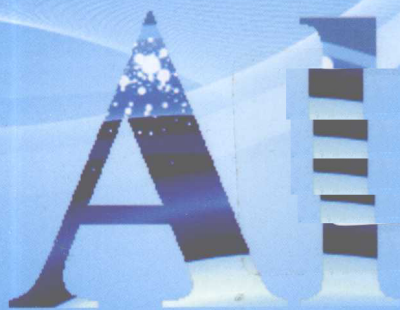


当代铝熔体

DANGDAI LÜRONGTI CHULI JISHU

处理技术

柯东杰 王祝堂 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

当代铝熔体处理技术

柯东杰 王祝堂 编著

北 京
冶金工业出版社
2010

内 容 简 介

全书共分6章,主要包括:铝及铝合金的基本性能;铝的合金化;温度与成分的均匀化;净化处理;细化处理;铝熔体品质监测。

本书既可供从事金属材料专业的师生阅读,也可供从事相关专业的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

当代铝熔体处理技术 / 柯东杰, 王祝堂编著. —北京:
冶金工业出版社, 2010. 7

ISBN 978-7-5024-5288-9

I. ①当… II. ①柯… ②王… III. ①铝合金—熔炼
IV. ①TG291

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 102434 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 李 新 版式设计 葛新霞

责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5288-9

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 7 月第 1 版, 2010 年 7 月第 1 次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16; 25 印张; 602 千字; 385 页

69.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

铝具有一系列优良性能,诸如密度小、塑性高、成形性好、传导性能高、抗蚀性强,特别是铝资源丰富,对人体无害,对环境友好,可回收性强等,因而铝自1888年商业化生产以来,在国民经济的各个部门获得了日益广泛的应用,没有铝就没有今天这样快捷便利的交通运输业,不会有给人们带来如此舒适生活与光辉灿烂的世界电力工业。铝早在20世纪50年代就已成为人类使用的第二大金属。2009年,全世界原铝产量约为41000 kt,中国的产量约为13500 kt,占世界产量的33%。2009年中国铝的消费总量约为18700 kt。

铝熔体处理一般指对液态铝及铝合金进行三个层面的处理,即合金化、净化与添加晶粒细化剂(铸锭枝晶细化)。但为了更好地指导生产,本书将成分与温度均匀化作为一个独立层面来叙述。不管是由原铝还是由再生铝生产铸件、铸锭与重熔用锭,还是由重熔用锭生产铸件与铸锭,都要对熔体进行这四方面的处理。铝熔体就是处于熔融状态的铝及铝合金,通常其温度比熔点高50~100℃。原铝是指由电解法从三氧化二铝提取的温度约950℃的液态铝,由原铝生产铸件(轮毂等)与铸锭必须经过“四化”处理,而生产重熔用锭可免去细化处理,即不添加晶粒细化剂。

再生铝厂生产铸件与压力加工用的铸锭、铸轧带坯等也必须经过“四化”处理,但生产大多数重熔用再生铝锭可不进行细化处理。铝材加工企业生产任何一种产品都必须进行精心的“四化”处理。2009年中国铝的总产量约18700 kt,由于原铝厂及再生铝厂生产的加工用锭、带坯及铸件只经过一次“四化”处理,而用重熔锭(含再生重熔锭)须先后经两次“四化”处理,所以经过“四化”处理的熔体约31500 kt,即为总产量的2.7倍,随着时间的推移,铝厂及再生铝厂的铸件、加工用锭及带坯会相应增多,因此,此系数会有所减小,如到2025年系数能小到1.8就相当不错了,意味着将有相当大的节能减排效益。以2009年的“四化”铝熔体量为例,若节能量达到10 kW·h/t,全国就可节电365000 kW·h;若减少烧损0.5%,全国可节约铝182.5 kt,而这些都是不难做到的。

“四化”处理在铝材(板、带、箔、管、棒、型、线、粉材与锻件)与铸造产品(压铸件与铸件等)生产中起着至关重要的作用,根据我们的经验,铝材生产中出现的72%以上的缺陷都或多或少与“四化”处理不当有关。对铝熔体进行精心的“四化”处理,可使铸造工序及随后加工工序的成品率提高1%~4%,可显著改善材料的加工成形性能、力学性能、损伤容限性能与使用性能,延长产品使用期

