

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0030-06

熔融还原冶炼高速钢^①

李正邦

(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要: 对采用白钨矿、氧化钼和钒渣冶炼高速钢进行了热力学和动力学的计算与分析。在熔融还原过程中, CaWO_4 、 MoO_3 和 V_2O_5 将被 C、 CaC_2 、 Sr-Fe 、 SiC 还原。反应过程包括: 固-固反应、液-固反应、铁浴反应和液-液反应。 WO_3 还原的限制性环节是 WO_3 在熔渣中的扩散, 改善渣流动性, 扩大反应界面能加快 WO_3 的还原。用阻尼剂能有效抑制钼的挥发。在 20t AC 电弧炉上用氧化钨矿工业化生产高速钢 M-2 成功, 产品质量优异。该工艺具有缩短工序、节约资源、降低能耗、提高成品率和改善环境等优点。综合上述功效, 每吨 M-2 钢节约成本 1780 元。

关键词: 熔融还原; 高速钢; 铁浴还原; 低温快速还原

Smelting reduction process of high speed steel

LI Zheng-bang

(General Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: The smelting reduction processes of sheelite, molybdenum oxide and vanadium slag were considered by thermodynamic and kinetic calculation and analysis. Sheelite, molybdenum oxide and vanadium slag can be reduced by C, CaC_2 , Sr-Fe and SiC in the smelting reduction process. The reduction processes consist of solid-solid reaction, liquid-solid reaction, reaction in molten steel and liquid-liquid reaction. The technology can realize fast reduction in low temperature, control amount of slag and restrain boiling during reduction stage. The diffusion of WO_3 is the restrictive step of reduction process of WO_3 . Improving fluidity of slag and enlarging areas of reaction interface can accelerate the reduction process of WO_3 . The use of damping agent can restrain volatilization of molybdenum oxide effectively. Industrial trial of making of M-2 high speed steel with oxide was conducted successfully in 20t AC-EAF. The quality of final steel is excellent. This process has the advantages of shortening working procedure, economizing resources, minimizing energy consumption and improving environment. All consequences can save the cost of 1 780 yuan per ton.

Key words: smelting reduction; high speed steel; reaction in molten steel; fast reduction in low temperature

以熔融还原炼铁与近终型连铸为核心的新技术问世是继氧气转炉后一次更大的钢铁冶金技术革新的序幕。

熔融还原炼铁自 20 世纪 50 年代问世之后, 出现的技术与专利多得令人眼花缭乱, 但具有工业价值的极少, 实现工业化生产的仅奥钢联 COREX 工艺流程^[1]。1998 年 12 月南非 ISCOR 公司 Saldanha 厂 COREX C2000 流程投产, 投资 20 亿美元, 年产 150 万 t 热轧钢板, 号称“全球最有竞争性, 紧凑型

绿色工厂”。但全面推广该工艺存在以下经济上的障碍。

1) 成本: 一般高炉铁水为 90 美元/t, 而通常 COREX 为 105 美元/t;

2) 投资: 150 万吨热轧钢板厂投资 20 亿美元, 最快要 15 a 才能回收;

3) 生产率: 电炉短流程为 2 900 t/(人·a), Saldanha 流程为 1 700 t/(人·a);

4) 技术原因: 典型熔融还原产品是还原海绵铁,

① 作者简介: 李正邦(1934-), 男, 中国工程院院士。

通讯作者: 李正邦, 院士; 电话: 010-62185171; E-mail: lizhengbang@sina.com

而 COREX 流程 90% 的矿石是在炉子上部还原的, 系固态还原, 在下部金属化炉中实现熔化、继续还原、铁与渣分离。鉴于还原炉类似竖炉, 产品是含碳饱和的生铁, 在转炉中还要氧化-再还原, 伴随过程是升温-降温。这造成流程长, 能耗高, 氧气、还原剂、渣料、耐火材料消耗增加。

狭义的熔融还原为“无焦炭炼铁”, 而广义的熔融还原是在熔态下矿石或精矿粉被还原剂(固态、液态或气态)还原成纯金属、合金、金属间化合物或合金钢的过程。

国际上将氧化矿直接还原合金化率 $\leq 8\%$ 的称为“直接还原”, 大于 8% 的称为合金钢的熔融还原^[2]。

作者选择熔融还原冶炼合金钢从高速钢着手是有它的典型意义的:

1) 高速钢含合金元素种类多、合金总含量高, 如 M-2 (6W5Mo4Cr2V)、9-3-4-1 (9W3Mo4CrV)。

2) 高速钢红硬性要求高, 有“合金工具钢之王”之称, 对碳化物不均度与颗粒度有严格要求, 便于考核。

3) 生产高速钢具有资源上的优势^[3]。我国钨资源储量 532.02 万 t (WO_3), 占世界总储量 65.5%, 产量及出口量均居世界第一, 具有左右世界市场的能力。钼资源 833.81 万 t (MoO_3), 产量居世界第二, 陕西金堆城与河南淅川钼矿床之大是世界所罕见的。我国攀枝花钒钛磁铁矿就有 V_2O_5 资源 2500 万 t, 攀钢已成为世界三大产钒企业之一。

鉴于熔融还原炼铁很难取得明显经济效益, 多数专家分析认为^[1]: 本世纪 30 年代前炼铁仍将以大高炉为主。根据孙子兵法“慎战”、“重战”的原则, 选择熔融还原冶炼高速钢入手所牵涉经费少, 规模小, 经济效益明显。

1 国内外氧化物矿直接还原冶炼高速钢背景概况

1.1 前人实验情况

20 世纪 60~90 年代加拿大、苏联、美国先后在电弧炉内加钨精矿球团合金化^[4,5]。典型的球团成分为: WO_3 60% + Al 27% + CaCrO 49% + 水玻璃 4%, 合金化率 [W] 4%, 冶炼 M-2 高速钢仍要补加钨铁。

乌克兰德聂泊尔特钢在 18 t 电弧炉中将 MoO_3 矿粉与 Si-Ca 粉与工业硅粉混合, 上压冷炉料, 合

金化率 [Mo] 3%, 但由于 MoO_3 的挥发, Mo 收得率仅 86.4%^[6]。

20 世纪 80~90 年代国内钢铁研究总院与大连特钢公司合作, 在 20 t 电弧炉上加 $CaWO_4$ 及 $CaMoO_4$ 冶炼高速钢, 合金化率 [W] + [Mo] $\leq 5\%$, 仍需加高速钢废钢及铁合金补救^[7]。

前期工作的不足有:

- 1) 直接合金化量不高: [W] + [Mo] $\leq 5\%$;
- 2) 合金收得率不高: 钨和钼收得率 $\leq 88\%$;
- 3) 低品位矿应用问题未解决;
- 4) 用金属 Al 或工业 Si 等昂贵还原剂, 无经济价值。

1.2 氧化物矿直接还原冶炼 W、Mo 钢落后的原因

1) 热力学研究落后。多数论文及专业书对反应物及反应产物状态不清, 自由能变化 $\Delta G^\ominus$ 不准确, 很少用等温式计算实际自由能变化 $\Delta G^\ominus$ 。

2) 反应动力学研究不足。菲克第一定律是稳定扩散, 而实际冶金过程是在各种物理场下进行的, 存在对流、搅拌等运动。

3) 挥发问题未解决。 WO_3 在冶炼过程中有挥发损失, 特别是 MoO_3 更为严重。

4) 还原条件下脱 P 未解决。

5) 反应器未配套。

6) 直流电化学效应未得到应用。

2 熔融还原冶炼高速钢的理论分析

2.1 还原热力学

熔融还原冶炼合金钢具有 4 种过程(见图 1), 包括: 固-固反应, 液-固反应, 铁浴还原, 液-液反应。

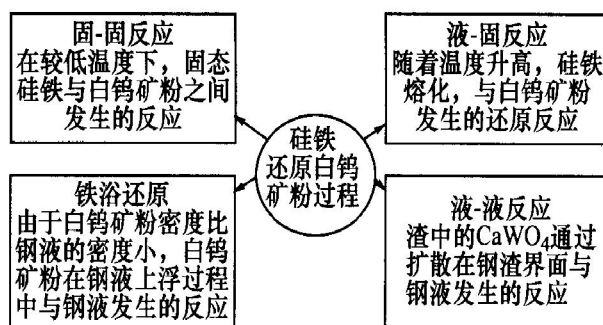


图 1 硅铁还原白钨矿粉过程

针对不同状态(固态、液态、气相)下的反应物与反应产物, 本研究对不同温度(600~1950 K)

