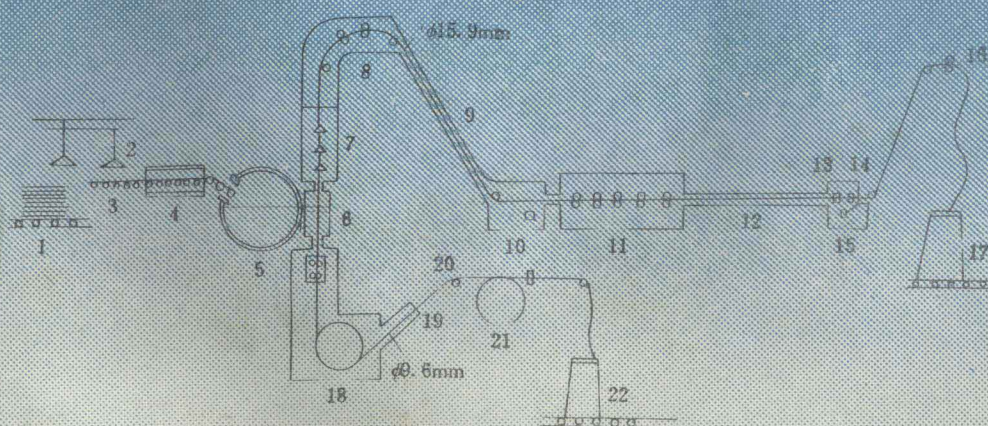


高等学校教学用书
孝云楨 马宏声 编著

有色金属熔炼与铸锭



高等学校教学用书

有色金属熔炼与铸锭

孝云祯 马宏声 编著

东北大学出版社

(辽)新登字第8号

图书在版编目(CIP)数据

有色金属熔炼与铸锭/孝云祯,马宏声编著. —沈阳:

东北大学出版社, 1994. 2

ISBN 7-81006-761-3

I. 有…

Ⅱ. ① 孝… ② 马…

Ⅲ. ① 有色金属-熔炼 ② 熔炼-有色金属-③ 有色金属-铸锭 ④ 铸锭-有色金属

Ⅳ. TF·22

内容提要

根据冶金院校金属压力加工专业教学大纲要求,在多次修订原编教材基础上编成此书。书中收录了近年来的中外文献资料与科研成果,并保留了原教材的理论系统、结构严谨的特点,又突出反映了专业课应具有实践功能的特点。故本书不仅适于热加工专业本科生必修、研究生选修、进修生研究之外,也适于有色金属熔铸科技人员阅读。书中图表及所列方法可为生产直接选用。

全书Ⅱ篇11章。第Ⅰ篇为有色金属熔炼。主要内容有熔炼的基本原理、设备、方法与工艺;分析影响熔体质量的因素;讨论气体、夹杂物的形成及去除,防止方法及检测方法;较详尽地介绍了国外先进的熔体炉外连续净化处理新技术、新工艺及装置特点、适用范围及效果。

第Ⅱ篇为有色金属铸锭。着重阐明铸锭成形的理论基础、工艺方法及设备;讨论影响熔体凝固过程的各种因素;分析铸锭结晶组织、偏析、裂纹等缺陷形成条件及控制方法;以翔实的材料介绍晶粒细化处理新技术的理论及应用实践;较详尽地介绍了新开发的各种连续铸锭技术,尤其是高效节能的连续铸轧,连续铸挤新工艺。

©东北大学出版社出版

(沈阳·南湖 110006)

沈阳市宏业印刷厂印刷

东北大学出版社出版发行

1994年2月 第1版

1994年2月 第1次印刷

开本: 16

印张:12.375 插页:0

字数:306千字

印数:1~3000册

定价:8.50元

前 言

金属熔炼与铸锭是金属压力加工的第一道工序。是决定熔体质量和铸锭质量,从而对后序的轧、挤、拉、锻等加工产品产生遗传影响的重要环节,许多加工产品的质量问題往往就卡在这里。有色金属更是如此。生产实践中熔铸也是较难于控制的环节,历来不曾得到应有的重视,而成为一大薄弱环节。

生产的发展,使人们越来越清醒地认识到熔铸的重要性。历史已经证明,新材料的开发研究与熔铸手段的发展是一对孪生姊妹,可以断言,没有科学地、严密地控制熔铸工艺因素,就不能开发出所需要的新材料。

根据冶金院校金属压力加工专业教学计划大纲的要求,在多次修订原编教材的基础上,编写了本书。以适应本科生必修、研究生选修、进修生研读的需要。书中,收集了近年来的中外资料及科研成果,谨向各位著者深表谢意。本次成书时,既保留了原教材理论系统,结构严谨的特点,又突出反映出专业课应具有实践功能的特点。故本书不仅适于各类学员阅读,也可作为生产实践参阅。书中图表及所列方法可为生产直接选用。

本书共分两篇 11 章。第 I 篇为有色金属的熔炼。主要内容有有色金属及合金熔炼的基本原理、方法、设备和工艺。分析影响熔体质量的各种因素;讨论气体、夹杂物的形成及去除、防止方法及检测方法;较详尽地介绍了国内外各种先进的熔体炉外连续净化处理新技术、新工艺、装置特点,适用范围及效果。

第 II 篇为有色金属及合金铸锭,着重阐明有色金属及合金铸锭形成的理论基础、工艺方法及设备;讨论影响熔体凝固过程的各种因素;分析铸锭结晶组织、偏析、裂纹等缺陷形成条件及控制方法;以翔实的材料介绍晶粒细化处理新技术的理论及应用实践;较详尽地介绍了新开发的各种连续铸锭技术,尤其是高效节能的连续铸轧、连续铸挤新工艺。

本书第 I 篇由马宏声教授执笔,第 II 篇由孝云祯副教授执笔,全书由孝云祯副教授统稿主编,由马宏声教授审校。

本书在编写过程中得到东北大学金属加工系有色加工教研室、实验室郎振麒副教授及许多老师和朋友的热情支持,得到中国有色总公司加工协会梁其第秘书长的支持和关注,许多工厂和兄弟院校对本书的编写和出版给予了大力支持和帮助,祝惠琦同志承担了本书全部插图的描绘工作。在此一并表示衷心地感谢。

