

YOUSE JINSHU
RONGLIAN YU ZHUDING

有色金属 熔炼与铸锭

章四琪 黄劲松 编著
陈存中 审定

第二版



化学工业出版社

013030439

TF803
04-2

有色金属熔炼与铸锭

第二版

章四琪 黄劲松 编著
陈存中 审定



TF803
04-2

 化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1639993

0040000210

图书在版编目 (CIP) 数据

有色金属熔炼与铸锭/章四琪, 黄劲松编著. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2013. 3
ISBN 978-7-122-16258-8

I. ①有… II. ①章…②黄… III. ①有色金属合金-
熔炼②有色金属冶金-铸锭 IV. ①TF8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 003886 号

责任编辑: 刘丽宏
责任校对: 边 涛

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 14 $\frac{1}{4}$ 字数 336 千字 2013 年 5 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

近年来我国有色金属工业发展迅速，合金品种日益增多，新工艺、新装备不断涌现。电解铝、电解铜、铅、锌、锡、镍、钛这些常用有色金属及其合金，主要是以铸锭冶金产品（如管、棒、线、型、板、带、箔材）形式用于实际的。这些产品的加工成材率和使用性能与铸锭质量密切相关，而铸锭质量又与熔体净化程度、成分控制和铸锭方法、工艺的合理性密切相关。本书第一版出版后深受读者欢迎，为了满足有色金属领域技术人员全面学习技术知识的需要，对第一版适时进行了修订。

本书重点介绍有色金属熔炼与铸锭冶金的基本规律和相关工艺技术。书中结合新的国家标准，更新了有色金属及合金牌号和相关原材料，力求理论与实际相结合，为读者提供全面的指导。

全书共3篇，其中熔炼基础篇，主要介绍金属熔炼特性，熔体净化技术以及成分控制；凝固基础篇，主要介绍凝固过程中动量、热量和质量传输的基本规律，以及凝固组织（晶粒组织和常见凝固缺陷）的形成规律和控制技术；有色金属熔铸技术篇，主要介绍常用有色金属及其合金的熔铸技术特性，一些常规的或新开发的熔铸技术和装备。

全书由章四琪、黄劲松编著，其中第1篇及第3篇由黄劲松编写，第2篇由章四琪编写，全书由章四琪统稿，由陈存中审定。

本书的编写得到了陈存中教授和刘维镐教授的大力支持，在此表示衷心的感谢。

鉴于有色金属合金品种繁多，其熔铸技术特性各异，影响熔铸质量因素较多，并由于编者学识有限，不当之处在所难免，谨望读者不吝赐教，当不胜感激。

编著者

化学工业出版社 最新专业图书推荐

书号	书 名	定价/元
14449	呋喃树脂砂铸造生产及应用实例	58
13627	铸造合金熔炼	68
13630	铸钢件特种铸造	88
13755	铸铁感应电炉生产问答	49
13739	熔模精密铸造缺陷与对策	58
13643	熔模精密铸造技术问答(第二版)	58
12993	消失模白模制作技术问答	39
12565	灰铸铁件生产缺陷及防止	68
11974	铸件挽救工程及其应用(钱翰城)	128
11315	高铬铸铁生产及应用实例	45
10805	铸造用化工原料应用指导	45
09712	常用钢淬透性图册	78
10095	废钢铁回收与利用技术	58
10248	材料热加工基础	58
09575	消失模铸造生产实用手册	88
08642	铸造金属耐磨材料实用手册	79
08337	蠕墨铸铁及其生产技术(邱汉泉)	88
08091	铸造工人学技术必读丛书——造型制芯及工艺基础	29
07970	高锰钢铸造生产及应用实例	38
07829	铸造工人学技术必读丛书——铸铁及其熔炼技术	28
07794	铸造工人学技术必读丛书——特种铸造	25
07662	铸造工人学技术必读丛书——造型材料及砂处理	25
07435	铸造工人学技术必读丛书——铸钢及其熔炼技术	25
06930	压铸模具 3D 设计与计算指导(正文彩图,配计算光盘)	88
06881	实用艺术铸造技术	58
06581	国外铸造艺术品鉴赏	58
06125	压铸工艺及模具设计	30
05584	新编铸造标准实用手册	128
05321	铸造成形手册(下)	140
05320	铸造成形手册(上)	180
04775	差压铸造生产技术	36
04524	铸造工艺设计及铸件缺陷控制	49
04398	金属凝固过程数值模拟及应用	35
04149	等温淬火球墨铸铁(ADD)的生产及应用实例	28
03758	铸造金属材料中外牌号速查手册	38
03436	V 法铸造生产及应用实例	25
02417	铸造振动机械设计与应用	20
02347	金属型铸件生产指南	48
02262	铸铁感应电炉熔炼及应用实例	25
02012	铸钢件生产指南	32
01765	有色金属铸件生产指南	29
01728	铸铁件生产指南	30
01018	铸铁及其熔炼技术问答	25
00972	砂型铸造生产技术 500 问(下册)	39
00913	砂型铸造生产技术 500 问(上册)	38
00320	消失模铸造生产及应用实例	19
00129	压铸件生产指南	22
9853	液态模锻与挤压铸造技术	62