限,这些都由于“四化”处理改善了合金的冶金组织,“四化”处理还可使材料加工过程中的能耗降低。

“四化”处理后的铝熔体品质,不但与处理技术及装备高低有关,而且与工人素质及管理水平有关,因此应特别注意工人培训与加强管理。

中国的铝熔体处理技术始于1956年东北轻合金有限责任公司的建成投产,但那时还没有在线熔体处理技术与在线晶粒细化剂添加技术,现代化的铝熔体处理技术的引进、应用与推广是在改革开放以来的1982年以后。目前中国已建立了完整的“四化”处理体系,从炉内处理到炉外处理,从细化剂制造到添加技术,从各种熔剂制备到使用,从各种夹杂物控制到清除与检测技术都已达到国际水平,如福州麦特新高温材料有限公司柯东杰等发明的倾翻式铝液除气净化装置和炉内旋转搅拌喷粉精炼车、清华大学材料系李建国的Al-Ti-C细化剂工业化制备技术、江西永特合金有限公司颜晓明的速熔硅生产技术等。

当然,从总体上来看,中国的铝熔体“四化”处理技术与发达国家的相比,还有一定的差距,世界铝熔体“四化”处理技术正在向着更有效、更环保、更节能、更大经济效益与更简捷的方向发展。麦特新高温材料有限公司紧跟发展潮流,率先提出绿色“四化”处理技术理念,并一步一步地在取得实实在在的成就,着实难能可贵。

近3年来,我国一些大型铝业公司的科技创新对行业经济增长的贡献率约14%,而国际上一些大型跨国铝业公司的却高达38%。截止2008年底,在美国铝业协会公司注册的在用的526个变形铝合金中,中国注册的仅2个,一个是广东凤铝铝业有限公司的6043合金,2006年10月19日注册,另一个是杭州飞祥电子线缆实业有限公司的5154C合金,2008年10月27日注册,同时它们都不是重要的结构合金。近几年在轻合金熔炼铸造方面有两项大的创新——复合锭铸造法与等温熔炼法都诞生在美国。

如何节约能源、减轻污染、减少排放、节约与充分利用资源、发展绿色“四化”处理、提高生产效率、提高产品性能、降低生产成本、推广铝材应用、开发新产品等都是摆在铝工业面前的永恒话题与面临的重大课题,需要依靠科技进步与技术创新,更主要的要靠自主创新与依靠广大科技人员,国家与企业宜加大科技创新资金投入。

世界铝加工业一个明显的发展趋势是,大企业要完善产业链,做强,剥离普通产品板块,集中力量发展附加值高的科技含量高的产品板块,要派科技人员参与铝材终端用户产品设计,向用户提供可上装配生产线的零部件;中小企业要做专、做精、做强。

本书共分6章,除讲述了铝及铝合金的一些基本知识外,重点是阐述铝熔体“四化”处理的基本理论,特别是总结了国内外的处理装备与工艺,尽量较全面

地介绍国内在“四化”处理方面的成就,以期对实际生产有切实的指导意义。并率先提出了“绿色熔体处理”理念,以迎接低碳铝工业的到来。

2009年中国铝工业(铝电解、铝加工、铝铸件与压铸件生产、铝产品生产、再生铝生产等)从业人员约102万,编著者希望本书对其中与“四化”处理有关的人员有所裨益,本书在编写中引用了许多资料与文献中的材料,特别是引用了著名熔炼铸造专家周家荣编著的《铝合金熔铸生产技术问答》、向凌霄编著的《原铝及其合金的熔炼与铸造》、路贵民、柯东杰编著的《铝合金熔炼理论与工艺》中的一些资料与结论,同时本书在编写中得到许多有关人士的支持,谨致衷心的感谢。特别是麦特新高温材料有限公司的王世冲、林琮、彭国群、叶萍、陈群、陈仁派、范敬盛等,他们在收集资料、打印、校对与修改方面做了大量工作。

由于作者水平有限以及对某些情况的了解不全面,书中的不妥与疏漏之处,希望读者批评与斧正!

编著者
2010年1月

目 录

1 铝及铝合金的基本性能	1
1.1 铝在地壳中的存在及提取	1
1.1.1 铝在地壳中的存在	1
1.1.2 铝的提取	2
1.2 结构	4
1.2.1 原子结构	4
1.2.2 液体、晶体结构、晶格常数、密度	5
1.2.3 点缺陷、扩散	7
1.2.4 位错、堆垛层错	9
1.2.5 亚晶粒与晶界	10
1.2.6 界面能	11
1.2.7 显微组织	11
1.3 热学性能	11
1.3.1 铝的熔点与熔解热	11
1.3.2 比热容	12
1.3.3 热导率	14
1.3.4 热膨胀	16
1.3.5 铝熔体的黏度	18
1.3.6 铝熔体的表面张力	19
1.3.7 铝熔体的流动性	20
1.3.8 铝熔体的蒸气压力	20
1.4 铝的电磁性能	22
1.4.1 电阻率	22
1.4.2 磁学性能	33
1.4.3 热电势	33
1.5 声学性能	34
1.6 光学性能	34
1.6.1 普通光	34
1.6.2 X 射线	35
1.6.3 电子	35
1.6.4 重粒子	35
1.6.5 辐照损伤	36