限于作者水平,肯请同行与读者对本书中缺点与漏误提出指正。

编 者

1994 年元月

目 录

I 有色金属及合金熔炼

1 有色金属及合金熔炼基本原理	(1)
1·1 熔炼过程中热量的转移	(1)
1·2 熔炼过程中的传质过程	(2)
1·3 熔体与炉气的作用	(5)
1·4 熔体与炉衬的作用	(10)
2 有色金属中的气体	(13)
2·1 气体在金属中的存在形式	(13)
2·2 熔体的吸气过程	(15)
2·3 气体的溶解度及影响因素	(17)
2·4 气眼、气孔的形成	(20)
2·5 熔体中气体的检测方法	(24)
3 有色金属中的非金属夹杂	(28)
3·1 熔体中非金属夹杂的种类和形态	(28)
3·2 铸锭夹杂物的形成	(30)
3·3 熔体中非金属夹杂物的检测方法	(30)
4 熔体净化处理	(32)
4·1 熔体净化的目的和要求	(32)
4·2 熔体净化原理	(32)
4·3 铝及铝合金净化处理	(36)
4·4 铜及铜合金净化处理	(55)
5 有色金属熔炼工艺特点	(59)
5·1 炉料组成与配比	(59)
5·2 熔体的化学成分控制	(62)
5·3 有色金属熔炼工艺特点	(66)
6 有色金属熔炼方法及设备	(70)
6·1 坩埚炉熔炼	(70)
6·2 火焰反射炉熔炼	(70)
6·3 圆形炉熔炼	(72)
6·4 电阻反射炉熔炼	(72)
6·5 感应炉熔炼	(73)
6·6 竖炉熔炼	(76)
7 真空熔炼	(77)
7·1 真空熔炼技术的发展	(77)

7.2	真空熔炼的理论基础	(78)
7.3	真空感应炉熔炼	(81)
7.4	真空电弧炉熔炼	(81)
7.5	电子束炉熔炼	(86)
7.6	等离子炉熔炼	(88)

II 有色金属及合金铸锭

8	铸锭形成理论基础	(89)
8.1	熔体的结构与性质	(89)
8.2	熔体的凝固过程	(97)
8.3	凝固过程的温度场	(109)
8.4	熔体流动对凝固过程的影响	(117)
9	铸锭组织及控制	(121)
9.1	铸锭典型的宏观组织	(121)
9.2	铸态组织对性能的影响	(123)
9.3	铸锭组织控制途径	(130)
9.4	铸锭晶粒细化处理	(131)
9.5	铝合金晶粒细化	(135)
9.6	铜合金晶粒细化	(138)
10	铸锭缺陷	(141)
10.1	偏析	(141)
10.2	缩孔与疏松	(144)
10.3	裂纹	(148)
10.4	冷隔	(152)
10.5	夹杂	(154)
11	铸锭成形方法及设备	(156)
11.1	铸锭成形方法分类	(156)
11.2	半连续铸锭	(158)
11.3	连续铸锭	(173)
11.4	连续铸轧	(185)
11.5	连续铸挤	(190)
	参考文献	(191)

I 有色金属及合金熔炼

1 有色金属及合金熔炼基本原理

为了熔炼各种金属及合金,炉料必须在炉内承受高温和长时间的加热过程,实现由固态向液态的转变及合金元素熔解于基体的合金化过程。其基本作用是能量和物质的转移,与此同时,熔体也与周围介质之间发生一系列的物理化学反应,使熔体净化或产生污染。

1.1 熔炼过程中热的转移

固体金属在炉内加热熔化所需要的能量,要由熔炼炉的热源供给。由于采用能源的不同,其加热方式也不一样,目前用于生产的基本炉型仍绝大部分是火焰炉。金属熔化所需要的理论总热量 $W_{理}$ 可用下式计算:

$$W_{理} = \int_{20^{\circ}\text{C}}^{T_M} C_p dT + L + \int_{T_M}^T C_p dT$$

式中 C_p —— 固体比热容, kJ/kg ; C_p' —— 液体比热容, kJ/kg ; L —— 潜热, kJ/kg ; T_M —— 熔点, $^{\circ}\text{C}$; T —— 金属熔化温度。

此热量为所需要的最小能量,但实际所消耗的能量 $W_{实}$ 要大得多,它们的比值即为热效率 E :

$$E = W_{理} / W_{实} \quad (100\%)$$

铝、铜、铁三种金属的热力学基本性质如表 1-1。铝虽然熔点很低(660°C),但由于熔化

表 1-1

铝、铜、铁的热力学性质^[1]

金 属	密 度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	比 热 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	热 传 导 率 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	熔 点 / $^{\circ}\text{C}$	熔 化 潜 热 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	室温固体加热 到熔点的热量 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	熔体过热 100°C 所需要的热量 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	黑 度 ϵ
铁	固相	7.36	104.67	1536	272.14	1726.97	1419.32	0.8
	液相	6.90						
铜	固相	8.62	113.68	1083	213.52	678.26	732.67	0.8
	液相	8.36						
铝	固相	2.55	870.85	660	393.56	1080.19	1184.86	0.2
	液相	2.38						

潜热(393.56kJ/kg)、固态热容($1.1386\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$),和液态热容($1.046/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$)都比铜大,熔化 1kg 所需要的热量要比铜的大得多,而铝的黑度仅是铜、铁的 $1/4$,因此,铝和铝合金的火焰熔炼炉的热力学设计难度大,很难实现理想的热效率。

图 1-1^[1]为火焰炉的热交换过程。火焰给被加热物体的热量为

$$Q = Q_{GC} + Q_{SC}$$

式中 Q_{GC} —— 燃烧气体传到受热面的热量, kJ/h ; Q_{SC} —— 炉壁传给受热面的热量, kJ/h ;

$$\begin{cases} Q_{GC} = (\alpha_{GC}\epsilon_c + \alpha_c)(t_G - t_c) \\ Q_{SC} = (\alpha_{SC}\phi_{SC} - \alpha_{ab}\epsilon_b)(t_s - t_c) \end{cases}$$

α_{GC} —— 燃烧气体与受热面之间辐射传热系数, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$; α_c —— 燃烧气体与受热面之间的对流传热系数, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$; α_{SC} —— 炉壁与受热面之间辐射传热系数, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$; α_{ab} —— 被燃烧气体吸收的炉壁辐射热量的热辐射系数, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$; ϕ_{SC} —— 炉壁总辐射可用下式计算;

$$\frac{1}{\phi_{SC}} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{F_c}{F_s} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - 1 \right)$$

F_c —— 金属受热面的面积, m^2 ; F_s —— 炉顶、侧壁的面积, m^2 。

从以上各式可以看出, 提高金属的受热量, 一方面是增大 $(t_G - t_c)$ 和 $(t_s - t_c)$, 即提高炉温, 这对炉体和金属熔体都有不利影响; 另一方面由于铝的黑度很小, 提高辐射传热也是有限的。因此只能着眼于增大对流传热系数, 对流传热系数与气体流速有以下关系:

当燃烧气体的流速 $v < 5\text{m/s}$ 时,

$$\alpha_c = 5.3 + 3.6v \quad \text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$$