邮购电话: 010-64518800

邮购地址: 北京市东城区青年湖南街 13 号化学工业出版社 (100011)

图 请登录 <http://www.cip.com.cn>

注 社编辑联系:)44@sina.com



北航 C1639993

第1篇 熔炼基础

第1章 金属熔炼特性	2
1.1 金属的氧化性	2
1.2 金属的吸气性	13
1.3 金属的挥发性	19
1.4 金属的吸杂性	25
第2章 熔体净化技术	27
2.1 除渣精炼	27
2.2 脱气精炼	44
2.3 在线精炼	51
2.4 电磁场精炼	56
第3章 成分控制	62
3.1 备料与配料	62
3.2 熔炉准备	71
3.3 成分调整	72
3.4 熔体质量检验	75
参考文献	77

第2篇 凝固基础

第4章 凝固过程的液体金属流动和传热	80
4.1 液体金属的流动	80
4.2 凝固过程的传热	86
4.3 凝固区及凝固方式	98
第5章 凝固过程的传质	102
5.1 溶质再分布	102
5.2 成分过冷	106
5.3 枝晶粗化与枝晶臂间距	113

第 6 章 凝固晶粒组织及其细化	115
6.1 铸锭正常晶粒组织	115
6.2 铸锭异常晶粒组织	120
6.3 晶粒细化技术	123
第 7 章 铸锭中常见凝固缺陷	132
7.1 偏析	132
7.2 缩孔与缩松	136
7.3 裂纹	140
7.4 气孔	146
7.5 非金属夹杂物	150
参考文献	152

第 3 篇 有色金属熔铸技术

第 8 章 有色金属熔炼技术	154
8.1 坩埚炉及感应炉熔炼技术	154
8.2 反射炉熔炼技术	157
8.3 快速熔炉熔炼技术	158
8.4 真空炉熔炼技术	160
8.5 真空感应电炉熔炼技术	164
8.6 真空电弧炉熔炼技术	165
8.7 电子束炉熔炼技术	169
8.8 等离子炉熔炼技术	171
8.9 电渣炉熔炼技术	174
第 9 章 有色金属铸造技术	178
9.1 金属模铸造技术	178
9.2 立式连续及半连续铸造技术	181
9.3 卧式连铸技术	188
9.4 线坯连铸及连铸连轧技术	196
9.5 电磁铸造技术	202
9.6 单晶连铸技术	205
9.7 其他铸造技术	207
第 10 章 常见有色金属的熔铸	212
10.1 铝及铝合金的熔铸	212
10.2 铜及铜合金的熔铸	214
10.3 镁合金的熔铸	216
10.4 镍及镍合金的熔铸	217
10.5 锌及其合金的熔铸	218
10.6 钛、钼及其合金的熔铸	218
10.7 熔铸工艺规程的制定	218
参考文献	221

第 1 篇 熔 炼 基 础

金属熔炼主要是为铸造提供高质量的金属熔体。因此，必须研究和确定金属及其合金熔炼过程中共同遵循的规律与行为，为制定合理的熔炼工艺，开发新工艺和新设备，改造老工艺和老设备，以及为可预见地控制生产提供理论依据。本篇主要讨论有色金属在熔炼过程中的一些特性，如氧化、吸气、挥发、吸杂等，它们都会使熔体产生污染，必须采取相应的熔体净化措施，对合金的成分控制理论与方法也进行了介绍。

金属熔炼特性

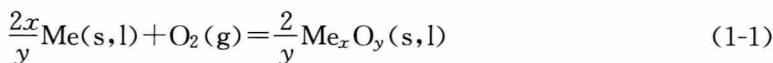
本章主要讨论了有色金属在熔炼过程中的氧化、吸气、挥发、吸杂等特性，具体分析了这些过程的热力学和动力学，以及减少熔炼过程中金属熔损的具体方法。

1.1 金属的氧化性

1.1.1 氧化热力学条件及判据

金属氧化热力学主要研究金属氧化的趋势、氧化的顺序和氧化程度。所有这些都是由金属与氧的亲合力决定的，并与合金成分、温度和压力等条件有关。和任何一种自发的反应一样，金属的氧化趋势可以用氧化物生成自由焓变量 ΔG 来表示。氧化物的生成自由焓变量 ΔG 、分解压 p_{O_2} 、生成热 $\Delta H^\ominus$ 和反应的平衡常数 K_p 相互关联。因此，通常用 ΔG 、 p_{O_2} 、 $\Delta H^\ominus$ 和 K_p 的大小来判断金属氧化反应的趋势、方向和限度。

在标准状态（气相分压为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，凝聚相不形成溶液）下，金属与 1 mol 氧反应生成金属氧化物的自由焓变量称为氧化物标准生成自由焓变量 $\Delta G^\ominus$ 。



$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_p = RT \ln p_{O_2} \quad (1-2)$$

$\Delta G^\ominus$ 不仅可以衡量标准状态下金属氧化的趋势，而且可以衡量标准状态下氧化物的稳定性。某一金属氧化的 $\Delta G^\ominus$ 值越小，则该元素与氧的亲合力越大，氧化反应的趋势亦越大，该金属氧化物就越稳定。