下,不同还原剂(Al、CaC₂、SiC、Si)还原WO₃、MoO₃、CaWO₄、V₂O₅进行了吉布斯自由能 $\Delta G^\ominus$ 计算。并用等温式计算实际反应自由能,为不同反应温度段选择还原剂提供依据,结果见图2。

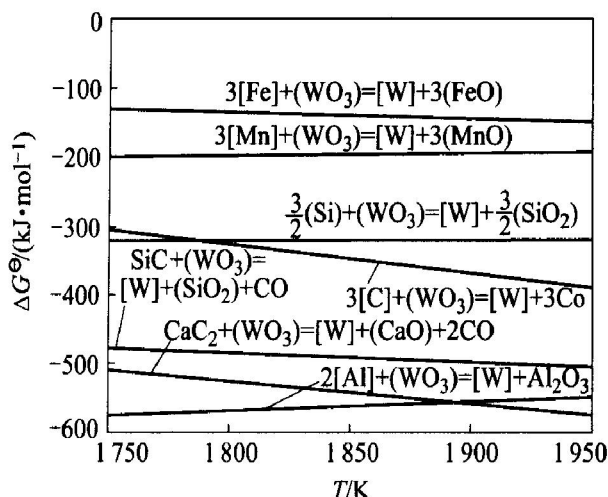
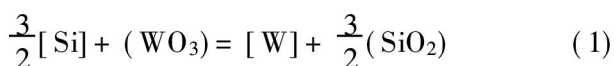


图2 WO₃与不同还原剂液-液反应过程中

$\Delta G^\ominus - T$ 关系图

1 750~1 950 K下CaWO₄呈液态,分解为(WO₃)及(CaO)。而[Al]、[CaC₂]、[SiC]是强还原剂,与(WO₃)反应的标准自由能低于-400 kJ/mol。[Si]、[C]与WO₃反应标准自由能 $\Delta G^\ominus$ 低于-300 kJ/mol,是较强还原剂。而Mn是最弱的还原剂, $\Delta G^\ominus$ 在-200 kJ/mol左右。[Fe]不能还原CaWO₄(s)。

而反应的可能性及最终反应分配比由实际反应自由能 ΔG 决定。已知M-2钢化学成分和电炉炉渣成分,用等温式计算出[C]、[Si]、[Mn]、[Fe]和[Al]还原CaWO₄、(WO₃)、(MoO₃)实际反应自由能 ΔG :



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

$$\Delta G^\ominus + RT \ln \left[\frac{a^{3/2}(\text{SiO}_2) \cdot a(\text{W})}{a(\text{WO}_3) \cdot a^{3/2}(\text{Si})} \right] \quad (2)$$

由表1可见[Al]、[Si]、[C]、[Mn]均可还原(WO₃)、(MoO₃)及CaWO₄(l),但Fe还原CaWO₄(s)还有困难。

实际生产中忌用Al作还原剂,不仅因为Al昂贵,而且Al易氧化烧损,Al还原后会产生残存钢

表1 还原CaWO₄、(WO₃)和(MoO₃)的 ΔG (1 873 K)

还原物质	[Fe]	[Mn]	[C]	[Si]	[Al]
(WO ₃)	-104.87	-157.44	-237.99	-299.75	-391.48
(MoO ₃)	-144.59	-197.16	-277.71	-339.47	-432.05
CaWO ₄ (s)	-28.45	-57.87	-113.97	-152.75	-213.91

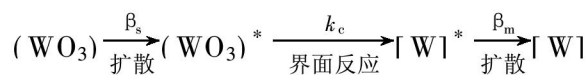
中的刚玉形Al₂O₃脆性夹杂物。

2.2 还原动力学

在低温下固相CaMoO₄与固体C发生固-固反应,发生直接还原。硅铁FeSi₂在1 220℃即熔化,MoO₃的熔点较低(795℃),在795~1 220℃是液-固反应,此过程动力学条件最佳,实测13 min后近80%的MoO₃已被还原。在铁浴还原过程中MoO₃继续被[Fe]、[Si]、[C]所还原,因此对MoO₃而言,反应动力学条件不再是限制性环节。

各种还原剂在低温阶段对WO₃及CaWO₄还原作用较弱,WO₃、CaWO₄还原主要发生在铁浴过程与液-液反应过程。

WO₃的还原过程是由多个环节组成的,主要包括WO₃扩散到反应界面、在界面发生还原反应以及反应产物W扩散到钢液中等环节。还原过程的进程如下:



根据双膜理论,经过推导得到

$$\frac{dc(\text{WO}_3)}{dt} = k_s \cdot c(\text{WO}_3) \quad (3)$$

$$\frac{c(\text{WO}_3)}{c(\text{WO}_3)_0} = \exp(-k_s t) = \exp\left[-\beta_s \cdot \frac{A}{V_s} \cdot t\right] \quad (4)$$

式中 β_m 、 β_s 为在钢液及熔渣中的传质系数,m/s; $(\text{WO}_3)^*$ 、 $[\text{W}]^*$ 分别为反应界面上的WO₃及W浓度; k_c 为化学反应速率常数,m/s; k_s 为熔渣中扩散速率常数,s⁻¹;A为反应面积,m²;V_s为熔渣体积,m³;t为反应时间,s。

从式(1)可见,(WO₃)还原过程的限制性环节是WO₃在熔渣中的扩散,还原进程与WO₃的传质系数及反应界面有关。从图3可见,当 $k_s = 0.01 \text{ min}^{-1}$,WO₃还原80%需要的时间约165 min;而当 $k_s = 0.1 \text{ min}^{-1}$ 时,还原时间仅需要17 min。因此,提高WO₃在渣中的传质系数及增大渣金界面的面积对加速WO₃的还原进程很重要。液-液过程,MoO₃的还原过程也是由多个环节组成的,主要包括MoO₃扩散到反应界面、界面发生还原反应以及反应产物扩散到钢液中等环节。经过推导分析,可得:

$$-\frac{dc(\text{MoO}_3)}{dt} = k_s \cdot c(\text{MoO}_3) \quad (5)$$

从式(5)可见,MoO₃的还原过程主要是MoO₃在熔渣中的扩散,还原进程与MoO₃的传质系数及反应界面有关。

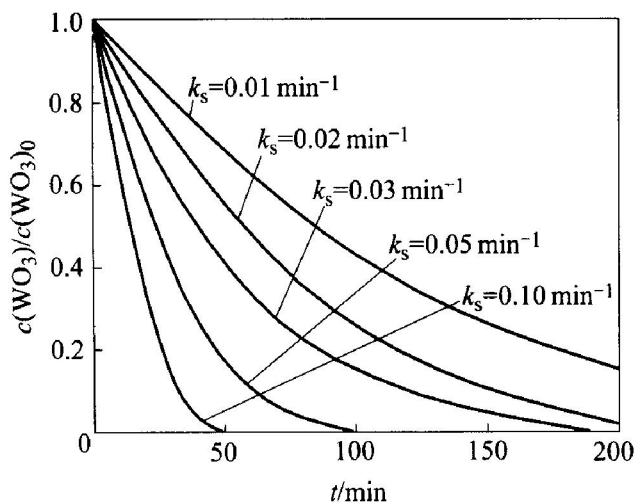


图 3 $c(\text{WO}_3)/c(\text{WO}_3)_0$ 与反应时间的关系

冶炼 M-2 高速钢时, 熔渣中存在大量氧化物, 如 WO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Al_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 和 FeO 等, 以及氧化物在熔渣中形成的复杂的大离子团和分子团, 使渣变得很稠, 因此使得 WO_3 及 MoO_3 在渣中扩散困难。为了加快还原 WO_3 和 MoO_3 , 必须提高熔渣的流动性及扩大渣金反应界面。

渣的贫化率 $c(\text{WO}_3)/c(\text{WO}_3)_0$ 是传质系数 β_s 、比面积 A/V_s 与反应时间 t 的函数。传质系数 β_s 由渣成分、碱度、粘度(流动性)所决定。用 SiC 、 CaC_2 作还原剂时, 释放出 CO , 形成小气泡, 产生搅拌作用使钢液和氧化物渣液乳化。