当燃烧气体的流速 $v > 5\text{m/s}$ 时,

$$\alpha_c = 647 + v^{0.78} \quad \text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$$

可见提高燃烧气体的流速对提高金属的受热量是有效的, 以前多采用低速烧咀 ($5 \sim 30\text{m/s}$), 近年来采用了高速烧咀 ($100 \sim 300\text{m/s}$), 使熔炉的热效率有很大提高。图 1-2 和图 1-3 是辐射传热型和对流传热型熔炉的热平衡示意图^[2]。由图可见热效率由辐射传热的 28% 提高到对流传热的 46.7%。因此, 采用高速烧咀提高对流传热作用, 是提高熔炼炉热效率的有效途径。

1.2 熔炼过程中的传质过程

1.2.1 合金元素在金属中的溶解

合金添加元素在熔融金属中的溶解是合金化的重要过程, 合金元素通过溶解才能与基体金属或其它元素构成各种固溶体及化合物, 形成单相或多相合金。元素的溶解与其性质有密切关系, 受添加元素固态结构结合力的破坏和原子在液态金属中的扩散速度控制。扩散是物质从高浓度区域向低浓度区域移动的过程。一般说来, 物质的扩散速率与其浓度梯度成正比。

如果以质量单位表示组分 A 的浓度, 扩散过程的微分方程为:

$$W_{AX} = -D_A \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial X} \right)$$

式中 W_{AX} —— 组分 A 在 X 方向上的质量流率, 即物质流 A 的 $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$; ρ_A —— 组

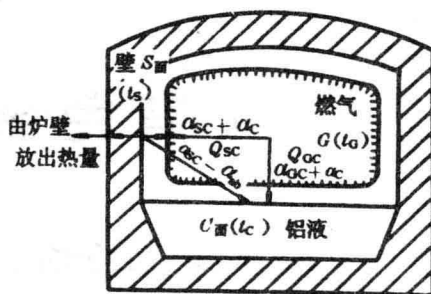


图 1-1 熔炼炉内热交换过程

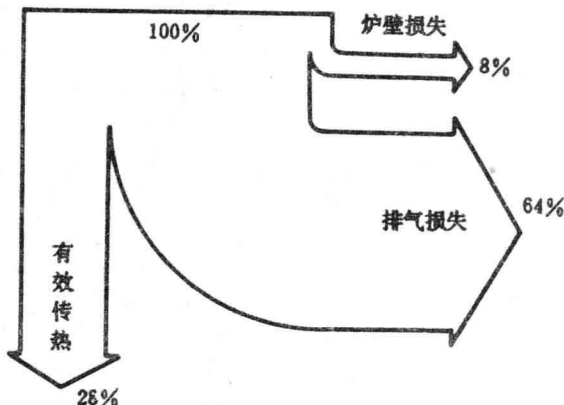


图 1-2 辐射传热型熔铝炉的热平衡示意图

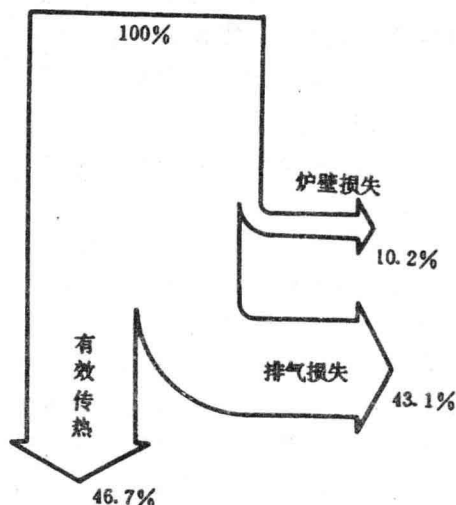


图 1-3 对流传热型熔铝炉的热平衡示意图

分 A 的质量浓度, A 的 mol/各物质总的 cm^3 ; D_A ——组分 A 的扩散系数, cm^2/s 。

冶金中,通常把扩散微分方程写成摩尔浓度形式:

$$j_{AX} = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial X} \right)$$

式中 j_{AX} ——组分 A 在 X 方向上的摩尔流率, A 的 $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$; C_A ——组分 A 的摩尔浓度, A 的 mol/各物质总的 cm^3 。

上两式均称为菲克扩散第一定律,它说明物质 A 沿其浓度降低方向扩散,如同动量在粘滞流中沿速度降低方向传递和热量通过传导沿温度降低方向流动一样^[3]。熔体中物质的迁移量是扩散系数与浓度梯度的函数。

熔炼温度下 (700°C), 几种元素在铝中的扩散系数 (cm^2/s)^[4] Ti : 0.66; Mo : 1.38 (760°C), Co : 0.79; Ni : 1.44; Si : 14.4。图 1-4 为某些金属在铝、铜中的扩散系数^[5]。

元素在液态金属中的熔解作用,可根据添加元素与金属的合金相图来确定。通常与金属形成易熔共晶的元素,一般较易熔解;与金属形成包晶转变的,特别是熔点相差很大的元素较难于熔解。如铝合金中, Al—Mg, Al—Zn, Al—Cu, Al—Li 等为共晶型合金,其熔点较接近,合金元素便较容易熔解,在熔炼过程可直接加到铝熔体中,而不必采用中间合金;但是 Al—Si, Al—Fe, Al—Be 等合金虽也存在共晶反应,但由于熔点相差较大,熔解得很慢,需要较大的过热才能完全熔解; Al—Ti, Al—Zr, Al—W, Al—Nb 等合金具有包晶相图,都属于难熔金属元素,在铝中的熔解很困难,为了使其在铝中尽快熔解,必须以中间合金形式加入。

1.2.2 金属的蒸发

金属加热到熔点,便开始由固态向液态转变。金属原子或分子出现连续的无序运动,这种无序运动的结果,使部分表面层具有过剩能量的原子或分子脱离金属表面形成气体,这种现象称之为蒸发也叫挥发。反映蒸发性的物理量为蒸气压,在相同的熔炼条件下,一般蒸气压高的元素易于挥发。沸点低、蒸发热小,在合金中不熔解或少熔解、而且含量高的元素易挥发。表 1-2 为一些元素的沸点和蒸发热。

蒸发除了可用来精炼提纯金属外,在熔炼过程中蒸发常使金属产生一些损失。由于各合金成分的蒸发程度不同,挥发损失各异,导致合金成分控制的困难。熔炼过程中金属蒸发的影响因素是:温度,压力和合金元素。