分析表明,某一金属氧化物的 $\Delta G^\ominus$ 值仅取决于温度。由热容 C_p 和热焓变量 $\Delta H^\ominus$ 导出的 $\Delta G^\ominus$ 与温度 T 的关系式通常是多项式 $\Delta G^\ominus = f(T)$, 如三项式 $\Delta G^\ominus = A + BT \ln T + CT$ 。为便于计算和作图,一般经回归处理后得到适用于一定温度范围的二项式,即 $\Delta G^\ominus = A + BT$ 。一些金属氧化反应的 $\Delta G^\ominus$ 与 T 的关系二项式已列入热力学数据手册和相关书籍的附表中。多种元素氧化反应的 $\Delta G^\ominus$ 与 T 的关系见图 1-1。图中给出了标准状态下各种氧化物的生成自由焓变量随温度的变化规律,可大致确定给定温度下某一金属氧化反应的 $\Delta G^\ominus$ 值。从图 1-1 可见,在熔炼温度范围内几乎所有氧化物的 $\Delta G^\ominus$ 值皆为负值,说明在标准状态下各元素的氧化反应在热力学上均为自动过程。从各直线之间的相互位置看,直线的位置越低, $\Delta G^\ominus$ 值越负,金属的氧化趋势越大、氧化越先进行、氧化程度越高。反之,直线的位置越高, $\Delta G^\ominus$ 值越大,金属的氧化趋势越小、氧化越后发生、氧化程度越低。根据各直线的相互位置可以比较元素的氧化顺序,从图 1-1 可见,在熔炼温度范围内,各元素发生氧化的大致顺序是:钙、镁、铝、钛、硅、钒、锰、铬、铁、钴、

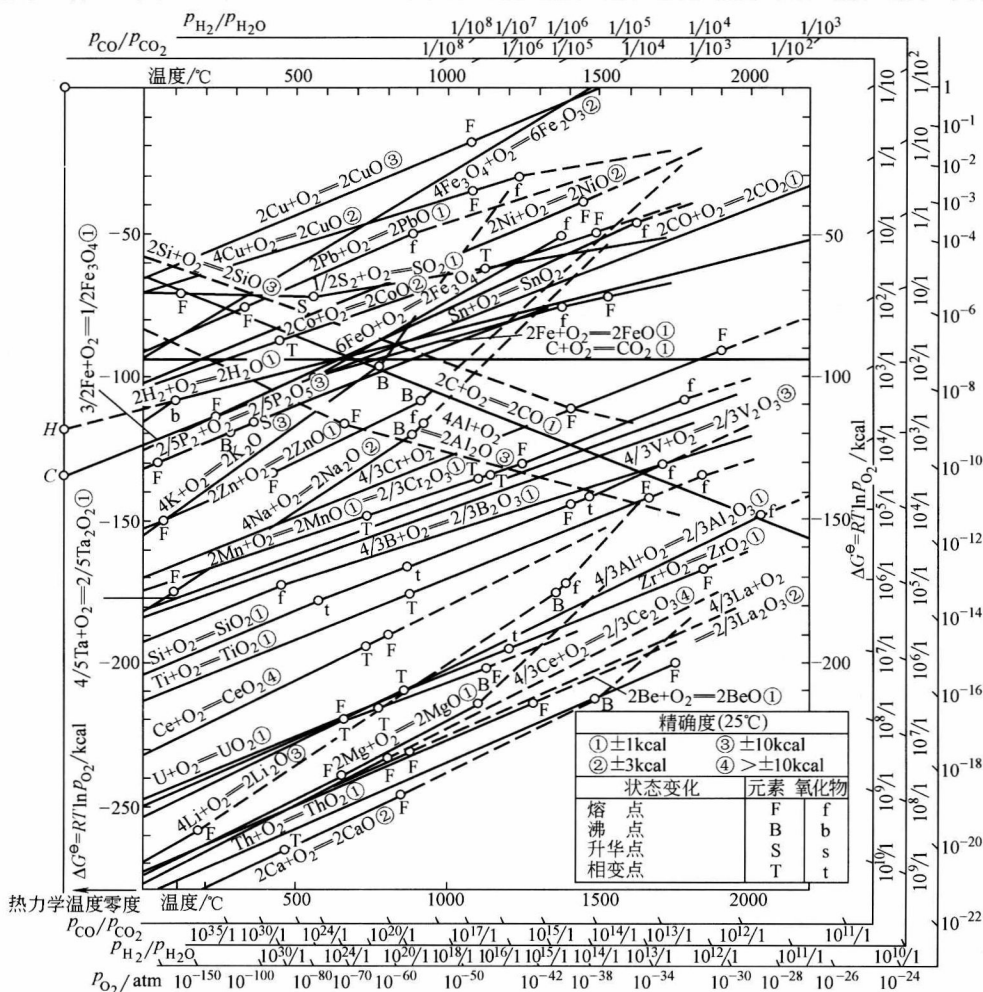


图 1-1 氧化物的标准生成自由焓变量 $\Delta G^\ominus$ 和分解压 p_{O_2} 与温度 T 的关系图

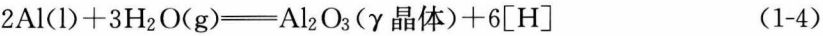
注: 1kcal=4186.8J, 1atm=101325Pa

镍、铅、铜。凡在铜线以下的元素，其对氧的亲合力都大于铜对氧的亲合力，故在熔炼铜时它们会被氧化而进入炉渣。

金属 Me 可被炉气中的气氛直接氧化，也可被其他氧化剂（以 MO 表示）间接氧化。



研究表明，反应式（1-3）的热力学条件为： $\Delta G_{\text{MeO}}^{\ominus} < \Delta G_{\text{MO}}^{\ominus}$ ，即元素 Me 对氧的亲合力大于元素 M 对氧的亲合力。所以，位于 $\Delta G^{\ominus}-T$ 图下方的金属可被位于上方的氧化物所氧化。它们相距的垂直距离越远，反应的趋势越大。例如