白钨矿 CaWO_4 的熔点为 1 853 K, 而普通废钢的熔点小于 1 773 K, 在 1 773~1 853 K 温度范围, 是铁浴还原过程, 延长铁浴过程是强化还原的关键。白钨矿 CaWO_4 在钢液中的上浮时间由浮升速度 v_1 决定, 服从 Stokes 公式:

$$v_1 = \frac{2}{9} \left(\frac{\rho_M - \rho(\text{CaWO}_4)}{\eta} \right) g r_0^2 \quad (6)$$

式中 r_0 为 CaWO_4 矿粉半径, mm。

由公式可知, 矿粉越细, 上浮时间越长, 铁浴还原越充分。

2.3 电化学效应^[1,8]

在直流电弧炉中或交流电弧炉中并联一直流电流, 熔化期后将炉底转换为负极, 渣池中的离子 W^{6+} 、 Mo^{6+} 、 Mo^{4+} 、 V^{5+} 、 V^{3+} 迁移速度提高, 离子在钢-渣界面还原活化能降低, 从而提高还原收得率。

2.4 抑制挥发^[9]

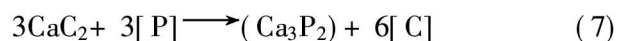
WO_3 在 1 250 °C 明显挥发, 而 MoO_3 的挥发更严重, 597 °C 即开始挥发, 到 697 °C 剧烈挥发。

为控制 MoO_3 蒸汽压, 在 MoO_3 矿粉中添加阻尼剂, 促成易挥发的 AlF_3 、 SiF_4 超前挥发, 从而可抑制 W、Mo 的挥发。

2.5 还原条件下脱磷^[10]

在高速钢冶炼过程中不能采用氧化脱磷, 否则钢中的 Cr 和 V 会先氧化。只能在还原条件下脱磷。

用喷粉吹入 CaC_2 粉剂, 用喂丝加入 Al、Mg 合金。反应式为



脱 P 产物 Ca_3P_2 及 Mg_3P_2 渣倒入渣罐不能与水接触。

2.6 低温快速还原控制渣量

冶炼高速钢在电炉炉体内加入 CaWO_4 、 CaMoO_4 熔化后与钢液的体积比是 0.48:1, 因此炉膛尺寸嫌不足。本研究提出: 在固-固反应及液-固反应阶段仅加极少量熔渣起覆盖保护作用, 充分利用低温快速还原, 反应剩余 CaO 自发造渣, 适量加少量 CaF_2 , 降低熔点, 提高流动性。

3 工业化生产

3.1 工业化生产规模

1999~2002 年重庆特殊钢厂用 20 t AC 电弧炉 (5 500 kV·A) 累计生产 7 981 t M-2、M-2Al 高速钢, 质量符合 GB/T 9941-88 标准, 生产 M-2 高速钢吨钢节约成本 1 780 元, 已通过国家鉴定。

3.2 熔融还原冶炼高速钢工艺

1) 工艺流程:

$\text{EAF} + \text{LF} + \text{VD} + \begin{cases} \text{模铸} + \text{锻压} + \text{精锻} \\ \text{电渣浇注} \end{cases}$

2) 使用低品位氧化物矿。

白钨矿不选用炼铁合金的特 1-2 级, 而采用普通 1 级 ($\text{WO}_3 \geq 65\%$) 即可。

钼精矿采用二级品三类 ($\text{Mo} \geq 45\%$)。

钒 V_2O_5 不必用化工冶金正品 ($\text{V}_2\text{O}_5 \geq 87\%$) 即可。

3) 还原剂的配置。

4) 电炉布料。

5) EAF 工艺。

熔化 $\geq 80\%$ 方可吹氧助熔, 压力 0.4~0.6

MPa, 熔化期闭炉门, 不得流渣。氧化结束加 CaC_2 、 SiC 、 Si 粉预脱氧, 扒渣、再造渣还原。

6) LF 精炼。

通 Ar 搅拌(0.15 MPa), 终调成分, 加合金用 Ca-Si 1.5 kg/t 终脱氧, 1 530~ 1 550 ℃出钢, 进 VD。

7) VD 精炼

抽真空 5~ 10 min, 真空度 ≤ 4 kPa, 钢包底吹 Ar, 压力 0.1~ 0.3 MPa, 处理后 $\leq 20 \times 10^{-6}$ 测温、调温出钢。

8) 电渣连续浇注(即电渣炉热装)新技术(见图 4)。

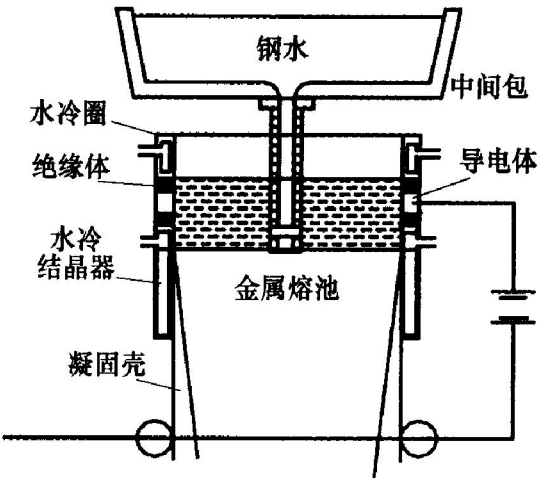


图 4 电渣连续浇铸技术示意图

9) 压力机开坯、精锻。

4 熔融还原冶炼高速钢的效果

1) 能耗与冶炼时间(见表 2)

表 2 能耗与冶炼时间

冶炼工艺	吨钢电耗/(kW·h)	冶炼时间/min
项目指标	≤ 550	≤ 270
熔融还原工艺	542	262
加铁合金电弧冶炼	$662^* + 480$	$108^* + 230$

* 为铁合金冶炼附加值

2) 合金收得率(见表 3)

表 3 合金收得率

比较项目	钨收得率/%	钼收得率/%
项目要求	≥ 92.0	≥ 96.0
用铁合金冶炼工艺	80.3	90.3
熔融还原 2947 工艺	97.1	98.2

3) 低倍组织与碳化物不均度(见表 4)

表 4 低倍组织与碳化物比较

方法	规格/mm	低倍组织		碳化物不均度
		一般疏松	中心疏松	
熔融还原	80	0.5	0.5	4.0×2
	$\phi 105$	0.5	0.5	5.0×2
Isorapid2000	80	0.5	0.5	4.5
	$\phi 105$	0.5	0.5	5.5

4) 钢中非金属夹杂物(见表 5)

表 5 非金属夹杂物评级

比较项目	规格	A		B		C		D	
		粗	细	粗	细	粗	细	粗	细
熔融还原 M-2	46×200	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0	0	0
		1.0	1.0	1.0	1.5	0	0	0	0
熔融还原 M-2	46×180	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0
		0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0
熔融还原 M-2	62	1.0	1.0	1.0	1.5	0	0	0	0
		1.0	1.5	1.0	1.5	0	0	0	0
ASTMA56 标准		≤ 2.5	≤ 2.0	≤ 2.5	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 1.5	≤ 1.5	≤ 1.5

5) 钢的纯净度(见表 6)

表 6 钢的纯净度

气体种类	日本进口 M-2 钢	铁合金冶炼	氧化物还原
氧含量	66	55	$55/20^*$
氮含量	143	157	154

* 分子系 VD 处理前, 分母系 VD 深脱氧后。

6) 环境负荷系数

矿热电炉冶炼 1 tW75 钨铁、综合电耗达 4 000 kW·h(含 Fe-Si、焦炭、能耗), 排放 $\text{CO}_2 300 \text{ m}^3$ 、 SO_2 及 NO_x 危及工人健康。

环境科学以负荷系数 WG 标志。

环境负荷系数: $\text{WG} = \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{NO}_x$

铁合金+ 电弧炉: $\text{WG} = 6.047 \text{ t/t}$

熔融还原: $\text{WG} = 2.014 \text{ t/t}$

减轻 2/3。

5 产业化前景分析

刀具、量具、模具的材料是高速钢、模具钢、基体钢。冶炼这些钢的主要资源在中国, 我国钨、钼、钒资源与产量均名列前茅, 出口资源是得不偿失的权宜之计, 应充分应用资源的优势, 发展高附

加值的刀具、量具与模具出口。金属切削刀具是资源密集型、劳动密集型与技术密集型的产品,作者多次向国家有关部门呼吁,终止资源出口,出口以高档刀具为主,可适当出口一定优质高速钢。

假定仲钨酸 ATP 及钨铁产品 Few 的出口效益是 1,炼成大断面高速钢效益可比系数是 3,制成精密刀具(大型铣刀、拉刀、插齿、铰刀)效益可比系数是 21。效益比是 1: 3: 21,何乐而不为。

中国钴资源缺乏,硬型高速钢应以高钒系列为主,如奥地利 Bohler 公司的 S690 含 V> 4%。

我国江西地区有丰富的稀土元素钇资源作为微合金化元素,加入到高速钢中,可细化碳化物颗粒度,改善碳化物不均匀度,作者在《电渣冶金原理及应用》一书中有论文作专门介绍^[11]。

国际名牌奥地利 Bohler 公司的 ISODISC 及 ISORAPID2000 标准高速钢,主要用于生产大断面高速钢($d150\sim 300$ mm),要求最大碳化物不均匀度 ≤ 6 级,碳化物最大尺寸 $\leq 12\ \mu\text{m}$ 。而我国钢铁研究总院、抚顺特殊钢公司、重庆特殊钢公司生产的 M-2 高速钢在“六五”及“七五”期间与其进行对比,冶金质量完全达到 Bohler 公司 ISORAPID2000 标准。当时确有国际订单,因表面扒皮及包装未过关,限制了大量出口,在国际市场上 ISORAPID2000 每吨钢销售价超过 10000 美元,是有发展前途的产品。

6 结论

1) 全部采用氧化钼、白钨矿熔融还原冶炼高速钢,应用低温快速还原、浴铁还原理论及抑制 Mo 挥发技术,工艺切实可行。

2) 选择合理的还原剂、控制渣量、渣保持低碱度, W、Mo 收得率可达 96% 以上。

3) 氧化物矿直接还原冶炼的高速钢低倍组织与碳化物不均度都达到国际名牌 ISORAPID 2000 的水平。

4) 熔融还原冶炼高速钢的纯净度较高,非金属夹杂物及氧、氮含量均达到 ASTM56 标准。

5) 全部采用氧化物矿代替 Fe-W、Fe-Mo 冶炼高速钢,可有效地降低成本,取得明显的经济效益与社会效益,1t M-2 高速钢成本降低 1 780 元。

6) 建立高速钢、模具钢生产基地,集中生产,深加工制成刀具、模具出口代替资源出口。

参考文献

- [1] 李正邦. 钢铁冶金前沿技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- [2] Sengu T. The production of ferrochrome by smelting reduction with top and bottom converter[A]. INFACON 5. Proceeding[C]. New Orleans, TFA, 1989. 60-76.
- [3] 李正邦. 应用高新技术, 发挥资源优势发展我国工具钢生产[J]. 中国钨业, 2003(1): 24-29.
- [4] Linz A. Smelting Alloy Steel with Sheelite[P]. Canada Patent 400971, 1941(9).
- [5] Осмровский Д Я, Лавлов А В, Григорян И Х. Влияние Основности Щелкового Раствора На Распределение Во Вольфраме Между Металлом И Шлакком[J]. Известия Черная Металлургия, 1993, No. 8, 34-38.
- [6] Кутев И Х, Мурии Ф В, Бакнов К П. Выплавка Быстрорежущей Стали Р6 М5 С Применением Молибденового Концентрата[J]. Стали, 1993, No. 1, 40-43.
- [7] 李金荣, 毛杰. 电炉炼钢钨、钼混合氧化物直接合金化[J]. 特殊钢, 1997, 18(1): 40-44.
- [8] Hoyle G. Electroslog Processes Principles and Practice [M]. London: Applied Science Publishers, 1982.
- [9] 郭培民, 李正邦, 林功文. 采用氧化钼冶炼合金钢的方法[P]. 中国专利 ZL00129982.4. 2003
- [10] 知水, 王平, 候树庭. 特殊钢炉外精炼[M]. 北京: 原子能出版社, 1996.
- [11] 李正邦. 电渣冶金原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1966.

(编辑 袁赛前)