①温度影响 温度升高、金属原子或分子运动能量增加,脱离金属表面进入大气中的原子或分子数目增多,蒸气压也随之增高。金属的蒸气压与温度的关系见图 1-5。金属在室温下蒸气压很小,即使在高一些的温度下,固体金属的蒸气压也很低。例如铜在 230°C 时,蒸气压是 $577 \times 10^{-27} \text{ Pa}$; 锌在 200°C 时,蒸气压为 $104 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。温度升高蒸气压也随之升高,表面上的蒸发也增大,当蒸气压升至等于大气压时,熔体产生沸腾现象,此时的温度就是沸点。这时的气化不只是表面现象,而发展成整体的气化。可见蒸发是在不同温度下产生的不同程度的气化,而沸腾是在一定的大气压力下,保持一定温度(沸点温度)的气化。在金属熔炼过程中不只是挥发性大的金属才有蒸发现象,即使挥发性小的金属也有蒸发。例如铜的沸点为 2350°C ,但铜在一般熔化温度上,其蒸气压也显著提高,可见到铜液表面的火焰有时呈现绿色,这是由于炉气中存在着铜的蒸气。甚至在开始熔化以前,从被加热的铜块表面上也可以看到绿色,说明已经产生了铜蒸气。

②压力影响 炉内压力对金属的蒸发有很大的影响。一般压力愈低,蒸发愈大。在低压下或在真空状态下熔炼,蒸气压较大的金属,其蒸发损失是非常严重的。例如在真空炉内熔炼含锰的钛合金时,锰的损失可达 $90\% \sim 95\%$ 。

在真空状态下,脱离金属表面的原子或分子的平均自由程大大增加,原子或分子间相互碰撞机会大大减少,返回金属表面的原子或分子也大大减少,从而大大提高了蒸发速度。因此,许多蒸气压较低的金属,如 W, Mo, Ta, Y 等,在真空熔炼时也会有相当大的蒸发损失。此外,真空下氧化膜大部分被除掉,金属挥发阻力减小,以及某些低价金属氧化物的蒸气压升高,变得易于挥发,均促进了挥发损失增加。所以真空熔炼时,常充入惰性气体,以减少金属的挥发损失。

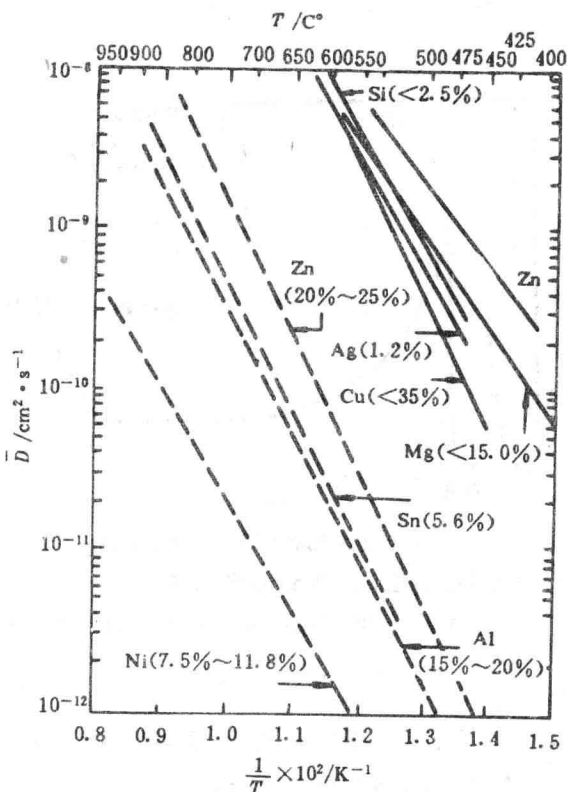


图 1-4 某些金属在铝与铜中的扩散系数
——在铝中的扩散;在铜中的扩散

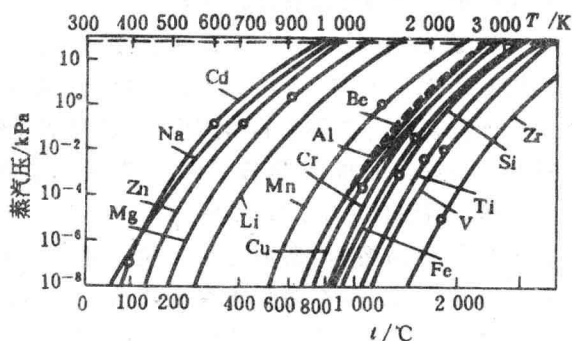


图 1-5 元素的饱和蒸气压与温度的关系

表 1-2

一些元素的沸点和蒸发热

元 素	沸点/℃	蒸发热/ J · mol ⁻¹	元 素	沸点/℃	蒸发热/ J · mol ⁻¹	元 素	沸点/℃	蒸发热/ J · mol ⁻¹
P	280	53.34	Bi	1 560	172.08	Cr	2 200	221.48
Hg	356.7	59.03	Sb	1 635	175.85	Sn	2 275	270.89
Na	742	99.23	Pb	1 740	180.03	Cu	2 350	306.89
Cd	768	100.06	Al	1 800	291.40	Ni	2 400	374.30
Zn	907	120.58	Mn	1 900	224.83	Fe	2 450	340.39
Mg	1 100	127.70	Ag	1 955	251.21	W	3 700	766.18
Te	1 280	166.22	Au	2 100	259.58	Mo	3 700	506.60

③合金元素的影响 合金中各元素的蒸气分压不同于该元素纯态的蒸气压,合金的蒸气压也不能用各纯态元素的蒸气压之和来计算。因为多元合金一般都不是理想溶液,各合金元素之间的相互作用复杂,溶解状态也各不相同,各元素的蒸气分压与其在合金中的浓度不成比例关系。计算各元素的蒸气压时,通常用活度来代替浓度。活度和浓度间的关系为:

$$a = N \cdot r$$

式中 N ——合金元素在合金中的克分子浓度; r ——合金元素的活度系数。

合金元素的蒸气压 P 为:

$$p = p^{\circ} \cdot a = p^{\circ} \cdot N \cdot r$$

式中 P° ——纯态合金元素的蒸气压。

合金的总蒸气压 Σp 为:

$$\Sigma p = \sum_{i=1}^n p_i^{\circ} a_i = \sum_{i=1}^n p_i^{\circ} \cdot N_i \cdot r_i$$

可见,合金元素的活度越大,其蒸气压也越大。一般合金中沸点低,蒸气压高的组元容易挥发,而易挥发元素在合金中含量越高,合金的蒸气压就越高,合金的挥发损失亦越大。如铝合金中的锌和镁,铜合金中的锌和镉都是极易挥发的。尤其是镉的蒸发热、沸点及在铜中的溶解度都比锌小,所以镉青铜中的镉比黄铜中的锌更易挥发。正因为镉青铜中的镉蒸发性大,所以镉青铜铸锭头尾部分的含镉量极不均匀。相反,铝合金中的铜及铜合金中的镍,则挥发损失就很小。