即在熔炼温度范围内，铝、镁能被 H_2O 、 CO 或 CO_2 氧化。因此，在熔炼铝及铝合金、镁及镁合金时，应设法避免与上述气体接触。同时，熔炼铝、镁、钛及其合金时，如果用 SiO_2 作炉衬，则熔体将与耐火材料发生氧化还原反应，结果炉衬被侵蚀，金属被污染。

氧化物的分解压 p_{O_2} 是衡量金属与氧亲合力大小的另一个标准。 p_{O_2} 小，金属与氧的亲合力大，金属的氧化趋势大、程度高。同样可以得出反应式（1-3）向右进行的热力学条件为： $p_{\text{O}_2}(\text{MeO}) < p_{\text{O}_2}(\text{MO})$ 。分解压与温度的关系可由 $\Delta G^{\ominus}-T$ 关系式导出。由 $\Delta G^{\ominus} = A + BT$ 及式（1-2）可得

$$\begin{aligned} RT \ln p_{\text{O}_2} &= A + BT \\ \ln p_{\text{O}_2} &= \frac{A + BT}{RT} = A'/T + B' \end{aligned} \tag{1-6}$$

图 1-1 右下侧配有 p_{O_2} 专用“┘”形标尺，可用来直接读出各氧化物在给定温度下的分解压。

氧化反应式（1-1）的 $\Delta G^{\ominus}-T$ 函数式 $\Delta G^{\ominus} = A + BT$ 在形式上与自由焓的定义式 $\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}$ 相似。比较两式可得： $A \approx \Delta H^{\ominus}$ ， $B \approx -\Delta S^{\ominus}$ 。当 $T = 0\text{K}$ 时， $\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus}$ 。同时，多数 $\Delta G^{\ominus}-T$ 直线呈大致平行的关系。因此，也可以用氧化反应生成热 $\Delta H^{\ominus}$ （见表 1-1）的大小来判断氧化反应的趋势。

表 1-1 氧化物的标准生成热和一些物理性能

氧化物	$-\Delta H^{\ominus}$		密度 /(g/cm ³)	熔点 /℃	氧化物	$-\Delta H^{\ominus}$		密度 /(g/cm ³)	熔点 /℃
	/(J/mol)	/(J/mol)				/(J/mol)	/(J/mol)		
	Me _x O _y	O ₂				Me _x O _y	O ₂		
CaO	613.7	1267.4	3.40	2615	Ta ₂ O ₅	2044.0	817.6	8.73	1877
ThO ₂	1226.0	1226.0	5.49	3220	V ₂ O ₃	1224.7	816.4	4.87	>2000
Ce ₂ O ₃	1818.3	1212.2	—	1687	MnO	384.6	769.1	5.00	1785
MgO	615.7	1201.3	3.65	2825	Nb ₂ O ₅	1900.2	759.9	4.60	1512
BeO	598.2	1196.3	3.02	2547	Cr ₂ O ₃	1128.6	752.4	5.21	2400
Li ₂ O	598.2	1196.3	2.01	1570	K ₂ O	362.8	725.6	2.78	T _{D.p.} 881
Al ₂ O ₃	1672.0	1114.8	4.00	2030	ZnO	347.8	695.6	5.60	1970
BaO	553.0	1106.0	5.72	1925	P ₂ O ₅	1490.6	596.1	2.39	570
ZrO ₂	1096.4	1096.4	4.60	2677	WO ₂	589.0	589.0	19.60	T _{D.p.} 1724
TiO ₂	1069.2	943.8	4.26	1870	MoO ₂	587.2	587.3	4.51	—
SiO ₂	909.9	910.0	2.65	1723	SnO ₂	580.1	580.2	7.00	1930
Na ₂ O	417.6	835.2	2.27	1132	Fe ₂ O ₃	824.7	549.7	5.24	T _{D.p.} 1462

续表

氧化物	$-\Delta H^\ominus$		密度 (g/cm ³)	熔点 /℃	氧化物	$-\Delta H^\ominus$		密度 (g/cm ³)	熔点 /℃
	/(J/mol)	/(J/mol)				/(J/mol)	/(J/mol)		
	Me _x O _y	O ₂				Me _x O _y	O ₂		
FeO	271.7	543.4	5.70	1377	As ₂ O ₃	652.5	435.1	3.71	309
MnO ₂	519.6	519.6	—	—	CO ₂	393.3	393.3	—	—
CdO	257.5	510.8	8.15	T _{sb} 1497	Sb ₂ O ₅	971.0	388.3	3.78	—
H ₂ O(g)	242.4	484.9	1.00	0	Cu ₂ O	170.1	340.3	6.00	1236
NiO	240.4	480.7	7.45	1984	CuO	158.4	316.8	—	T _{D, p} 1026
CoO	238.7	477.4	5.63	1805	SO ₂	296.4	296.4	—	—
SbO ₂	474.4	474.4	—	—	CO	110.4	220.7	—	—
TeO	234.1	468.2	—	747	Ag ₂ O	30.5	61.0	7.14	300
PbO	219.0	438.1	9.53	885	Au ₂ O ₃	-47.7	-30.5	—	-160