1.7 力学性能	37
1.7.1 硬度、强度与塑性	37
1.7.2 弹性模量	41
1.7.3 疲劳	42
1.7.4 蠕变	43
1.7.5 摩擦与磨损	44
1.8 化学性能	44
1.8.1 电极电位	44
1.8.2 腐蚀	44
1.8.3 铝构件及铝结构腐蚀的控制	48
1.9 工艺性能	51
1.9.1 氧化	51
1.9.2 与水的作用	53
1.9.3 合金元素对铝熔体氧化的影响	55
1.9.4 铝熔体与氮的作用	58
1.9.5 铝熔体与 CO_2 的作用	58
1.9.6 铝熔体与碳氢化合物(C_mH_n)的作用	58
1.9.7 铝熔体与氢的作用	59
1.10 凝固	74
1.10.1 液体金属的结构	74
1.10.2 凝固与结晶	75
1.10.3 凝固过程和凝固区的结构	75
2 合金化	85
2.1 铝合金化基础	85
2.2 铝的合金化元素在铝中的最大溶解度及其作用	85
2.2.1 主要合金元素在铝中的最大溶解度	86
2.2.2 主要合金元素的作用及成分控制	86
2.3 炉料与配料	106
2.3.1 新金属	106
2.3.2 原铝成分的调整	117
2.3.3 配料	120
2.3.4 熔炼	127
2.4 中间合金生产	136
2.4.1 电解铝厂生产	136
2.4.2 使用厂自制	141
3 温度与成分均匀化	144
3.1 永磁搅拌机	145

3.1.1	工作原理	145
3.1.2	搅拌机类型	146
3.2	ABB 公司的电磁搅拌机(Al-EMS)	150
3.2.1	基本原理	150
3.2.2	系统配置特点	150
3.2.3	应用效果	151
3.3	电磁泵(EMP)	153
3.3.1	熔池温度的均匀化	153
3.3.2	熔化速度大为提高	154
3.3.3	成分均匀化迅速又可靠	154
3.3.4	降低能耗及提高能源效率	154
3.3.5	耐火材料寿命长	155
3.3.6	废铝箔及切屑的熔化实收率高	155
3.3.7	渣的形成速度下降生成量减少	156
3.3.8	除钠除钙效果显著	156
3.3.9	净化效果提高	156
3.3.10	低投资低维护	156
3.4	麦特新旋转喷粉搅拌除气机(FAPR 精炼车)	156
3.5	机械熔体泵	158
3.5.1	等温熔炼技术及工艺	159
3.5.2	等温熔炼优点	160
3.5.3	熔体循环泵	160
3.6	电磁搅拌对 A356 合金铸棒品质的影响	161
4	净化处理	163
4.1	氢及非金属夹杂物	163
4.1.1	非金属夹杂物	163
4.1.2	氢与夹杂物的关系	164
4.1.3	铝熔体中 Al_2O_3 夹杂物与氢的相互作用机制	166
4.2	净化原理	169
4.2.1	脱气	169
4.2.2	除渣原理	170
4.3	净化处理技术	172
4.3.1	除氢技术	173
4.3.2	排夹杂净化技术	174
4.3.3	复合净化技术	174
4.4	熔体保护及覆盖剂	178
4.4.1	覆盖剂特性	179
4.4.2	常用覆盖剂的种类及成分	180

4.4.3 新型覆盖剂	181
4.5 净化剂及炉内净化工艺	181
4.5.1 净化剂	182
4.5.2 气体净化剂及净化工艺	182
4.5.3 固体净化剂及净化工艺	198
4.5.4 气体-溶剂混吹净化	207
4.5.5 液体净化剂及净化工艺	208
4.5.6 含镁量高的铝合金净化溶剂	209
4.5.7 铸造铝合金净化溶剂	209
4.6 炉外净化处理	210
4.6.1 过滤技术	211
4.6.2 炉外处理法	229
4.6.3 其他净化处理法	266
5 细化处理	273
5.1 晶粒细化剂的发展	273
5.2 铝合金组织细化理论基础	274
5.2.1 包晶理论	275
5.2.2 相图理论	277
5.2.3 粒子理论	277
5.2.4 α -Al 晶体增殖理论	279
5.2.5 原子结构理论	280
5.2.6 相图-粒子理论	282
5.3 细化剂的种类	284
5.3.1 钛硼盐类细化剂	285
5.3.2 中间合金细化剂	285
5.3.3 气态细化剂	289
5.4 Al-Ti 中间合金	289
5.5 Al-Ti-B 中间合金	290
5.5.1 Al-Ti-B 中间合金	290
5.5.2 Al-Ti-B-RE 中间合金	297
5.5.3 中间合金粉细化法	300
5.6 Al-Ti-C 中间合金	300
5.6.1 细化机理	301
5.6.2 细化效果	303
5.7 Al-Sc-Zr 中间合金	310
5.8 Al-RE 中间合金	313
5.9 不同中间合金细化效果比较	313
5.10 铝-硅合金的变质处理	314

5.10.1 共晶型合金	315
5.10.2 过共晶合金	318
5.10.3 4032 合金	321
5.10.4 4988 合金	322
5.10.5 A356 型合金	323
5.10.6 过共晶铝-硅合金的复合变质处理	323
5.11 中间合金制备	324
5.11.1 电解还原法	325
5.11.2 直接熔化法	336
5.11.3 铝热还原法	337
5.12 电磁处理	352
5.12.1 工艺原理	353
5.12.2 应用	353
5.13 超声处理	356
5.13.1 基本原理	357
5.13.2 应用	358
6 铝熔体品质监测	365
6.1 化学成分	365
6.2 温度	366
6.3 氢含量	366
6.3.1 定性法	366
6.3.2 定量法	367
6.4 夹杂物	372
6.4.1 氧化膜工艺试样法(断口检验法)	372
6.4.2 溴-甲醇法或碘-甲醇法	373
6.4.3 超声探伤法	373
6.4.4 炉前快速检测	374
6.5 细化效果评定	376
参考文献	379

1 铝及铝合金的基本性能^[158]

1.1 铝在地壳中的存在及提取

1.1.1 铝在地壳中的存在

铝在地壳中分布很广,其含量约为地壳质量的 7.3%,是仅次于氧和硅的第 3 大元素,而在金属元素中,铝居首位。在地壳内铝存在于 250 种左右的矿物组成中。其中最主要的矿物组成为硅酸盐化合物,其风化产物为黏土。另外一类非常重要的含铝矿物为水合氧化物类矿物,如铝土矿,它是当今生产铝的主要原料。

表 1-1 列出了地壳中主要的含铝矿物。

表 1-1 地壳中主要的含铝矿物

名称与化学式	含量(质量分数)/%		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O
刚玉 Al ₂ O ₃	100	—	—
一水软铝石 Al ₂ O ₃ · H ₂ O	85	—	—
一水硬铝石 Al ₂ O ₃ · H ₂ O	85	—	—
三水铝石 Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	65.4	—	—
蓝晶石 Al ₂ [SiO ₄]O	63.0	37.0	—
红柱石 Al ₂ O ₃ · SiO ₂	63.0	37.0	—
硅线石 Al ₂ O ₃ · SiO ₂	63.0	37.0	—
霞石 (Na,K) ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	32.3 ~ 36.0	38.0 ~ 42.0	19.6 ~ 21.0
长石 (Na,K) ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂	18.4 ~ 19.3	65.5 ~ 69.3	11.0 ~ 11.2
白云母 K ₂ O · 3Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 2H ₂ O	38.5	45.2	11.8
绢云母 K ₂ O · 3Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 2H ₂ O	38.5	45.2	11.8
白榴石 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂	23.5	55.0	21.5
高岭石 Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	39.5	46.4	—
明矾石 (Na,K) ₂ SO ₄ · Al ₂ (SO ₄) ₃ · 4Al(OH) ₃	37.0	—	11.8
斯钠铝石 Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2CO ₂ · 2H ₂ O	35.4	—	21.5
粉煤灰	14.59 ~ 40.12	34.3 ~ 55.76	51.11 ~ 4.10

除此之外,天然冰晶石也是一种含铝矿物,其化学组成为 3NaF · AlF₃ 或 Na₃AlF₆。其熔体为离子化合物,具有很强的溶解 Al₂O₃ 的能力,故称为 Al₂O₃ 的溶剂,是铝电解槽电解质熔体的主要成分。目前在世界上发现的天然冰晶石矿物产地只有丹麦的格陵兰岛,而工业上应用的冰晶石为人造的。

2008 年内蒙古大唐国际再生资源有限公司从粉煤灰提取氧化铝(3 kt/a)工业化试验示范生产线成功地产出了合格的产品,现正在建一条生产能力 200 kt/a 的氧化铝项目,2010 年投产。

1.1.2 铝的提取

铝自 1824 年首次被人类发现以来,至今已有 184 年的历史。1886 年美国大学生霍尔 (C. M. Hall) 和法国大学生埃罗 (P. C. Héroult) 几乎同时用电解冰晶石 (Na_3AlF_6) 熔体中 Al_2O_3 的方法生产出了铝,并分别在美国与法国取得了专利。1888 年 11 月霍尔建的匹兹堡冶金公司第一次用自己的专利技术生产出了铝,大约在同一时间,在瑞士的纽豪森 (Neuhausen) 首次用埃罗的专利技术生产出了铝。

1888 年 8 月,奥地利化学家拜耳 (Bayer) 注册了一个德国专利,该专利是一个改进了的从铝土矿中提取氧化铝的方法,几乎在同一时间,低成本的水力发电诞生。

霍尔、埃罗和拜耳的专利和低成本电能的同时出现,使得铝电解工业在欧洲和美国快速发展。

自 1886 年到现在,霍尔、埃罗的冰晶石-氧化铝熔盐电解法已有 123 年的历史了,在此期间,电解炼铝的工艺和方法原理上没有变化,然而实施冰晶石-氧化铝熔盐电解法炼铝的主体设备——电解槽的结构却发生了很大变化。铝电解生产由最初的电耗 $40 \text{ kW} \cdot \text{h/kg Al}$ [电流效率 75% (1889 年埃罗槽)] 和电耗 $31 \text{ kW} \cdot \text{h/kg Al}$ [电流效率 80% (1892 年霍尔槽)] 降到了现在的 $12.9 \text{ kW} \cdot \text{h/kg Al}$ (直流电耗),电流效率 96% 以上。电解槽的容量(电流)由最初的几千安增加到了现在的 500 kA。电解槽的结构型式也发生了很大的变化(图 1-1 ~ 图 1-3)。2009 年 1 ~ 4 月中国铝电解产业的铝锭综合交流电耗 $14210 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$,原铝直流电耗 $13206 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 。

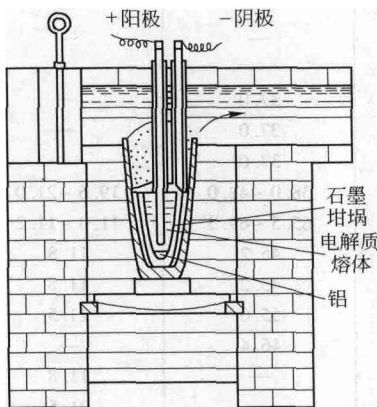


图 1-1 1886 年埃罗申请专利的铝电解槽简图

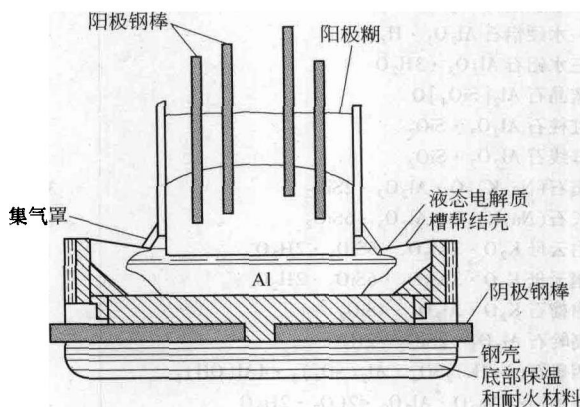


图 1-2 当前国内外仍有少量使用的上插阳极棒自焙阳极电解槽

从电解槽抽出的铝熔体被称为原铝 (primary aluminium), 当前生产的原铝的纯度为 99% ~ 99.9% Al, 铸成各种形状的重熔用铝锭或经成分配制后铸成加工用的合金扁锭、圆锭等。中国生产的重熔用铝锭 (GB/T 1196—2008) 有 8 个牌号: Al-99.90, Al-99.85, Al-99.70, Al-99.60, Al-99.50, Al-99.00, Al-99.7E, Al-99.6E。

在中国将纯度为 99.95% ~ 99.995% 的铝称为精铝, 生产的精铝有 7 种 (YS/T665—2009): Al-99.995A, Al-99.993 A, Al-99.993, Al-99.99A, Al-99.99, Al-99.98, Al-99.95。

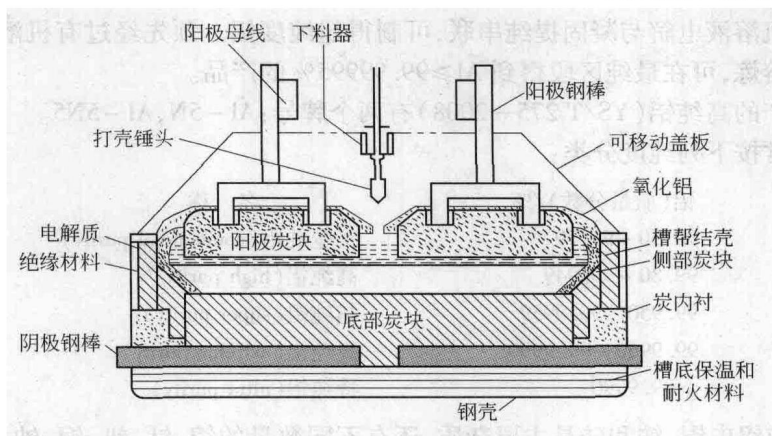


图 1-3 当代预焙阳极电解槽

精铝是以原铝为原料用三层液电解法或偏析法或联合法制取的。前者是美国铝业公司胡普斯(W·Hoopes)发明的,1922年开始工业化生产。槽内三层液体,各层密度不同:下层是67%原铝加33%铜的合金(密度 3 g/cm^3),用作阳极,其中铜是加重剂;中层是17%NaF、23% AlF_3 、60% BaCl_2 的电解质(密度 2.7 g/cm^3),其中 BaCl_2 为加重剂,或其他成分电解质;上层是电解产物精铝(密度 2.3 g/cm^3),用作阴极。电解温度 $720\sim 800^\circ\text{C}$ 。电解槽槽壁用绝缘材料(镁砖)砌筑(图1-4及图1-5)。

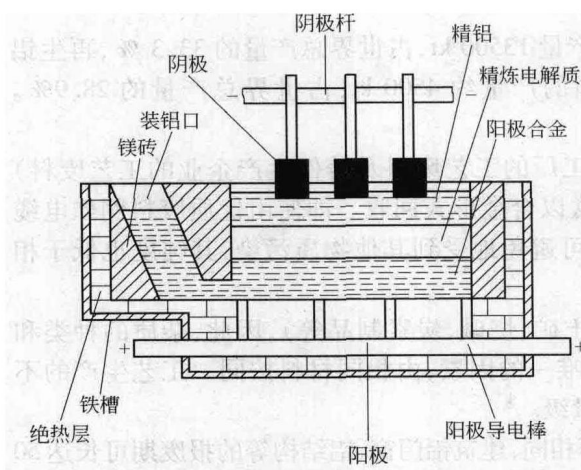


图 1-4 精铝三层液电解提取槽示意图

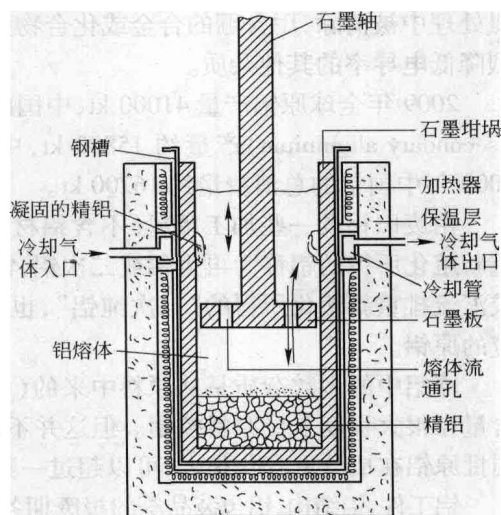


图 1-5 精铝偏析法提取炉示意图

精炼电解时,铝从阳极合金中转移到阴极,而原铝中的杂质元素都留在阳极合金中,使铝得到精炼。此法中的阴极电流效率达到 $97\%\sim 99\%$ 。

高纯铝是以精铝(99.99%)为原料,用凝固提纯法、有机溶液电解法或两法兼用制得的含Al 99.999%以上。精铝凝固提纯在卧式管状电炉中进行。铝中杂质硅、铁、铜、镁等的分配系数都小于1,因而富集在液相内,经过12~15次重复熔炼后,可得 $w(\text{Al}) > 99.999\%$ 的高纯铝。

有机溶液电解法可得到99.9995%的高纯铝。

如以有机溶液电解与凝固提纯串联,可制得超纯度铝。预先经过有机溶液电解的铝再经几次区域熔炼,可在最纯区段得到 $\text{Al} \geq 99.99995\%$ 的产品。

中国生产的高纯铝(YS/T 275—2008)有两个牌号:Al-5N, Al-5N5。

美国通常按下列纯度分类:

铝(质量分数)/%	名 称
99.50 ~ 99.79	工业纯铝 (commercial purity)
99.80 ~ 99.949	高纯铝 (high purity)
99.950 ~ 99.9959	超纯铝 (super purity)
99.9960 ~ 99.9990	极纯铝 (extreme purity)
> 99.9990	特纯铝 (ultra purity)

在工业纯铝中铜、铁和硅是主要杂质,还有不同数量的镓、钛、钒、铜、钠、锰、镍和锌,它们的含量决定于原料来源和冶炼工艺等,但通常比铁和硅的含量低一数量级。在电解精炼铝中,铁仍是主要杂质,但锌、铜、镁和钠的百分比可能很接近于铁,而高于硅。在区域熔炼提纯中,则情况不一样,有些元素例如铬、锰和钒,在区域熔炼中很难除去,浓集在提纯的铝中而成为占统治地位的杂质。

铝也可以在熔炼过程进行一定的提纯。实际上只有锂和钠是比铝氧化得更快的杂质。钠含量则完全取决于铝处于液态的时间和温度,每重熔一次,钠的含量就降低一些,加热到 $930 \sim 1130^\circ\text{C}$,可使它减少 $9/10$ 。锂也容易氧化并形成浮渣。

通常用氯清除工业纯铝中的弥散氧化物以及溶解的或被截留的气体。镁、钠和钙也在氯处理中被清除,用含硼的合金或化合物处理作为导电体的铝,以清除其中的钛、钒、锆和强烈降低电导率的其他杂质。

2009 年全球原铝产量 41000 kt,中国的产量 13500 kt,占世界总产量的 33.3%,再生铝 (secondary aluminium) 产量约 15800 kt,中国的产量约 4500 kt,占世界总产量的 28.9%。2009 年中国铝的总消费量约 16200 kt。

由废旧铝及一些加工废料(不含铝材加工厂的工艺废料及铸件生产企业的工艺废料)重新熔化所得的铝称为再生铝或二次铝,常常以合金形式回收。即使由优质废料例如电缆或汇流排重新熔化所得的“二次纯铝”,也不可避免地受到其他物质污染,其纯度也低于相应的原铝。

原铝中的多数杂质是从原料中来的(铝土矿、烧碱、炭素制品等),因此,杂质的种类和含量在很大程度上受原料控制。但这并不是唯一的因素,由相同材料按同一工艺生产的不同批原铝在成分上变化很大,可以超过一数量级。

铝工件、铝结构、铝包装品等的报废期各不相同,建筑铝门窗、铝结构等的报废期可长达 50 年,而全铝饮料罐的最短回收期仅 40 天左右,家用电器、交通运输工具中的铝件的回收期约为 12 年或更短一些,所以铝的平均回收期可按 15 年计算,可回收的量可按消费总量的 72.5% 计算。因为有些消费的铝如包装铝箔、铝粉、铝膏、冶金用铝、医药用铝、腐蚀的铝等,无法回收。

1.2 结构

1.2.1 原子结构

铝的原子序数是 13。相对原子质量是以 ^{12}C 为标准时是 26.9815,以 ^{16}O 为标准时是

26. 98974。主要稳定同位素是 ^{27}Al , 所有其他同位素的半衰期都很短, 它们的丰度也可忽略不计。铝的原子半径 $1.43 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

稳定同位素原子核是由 14 个中子和 13 个质子组成。13 个电子的排布如下: $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^6$ 、 $3s^2$ 、 $3p^1$, 相应铝的原子价 3, 这不仅在化合物中, 而且在金属状态的结合中都为 3。原子价比 3 低的铝化合物是不稳定的。

铝的电子结构在熔化过程中无明显变化。铝的功函数为 $4 \sim 4.5 \text{ eV}$ 。(111) 面具有最高值 (4.28 eV); 其次是 (100) 面, 为 4.20 eV ; 然后是 (110) 面, 为 4.06 eV 。

1.2.2 液体、晶体结构、晶格常数、密度

液体铝的配位数为 $10.2 \sim 12$, 原子间距 $2.82 \times 10^{-10} \sim 2.96 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。在约 1800 K 时, 液态铝变成无定形 (structureless) 的。

铝是面心立方结构, 配位数 12, 单位晶胞有 4 个原子。在正常压力下从 4 K 直到熔点都没有同素异形变化。

铝的晶格常数在 298 K 时为 $4.049596 \times 10^{-10} \text{ m}$, 从此值可以计算出铝的原子直径为 $2.86 \times 10^{-10} \text{ m}$, 原子体积为 $999.6 \text{ mm}^3/\text{g}$ 。蒸气沉积纯铝的晶格常数较小 ($3.9 \times 10^{-10} \sim 4.03 \times 10^{-10} \text{ m}$)。急冷薄片铝的晶格常数变化是骤冷过程中空位的过饱和或凝聚所造成的。多数添加元素对铝的晶格常数影响不大, 通常只改变小数点后第三位或至多第二位的数量。只有镁在平衡溶解度极限值 (15.6% 原子) 时, 使晶格常数增大到 $4.1176 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

弹性变形时, 晶格沿受张力的方向伸长, 沿与其垂直的方向收缩, 每 $1 \text{ MN}/\text{m}^2$ 负荷产生 1% 的变化, 负荷解除时, 晶格常数变化消失。另一方面, 塑性变形时, 晶格在所有方向上都产生永久性膨胀。在大块材料中, 晶格常数在塑性压缩变形量为 $20\% \sim 30\%$ 时达到最大值, 约为 $4.051 \times 10^{-10} \text{ m}$, 然后在冷加工度达 80% 时, 又减少到约 $4.050 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。在室温放置 100 h 或更长时间以后, 歪扭晶格有所恢复, 增大的晶格常数值向平衡值减少一半。在厚度 $400 \times 10^{-10} \sim 500 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的薄膜中, 晶格常数在拉力作用下所产生的弹性变化达 $0.5\% \sim 0.8\%$, 于断裂时消失。倘用电子或中子辐照, 或用快速淬火保存过量的空位, 略使晶格常数增加, 其增加量与缺陷数大致成比例。晶格常数随温度的变化见表 1-2。

表 1-2 99.99% 铝的晶格常数与温度的关系

温度/ $^{\circ}\text{C}$	晶格常数/ m	温度/ $^{\circ}\text{C}$	晶格常数/ m
-262.8	4.03186×10^{-10}	25.5	4.04960×10^{-10}
-204.9	4.03191×10^{-10}	47.0	4.05165×10^{-10}
-228.8	4.03201×10^{-10}	50.0	4.05187×10^{-10}
-218.1	4.03219×10^{-10}	100	4.05668×10^{-10}
-207.2	4.03239×10^{-10}	150	4.06159×10^{-10}
-198.2	4.03271×10^{-10}	200	4.06680×10^{-10}
-187.5	4.03314×10^{-10}	300	4.07792×10^{-10}
-167.0	4.03412×10^{-10}	400	4.08984×10^{-10}
-158.0	4.03462×10^{-10}	600	4.11700×10^{-10}
-148.2	4.03528×10^{-10}	650	4.12451×10^{-10}
0	4.04731×10^{-10}	—	—

铁对工业纯铝晶格常数无明显影响, 只有溶解的硅和铜才会使它略有减少, 其他杂质的含量都达不到足以产生可察觉的影响。

从晶格常数可以计算出铝在 298 K 时的密度为 2698.72 kg/m^3 。高纯铝的实验测定值为 $2696.6 \sim 2698.8 \text{ kg/m}^3$, 其中大多数接近上限值, 与计算值极相符合。这些数值是指多晶体材料而言, 单晶体的密度约高 0.34%。

冷加工使铝的密度降低(表 1-3), 当变形率达 99% 时, 降低 0.1% ~ 0.3%, 但这个数值是指多晶体材料; 单晶铝的降低值则小得多, 当变形 30% ~ 40% 时为 $10^{-4}\%$ 。热处理过程中由于形成微孔可使密度变化。密度随温度的变化见表 1-4。

表 1-3 加工状态对工业纯铝密度的影响

铝材种类	纯度/%	密度(20°C)/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		
		铸造状态	冷作状态	退火状态
铝棒	99.97	—	2.6989	2.6996
铝块(冷铸)及片	99.95	2.7003	2.7001	—
铝锭(有孔隙)及片	99.75	2.686	2.7031	2.7030
铝线	99.5	—	2.7046	2.7055
铝片	99.2	—	2.7078	2.7069
铝块(冷铸)	98.2	2.7279	—	—

表 1-4 铝的密度与温度的关系

温度/ $^\circ\text{C}$	状态	密度(20°C)/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		
		99.75% 铝	99.4% 铝	98.25% 铝
20	固体	2.703	2.706	2.727
100	固体	(2.69)	—	—
200	固体	(2.67)	—	—
400	固体	(2.62)	—	—
658.7	固体	(2.55)	—	—
658.7	液体	2.382	2.384	2.405
700	液体	2.371	2.373	2.394
800	液体	2.343	2.345	2.366
900	液体	2.316	2.318	2.339
1000	液体	2.289	2.291	2.311
1100	液体	2.262	2.264	2.285

注: 括号中的数值由膨胀公式计算。

大多数合金元素对铝的密度影响可以从所加元素的密度计算出来。这种变化与所加元素是进入固溶体还是作为独立的相存在有关, 但对于多数工业合金这是次要因素; 对低合金化合金, 应用上述系数计算的值与实验值的差小于 1%。

工业纯铝密度主要决定于铁和硅的含量。铁使密度增加, 而硅使它减少, 但减少量比增加量小得多。因此, 特别在 $w(\text{Fe})/w(\text{Si})$ 比为 2 ~ 3 时(这在工业纯铝中是正常的), 密度是 $2700 \sim 2710 \text{ kg/m}^3$, 比纯铝的高百分之几。

铝含少量的铜和锌等元素, 则密度增加。如在铝中加入 4% 的锌, 其密度增加 2.6%。铝中加入锂(0.534 g/cm^3)和镁(1.74 g/cm^3), 可降低其密度。如铝中加入 4% 的镁, 其密度为 2.58 g/cm^3 。在铝中加入 1% 的锂, 其密度降低约 3%。硅的密度(2.329 g/cm^3)比铝的小, 铝中加入硅时随加入量的增加, 在一定范围其密度反而略有增加, 而后使其密度降低。铁、铜和硅元素对铝的密度影响如图 1-6 所示。