其他因素影响 蒸发是一种产生于表面的物理现象,所以金属的蒸发损失与金属的表面状态关系很大。金属表面有氧化膜或熔渣覆盖时,金属的蒸发量可以大为降低。如铜中加铝或铍,铝中加铍,都可以形成致密的氧化膜,阻碍金属的挥发损失。另外,金属熔炼时间越长,熔池表面积越大,搅拌和扒渣的次数越多,则挥发损失越大。炉内气氛对蒸发也有一定的影响,还原性气氛蒸发较强烈,氧化性气氛蒸发就较弱。

1.3 熔体与炉气的作用

熔炼过程中,金属以熔融或半熔融状态暴露于炉气并与之相互作用的时间最长,往往易造成金属大量吸气、氧化和形成其他非金属夹杂。金属与炉气的反应过程大致分为三个阶段:吸附、界面反应和溶解(扩散)。炉气的成分根据炉型,炉子结构,所用燃料或发热方式不同,含有不同比例的 H_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , CO , N_2 , $CmHn$ 等。通常电炉熔铝时的炉气成分(见表1-3)与空

气相同^[4]。火焰熔铝炉炉气成分波动很大,通常在表1-4范围内^[4]变化。

表1-3

电炉熔铝的炉气成分

炉气成分	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂
体 积/%	78	21	0~4	0.03	5×10 ⁻⁵ (5Pa 时)

表1-4

火焰熔铝炉炉气成分

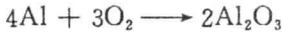
炉气成分	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
熔炼炉/%	62~83	8~15	3~9	2	30~100 g/m ³
混合炉/%	80~85	6~7	4~5		40~60 g/m ³

1.3.1 铝与炉气的作用

铝是化学活性很强的金属,在熔炼温度下可与多种气体发生强烈反应。图1-6和表1-5是铝液与各种气体反应时的热力学关系的变化。反应生成物主要是 Al₂O₃和 H₂。

1.3.1.1 铝-氧反应

铝与氧的亲合力很大,与氧接触后必然产生强烈的氧化反应。



生成的氧化铝是十分稳定的固态物质,形成致密的氧化膜,连续覆盖在铝的表面上。由于这种氧化膜的阻碍作用,可防止铝进一步氧化,减少氧化损失,但若熔体中氧化物存在过多将成为产生铸锭夹杂缺陷的根源。在较低的温度下,纯铝表面生成的是 γ -Al₂O₃、此种氧化物的密度是 3.47 g/cm³、致密度高,一般氧化膜厚度约在 10 000 nm 左右,800℃时可达 20 000nm,达到这个厚度金属离子扩散通过氧化膜几乎不可能。所以,铝在大气中700℃熔炼24h 时,800℃熔炼8h,如果不破坏原来的氧化膜、熔体可以不再继续氧化。如果熔炼温度达到900℃以上,或者超过上述时间, γ -Al₂O₃开始转变为稳定的六面体晶体 α -Al₂O₃,密度变成 3.95~4.10 g/cm³,该转变使体积缩小约13%,使氧化膜产生收缩裂纹,其连续性遭到破坏,氧化又会加剧进行。所以铝合金的熔炼温度不应超过900℃。一般应控制在750℃以下,熔炼时间也不应过长。图1-7为700~1 000℃时 α -Al₂O₃生成的潜伏时间。