综上所述，在标准状态下，金属的氧化趋势、氧化顺序和可能的氧化程度，一般可用氧化物的标准生成自由焓变量 $\Delta G^\ominus$ ，分解压 p_{O_2} 或氧化物的生成热 $\Delta H^\ominus$ 作判据。通常 $\Delta G^\ominus$ 、 p_{O_2} 或 $\Delta H^\ominus$ 越小，金属氧化趋势越大、越先被氧化、可能的氧化程度越高，氧化物越稳定。

1.1.2 非标准条件下金属氧化的热力学

熔炼生产中许多氧化还原反应是在非标准状态下进行的。这是因为在实际合金熔体和炉渣中，反应物和生成物的活度均不为 1，气相分压也不是 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，因而不能按上述标准状态处理。为分析实际生产条件下氧化还原反应的方向及限度，必须进一步较为精确地计算实际反应的 $\Delta G^\ominus$ 、 $p_{O_2\text{实}}$ 及平衡常数 K_p 。

1.1.2.1 气相的氧化特性

当炉气中氧的实际分压 $p_{O_2\text{实}}$ 不等于 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时，反应式 (1-1) 的自由焓变量为

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q_p = RT \ln p_{O_2} - RT \ln p_{O_2\text{实}} = RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2\text{实}}} \quad (1-7)$$

式中 Q_p ——压力熵，又称为 $RT \ln p_{O_2\text{实}}$ 氧位，它表示反应体系氧化能力的大小。

满足 $p_{O_2\text{实}} > p_{O_2}$ 条件，反应式 (1-1) 才能自动向右进行。大气中氧的分压为 $2.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，而在熔炼温度下，大多数金属氧化物的分解压都很小。例如， 1000°C 时 Cu_2O 的 p_{O_2} 为 $1.01 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ； 1600°C 时 FeO 的 p_{O_2} 为 $1.01 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。因此，在大气中熔炼金属时氧化反应是不可避免的。

由 CO 、 CO_2 或 H_2O 、 H_2 等组成的混合炉气，对金属的氧化还原作用可用如下方法判断。

CO 和 CO_2 、 H_2O 和 H_2 之间存在下列反应，即



上列反应达到平衡时，体系中存在一氧分压 $p_{O_2\text{实}}$ 。比较混合炉气中氧化分压 $p_{O_2\text{实}}$ 和金属氧化物的分解压 p_{O_2} 之间的数量关系，就可以判断在混合炉气体系中金属的氧化还原规

律。由图 1-1 上 $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ 和 $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 的“J”形专用标尺,可直接读出在给定温度下各元素被混合炉气氧化的气相平衡分压比,或读出在给定气相分压条件下的氧化温度。

1.1.2.2 合金熔体的氧化

在熔炼过程中,氧化反应主要是在合金熔体和炉渣中进行。在以金属 Me_1 为基的多元 ($\text{Me}_1, \text{Me}_2, \text{Me}_3, \dots, \text{Me}_i, \dots$) 合金熔体中, Me_i 的氧化反应可用下式表示,即



式中 $[\text{Me}_i]$ ——溶于基体金属 Me_1 熔体中的 i 组元;

$\{\text{O}_2\}$ ——炉气中的氧;

(Me_iO) ——溶于炉渣中的氧化物。

多数氧化物的熔点较合金熔体熔化温度高且不溶于熔体,而以固态物质形式存在,即 $a_{(\text{Me}_i\text{O})} = 1$, 则反应式 (1-10) 的自由焓变量为

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{1}{a_i p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{1}{f_i c_i p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (1-11)$$

式中 p_{O_2} ——炉气中氧的分压;

a_i, f_i, c_i ——组元 i 的活度、活度系数和质量百分浓度。

$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n f_i^j = \sum_{i=1}^n e_i^j c_i \quad (1-12)$$

式中 e_i^j ——组元 j 对组元 i 的活度相互作用系数。

不同合金熔体中各组元的活度或活度相互作用系数可参阅有关文献。

由式 (1-11) 可以看出,气相氧的分压 p_{O_2} 高,组元含量 c_i 多及活度系数大,则氧化反应趋势大。因此,在实际熔炼条件下,元素的氧化反应不仅与 $\Delta G^\ominus$ 有关,而且与反应物的活度和分压有关。改变反应物或生成物的活度与炉气中反应物的分压,可影响氧化反应进行的趋势、顺序及程度,甚至改变反应进行的方向。这是进行控制或调整氧化还原反应的理论依据。

1.1.3 氧化的动力学

研究氧化反应动力学的目的主要是弄清在熔炼条件下氧化反应的机制、控制氧化反应的环节及影响氧化速度的诸因素(温度、浓度、氧化膜结构及性质等),以便针对具体情况,改善熔炼条件,控制氧化速度,尽量减少组元的氧化烧损。

1.1.3.1 金属氧化机理和氧化膜结构

固体金属炉料在室温或在炉内加热时,被空气或氧化性炉气氧化是气/固相间的多相反应。合金熔体被氧化是气/液相间的多相反应。

固体金属的氧化首先在表面进行。氧化时,氧分子开始是吸附在金属表面上,然后氧分子分解成原子,即由物理吸附过渡到化学吸附。在形成超薄的吸附层后,氧化物在基底金属晶粒上的有利位置(如位错或晶界处)外延成核。各个成核区逐渐长大,并与其他成核区相互接触,直至氧化薄膜覆盖整个表面。氧化全过程由以下几个主要环节组成(如图 1-2 所示)。

(1) 氧由气相通过边界层向氧/氧化膜界面扩散(即外扩散)。气相中氧主要是依靠对流传质而不是浓差扩散,成分比较均匀。由于固相对气相的摩擦阻力和氧化反应消耗了氧,在氧/氧化膜界面附近的气相中,存在一个有氧浓度差的气流层(即边界层)。边界层中气流呈层流运动,在垂直于气流的方向上几乎不存在对流传质,氧主要依靠浓差扩散。故边界层中氧的扩散速度 v_D 由下式决定,即

$$v_D = \frac{DA}{\delta} (c_{O_2}^\ominus - c_{O_2}) \quad (1-13)$$

式中 D ——氧在边界层中的扩散系数;

A, δ ——边界层面积和厚度;

$c_{O_2}^\ominus, c_{O_2}$ ——边界层外和相界面上的氧浓度。

(2) 氧通过固体氧化膜向氧化膜/金属界面扩散(即内扩散)。氧化膜因其结构、性质不同,有的连续致密,有的疏松多孔。氧在氧化膜中的扩散速度仍取决于式(1-13),此时浓差为 $(c_{O_2} - c_{O_2}')$, c_{O_2}' 为反应界面上氧的浓度; D 为氧在氧化膜中的扩散系数; δ 为氧化膜的厚度。通常金属是致密的,因而反应界面将是平整的,并且随着氧化过程的继续,反应界面平行地向金属内移动,氧化膜逐渐增厚。

(3) 在氧化膜/金属界面上,氧和金属发生界面化学反应,与此同时金属晶格转变为金属氧化物晶格。若这种伴有晶格转变的结晶化学变化为一级反应,则其速度 v_K 为

$$v_K = K A c_{O_2}' \quad (1-14)$$

式中 K ——反应速度常数;

A ——反应面积;

c_{O_2}' ——氧化膜/金属界面上的氧浓度。

金属的氧化过程由上述3个环节连续完成。然而各个环节的速度并不相同,总的反应速度将取决于其中最慢的一个环节,即控制性环节。在金属熔炼过程中,气流速度较快,常常高于形成边界层的临界速度,因而扩散一般不是控制性环节。内扩散和结晶化学变化两个环节中哪一个是控制环节,这取决于氧化膜的性质。而氧化膜的性质主要是其致密度,它可以用 Pilling-Bedworth 比 α , 即氧化膜致密性系数来衡量。 α 定义为氧化物的分子体积 V_M 与形成该氧化物的金属原子体积 V_A 之比,即

$$\alpha = V_M / V_A \quad (1-15)$$

室温下各种氧化物的 α 值列于表 1-2。至于其他温度下的 α 值,只要知道它们各自的热膨胀系数就可以进行换算。

各种金属由于其氧化膜结构不同,对氧扩散的阻力不一样,因而氧化反应的控制性环节及氧化速度随着时间变化的规律也各不相同。

当 $\alpha > 1$ 时,生成的氧化膜一般致密,连续,有保护性作用,氧在这种氧化膜内扩散无疑会遇到较大阻力。在这种情况下,结晶化学反应速度快,而内扩散速度慢,因而内扩

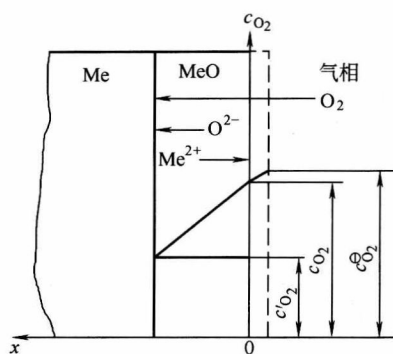


图 1-2 金属氧化机理示意图

表 1-2 室温下一些氧化物的 α 近似值

Me	K	Na	Li	Ca	Mg	Cd	Al	Pb	Sn	Ti
Me _x O _y	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	CaO	MgO	CdO	Al ₂ O ₃	PbO	SnO ₂	Ti ₂ O ₃
α	0.45	0.55	0.60	0.64	0.78	1.21	1.28	1.27	1.33	1.46
Me	Zn	Ni	Be	Cu	Mn	Si	Ce	Cr	Fe	
Me _x O _y	ZnO	NiO	BeO	Cu ₂ O	MnO	SiO ₂	Ce ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
α	1.57	1.60	1.68	1.74	1.79	1.88	2.03	2.04	2.16	

散成为控制性环节。氧化膜逐渐增厚，扩散阻力越来越大，氧化速度随着时间的延长而降低。铝、铍等大多数金属及硅等生成的氧化膜具有这种特性。

当 $\alpha < 1$ 时，生成的氧化膜疏松多孔，无保护性。氧在这种氧化膜内扩散阻力将比前者小得多。在这种情况下，控制性环节将由内扩散转变为结晶化学反应。氧化反应速度为常数。碱金属及碱土金属（如锂、镁、钙等）的氧化膜具有这种特性。

当 $\alpha \gg 1$ 时，生成的氧化膜十分致密，但内应力很大，氧化膜增长到一定厚度后会周期性地自行破裂，故这种氧化膜也是非保护性的。故除氧化膜的致密性外，氧化膜的稳定性也对氧化过程产生影响。此时会出现一种极端情况，大量过渡族金属如铁的氧化膜就是如此。又如， $\alpha_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1.74$ ，Cu₂O 虽致密，但在高温下 Cu₂O 溶于铜水中，因而对铜水并无保护作用；钼的氧化物（MoO₃）在室温下稳定，可保护钼不继续氧化，但 MoO₃ 的熔点和沸点均低于金属钼，分别为 795℃ 和 1100℃，因而高温下 MoO₃ 膜会熔化甚至挥发，对钼无保护作用。

严格地讲，金属氧化不仅依靠氧在氧化膜中的扩散，还存在着金属正离子向气相/氧化膜界面扩散和氧离子向金属/氧化膜界面扩散。当氧化膜致密且氧的扩散阻力很大时，氧化膜内以离子的扩散为主。研究表明，氧化物的晶体与金属一样，在热力学零度以上的温度时包含有点阵缺陷，例如阴离子空位或阳离子空位及填隙原子等。离子的迁移速率取决于氧化膜的点阵缺陷性质。

1.1.3.2 金属氧化的动力学方程

由于高温熔炼过程非常复杂，同时实验技术上存在困难，故对氧化过程动力学的研究

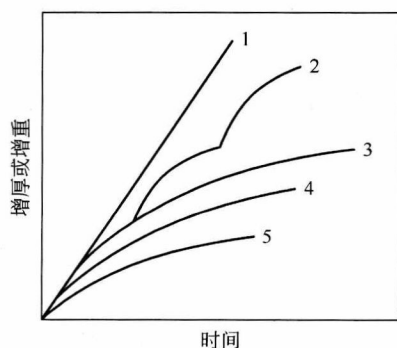


图 1-3 金属氧化的动力学曲线

1—直线关系；2—抛物线关系；3—抛物线关系；4—立方关系；5—对数关系

还远远落后于其热力学的研究。但随着测试技术和信息技术在材料科学中的应用飞速发展，多相反应动力学的研究已取得了丰富的成果，有的还建立了包含多因素的数学模型。不同的金属在不同条件下常常表现出不同的氧化动力学特性，如图 1-3 所示。下面首先研究固态纯金属氧化的动力学方程。

金属平面的氧化速度可用质量随着时间的变化来表示，也可用氧化膜的厚度随着时间的变化来表示。

在温度、面积一定时，内扩散速度为

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_D = \frac{D}{x}(c_{\text{O}_2} - c'_{\text{O}_2}) \quad (1-16)$$

式中 x ——氧化膜厚度。

其他符号的物理意义同前。

结晶化学反应速度为

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_K = Kc'_{O_2} \quad (1-17)$$

上述两式中，反应界面上氧的浓度 c'_{O_2} 是不可测的。如果扩散速度慢而结晶化学反应速度很快时， c'_{O_2} 将接近反应的平衡浓度；相反，则高于反应的平衡浓度，介于平衡浓度与 c_{O_2} 之间。然而由于扩散和结晶化学反应是连续进行的，因而 c'_{O_2} 在式 (1-16)、式 (1-17) 中都是同一个数值。

若两阶段的速度相等，则氧化反应的总速度为

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_D = \left(\frac{dx}{dt}\right)_K \quad (1-18)$$

将式 (1-16)、式 (1-17) 代入式 (1-18) 消去 c'_{O_2} ，整理得

$$\frac{1}{D}x dx + \frac{1}{K}dx = c_{O_2} dt$$

当时间 t 由 $0 \rightarrow t$ ，氧化膜厚度 x 由 $0 \rightarrow x$ ，求定积分得

$$\frac{1}{2D}x^2 + \frac{1}{K}x = c_{O_2} t \quad (1-19)$$

式 (1-19) 即为扩散和结晶化学反应综合控制金属氧化反应的一般动力学方程。可见，氧化膜厚度 x 与时间 t 呈曲线关系。

对于 $\alpha < 1$ 的金属，氧化膜疏松多孔，氧在其中扩散阻力小，扩散系数 D 比反应速度常数 K 大得多，即 $D \gg K$ ，式 (1-19) 中 $x^2/2D$ 项可忽略不计，则

$$x = Kc_{O_2} t \quad (1-20)$$

为该金属氧化的动力学方程。由式 (1-20) 可以看出， $\alpha < 1$ 的金属氧化反应速度受结晶化学变化控制。炉气中氧的浓度 c_{O_2} 一定时， x 与 t 呈直线关系。换言之，这类金属氧化以匀速连续进行，如图 1-3 中的线 1 所示。

对于 $\alpha > 1$ 的金属，氧化膜连续致密而且稳定，氧在其中扩散困难。这时 $D \ll K$ ，式 (1-19) 中 x/K 项可忽略不计，则

$$x^2 = 2Dc_{O_2} t \quad (1-21)$$

为该金属氧化的动力学方程。由式 (1-21) 可以看出，金属氧化速度取决于扩散速度， x 与 t 呈抛物线关系。氧化速度随着时间的增长而减小，如图 1-3 中线 3 所示。这类金属氧化初期，氧化膜很薄，氧扩散并不困难，遵循直线规律。氧化膜增厚以后才处于扩散范围，服从抛物线规律。在这两种情况之间，则为过渡范围， $x-t$ 关系式服从式 (1-19)。

实验观察和理论研究发现，某些金属的氧化有时不遵守上述规律而符合对数规律，或立方关系，即

$$x = Elg(Ft + G) \quad \text{或} \quad x^3 = Ht \quad (1-22)$$

式中 E 、 F 、 G 、 H ——常数。

Wagner 指出, 当氧化膜很致密, 金属的氧化在很大程度上依靠离子在氧化膜点阵中扩散时, 氧化膜的增厚服从抛物线规律。他研究了 this 规律以及氧化膜增厚的机制后得出结论: 氧化速率依赖于阳离子和电子各自的运输数目、氧化物的导电性、界面处扩散离子的化学势以及氧化膜的厚度。

上述氧化动力学方程是在面积和温度一定的条件下推导出来的。显然, 多相化学反应的表观速率与界面面积成正比。因此, 固体炉料的性状对氧化速度有很大影响, 如碎屑及薄片料氧化速度快。式 (1-19) 中 K 和 D 都与温度有关。一般认为, 低温下氧化过程受化学反应控制; 而在高温下化学反应速度迅速增大, 以致大大超过扩散速度, 这时氧化过程由扩散控制。

由以上分析可以看出, 高温下固态纯金属的氧化速度受氧化膜的性质所控制, 并且与反应温度、反应面积以及氧的浓度有关。不同金属的氧化动力学表现出不同的变化规律。

进一步研究表明, 固态纯金属的氧化动力学规律也适用于液态纯金属。但由于氧化物的特性以及它们的熔化和溶解, 情况就变得复杂得多。根据金属氧化速度与时间的关系, 通常把金属的氧化分为两类。第一类金属的氧化遵循抛物线规律, 其氧化速度随着时间递减。例如, 铅在 $470\sim 626^{\circ}\text{C}$ 的氧化和锌在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的氧化。氧在这些金属液中的溶解度很小, 而在金属液表面形成致密固态氧化膜。第二类金属的氧化遵循直线规律, 氧或氧化物在金属液中有较大的溶解度或者生成的固态氧化膜呈疏松多孔状。还有一些金属, 在某一种情况下遵循抛物线规律, 在另一种情况下遵循直线规律, 铋的氧化即是如此。

合金熔体氧化动力学的实验研究很少。观察表明, 添加合金元素能强烈地影响金属的氧化特性。镁含量为 10% 的铝合金熔体氧化很快, 其表面覆盖了一层厚的氧化浮渣。添加 0.002% 的铍, 能有效地抑制这种合金的氧化。纯铝、含镁和含镁与铍的铝合金氧化特性的差别是由于在不同情况下熔体表面形成的氧化膜性状有所不同造成的。比较上述 3 种金属的氧化速度, 可以认为, 与氧亲和力大的金属优先氧化, 其氧化速度遵循动力学的质量作用定律。氧化膜的性质控制氧化过程。因此, 加入少量使基体金属氧化膜致密化的元素, 能改变熔体的氧化行为并降低氧化烧损。

1.1.4 影响氧化烧损的因素及降低氧化烧损的方法

1.1.4.1 影响金属氧化烧损的因素

熔炼过程中金属因氧化而造成的损失称为氧化烧损, 其程度取决于金属氧化的热力学和动力学条件, 即与金属和氧化物的性质、熔炼温度、炉气性质、炉料状态、熔炉结构以及操作方法等因素有关。

(1) 金属和氧化物的性质 如前所述, 纯金属氧化烧损的大小主要取决于金属与氧的亲力和金属表面氧化膜的性质。金属与氧的亲合力大, 且其氧化膜呈疏松多孔状, 则其氧化烧损大, 如镁、锂等金属就是如此。铝、铍等金属与氧的亲合力大, 但氧化膜的 $\alpha > 1$, 故氧化烧损较小。金、银及铂等与氧的亲合力小, 且 $\alpha > 1$, 故很少氧化。

有些金属氧化物虽然 $\alpha > 1$, 但其强度较小, 且线膨胀系数与金属的差异大, 在加热或冷却时会产生分层、断裂而脱落, CuO 就属于此类。有些氧化物在熔炼温度下呈液态或是可溶性的, 如 Cu_2O 、 NiO 及 FeO ; 有些氧化物易于挥发, 如 Sb_2O_3 、 Mo_2O_3 、