须具有优质的原材料。优质原材料是获得优质产品的重要的基础条件。

19.2 感应炉冶炼用原材料

下面将介绍特殊钢与合金冶炼使用的原材料分类。

19.2.1 冶炼用的纯金属材料

1. 原料纯铁的牌号与化学成分

表 19-1 列出 GB/T 9971—2004 原料纯铁的化学成分。表 19-2 列出太原钢铁公司按照企业标准生产的原料纯铁的化学成分。表 19-3 列出炉外精炼原料纯铁的化学成分。这是各特殊钢厂利用炉外精炼工艺自行研发的原料纯铁代表性化学成分。表 19-4 列出海绵铁产品的质量标准。

表 19-1 原料纯铁的化学成分 (GB/T 9971—2004)

代号	牌号	化学成分 (质量分数,%) ≤								
		C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	Cu
M00108	YT1	0.010	0.06	0.20	0.015	0.012	0.50	0.02	0.02	0.10
M00088	YT2	0.008	0.03	0.12	0.012	0.009	0.05	0.02	0.02	0.08
M00058	YT3	0.005	0.01	0.07	0.009	0.007	0.03	0.03	0.02	0.05

表 19-2 原料纯铁的化学成分^① (企业标准)

牌号	化学成分 (质量分数,%) ≤									特点
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	
YT1F	0.040	0.03	0.10	0.015	0.025	0.10	0.20	0.15	—	一般纯度、沸腾纯铁
YT2F	0.025	0.02	0.035	0.015	0.020	0.10	0.20	0.15	—	高纯度沸腾纯铁
YT3	0.040	0.20	0.30	0.020	0.020	0.10	0.20	0.15	0.65	镇静纯铁
YT4	0.025	0.15	0.30	0.010	0.010	0.10	0.20	0.15	0.10	高纯度镇静纯铁
YT0	0.008	0.05	0.16	0.012	0.009	0.03	0.03	0.03	0.06	超纯镇静纯铁
YT00	0.005	0.03	0.12	0.009	0.006	0.02	0.02	0.02	0.04	超纯镇静纯铁

① 太原钢铁公司生产。

表 19-3 炉外精炼原料纯铁的化学成分

生产厂	化学成分（质量分数,%） ≤							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
抚顺特钢	0.004	0.003	0.03	0.003	0.0010	0.030	0.020	0.050
大连特钢	0.004	0.06	0.08	0.020	0.0090	0.030	0.020	0.050
太原钢厂	0.003	0.03	0.06	0.010	0.0060	0.030	0.030	0.030
长城特钢	0.005	0.08	0.02	0.004	0.0040	0.040	0.040	0.050

生产厂	化学成分（质量分数,%） ≤						
	Al	Ti	N	O	Pb	Sn	As
抚顺特钢	0.030	—	0.0040	0.0081	—	—	—
大连特钢	0.030	—	0.0050	0.0031	—	—	—
太原钢厂	0.030	0.020	—	—	—	—	—
长城特钢	0.050	—	0.0050	0.0045	0.0010	0.0080	0.0100

表 19-4 海绵铁产品的质量标准

等级	化学成分（质量分数,%）					密度 /（g/cm ³ ） ≥
	TFe	M	S	P	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	
	≥		≤			
一级品	92	92	0.01	0.015	4.5	1.90
二级品	90	92	0.02	0.03	5.5	1.80
三级品	90	90	0.02	0.04	6.5	1.75
四级品	88	90	0.03	0.05	7.5	1.75

2. 电解镍的牌号与化学成分

表 19-5 列出电解镍的化学成分。

表 19-5 电解镍的化学成分 (GB/T 6516—1997) (质量分数, %)

牌号		Ni9999	Ni9996	Ni9990	Ni9950	Ni9920
化学成分	镍和钴总量 ≥	99. 99	99. 96	99. 9	99. 5	99. 2
	钴 ≤	0. 005	0. 02	0. 08	0. 15	0. 50
	C	0. 005	0. 01	0. 01	0. 02	0. 10
	Si	0. 001	0. 002	0. 002	—	—
	P	0. 001	0. 001	0. 001	0. 003	0. 02
	S	0. 001	0. 001	0. 001	0. 003	0. 02
	Fe	0. 002	0. 01	0. 02	0. 20	0. 50
	Cu	0. 0015	0. 01	0. 02	0. 04	0. 15
	Zn	0. 001	0. 0015	0. 002	0. 005	—
	As	0. 0008	0. 0008	0. 001	0. 002	—
	Cd	0. 0003	0. 0003	0. 0008	0. 002	—
	Sn	0. 0003	0. 0003	0. 0008	0. 0025	—
	Sb	0. 0003	0. 0003	0. 0008	0. 0025	—
	Pb	0. 0003	0. 001	0. 001	0. 002	0. 005
	Bi	0. 0003	0. 0003	0. 0008	0. 0025	—
	Al	0. 001	—	—	—	—
	Mn	0. 001	—	—	—	—
	Mg	0. 001	0. 001	0. 002	—	—

3. 金属钴的牌号与化学成分

表 19-6 列出金属钴的化学成分。

表 19-6 金属钴的化学成分 (YB/T 255—2000) (质量分数, %)

牌号		Co9998	Co9980	Co9965	Co9925	Co9830
化学成分	Co ≥	99. 98	99. 8	99. 65	99. 25	98. 30
	C	0. 004	0. 005	0. 009	0. 03	0. 1
	S	0. 001	0. 002	0. 003	0. 004	0. 01
	Mn	0. 001	0. 005	0. 01	0. 07	0. 1
	Fe	0. 003	0. 006	0. 05	0. 2	0. 5
	Ni	0. 005	0. 1	0. 2	0. 3	0. 5
	Cu	0. 001	0. 003	0. 02	0. 03	0. 08
	As	0. 0003	0. 0005	0. 001	0. 002	0. 005
	Pb	0. 0003	0. 0004	0. 001	0. 002	—
	Zn	0. 001	0. 002	0. 002	0. 005	—
	Si	0. 01	0. 003	—	—	—
	Cd	0. 0002	0. 0003	0. 001	0. 001	—
	Mg	0. 001	0. 002	—	—	—
	P	0. 001	0. 001	0. 001	—	—
	Al	0. 001	0. 002	—	—	—
	Sn	0. 0003	0. 0003	0. 003	—	—
	Sb	0. 0002	0. 0003	0. 0005	—	—
	Bi	0. 0002	0. 0003	0. 0003	—	—
	杂质总量	0. 02	0. 20	0. 35	0. 75	1. 70

4. 金属铬的牌号与化学成分

表 19-7 列出电解铬的化学成分。表 19-8 列出铝热法金属铬的化学成分。

表 19-7 电解铬的化学成分

牌号	代号	化学成分（质量分数，%）						
		Cr	Fe	Si	C	Al	P	S
		≥	≤					
电解铬 1	DCr1	98. 5	0. 5	0. 03	0. 05	0. 01	0. 004	0. 03
电解铬 2	DCr2	98. 0	0. 8	0. 08	0. 06	0. 03	0. 006	0. 06

牌号	代号	化学成分（质量分数，%）						
		Pb	As	Sb	Sn	O	H	N
		≤						
电解铬 1	DCr1	0. 005	0. 004	0. 004	0. 002	0. 8	0. 06	0. 06
电解铬 2	DCr2	0. 010	0. 004	0. 004	0. 002	1. 0	0. 06	0. 06

表 19-8 铝热法金属铬的化学成分（GB/T 3211—1987）

牌号	化学成分（质量分数，%）							
	Cr	Fe	Si	Al	Cu	C	S	P
	≥	≤						
JCr99-A	99. 0	0. 35	0. 25	0. 30	0. 020	0. 020	0. 020	0. 01
JCr99-B	99. 0	0. 40	0. 30	0. 30	0. 040	0. 020	0. 020	0. 01
JCr98. 5-A	98. 5	0. 45	0. 35	0. 50	0. 040	0. 030	0. 020	0. 01
JCr98. 5-B	98. 5	0. 50	0. 40	0. 50	0. 060	0. 030	0. 020	0. 01
JCr98	98. 0	0. 80	0. 40	0. 80	0. 060	0. 050	0. 030	0. 01

牌号	化学成分（质量分数，%）							
	Pb	Sn	Bi	As	Sb	H	O	N
	≤							
JCr99-A	0. 0005	0. 001	0. 001	0. 001	0. 001	0. 01	0. 50	0. 05
JCr99-B	0. 0005	0. 001	0. 001	0. 001	0. 001	0. 01	0. 50	0. 05
JCr98. 5-A	0. 0005	0. 001	0. 001	0. 001	0. 001	0. 01	0. 50	0. 05
JCr98. 5-B	0. 0005	0. 001	0. 001	0. 001	0. 001	0. 01	0. 50	0. 05
JCr98	0. 0010	0. 001	0. 001	0. 001	0. 001	—	—	—

5. 金属钼的牌号与化学成分

表 19-9 列出钼条的化学成分。

6. 金属钨的牌号与化学成分

表 19-10 列出钨条的化学成分。

7. 金属钽的牌号与化学成分

表 19-11 列出金属钒的化学成分。

表 19-9 钼条的化学成分（GB/T 3462—1982）

牌号	化学成分（质量分数，%）							
	Mo	Pb	Bi	Sn	Sb	Cd	Fe	Ni
Mo-1	余量	—	—	—	—	—	0.006	0.003
Mo-2	余量	—	—	—	—	—	0.006	0.003
Mo-3	余量	—	—	—	—	—	0.010	0.005
Mo-4	余量	—	—	—	—	—	—	—

牌号	化学成分（质量分数，%）							
	Al	Si	Ca	Mg	P	C	O	N
Mo-1	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.02	0.003	0.003
Mo-2	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.01	0.003	0.003
Mo-3	0.005	0.010	0.004	0.004	0.005	0.02	0.005	—
Mo-4	0.005	0.010	0.004	0.004	0.005	0.05	0.008	—

表 19-10 钨条的化学成分（GB/T 3459—1996）

牌号	化学成分（质量分数，%）							
	W	Pb	Bi	Sn	Sb	As	Fe	Ni
W-1	余量	—	—	—	—	—	0.005	0.003
W-2	余量	—	—	—	—	—	0.005	0.003
W-3	余量	—	—	—	—	—	0.01	0.005
W-4	余量	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.05	0.3

牌号	化学成分（质量分数，%）								
	Al	Si	Ca	Mg	Mo	P	C	O	N
W-1	0.002	0.003	0.003	0.002	0.01	0.001	0.005	0.003	0.003
W-2	0.002	0.003	0.003	0.002	0.01	0.001	0.008	0.003	0.003
W-3	0.005	0.01	0.005	0.005	0.2	0.002	0.01	0.005	—
W-4	0.005	0.01	0.005	0.01	0.2	0.005	0.01	0.008	—

表 19-11 金属钒的化学成分

代号	化学成分（质量分数，%）							
	V	Fe	Cr	Al	Si	O	N	C
V-1	余量	0.005	0.006	0.005	0.004	0.025	0.006	0.01
V-2	余量	0.02	0.02	0.01	0.004	0.035	0.01	0.02
V-3	99.5	0.10	0.10	0.05	0.05	0.08	—	—
V-4	99.6	0.15	0.15	0.08	0.08	0.10	—	—

8. 金属铌的牌号与化学成分

表 19-12 列出铌条的化学成分。

表 19-12 铌条的化学成分（GB/T 6896—1998）

牌号	化学成分（质量分数，%）													
	Nb	Ta	O	N	C	Si	Fe	W	Mo	Ti	Al	Cu	Cr	P
		≤												
Nb-01	余量	0.1	0.05	0.03	0.02	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	—	0.003	—	—
Nb-1	余量	0.25	0.15	0.05	0.03	0.006	0.03	0.01	0.005	0.01	—	0.003	—	—
Nb-2	余量	2.0	0.1	0.1	0.1	0.03	0.1	—	—	—	0.01	0.003	0.003	0.02

9. 金属钽与钽铌合金的牌号与化学成分

表 19-13 列出钽及钽合金棒材的化学成分。

表 19-13 钽及钽合金棒材的化学成分（GB/T 14841—1993）

牌号	化学成分（质量分数,%）												
	Ta	Nb	Fe	Si	Ni	W	Mo	Ti	Nb	O	C	H	N
	主成分		杂质含量 ≤										
Ta1	余量	—	0.005	0.005	0.01	0.01	0.01	0.005	0.05	0.015	0.01	0.0015	0.01
Ta2		1.5 ~ 3.5	0.03	0.02		0.04	0.02	0.01	0.1	0.03	0.02	0.005	0.025
TaNb3				—									
TaNb20				17 ~ 23									
FTa1		—	0.01	0.005		0.01	0.01	0.005	0.05	0.01	0.002	0.01	
FTa2			0.03	0.03		0.04	0.02	0.01	0.01	0.035	0.05	0.005	0.03

10. 金属铝的牌号与化学成分

重熔用铝锭、精铝锭的化学成分见表 19-14 和表 19-15。

表 19-14 重熔用铝锭的化学成分（GB/T 1196—2002）

牌号	化学成分（质量分数,%）								
	Al	Fe	Si	Cu	Ga	Mg	Zn	其他每种	总和
	≥	杂质含量 ≤							
Al99.90	99.90	0.07	0.05	0.005	0.02	0.01	0.025	0.01	0.10
Al99.85	99.85	0.12	0.08	0.005	0.03	0.02	0.03	0.015	0.15
Al99.70A	99.70	0.20	0.10	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.30
Al99.70	99.70	0.20	0.12	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.30
Al99.60	99.60	0.25	0.16	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.40
Al99.50	99.50	0.30	0.22	0.02	0.03	0.05	0.05	0.03	0.50
Al99.00	99.00	0.50	0.42	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	1.00

表 19-15 重熔用精铝锭的化学成分 (GB/T 8644—2000)

牌号	Al ≥	化学成分 (质量分数,%)						
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	其他每种	总和
		杂质含量 ≤						
Al99.996	99.996	0.0010	0.0010	0.0015	0.001	0.001	0.001	0.004
Al99.993	99.993	0.0015	0.0013	0.0030	0.001	0.001	0.001	0.007
Al99.99	99.99	0.0030	0.0030	0.0050	0.002	0.002	0.001	0.04
Al99.95	99.95	0.02	0.02	0.01	0.005	0.002	0.005	0.05

11. 金属钛的牌号与化学成分

表 19-16 列出工业纯钛的化学成分。表 19-17 列出海绵钛的化学成分。

表 19-16 工业纯钛的化学成分

牌号	Ti	化学成分 (质量分数,%)						
		Fe	C	N	H	O	单一	总和
		杂质含量 ≤						
TAD	余量	0.03	0.03	0.01	0.015	0.05	0.1	0.4
TA0	余量	0.15	0.10	0.03	0.015	0.15	0.1	0.4
TA1	余量	0.25	0.10	0.05	0.015	0.20	0.1	0.4
TA2	余量	0.30	0.10	0.05	0.015	0.25	0.1	0.4
TA3	余量	0.40	0.10	0.05	0.015	0.30	0.1	0.4

表 19-17 海绵钛的化学成分 (GB/T 2524—2002)

产品等级	产品牌号	化学成分(质量分数,%)										布氏硬度
		Ti ≥	杂质含量 ≤									HBW(10/14700/30) ≤
			Fe	Si	Cl	C	N	O	Mn	Mg	H	
0级	MHT-100	99.7	0.06	0.02	0.06	0.02	0.02	0.06	0.01	0.06	0.005	100
1级	MHT-110	99.6	0.10	0.03	0.08	0.03	0.02	0.08	0.01	0.07	0.005	110
2级	MHT-125	99.5	0.15	0.03	0.10	0.03	0.03	0.10	0.02	0.07	0.005	125
3级	MHT-140	99.3	0.20	0.03	0.15	0.03	0.04	0.15	0.02	0.08	0.010	140
4级	MHT-160	99.1	0.30	0.04	0.15	0.04	0.05	0.20	0.03	0.09	0.012	160
5级	MHT-200	98.5	0.40	0.06	0.30	0.05	0.10	0.30	0.08	0.15	0.030	200

12. 金属锰的牌号与化学成分

表 19-18 列出电解金属锰的化学成分。表 19-19 列出电解重熔法金属锰的化学成分。表 19-20 列出电硅热法金属锰的化学成分。

13. 金属硅的牌号与化学成分

表 19-21 列出金属硅的技术条件。

表 19-18 电解金属锰的化学成分 (YB/T 051—2003)

牌号		化学成分（质量分数,%）													
		Mn≥		C	S	P	Si≤		Se	Fe≤		Ca	Mg	K	Na
		I	II				≤	≤		≤	I				
高纯级	DJMnA	99.94	99.9	0.01	0.0035	0.001	0.0015	0.01	0.0005	0.006	0.01	0.004	0.004	0.001	0.001
	DJMnB	99.88	99.8	0.02	0.02	0.001	0.004	0.01	0.07	0.01	0.02	0.005	0.005	0.001	0.001
普通级	DJMnC	99.9	99.9	0.02	0.035	0.001	0.008	0.01	0.06	0.01	0.02	—	—	—	—
	DJMnD	99.8	99.7	0.03	0.04	0.001	0.010	0.02	0.02	0.01	0.03	—	—	—	—

表 19-19 电解重熔法金属锰的化学成分 (GB/T 2774—2006)

牌号	化学成分 (质量分数,%)					
	Mn	C	Si	Fe	P	S
	≥	≤				
JCMn98	98.0	0.04	0.3	1.5	0.02	0.04
JCMn97	97.0	0.05	0.4	2.0	0.03	0.04
JCMn95	95.0	0.06	0.5	3.0	0.04	0.05

表 19-20 电硅热法金属锰的化学成分 (GB/T 2774—2006)

牌号	化学成分 (质量分数,%)					
	Mn	C	Si	Fe	P	S
	≥	≤				
JMn98	98.0	0.05	0.3	1.5	0.03	0.02
JMn97-A	97.0	0.05	0.4	2.0	0.03	0.02
JMn97-B	97.0	0.08	0.6	2.0	0.04	0.03
JMn96-A	96.5	0.05	0.5	2.3	0.03	0.02
JMn96-B	96.0	0.10	0.8	2.3	0.04	0.03
JMn95-A	95.0	0.15	0.5	2.8	0.03	0.02
JMn95-B	95.0	0.15	0.8	3.0	0.04	0.03
JMn93	93.5	0.20	1.5	3.0	0.04	0.03

表 19-21 金属硅的技术条件 (GB 2881—1991)

名称	牌号	化学成分（质量分数,%）				应用范围
		Si ≥	杂质含量 ≤			
			Fe	Al	Ca	
A 级硅	Si-A	99.3	0.4	0.2	0.1	化学用硅
B 级硅	Si-B	99.0	0.5	0.3	0.2	
一级硅	Si-1	98.5	0.6	—	0.3	冶金用硅
二级硅	Si-2	98.0	0.7	—	0.5	
三级硅	Si-3	97.0	1.0	—	1.0	

14. 钙、镁的牌号与化学成分

表 19-22 给出金属钙的化学成分。表 19-23 列出镁锭的化学成分。

表 19-22 金属钙的化学成分 (GB/T 4864—1995)

牌号	化学成分 (质量分数,%)									
	Ca ≥	杂质含量 ≤								
		Cl	N	Mg	Cu	Ni	Mn	Si	Fe	Al
Ca-04	99.99	0.005	0.0015	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
Ca-03	99.90	0.065	0.01	0.012	0.005	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001
Ca-1	99.50	0.15	0.02	0.03	0.01	0.002	0.004	0.004	0.005	0.01
Ca-2	99.00	0.20	0.05	0.10	0.03	0.004	0.008	0.008	0.02	0.02
Ca-3	98.50	0.35	0.10	0.30	0.08	0.005	0.02	0.01	0.03	0.03

表 19-23 镁锭的化学成分 (GB/T 3499—2003)

牌号	化学成分 (质量分数,%)											
	Mg ≥	杂质含量 ≤										
		Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Cl	Ti	Pb	Zn	其他单个 杂质总和
Mg9998	99.98	0.002	0.003	0.0005	0.0005	0.004	0.002	0.002	0.001	0.001	—	0.005
Mg9995	99.95	0.003	0.01	0.001	0.002	0.01	0.01	0.003	—	—	0.01	0.005
Mg9990	99.90	0.04	0.02	0.001	0.004	0.02	0.03	0.005	—	—	—	0.01
Mg9980	99.80	0.05	0.03	0.002	0.02	0.05	0.05	0.005	—	—	—	0.05

15. 稀土金属及合金的牌号与化学成分

表 19-24 列出金属镧的化学成分。表 19-25 列出金属铈的化学成分。表 19-26 给出金属钇的化学成分。表 19-27 列出混合稀土金属的化学成分。表 19-28 给出稀土硅铁合金的化学成分。

表 19-24 金属镧的化学成分 (GB/T 15677—1995)

牌号	化学成分 (质量分数,%)											
	RE ≥	La/RE ≥	杂质含量 ≤									
			稀土杂质		非稀土杂质							
			(Ce + Pr + Nd + Sm + Y) / RE	Fe	Si	Ca	Mg	Al	C	P	S	Cl ⁻
La-2	99.0	99.9	0.1	0.05	0.03	0.01	0.05	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03
La-3	98.5	99.5	0.5	0.10	0.04	0.02	0.05	0.05	0.05	0.01	0.02	0.03
La-4	98.0	99.0	1.0	0.30	0.05	0.03	0.10	0.07	0.05	—	—	—
La-13	98.0	90.0	10.0	0.50	0.07	0.03	0.10	0.07	—	—	—	—

表 19-25 金属铈的化学成分 (GB/T 2525—1996)

牌号	化学成分 (质量分数,%)							
	RE ≥	Ce/RE ≥	杂质含量 ≤					
			稀土杂质	非稀土杂质				
			(La + Pr + Nd + Sm + Y) /RE	Fe	S	Si	Al	C
Ce-2	98.5	99.9	0.1	0.3	0.02	0.01	0.5	0.05
Ce-3	98.5	99.5	0.5	0.5				0.08
Ce-4	98.0	99	1	0.5				
Ce-5	98.0	98	2	0.5				

表 19-26 金属钇的化学成分 (GB/T 13559—1992)

牌号	化学成分 (质量分数,%)										
	RE ≥	Y/RE ≥	杂质含量 ≤								
			稀土杂质	非稀土杂质							
			(其他稀土元素总和) /RE	Si	Fe	Ca	O	Ta + Ti	C	Ni	Mg
Y-04	99.0	99.99	0.01	0.01	0.01	0.01	0.3	0.20	0.02	0.05	0.01
Y-2	98.5	99.9	0.1	0.05	0.05	0.05	0.4	0.25	0.03	0.10	0.05
Y-4	98.0	99.0	1.0	0.05	0.10	0.15	0.5	0.40	0.05	0.30	0.10

表 19-27 混合稀土金属的化学成分 (GB/T 4153—1993)

牌号	化学成分 (质量分数,%)							
	RE ≥	Ce/RE ≥	La/RE ≥	杂质含量 ≤				
				Fe	Si	S	P	
RECe-48	99	48	—	0.5	0.07	0.02	0.01	
RECe-45	98	45		1.0	0.15			
RELa-80	99	—	80	0.5	0.07			
RELa-40	98		40	1.0	0.20			

表 19-28 稀土硅铁合金的化学成分 (GB/T 4137—2004)

牌 号	化学成分（质量分数,%）						
	RE	Ce/RE ≥	Si	Mn	Ca	Ti	Fe
			≤				
195023	21.0 ~ 24.0	46	44.0	2.5	5.5	2.0	余量
195026	≥24.0 ~ 27.0	46	43.0	2.5	5.0	2.0	余量
195029	≥27.0 ~ 30.0	46	42.0	2.0	5.0	2.0	余量
195032	≥30.0 ~ 33.0	46	40.0	2.0	4.0	1.0	余量
195035	≥33.0 ~ 36.0	46	39.0	2.0	4.0	1.0	余量
195038	≥36.0 ~ 39.0	46	38.0	2.0	4.0	1.0	余量
195041	≥39.0 ~ 42.0	46	37.0	2.0	4.0	1.0	余量

19.2.2 冶炼用铁合金

铁合金是由金属元素与铁组成的合金。铁合金主要用于钢或铁基合金的加入剂。以铁合金形式使用时，具有降低熔点、节省能源和降低生产费用等优点。

1. 硅铁的牌号与化学成分

表 19-29 列出低碳硅铁的化学成分。表 19-30 列出中碳硅铁的化学成分。

表 19-29 低碳硅铁的化学成分（YB/T 4114—2003）

牌号	化学成分（质量分数，%）												
	Si	Al	Ca	Mn	Cr	P	S	C	Ti	Mg	Ni	Cu	V
		≤											
FeSi77Al0.1-A	76.0 ~ 80.0	0.10	0.100	0.10	0.05	0.04	0.005	0.030	0.050	0.10	0.10	0.10	0.05
FeSi77Al0.1-B	76.0 ~ 80.0	0.10	0.050	0.10	0.03	0.02	0.004	0.015	0.020	—	—	—	—
FeSi77Al0.05	76.0 ~ 80.0	0.05	0.050	0.10	0.03	0.02	0.004	0.015	0.015	—	—	—	—
FeSi77Al0.03	76.0 ~ 80.0	0.03	0.035	0.10	0.03	0.02	0.004	0.015	0.015	—	—	—	—

表 19-30 中碳硅铁的化学成分（GB/T 2272—1987）

牌号	化学成分（质量分数,%）							
	Si	C	Mn	Cr	P	Al	Ca	S
		≤						
FeSi90Al1.5	87.0～95.0	0.2	0.4	0.2	0.04	1.5	1.5	0.02
FeSi90Al3	87.0～95.0	0.2	0.4	0.2	0.04	3.0		
FeSi75Al0.5-A	74.0～80.0	0.1	0.4	0.3	0.035	0.5	1.0	
FeSi75Al0.5-B	72.0～80.0	0.2	0.5	0.5	0.04			
FeSi75Al1.0-A	74.0～80.0	0.1	0.4	0.3	0.035	1.0		
FeSi75Al1.0-B	72.0～80.0	0.2	0.5	0.5	0.04			
FeSi75Al1.5-A	74.0～80.0	0.1	0.4	0.3	0.035	1.5		
FeSi75Al1.5-B	72.0～80.0	0.2	0.5	0.5	0.04	1.5		
FeSi75Al2.0-A	74.0～80.0	0.1	0.4	0.3	0.035	2.0		
FeSi75Al2.0-B	74.0～80.0	0.1	0.4	0.3	0.04			
FeSi75Al2.0-C	72.0～80.0	0.2	0.5	0.5	0.04			
FeSi75A	74.0～80.0	0.1	0.4	0.3	0.035	—	—	
FeSi75B	74.0～80.0	0.1	0.4	0.3	0.04			
FeSi75C	72.0～80.0	0.2	0.5	0.5	0.04			
FeSi65	65.0～72.0	—	0.6	0.5	0.04			
FeSi45	40.0～47.0	—	0.7	0.5	0.04			

2. 锰铁的牌号与化学成分

表 19-31 列出电炉锰铁的化学成分。

表 19-31 电炉锰铁的化学成分（GB/T 3795—2006）

类别	牌号	化学成分（质量分数,%）						
		Mn	C	Si		P		S
				I	Ⅱ	I	Ⅱ	
			≤					
低碳锰铁	FeMn88C0.2	85.0 ~ 92.0	0.2	1.0	2.0	0.10	0.30	0.02
	FeMn84C0.4	80.0 ~ 87.0	0.4	1.0	2.0	0.15	0.30	0.02
	FeMn84C0.7	80.0 ~ 87.0	0.7	1.0	2.0	0.20	0.30	0.02
中碳锰铁	FeMn82C1.0	78.0 ~ 85.0	1.0	1.5	2.0	0.20	0.35	0.03
	FeMn82C1.5	78.0 ~ 85.0	1.5	1.5	2.0	0.20	0.35	0.03
	FeMn78C2.0	75.0 ~ 82.0	2.0	1.5	2.5	0.20	0.40	0.03
高碳锰铁	FeMn78C8.0	75.0 ~ 82.0	8.0	1.5	2.5	0.20	0.33	0.03
	FeMn74C7.5	70.0 ~ 77.0	7.5	2.0	3.0	0.25	0.38	0.03
	FeMn68C7.0	65.0 ~ 72.0	7.0	2.5	4.5	0.25	0.40	0.03

3. 铬铁的牌号与化学成分

表 19-32 列出纯净铬铁的化学成分。表 19-33 列出真空法微碳铬铁的化学成分。表 19-34 列出铝（硅）热法铬铁的化学成分。

表 19-32 纯净铬铁的化学成分

牌号	代号	化学成分（质量分数,%）				
		Cr	C	Si	P	S
		≥	≤			
纯铬 1	CCr01	65	0.01	1.0	0.025	0.03
纯铬 2	CCr02	65	0.02	1.0	0.030	0.03

表 19-33 真空法微碳铬铁的化学成分（GB 5684—1987）

牌号	化学成分（质量分数,%）						
	Cr	C	Si		P		S
			I	Ⅱ	I	Ⅱ	
	≥	≤					
ZKFeCr67C0.010	67.0	0.010	1.0	2.0	0.025	0.030	0.03
ZKFeCr67C0.020	67.0	0.020	1.0	2.0	0.025	0.030	0.03
ZKFeCr65C0.010	65.0	0.010	1.0	2.0	0.025	0.035	0.04
ZKFeCr65C0.030	65.0	0.030	1.0	2.0	0.025	0.035	0.04
ZKFeCr65C0.050	65.0	0.050	1.0	2.0	0.025	0.035	0.04
ZKFeCr65C0.100	65.0	0.100	1.0	2.0	0.025	0.035	0.04

注：真空法微碳铬铁出厂前应分析锰和氮含量，其数据供参考。

表 19-34 铝（硅）热法铬铁的化学成分（GB 5683—1987）

类别	牌号	化学成分（质量分数,%）									
		Cr			C	Si		P		S	
		范围	I	II		I	II	I	II	I	II
			≥	≤							
微碳	FeCr69C0. 03	63. 0 ~ 75. 0	—	—	0. 03	1. 0	—	0. 03	—	0. 025	—
	FeCr55C3	—	60. 0	52. 0	0. 03	1. 5	2. 0	0. 03	0. 04	0. 03	—
	FeCr69C0. 06	63. 0 ~ 75. 0	—	—	0. 06	1. 0	—	0. 03	—	0. 025	—
	FeCr55C6	—	60. 0	52. 0	0. 06	1. 5	2. 0	0. 04	0. 06	0. 03	—
	FeCr69C0. 10	63. 0 ~ 75. 0	—	—	0. 10	1. 0	—	0. 03	—	0. 025	—
	FeCr55C10	—	60. 0	52. 0	0. 10	1. 5	2. 0	0. 04	0. 06	0. 03	—
	FeCr69C0. 15	63. 0 ~ 75. 0	—	—	0. 15	1. 0	—	0. 03	—	0. 025	—
	FeCr55C15	—	60. 0	52. 0	0. 15	1. 5	2. 0	0. 04	0. 06	0. 03	—
低碳	FeCr69C0. 25	63. 0 ~ 75. 0	—	—	0. 25	1. 5	—	0. 03	—	0. 025	—
	FeCr55C25	—	60. 0	52. 0	0. 25	2. 0	3. 0	0. 04	0. 06	0. 03	0. 05
	FeCr69C0. 50	63. 0 ~ 75. 0	—	—	0. 50	1. 5	—	0. 03	—	0. 025	—
	FeCr55C50	—	60. 0	52. 0	0. 50	2. 0	3. 0	0. 04	0. 06	0. 03	0. 05
中碳	FeCr69C1. 0	63. 0 ~ 75. 0	—	—	1. 0	1. 5	—	0. 03	—	0. 025	—
	FeCr55C100	—	60. 0	52. 0	1. 0	2. 5	3. 0	0. 04	0. 06	0. 03	0. 05
	FeCr69C2. 0	63. 0 ~ 75. 0	—	—	2. 0	1. 5	—	0. 03	—	0. 025	—
	FeCr55C200	—	60. 0	52. 0	2. 0	2. 5	3. 0	0. 04	0. 06	0. 03	0. 05
	FeCr69C4. 0	63. 0 ~ 75. 0	—	—	4. 0	1. 5	—	0. 03	—	0. 025	—
	FeCr55C400	—	60. 0	52. 0	4. 0	2. 5	3. 0	0. 04	0. 06	0. 03	0. 05
高碳	FeCr67C6. 0	62. 0 ~ 72. 0	—	—	6. 0	3. 0	—	0. 03	—	0. 04	0. 06
	FeCr55C600	—	60. 0	52. 0	6. 0	3. 0	5. 0	0. 04	0. 06	0. 04	0. 06
	FeCr67C9. 5	62. 0 ~ 72. 0	—	—	9. 5	3. 0	—	0. 03	—	0. 04	0. 06
	FeCr55C1000	—	60. 0	52. 0	10. 0	3. 0	5. 0	0. 04	0. 06	0. 04	0. 06

4. 钨铁、钼铁的牌号与化学成分

表 19-35 列出钨铁的化学成分。表 19-36 列出钼铁的化学成分。

5. 钒铁、钛铁的牌号与化学成分

表 19-37 列出钒铁的化学成分。表 19-38 列出钛铁的化学成分。

6. 硼铁、铈铁的牌号与化学成分

表 19-39 列出硼铁的化学成分。表 19-40 列出铈铁化学成分。

表 19-35 钨铁的化学成分 (GB/T 3648—1996)

牌号	化学成分 (质量分数,%)											
	W	C	P	S	Si	Mn	Cu	As	Bi	Pb	Sb	Sn
		≤										
FW80-A	75.0 ~ 85.0	0.10	0.03	0.06	0.5	0.25	0.10	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06
FW80-B		0.30	0.04	0.07	0.7	0.35	0.12	0.08	—	—	0.05	0.08
FW80-C		0.40	0.05	0.08	0.7	0.50	0.15	0.10	—	—	0.05	0.08
FW70	≥70	0.80	0.06	0.10	1.0	0.60	0.18	0.10	—	—	0.05	0.10

表 19-36 钼铁的化学成分 (GB/T 3649—1987)

牌号	化学成分（质量分数,%）							
	Mo	Si	S	P	C	Cu	Sb	Sn
		≤						
FeMo70	65.0 ~ 75.0	1.5	0.10	0.05	0.10	0.5	—	—
FeMo70Cu1	65.0 ~ 75.0	2.0	0.10	0.05	0.10	1.0	—	—
FeMo70Cu1.5	65.0 ~ 75.0	2.5	0.20	0.10	0.10	1.5	—	—
FeMo60-A	55.0 ~ 65.0	1.0	0.10	0.04	0.10	0.5	0.04	0.04
FeMo60-B	55.0 ~ 65.0	1.5	0.10	0.05	0.10	0.5	0.05	0.06
FeMo60-C	55.0 ~ 65.0	2.0	0.15	0.05	0.20	1.0	0.08	0.08
FeMo60	≥60.0	2.0	0.10	0.05	0.15	0.5	0.04	0.04
FeMo55-A	≥55.0	1.0	0.10	0.08	0.20	0.5	0.05	0.06
FeMo55-B	≥55.0	1.5	0.15	0.10	0.25	1.0	0.08	0.08

表 19-37 钒铁的化学成分 (GB/T 4139—2004)

牌号	化学成分（质量分数,%）						
	V	C	Si	P	S	Al	Mn
		≤					
FeV40-A	38.0 ~ 45.0	0.60	2.0	0.08	0.06	1.5	—
FeV40-B	38.0 ~ 45.0	0.80	3.0	0.15	0.10	2.0	—
FeV50-A	48.0 ~ 55.0	0.40	2.0	0.06	0.04	1.5	—
FeV50-B	48.0 ~ 55.0	0.60	2.5	0.10	0.05	2.0	—
FeV60-A	58.0 ~ 65.0	0.40	2.0	0.06	0.04	1.5	—
FeV60-B	58.0 ~ 65.0	0.60	2.5	0.10	0.05	2.0	—
FeV80-A	78.0 ~ 82.0	0.15	1.5	0.05	0.04	1.5	0.50
FeV80-B	78.0 ~ 82.0	0.20	1.5	0.06	0.05	2.0	0.50

表 19-38 钛铁的化学成分（GB/T 3282—2006）

牌号	化学成分（质量分数，%）							
	Ti	Al	Si	P	S	C	Cu	Mn
		≤						
FeTi30-A	25.0 ~ 35.0	8.0	4.5	0.05	0.03	0.10	0.20	2.5
FeTi30-B	25.0 ~ 35.0	8.5	5.0	0.06	0.04	0.15	0.20	2.5
FeTi40-A	35.0 ~ 45.0	9.0	3.5	0.05	0.03	0.10	0.20	2.5
FeTi40-B	35.0 ~ 45.0	9.5	4.0	0.07	0.04	0.15	0.20	2.5
FeTi70-A	65.0 ~ 75.0	3.0	0.5	0.04	0.03	0.10	0.20	1.0
FeTi70-B	65.0 ~ 75.0	5.0	4.0	0.06	0.03	0.20	0.20	1.0
FeTi70-C	65.0 ~ 75.0	7.0	5.0	0.08	0.04	0.30	0.20	1.0

表 19-39 硼铁的化学成分（GB/T 5682—1995）

类别	牌号		化学成分（质量分数,%）						
			B	C	Si	Al	P	S	Cu
				≤					
低碳	FeB23C0.05		≥20.0 ~ 25.0	0.05	2.0	3.0	0.015	0.01	0.05
	FeB22C0.1		≥19.0 ~ 25.0	0.1	4.0	3.0	0.03	0.01	—
	FeB17C0.1		≥14.0 ~ 19.0	0.1	4.0	6.0	0.1	0.01	—
	FeB12C0.1		≥9.0 ~ 14.0	0.1	4.0	6.0	0.1	0.01	—
中碳	FeB20C0.5	A	≥19.0 ~ 21.0	0.5	4.0	0.05	0.1	0.01	—
		B		0.5	4.0	0.5	0.2	0.01	—
	FeB18C0.5	A	≥17.0 ~ 19.0	0.5	4.0	0.05	0.1	0.01	—
		B		0.5	4.0	0.5	0.2	0.01	—
	FeB16C1.0		≥15.0 ~ 17.0	1.0	4.0	0.5	0.2	0.01	—
	FeB14C1.0		≥13.0 ~ 15.0	1.0	4.0	0.5	0.2	0.01	—
	FeB12C1.0		≥9.0 ~ 13.0	1.0	4.0	0.5	0.2	0.01	—

表 19-40 铌铁的化学成分（GB 7737—1997）

牌号	化学成分（质量分数，%）														
	Nb + Ta	Ta	Al	Si	C	S	P	W	Mn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Ti
		≤													
FeNb70	70 ~ 80	0.5	3.8	1.5	0.04	0.03	0.04	0.3	0.8	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.3
FeNb60-A	60 ~ 70	0.5	2.5	2.0	0.05	0.03	0.05	0.2	1.0	0.02	0.02	—	—	—	—
FeNb60-B	60 ~ 70	3.0	3.0	3.0	0.3	0.1	0.3	1.5	—	—	—	—	—	—	—
FeNb50	50 ~ 60	0.5	2.0	2.5	0.05	0.03	0.05	0.1	—	—	—	—	—	—	—
FeNb20	15 ~ 25	2.0	3.0	11	0.3	0.1	0.3	1.0	—	—	—	—	—	—	—

注：FeNb60-B、FeNb20 两个牌号是以铌铁精矿为原料生产的。

7. 含氮金属和含氮铁合金的牌号与化学成分

表 19-41 列出氮化金属锰的化学成分。表 19-42 列出氮化金属钒的化学成分。表 19-43 列出氮化锰铁的化学成分。表 19-44 列出氮化铬铁的化学成分。表 19-45 列出高氮级氮化铬铁化学成分。

表 19-41 氮化金属锰的化学成分

牌 号	化学成分（质量分数,%）							
	Mn	N	C		P		Si	S
			I	II	I	II		
	≥	≤						
JMnN4	90.0	≥4 ~6	0.05	0.10	0.01	0.05	1.0	0.05
JMnN6	90.0	>6	0.05	0.10	0.01	0.05	1.0	0.05

表 19-42 氮化金属钒的化学成分

牌号	化学成分（质量分数,%）					
	V	N	C	Si	P	S
				≤		
VN10	77 ~81	10 ~12	8 ~10	0.25	0.03	0.01
VN12	76 ~80	12 ~14	8 ~10	0.25	0.03	0.01
VN14	76 ~80	14 ~16	8 ~10	0.25	0.03	0.01

表 19-43 氮化锰铁的化学成分

牌号	化学成分（质量分数,%）						
	Mn	N	C	Si	P	S	Fe
	≥		≤				
NMn-1	76.0	4.0	1.0	2.0	0.03	0.03	余量
NMn-2	74.0	4.0	1.5	2.5	0.03	0.03	余量
NMn-3	70.0	3.0	1.5	2.5	0.03	0.03	余量

表 19-44 氮化铬铁的化学成分（YB/T 5140—1993）

牌号	化学成分（质量分数,%）					
	Cr	N	C	Si	P	S
	≥		≤			
FeNCr3-A	60.0	3.0	0.030	1.5	0.03	0.04
FeNCr3-B	60.0	5.0	0.060	2.5	0.03	0.04
FeNCr6-A	60.0	3.0	0.060	1.5	0.03	0.04
FeNCr6-B	60.0	5.0	0.060	2.5	0.03	0.04
FeNCr10-A	60.0	3.0	0.10	1.5	0.03	0.04
FeNCr10-B	60.0	5.0	0.10	2.5	0.03	0.04

表 19-45 高氮级氮化铬铁的化学成分

牌号	化学成分（质量分数,%）								
	Cr	N	Si		C			P	S
			I	II	I	II	III		
	≥		≤						
FeCrN8	60.0	8.0	1.5	2.0	0.03	0.06	0.10	0.03	0.04
FeCrN10	60.0	10.0	1.5	2.0	0.03	0.06	0.10	0.03	0.04

19.2.3 脱氧剂和微合金化用合金

1. 脱氧剂用合金的牌号与化学成分

表 19-46 列出镍镁合金的化学成分。表 19-47 列出硅钙合金的化学成分。表 19-48 列出硅钙合金粉剂的化学成分。表 19-49 列出硅锰合金的化学成分。表 19-50 列出硅钡合金的化学成分。表 19-51 列出硅钡铝合金的化学成分。表 19-52 列出硅钙钡铝合金的化学成分。

表 19-46 镍镁合金的化学成分

牌号	化学成分（质量分数,%）		
	Ni + Co	Mg	Ce
NiMg-15	80.0 ~ 85.0	14 ~ 16	0.5 ~ 1.0
NiMg-20	75.0 ~ 80.0	18 ~ 22	0.5 ~ 1.0
NiMg-50	45.0 ~ 55.0	48 ~ 52	0.5 ~ 1.0

表 19-47 硅钙合金的化学成分（YB/T 5051—1997）

牌号	化学成分（质量分数,%）					
	Ca ≥	Si	C	Al	P	S
			≤			
Ca31Si60	31	55 ~ 65	1.0	2.4	0.04	0.05
Ca28Si60	28	55 ~ 65	1.0	2.4	0.04	0.05
Ca24Si60	24	55 ~ 65	1.0	2.5	0.04	0.04
Ca20Si55	20	50 ~ 60	1.0	2.5	0.04	0.04
Ca16Si55	16	50 ~ 60	1.0	2.5	0.04	0.04

表 19-48 硅钙合金粉剂的化学成分

牌号	化学成分（质量分数,%）					
	Ca	Si	Al	P	S	C
	≥		≤			
SiCa30F	30	50	2.4	0.04	0.06	0.8
SiCa28F	28	50	2.4	0.04	0.06	0.8

注：粉剂粒度为 0.02 ~ 1.0mm，小于 0.1mm 不超过 8%。

表 19-49 硅锰合金的化学成分 (GB/T 4008—2006)

牌号	化学成分（质量分数,%）						
	Mn	Si	C	P			S
				I	Ⅱ	Ⅲ	
			≤				
FeMn64Si27	60.0 ~ 67.0	25.0 ~ 28.0	0.5	0.10	0.15	0.25	0.04
FeMn67Si23	63.0 ~ 70.0	22.0 ~ 25.0	0.7	0.10	0.15	0.25	0.04
FeMn68Si22	65.0 ~ 72.0	20.0 ~ 23.0	1.2	0.10	0.15	0.25	0.04
FeMn64Si23	60.0 ~ 67.0	20.0 ~ 25.0	1.2	0.10	0.15	0.25	0.04
FeMn68Si18	65.0 ~ 72.0	17.0 ~ 20.0	1.8	0.10	0.15	0.25	0.04
FeMn64Si18	60.0 ~ 67.0	17.0 ~ 20.0	1.8	0.10	0.15	0.25	0.04
FeMn68Si16	65.0 ~ 72.0	14.0 ~ 17.0	2.5	0.10	0.15	0.25	0.04
FeMn64Si16	60.0 ~ 67.0	14.0 ~ 17.0	2.5	0.20	0.25	0.30	0.05

表 19-50 硅钡合金的化学成分 (GB/T 15710—1997)

牌号	化学成分 (质量分数,%)						
	Ba	Si	Al	Mn	C	P	S
	≥		≤				
FeBa30Si35	30.0	35.0	3.0	0.40	0.30	0.04	0.04
FeBa25Si40	25.0	40.0	3.0	0.40	0.30	0.04	0.04
FeBa20Si45	20.0	45.0	3.0	0.40	0.30	0.04	0.04
FeBa15Si50	15.0	50.0	3.0	0.40	0.30	0.04	0.04
FeBa10Si55	10.0	55.0	3.0	0.40	0.20	0.04	0.04
FeBa5Si60	5.0	60.0	3.0	0.40	0.20	0.04	0.04
FeBa2Si65	2.0	65.0	3.0	0.40	0.20	0.04	0.04

表 19-51 硅钡铝合金的化学成分 (YB/T 066—1995)

牌号	化学成分 (质量分数,%)						
	Si	Ba	Al	Mn	C	P	S
	≥			≤			
FeAl34Ba6Si20	20.0	6.0	34.0	0.30	0.20	0.03	0.02
FeAl30Ba6Si25	25.0	6.0	30.0	0.30	0.20	0.03	0.02
FeAl26Ba9Si30	30.0	9.0	26.0	0.30	0.20	0.03	0.02
FeAl16Ba12Si35	35.0	12.0	16.0	0.30	0.20	0.04	0.03
FeAl12Ba15Si40	40.0	15.0	12.0	0.30	0.20	0.04	0.03

表 19-52 硅钙钡铝合金的化学成分 (YB/T 067—1995)

牌 号	化学成分 (质量分数,%)							
	Si	Ca	Ba	Al	Mn	C	P	S
	≥				≤			
Fe16Ba9Ca12Si30	30.0	12.0	9.0	16.0	0.40	0.40	0.04	0.02
Fe12Ba9Ca9Si35	35.0	9.0	9.0	12.0	0.40	0.40	0.04	0.02
Fe8Ba12Ca6Si40	40.0	6.0	12.0	8.0	0.40	0.40	0.04	0.02

注: Si、Ca、Ba、Al 为必测元素。

2. 微合金化用二元合金的牌号与化学成分

表 19-53 列出铝钛、铝锆、铝钇二元合金的化学成分。表 19-54 给出钒铝合金的化学成分。表 19-55 给出镍硼合金的化学成分。表 19-56 列出硼合金的化学成分。

表 19-53 铝钛、铝锆、铝钇二元合金的化学成分

合金	化学成分（质量分数,%）							熔点 /℃
	Ti	Zr	Y	Si	Fe	Cu	Al	
	≥			≤				
铝钛合金 A	3 ~ 5	—	—	0.30	0.30	0.01	余量	1020 ~ 1070
铝钛合金 B	4 ~ 6	—	—	0.30	0.30	0.01	余量	1050 ~ 1100
铝锆合金	—	3 ~ 5	—	0.30	0.30	0.01	余量	820 ~ 850
铝钇合金	—	—	4 ~ 6	0.30	0.30	0.01	余量	1000 ~ 1050

表 19-54 钒铝合金的化学成分

牌号	化学成分 (质量分数,%)					
	V	Fe	Si	C	O	Al
AlV-55	50.0~60.0	0.35	0.30	0.15	0.20	余量
AlV-65	>60.0~70.0	0.30	0.30	0.20	0.20	余量
AlV-75	>70.0~80.0	0.30	0.30	0.20	—	余量
AlV-85	>80.0~90.0	0.30	0.30	0.30	—	余量

表 19-55 镍硼合金的化学成分

牌号	类别	化学成分 ^① (质量分数,%)				
		B	C	Si	Al	Fe
MA112	普通级	15~18	0.50	0.8	0.2	3.0
MA113	低铝级	15~18	0.50	0.8	0.1	3.0
MA114	低碳级	15~18	0.15	0.8	0.2	3.0

① 余量为镍。

表 19-56 硼合金的化学成分

名称	化学成分 (质量分数,%)							
	B	Cr	Al	Ni	Mn	Si	S	Fe
硼铝合金	2~4	—	余量	—	—	<0.5	—	<0.5
硼铬合金	8~15	80~90	1.5~2.5	—	—	2~3	0.008	—
硼锰合金	7~9	—	2~3	—	50~60	6~10	0.02	—
硼镍合金	6~8	—	5~10	余量	—	—	—	—

19.2.4 冶炼用造渣材料

造渣材料包括电渣重熔使用的渣组成分,包括萤石、石灰、工业氧化铝、二氧

化钛等。对合金冶金质量影响较大的是萤石和石灰，其他两项的影响很小。现在只列出石灰、萤石块矿和萤石矿粉的相关标准中牌号与化学成分。

1. 冶金石灰的牌号、化学成分和物理性能

表 19-57 列出冶金石灰的化学成分和物理性能。

表 19-57 冶金石灰的化学成分和物理性能 (YB/T 042—1993)

类别	品级	化学成分（质量分数,%）							灼减 （%）	活性度 /mL
		CaO	CaO + MgO	MgO	SiO ₂	S	P	CO ₂		
		≥			≤					≥
普通冶金石灰	特级	92.0	—	<5	1.5	0.025	0.01	2	—	360
	一级	90.0			2.5	0.10	0.02	—	5	300
	二级	85.0			3.5	0.15	0.03		7	250
	三级	80.0			5.0	0.20	0.04		9	180
镁质冶金石灰	特级	—	93.0	≥5	1.5	0.025	0.01	2	—	360
	一级		91.0		2.5	0.10	0.02	—	6	280
	二级		86.0		3.5	0.15	0.03		8	230
	三级		81.0		5.0	0.20	0.04		10	180

2. 萤石的牌号与化学成分

表 19-58 列出萤石的特征和化学成分。以此特征来人工分选萤石块矿中的优良品。

表 19-58 萤石的特征和化学成分

萤石特征	化学成分 (质量分数, %)						
	CaF ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mn	C	S	P
白色	98.57	0.75	0.04	0.10	0.03	0.008	0.011
绿色	98.30	1.41	0.04	0.11	0.06	0.010	0.010
紫色	97.86	1.93	0.07	0.13	0.09	0.013	0.018

表 19-59 列出萤石块矿的化学成分。表 19-60 列出萤石矿粉的化学成分。

表 19-59 萤石矿粉的化学成分 (YB/T 5217—1997)

牌号	化学成分 (质量分数, %)	
	CaF ₂ ≥	Fe ₂ O ₃ ≤
FF-98	98	0.2
FF-97	97	0.2
FF-95	95	0.2
FF-90	90	0.2
FF-85	85	0.3
FF-80	80	0.3

(续)		
牌号	化学成分 (质量分数,%)	
	CaF ₂ ≥	Fe ₂ O ₃ ≤
FF-75	75	0.3
FF-70	70	—
FF-65	65	—

表 19-60 萤石块矿的化学成分 (YB/T 5217—1997)

牌号	化学成分 (质量分数,%)			
	CaF ₂ ≥	SiO ₂	S	P
		≤		
FL-98	98.0	1.5	0.05	0.03
FL-97	97.0	2.5	0.08	0.05
FL-95	95.0	4.5	0.10	0.06
FL-90	90.0	9.3	0.10	0.06
FL-85	85.0	14.3	0.15	0.06
FL-80	80.0	18.5	0.20	0.08
FL-75	75.0	23.0	0.20	0.08
FL-70	70.0	28.0	0.25	0.08
FL-65	65.0	32.0	0.30	0.08

参 考 文 献

- [1] Приганцев М. В. Влияние примесей и легирующих элементов на свойства сплавов [М]. Москва: ГИИЛЧИЦМ, 1962.
- [2] Линчевский. В. Вакуумная индукционная плавка [М]. Москва: металлургиздат, 1975.
- [3] 付杰, 等. 特种冶炼 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [4] 约·盖列. 工具钢 [М]. 周倜武, 等译, 北京: 国防工业出版社, 1983.
- [5] 余宗森, 等. 钢中稀土 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- [6] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [7] 徐匡迪. 不锈钢精炼 [М]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [8] 徐志超等. 高温合金中微量元素的作用与控制 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [9] 唐·皮克纳, 等. 不锈钢手册 [М]. 顾守仁, 等译. 北京: 机械工业出版社, 1987.
- [10] 江兴渭, 等. 特种炼钢 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [11] 陆世英, 等. 镍基与铁镍基耐蚀合金 [М]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [12] 陈希杰. 高锰钢 [М]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [13] 何开元. 精密合金材料学 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
- [14] 余景生, 等. 稀土处理钢手册 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- [15] 陆世英, 等. 不锈钢 [М]. 北京: 原子能出版社, 1995.
- [16] 徐进, 等. 模具钢 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [17] 吴玖, 等. 双相不锈钢 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [18] 黄乾尧, 等. 高温合金 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [19] 张少棠, 等. 钢铁材料手册 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [20] 陈华辉, 等. 耐磨材料手册 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [21] 徐效谦, 等. 特殊钢钢丝 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [22] 孟繁茂, 等. 现代含铌不锈钢 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [23] 肖纪美. 不锈钢金属学问题 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [24] 陆世英. 不锈钢概论 [М]. 北京: 中国科学技术出版社, 2006.
- [25] 尤·卡曼奇, 等. 高氮钢和不锈钢 [М]. 李晶, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [26] 王振东, 等. 电热合金 [М]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [27] 王振东, 等. 感应炉冶炼 [М]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [28] 付俊岩, 等. 含铌钢生产技术 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [29] 郭建亭. 高温合金材料学 [М]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [30] 埃·福克哈德. 不锈钢焊接冶金 [М]. 栗卓新, 朱学军. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [31] 捷·里波尔德, 等. 不锈钢焊接冶金学及焊接性 [М]. 陈剑虹, 等译. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- [32] 邹增大, 等. 焊接材料手册: 第2卷 [М]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- [33] 牛建平. 纯净钢与高温合金的制备技术 [М]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.

- [34] 王振东. 超低碳不锈钢冶炼技术的发展趋势 [J]. 首钢科技, 1986 (5): 29-35.
- [35] 王振东. 稀土元素对镍铬电热合金性能的影响 [J]. 特殊钢, 1988 (5): 5-10.
- [36] 毕传泰. 超纯铁素体不锈钢的生产和应用 [J]. 钢铁, 1996 (5): 74-79.
- [37] 滕力宏. 000Cr30Mo2 超低碳铁素体不锈钢纯洁度的控制 [J]. 特殊钢, 1988 (1): 38-39.
- [38] 黄伟嘉. 采用不同返回比试制软磁合金 122 热轧带材的研究 [J]. 南方钢铁, 2000 (6): 3-7.
- [39] 王淑霞, 等. 氮对 0Cr13Ni4Mo 马氏体不锈钢性能的影响 [J]. 特殊钢, 2001 (5): 23-25.
- [40] 陈列, 等. 3Cr2W8V 热作模具钢的稀土合金处理 [J]. 特殊钢, 2005 (5): 51-53.
- [41] 崔雅茹, 等. 采用非真空感应炉熔炼和真空浇注法生产高质量软磁合金 IJHAI [J]. 铸造技术, 2006 (4): 388-391.
- [42] 裴丙红, 等. 论 GH901 合金真空熔炼铸锭中硼的宏观偏析 [J]. 特钢技术, 2006 (3): 5-13.
- [43] 郭洪飞, 等. 稀土元素 La 对 3Cr2W8V 热作模具钢组织和性能的影响 [J]. 铸造技术, 2006 (12): 1338-1341.
- [44] 袁守谦, 等. 高速钢磨屑直接还原铁冶炼新型模具钢 W4Mo3Cr4VRE [J]. 特殊钢, 2006 (6): 34-36.
- [45] 牛永吉, 等. Fe-Ni 系坡莫合金的研究开发新进展 [J]. 金属功能材料, 2007 (5): 38-42.
- [46] 袁晓光, 等. 含氮马氏体不锈钢中氮含量的控制 [J]. 沈阳工业大学学报, 2007 (3): 254-257.
- [47] 马小平, 等. 真空感应炉近常压气氛保护熔炼高氮马氏体不锈钢 [J]. 材料与冶金报, 2007 (3): 168-171.
- [48] 王晓峰. 影响双相不锈钢热塑性的诸因素讨论 [J]. 上海金属, 2007 (6): 37-41.
- [49] 孟南, 等. 高温合金的研究现状与发展 [J]. 金属材料研究, 2007 (3): 33-46.
- [50] 王信才. 涡轮盘用 GH4169 合金真空感应炉熔炼脱硫工艺的研究 [J]. 特钢技术, 2009 (1): 32-34.
- [51] 刘海定, 等. 高氮奥氏体不锈钢的研究进展 [J]. 特殊钢, 2009 (4): 45-48.
- [52] 三田裕. メタル揶俵航媒について [J]. 電気製鋼, 1990, 61 (2): 125-135.
- [53] 川崎龍夫, 等. 航媒揶俵用耐酸化性ステンレス鋼箔の開窓 [J]. 自動車技術, 1991, 45 (6): 92-96.
- [54] 石井和秀, 等. Fe-Cr-Al 合金箔の耐酸化性に及ぼすLa、Ce 添加の影響 [J]. 日本金覆全誌, 1992, 56 (7): 854-862.
- [55] 清水寛, 等. 高耐酸化性 20% Cr-5% Al-La-Zr 鋼の開窓 [J]. 川崎製鋼技報, 1993, 25 (2), 119-123.
- [56] 杉山岳文, 等. 加厚隣図気下での溶鋼への窒素溶解振動 [J]. 電気製鋼, 2005, 76 (1): 5-10.
- [57] 杉山岳文, 等. 加厚隣図気下における溶鋼の加窒振動および鋼塊のブローホール生成振動 [J]. 電気製鋼, 2006, 77 (1): 21-28.

-
- [58] 濱野修次，等．低炭素高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼の特性 [J]．電気製鋼，2006，77（2）：107-115.
- [59] 成田修二，等．加圧溶解高窒素オーステナイト鋼の特性 [J]．電気製鋼．2006，77（2）：171-178.
- [60] 成田修二，等．高窒素マルテンサイト鋼の熱処理硬さ、耐食性に及ぼすNおよびCの影響 [J]．電気製鋼，2008，79（3）：187-196.

感应炉冶炼工艺技术

本书主要内容

本书既有炼钢学科的内容，又有金属材料学科的内容。希望本书能起到使读者学习“冶金材料学”知识的作用。本书编写的目的就是希望炼钢工作者通过学习本书，扩展金属材料学科知识，通过对冶炼品种广义成分（包括化学成分、钢的洁净性、铸锭组织的均匀性及结晶结构等）的控制，达到控制钢的组织结构；然后通过钢的组织结构去控制钢的性能，最终得到满意的结果。

相关链接

书号：26143 书名：感应炉冶炼500问 定价：45.00元

ISBN 978-7-111-36033-9

策划编辑：何月秋

封面设计：路恩中

地址：北京市百万庄大街22号

电话服务

社服务中心：(010)88361066

销售一部：(010)68326294

销售二部：(010)88379649

读者购书热线：(010)88379203

邮政编码：100037

网络服务

门户网：<http://www.cmpbook.com>

教材网：<http://www.cmpedu.com>

封面无防伪标均为盗版

定价：88.00元

ISBN 978-7-111-36033-9



9 787111 360339 >