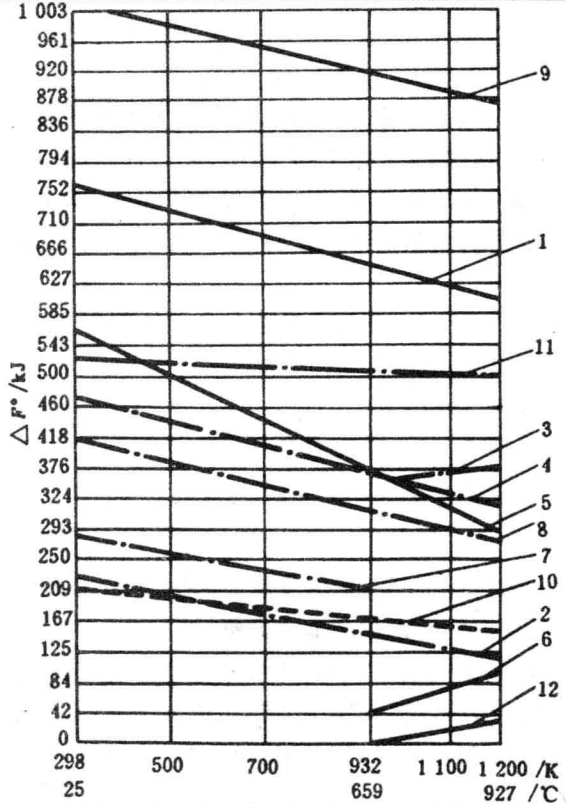


图1-6 铝液和各种气体反应时标准自由能变化

图中数字表示表1-5中反应方程的编号

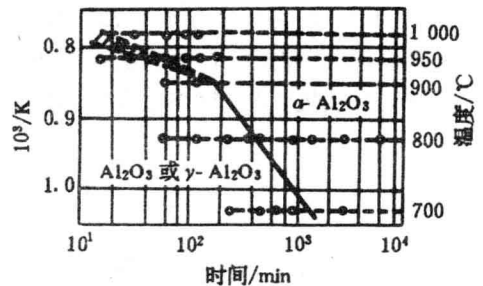


图1-7 700~1 000℃时
 α -Al₂O₃生成的潜伏时间

表1-5

铝液和各种气体反应时的平衡常数和标准状态自由能变化

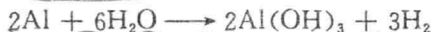
编号	反 应 式	平衡常数 K_p	标准状态自由能变化计算公式	计算 ΔF° 值的 温度范围 /K
1	$\text{Al}_{(\text{液})} + \frac{3}{4}\text{O}_{2(\text{气})} = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{3(\gamma\text{-晶体})}$	$\frac{1}{p_{\text{O}_2}^{3/4}}$	$\Delta F^\circ = -194\,426 + 38.80T$	931.7~1 200
2	$\text{Al}_{(\text{液})} + \frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{气})} = \text{AlN}_{(\text{晶体})}$	$\frac{1}{p_{\text{N}_2}^{1/2}}$	$\Delta F^\circ = -66\,437 + 32.63T$	931.7~1 200
3	$\text{Al}_{(\text{液})} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_{(\text{气})} = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{3(\gamma\text{-晶体})} + 3\text{H}_{(\text{溶入铝液中})}$	$\frac{S_{\text{H}}^3}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2}}$	$\Delta F^\circ = -67\,624 + 19.39T$	943~1 123
4	$\text{Al}_{(\text{液})} + \frac{3}{4}\text{CO}_{2(\text{气})} = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{3(\gamma\text{-晶体})} + \frac{3}{4}\text{C}_{(\text{结晶石墨})}$	$\frac{1}{p_{\text{CO}_2}^{3/4}}$	$\Delta F^\circ = -123\,711 + 39.02T$	931.7~1 200
5	$\text{Al}_{(\text{液})} + \frac{3}{2}\text{CO} = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{3(\gamma\text{-晶体})} + \frac{3}{2}\text{C}_{(\text{结晶石墨})}$	$\frac{1}{p_{\text{CO}}^{3/2}}$	$\Delta F^\circ = -154\,285 + 70.55T$	931.7~1 200
6	$\text{Al}_{(\text{液})} + \frac{3}{4}\text{CH}_4_{(\text{气})} = \frac{1}{4}\text{Al}_4\text{C}_{3(\text{晶体})} + 3\text{H}_{(\text{溶入铝液中})}$	$\frac{p_{\text{H}_2}^{3/4}}{p_{\text{CH}_4}^{1/4}}$	$\Delta F^\circ = 42\,447 - 55.23T$	943~1 123
7	$\text{Al}_{(\text{固})} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_{(\text{气})} = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{无定形固体})} + 3\text{H}_{(\text{固溶入铝中})}$	$\frac{S_{\text{H}}^3}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2}}$	$\Delta F^\circ = -75\,190 + 27.95T$	738~893
8	$\frac{1}{4}\text{Al}_4\text{C}_{3(\text{晶体})} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_{(\text{气})} = \frac{3}{4}\text{CH}_4_{(\text{气})} + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{3(\gamma\text{-晶体})}$	$\frac{p_{\text{CH}_4}^{3/4}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2}}$	$\Delta F^\circ = -110\,071 + 35.84T$	931.7~1 200
9	$\frac{1}{4}\text{Al}_4\text{C}_{3(\text{晶体})} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(\text{气})} = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{3(\gamma\text{-晶体})} + \frac{3}{4}\text{CO}_{2(\text{气})}$	$\frac{p_{\text{CO}_2}^{3/4}}{p_{\text{O}_2}^{3/2}}$	$\Delta F^\circ = -253\,614 + 35.84T$	931.7~1 200
10	$\text{AlN}_{(\text{晶体})} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_{(\text{气})} = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{3(\gamma\text{-晶体})} + \text{NH}_3$	$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2}}$	$\Delta F^\circ = -52\,434 + 14.57T$	931.7~1 200
11	$\text{AlN}_{(\text{晶体})} + \frac{3}{4}\text{O}_{2(\text{气})} = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{3(\gamma\text{-晶体})} + \frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{气})}$	$\frac{p_{\text{N}_2}^{1/2}}{p_{\text{O}_2}^{3/4}}$	$\Delta F^\circ = -127\,989 + 6.17T$	931.7~1 200
12	$\text{H}_{2(\text{气})} = 2\text{H}_{(\text{溶入铝液中})}$	$\frac{S^2}{p_{\text{H}_2}}$	$\Delta F^\circ = 25\,254 - 25.584T$	943~1 123

γ - Al_2O_3 膜的外表面是疏松的,存在直径为 $50\sim 100\times 10^{-10}\text{m}$ 的小孔,易吸附水汽。试验表明,熔炼温度下 γ - Al_2O_3 膜表面含 $1\%\sim 2\%\text{H}_2\text{O}$,温度升高吸附量减少,但在 900°C 时仍吸附有 $0.34\%\text{H}_2\text{O}$ 。只有在温度高于 900°C , γ - Al_2O_3 完全变成 α - Al_2O_3 时才完全脱水。如在熔炼或浇注过程中把含有水份的氧化膜搅入铝液中,吸附的水与铝液反应造成熔体吸氢。因此常常发现铝液中 Al_2O_3 增加,氢含量也会随之增加。所以在熔炼和铸造过程中不要轻易破坏氧化铝膜。

合金的氧化,由于合金元素的加入而变得复杂。根据氧化的热力学条件,对基体金属氧化产生影响的都是氧化亲和力比基体金属大的活性元素,合金中与氧的亲和力比基体金属小的元素,对合金的氧化一般没有显著影响。在铝中加入Si,Cu,Zn,Mn,Ni等,对铝的氧化膜影响极小,合金氧化膜仍是致密的,阻碍铝液的继续氧化。铝中加入碱土及碱金属时,这类元素均为表面活性元素又与氧的亲和力很大,富集于表面优先氧化,从而改变了氧化膜的性质。如铝合金中镁含量大于 1.5% 时,表面膜已全由多孔疏松的氧化镁构成,使铝液的氧化无抑制地进行。此时若加入少量的铍($0.03\%\sim 0.07\%\text{Be}$),可提高氧化膜的致密性。铍亦为表面活性物质,富集表面,且原子体积小,扩散速度快,铍原子可渗入 MgO 膜的松孔中,形成致密 BeO 膜阻止氧化的继续进行。Al-Mg合金中加Ca和Li也有同样的作用。

1.3.1.2 铝-水汽反应

① 低于250℃时,铝和空气中的水蒸气接触发生下列反应:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ 是一种白色粉末,没有防氧化作用且易吸潮,称为“铝锈”。铝锭在露天长期存放就容易产生这种“铝锈”,见表1-6

表1-6 露天铝锭经过一个雨季后的成分分析

部 位	组 成 / %		
	水 分	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3
表面铝锈	12.99	69.98	1
离表面1mm处	0.48	27.1	4.7

② 在高于400℃的熔炼温度下,铝与水汽发生下列反应:



生成的游离态的原子 $[\text{H}]$,极易溶解于铝液中,此反应为铝液吸氢的主要途径。高温下 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在炉内也发生分解反应:



反应产生的水汽又可与Al反应生成 $[\text{H}]$,进入铝液。所以铝锭或废料长期露天存放,是造成熔体含气量多的主要原因。

铝和水蒸汽反应生成的H所以极易溶于铝中,是因为此反应中产生氢原子的分压力远比氢分子离解时的分压力大得多。如在727℃时大气中水分压保持在1 333.2 Pa(这是大气中水蒸汽的正常含量),在金属-气体反应界面处,氢的平衡分压可达到 0.90×10^{10} MPa,此时氢在铝中的含量可达 $3.24 \times 10^5 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 。由此可见,即使大气中水蒸汽的浓度很小,也可导致铝的强烈吸氢。

铝液表面如有致密的氧化膜存在,能显著地阻碍铝-水汽反应,一旦氧化膜破坏或变得疏松了,反应仍会剧烈进行。

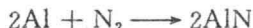
铝合金和水汽的作用,取决于合金成分的性质和含量。含Mg,Na等元素较多的铝合金,合金中的镁在界面上也可发生反应:



由于其氧化膜是疏松的,不能起阻碍反应的作用,同时这些元素较铝更活泼,因此常使铝-水蒸气反应激烈进行。Al-Si, Al-Cu, Al-Zn等合金在潮湿的大气中熔炼也有较强吸氢倾向。

1.3.1.3 铝-氮反应

氮是一种惰性气体,它在铝中的溶解度很小,几乎不溶于铝。但在较高的温度时,铝可能与氮结合成氮化铝:



这种氮化物是固体物质,以夹杂状态存在于铝中,铸锭凝固后也可能以一种膜皮状态附着于表面。但这一反应只有在较高的熔炼温度上才有可能,因此可以认为铝是不吸收氮的,即使有些吸收,其量也很微小,它不会引起气眼、气孔的危害。相反,正由于氮对铝是惰性的,所以它被用来作为从熔融铝液中排除气体及渣的气体载体。

1.3.1.4 铝-碳氢化合物(CH_4)反应

在熔炉中,大部分的碳氢化合物燃烧后生成水蒸气和二氧化碳。部分剩余的碳氢化合物与熔融的铝液接触后,可发生下列反应:

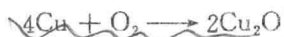


所得原子氢即被吸收而溶于铝液内,成为铸锭内气孔根源之一。当然就数量而言,碳氢化合物所提供的原子氢要远少于水蒸汽所提供的原子氢。由此可见,在火焰炉中,燃烧不完全的还原性气氛的炉气,是不利于生产出无气眼、气孔缺陷的铸锭的。

1.3.2 铜与炉气的作用

1.3.2.1 铜-氧反应

在熔炼温度下,铜表面很容易被炉气中的氧化,生成氧化亚铜,其反应如下:



反应生成的氧化亚铜,有以下两个特性。

氧化亚铜能溶解于铜中 无论是熔融状态或是固体状态,氧化亚铜在铜内部有一定的溶解度。图1-8是铜-氧系平衡状态图,图中 α 是微量氧溶于铜中形成的固溶体; α 和 Cu_2O 在1066℃时形成($\alpha + \text{Cu}_2\text{O}$)共晶体,其共晶成分中含氧量为0.39%。铜中的 Cu_2O 对纯铜及锡青铜、铅青铜等具有很大的危害性,它比其他氧化物(如 Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 等)对机械性能的破坏作用更大。这是由于 Cu_2O 在凝固阶段析出时,以低熔点的 $\alpha + \text{Cu}_2\text{O}$ 共晶体分布在晶界处,从而使纯铜产生热脆性。如果合金中含有氢,则 Cu_2O 的危害性就更大,因为 Cu_2O 与氢在凝固阶段同时大量析出,并在晶界处迅速产生化学反应:



反应生成水蒸汽,在凝固过程中水蒸汽的压力随着晶间压力的增大而增加。一方面导致凝固时铸锭组织疏松,产生大量气孔;另一方面导致晶粒间大量显微裂纹产生,晶粒间结合力大大降低,从而使纯铜变脆。同样,含有 Cu_2O 的纯铜也不能在还原性气氛中进行热处理,因为还原性气氛中氢能渗入铜中与 Cu_2O 作用,同样会引起上述脆性的产生。这种由于 Cu_2O 存在并与氢反应而引起铜严重脆化现象称为“氢脆”。

化合物的稳定性,通常用分解压力来衡量。化合物分解压力小时一般较稳定不易分解;分解压力大时不稳定易分解。氧化亚铜具有很高的分解压力,比Al,Mg,Si,Mn等元素的氧化物分解压力高得多。铜在熔化过程中,铜液被氧化,铜液中溶解有大量的 Cu_2O ,如果在除去 Cu_2O 之前加入合金元素,由于 Cu_2O 的分解压力很高,铜液中的合金元素会很快地被氧化,而 Cu_2O 被还原:



生成的氧化物弥散悬浮地在铜液中,造成危害。因此,铜及铜合金熔炼时,必须首先彻底除去

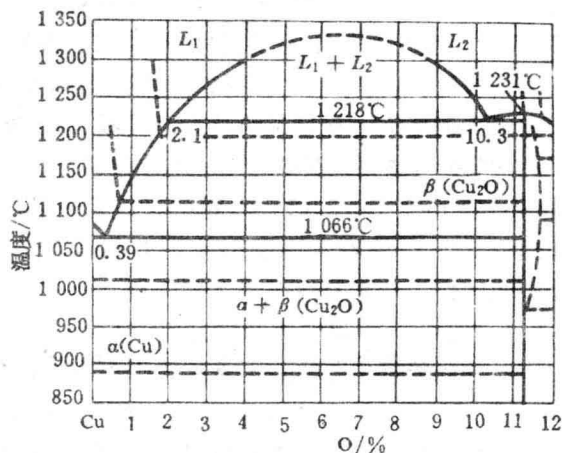


图1-8 Cu-O系状态图

Cu₂O, 然后再加入其他合金元素。

上述氧化亚铜的两个特性, 是我们以后讨论的紫铜氧化-还原精炼的基本原理。

1.3.2.2 铜-二氧化碳、一氧化碳反应

熔融的铜与二氧化碳相接触后, 有下列反应:



但 Cu₂O 与 CO₂ 之间的分压力差很小, 甚至比 Cu₂O 与 H₂O 之间的压力差还要小得多。在实际生产条件下, 上述反应并不明显, 因此可以认为, CO₂ 对熔融铜是不活泼的, 对固态铜实际上是惰性的。对于已经氧化的铜, CO₂ 显然没有任何作用。

一氧化碳对铜稍能溶解, 但其溶解度很少随温度变化。所以在一氧化碳气氛中, 熔铸铜铸锭中一般不产生气孔。但如熔融铜中含有氧化亚铜, Cu₂O 可能与 CO 发生下列反应:

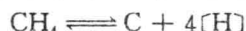


可见一氧化碳对氧化亚铜有还原作用。生成的 CO₂ 气体可能使铸锭产生气孔。这个还原反应是放热反应, 作用比较强烈, 但与氢的还原作用相比还是迟缓得多。因为 CO 在铜内的溶解度比较小, 反应主要是在表面进行。还原后铜的比重比氧化亚铜大, 它下沉或与氧化亚铜混在一起, 较轻的氧化亚铜上升到表面, 熔体表面层又会重新出现被还原的铜, 如此循环下去。反应开始较快但随铜内含氧量的减少而迟缓。温度提高, 还原速度也提高。

在实际生产中, 铜内含 Cu₂O 量如超过 0.3%~0.5%, 在 CO 气氛中结晶就产生气眼、气孔。如含 Cu₂O 在 0.3% 以下, 就可获得无气眼、气孔的致密铸锭。一氧化碳虽然是氧化亚铜的还原剂, 但由于它有毒还原作用又慢, 所以在工业中很少使用。只是在半连续铸锭中, 利用一氧化碳气体作为结晶器液面的保护气氛。

1.3.2.3 铜-碳氢化合物反应

一般的碳氢化合物并不直接溶于铜中, 但它与熔融铜接触后即被分解。以 CH₄ 为例:



如此所生成的氢即可溶于铜中, 如有氧化亚铜存在, 就会发生如下还原反应:



在后面讨论的紫铜插木还原精炼时, 将产生大量碳氢化合物与铜中的 Cu₂O 反应生成大量的 CO₂ 和 H₂O, 如果在凝固时不及时放出也会造成以后铸锭中产生气孔。

1.3.2.4 铜-二氧化硫反应

铜与二氧化硫的相互作用, 决定于下列反应:



这是个可逆反应, 反应方向决定于参加反应物的浓度, 但由于该反应是放热反应, 所以反应容易从左向右进行。生成的 Cu₂S 及 Cu₂O 对铜铸锭会产生不利的影响。

1.4 熔体与炉衬的作用

熔体在高温下, 不但要和炉气相接触产生吸气及氧化等问题, 而且不可避免地要和炉衬材料相接触并发生作用。作用的结果, 不但影响炉子的寿命, 同时容易使熔体遭受杂质的污染。

金属在高温下与炉衬作用, 包括物理作用和化学作用两种。

物理作用表现为,首先熔炉的炉衬要承受熔体的压力和炉内高温的作用。同时熔体搅动时产生的冲刷作用,装炉时受大块炉料的碰撞作用,也会使炉衬产生些机械破损。

化学作用大致有两种情况:一是纯金属和合金与炉衬的作用;二是金属氧化物及杂质与炉衬的作用。

通常各种炉衬耐火材料皆含有大量的氧化物,如 CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , FeO , Cr_2O_3 , ZrO_2 等。熔融金属与耐火材料作用就是与氧化物间发生置换反应,即熔体置换氧化物中元素,使其还原,而本身与氧化合形成新的氧化物。这一反应能否进行取决于各种氧化物的化学稳定性。图1-9^[4]及表1-7为各种氧化物生成时的自由能变化和生成热。凡生成自由能小于熔炼金属氧化物的生成自由能者氧化物是稳定的,或生成热比熔炼金属的氧化物生成热大者氧化物是稳定的,在熔炼过程中不会与熔体发生反应,否则,炉衬中的氧化物就会与熔体发生反应。如铝合金熔炼时会与下列氧化物发生反应:

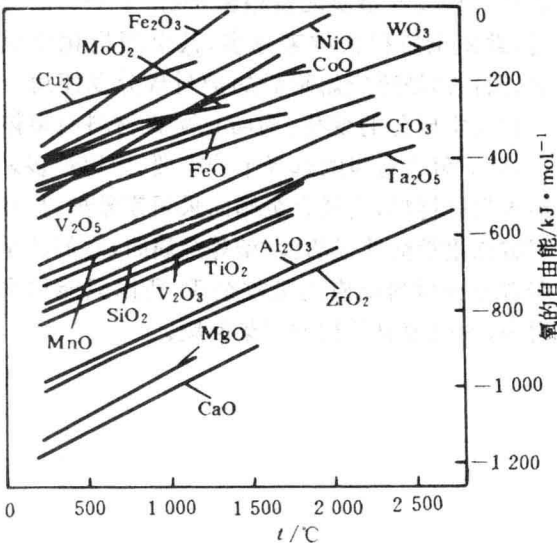
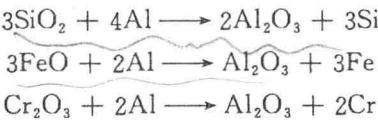


图1-9 氧化物生成自由能变化

表1-7 氧化物的标准生成热和某些物理性质

氧化物	— ΔH°		密度 /g·cm ³	熔点 /℃	氧化物	— ΔH°		密度 /g·cm ³	熔点 /℃
	kJ mol-Me _x O _y	kJ mol-O ₂				kJ mol-Me _x O _y	kJ mol-O ₂		
CaO	6 347.1	1 269.4	3.40	2 615	MoO ₂	588.2	588.2	4.51	
ThO ₂	1 228.0	1 228.0	5.49	3 220	SnO ₂	581.1	581.1	7.00	1 930
Ce ₂ O ₃	1 896.6	1 214.2		1 687	Fe ₂ O ₃	826.1	550.6	5.24	1 462
MgO	601.6	1 203.2	3.65	2 825	FeO	272.1	544.3	5.70	1 377
BeO	599.1	1 198.3	3.02	2 547	MnO ₂	520.4	520.4		
Li ₂ O	599.1	1 198.3	2.01	1 570	CdO	255.8	511.6	8.15	1 497
Al ₂ O ₃	1 674.7	1 116.6	4.0	2 030	H ₂ O _(g)	242.8	485.7	1.00	0
BaO	553.9	1 107.8	5.72	1 925	NiO	240.7	481.5	7.45	1 984
ZrO ₂	1 098.2	1 098.2	4.60	2 677	CoO	239.1	478.1	5.63	1 805
TiO ₂	945.4	945.4	4.26	1 870	SbO ₂	475.2	475.2		
SiO ₂	911.5	911.5	2.65	1 723	TeO	234.5	468.9		747
Na ₂ O	418.3	836.5	2.27	1 132	PbO	219.4	438.8	9.53	885
Ta ₂ O ₅	2 047.3	818.9	8.73	1 877	As ₂ O ₃	653.6	435.8	3.71	309
V ₂ O ₃	1 226.7	817.7	4.87	>2 000	CO ₂	394.0	394.0		
MnO	385.2	770.4	5.00	1 785	Sb ₂ O ₅	972.6	389.0	3.78	
Nb ₂ O ₅	1 903.3	761.2	4.60	1 512	Cu ₂ O	170.4	340.8	6.00	1 236
Cr ₂ O ₃	1 130.4	735.6	5.21	2 400	CuO	158.7	317.4		1 026
K ₂ O	363.4	726.8	2.78	881	SO ₂	296.8	296.8		
ZnO	348.3	696.7	5.60	1 970	CO	110.5	221.1		
P ₂ O ₅	1 493.0	597.0	2.39	570	Ag ₂ O	30.6	61.6	7.14	300
WO ₂	589.9	589.9	19.60	1 742	Au ₂ O ₃	-47.7	-30.6		-160

镁的化学活性更强,也能使 SiO_2 还原: