

张承甫 龚建森 黄杏蓉 王凯歌 编著

液态金属的 净化与变质

上海科学技术出版社

液态金属的净化与变质

张承甫 龚建森 编著
黄杏蓉 王凯歌

上海科学技术出版社

液态金属的净化与变质

张承甫 龚建森 编著
黄杏蓉 王凯歌

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 常熟兴隆印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 16 字数 352,000

1989年5月第1版 1989年5月第1次印刷

印数: 1—1,170

ISBN 7—5323-0743-3/TG·36

定价: 8.30 元

内 容 提 要

本书着重介绍国内外有关液态金属净化与变质的最新技术成就与比较成熟的理论。对于国内出版物中常见的内容则介绍比较简略。本书内容包括：液态金属中的气体、液态金属中的非金属夹杂物、钢铁液的净化、钢的变质处理、铸铁的孕育处理和铝硅合金的变质处理等。可供铸造、冶金方面的工程技术人员和大专院校师生参考。

前 言

工业液态金属通常并不是纯净的单一的金属，而是掺有其他金属的合金。本书中“净化”一词并不含有将合金“提纯”为单一金属的意义；而是专指在不改变合金成分的前提下去除合金液中的有害杂质（气体和非金属夹杂物）的过程或方法。

在合金熔炼的某些领域中（如钢和铝的熔炼中），净化已成为必要的工艺过程；而在另一些领域中（如铁和铜的熔炼中）净化工艺还不够成熟。但人们逐渐认识到净化金属液对成材性能的有利影响，这必将使净化工艺日臻完善。本书的编写目的之一就是使人们在认识液态金属的性质之余初步掌握近代净化工艺的理论与实际。

本书的另一主题是变质处理。严格地说，“液态金属的变质”这种说法未免欠妥，因为一般所谓变质处理，只是影响金属的凝固过程而不是使液态金属的性质发生改变。但是，这种处理通常是在金属处于液态之下进行的。为了不使本书的名称过于冗长，我们将本来不应并列的“净化”与“变质”相提并论，相信同行人士是不会发生误解的。

“变质”和“孕育”这两个术语有时很难划分。一般地说，变质多半牵涉到改变金相形貌的问题，而孕育往往用于细化晶粒的场合。但更为普遍的是，在工程技术上往往各按传统的习惯称呼。例如，在有色金属熔炼中多用“变质”一词，而在铸铁熔炼中除用“孕育”一词来概括石墨化处理外，却并不用

40917

“变质”来概括球化处理和蠕化处理等。本书并不企图严格定义或划分这两个术语，只是在必须概括的时候我们才用变质一词来概括，例如“变质的基本原理”一章，就包括了孕育原理。在多数情况下，我们宁愿迁就习惯，在不同的场合用不同的术语。

考虑到国内已有出版物的情况，对某些问题只作简略的介绍；对另一些问题则介绍得详尽一些。例如钢液和铝液的一般净化工艺已经是出版物中常见的资料和工厂中常用的手段，因此在有关的章节中我们只着重介绍了一些较新的技术成就，并着重于比较各种净化方法的优缺点及其适用场合。另一方面，铝合金的变质比较多见，而钢和铜的变质比较少见，针对这些不同的情况也作了不同的处理。对于铸铁的变质，如球化处理和蠕化处理，我们就略而不谈，但对铸铁的孕育处理则作了比较详细的论述。这些都是考虑到出版物的现状而宁愿对本书的系统性或全面性作出的“牺牲”。

各章的特点已反映在各章的前言和内容中，兹不赘述。

本书各章的执笔人分别为：第一、二、三章——王凯歌、张承甫；第四章——王凯歌、龚建森；第五、六、七、九、十一、十二章——龚建森；第八、十章和附录——黄杏蓉；总校审人为张承甫。读者对本书的批评指正意见，可直接向有关执笔人提出，也可由出版社转告。

编 著 者

目 录

第一章 液态金属	1
§ 1.1 关于液态金属的研究	1
§ 1.2 液态金属的结构	3
§ 1.3 液态金属的物理性能	12
§ 1.4 合金溶液的物理化学性质	36
第二章 液态金属中的气体	45
§ 2.1 液态金属中的氢	45
§ 2.2 液态金属中的氮	66
§ 2.3 液态金属中的氧	70
§ 2.4 液态金属中的其他气体	75
第三章 液态金属中的非金属夹杂物	79
§ 3.1 液态金属中非金属夹杂物的来源与类型	80
§ 3.2 初生夹杂物	91
§ 3.3 夹杂物的聚合与沉浮	98
§ 3.4 二次氧化夹杂物	103
§ 3.5 次生夹杂物	106
§ 3.6 夹杂物的排除	116
第四章 熔渣	121
§ 4.1 冶金渣的结构	123
§ 4.2 冶金渣的化学性质	133
§ 4.3 冶金渣的物理性质	137
§ 4.4 覆盖渣	161
第五章 钢、铁液的净化	165
§ 5.1 钢液脱氧净化	166

§ 5.2	钢液的真空处理	184
§ 5.3	钢包吹氩净化	194
§ 5.4	在钢包中采用合成渣处理	199
§ 5.5	钢液在合成渣层覆盖下浇注	202
§ 5.6	喷射粉状物质净化钢液	206
§ 5.7	铁液的净化	208
第六章	铝合金液的净化	222
§ 6.1	概述	222
§ 6.2	铝液吸附净化法	223
§ 6.3	非吸附性净化	239
§ 6.4	净化处理新发展——联合净化	241
第七章	铜合金、镁合金液的净化	249
§ 7.1	铜合金液的净化	249
§ 7.2	防氧化法去夹杂	263
§ 7.3	镁合金液的净化	271
第八章	变质的基本原理	285
§ 8.1	界面能理论	285
§ 8.2	界面共格对应理论	294
§ 8.3	偏析系数理论与塔希斯 (Tashis) 参数	306
第九章	钢的变质处理	318
§ 9.1	变质剂的分类及工业应用	318
§ 9.2	活性变质剂	325
第十章	铸铁的孕育	339
§ 10.1	铸铁孕育的发展	339
§ 10.2	孕育剂	342
§ 10.3	孕育剂的选择和使用原则	378
§ 10.4	孕育处理方法	384
§ 10.5	球墨铸铁和蠕墨铸铁孕育处理特点	402
§ 10.6	铸铁的孕育机理	406

第十一章 铝硅合金的变质处理	420
§ 11.1 共晶和亚共晶铝硅合金的变质.....	420
§ 11.2 共晶成分(过共晶组织)、过共晶铝硅合金的变质	436
§ 11.3 变质过程中元素间的相互作用	449
第十二章 铜合金、镁合金的变质	451
§ 12.1 铜合金的变质.....	457
§ 12.2 镁合金的变质.....	464
附录 液态金属中气体及夹杂物的测定方法	471

第一章 液 态 金 属

§ 1.1 关于液态金属的研究

对液态金属的研究工作是金属材料科学领域中的一个重要课题。就物质三态而言，气态和固态似乎都比液态单纯一些。气体是由随机运动的质点(分子或原子)组成的，处于高度“混乱”状态，常常用统计规律来研究这一类课题；而固体是由相对定位的质点所组成，处于高度“有序”的状态，尽管实际固体结构是带有多种缺陷的晶体，研究时仍可从有序排列的空间点阵出发；比较起来，对液体的认识最不清楚，这方面的研究工作虽然开展了不少，然而总的说来进展较为缓慢，目前尚不能说对它已经认识清楚。

铸造生产过程是将熔炼后的液态金属浇入铸型中，经冷却凝固后而形成铸件的过程。铸件的质量与液态金属的结构和性质有非常密切的关系。在液态合金中加入极少量的变质剂能够大大提高合金在固态下的机械性能。钠和磷在铝硅合金中的作用，以及镁和硅在球墨铸铁中的作用就是最典型的例子。又如，我们早已发现对钢液施加超声波振动能够显著地细化大型铸件和钢锭的晶体；许多铸造、焊接的缺陷，如气孔、热裂、缩松等都和液态金属的性质有关。再如，液态金属在型腔中的流动及充型过程是一个特殊的流体力学问题，因为它在流动过程中由于温度的降低而伴随有粘度、表面张力及其他物理性能的变化，加上发生局部的相变，因而比一般流

体力学问题复杂得多,这也是一个难于处理的问题。

液态金属的宏观性质,诸如表面张力、润湿能力、粘度、比热、热导率,结晶潜热以及电磁性能,或者影响到熔炼、焊接、铸造时的工艺效果,或者影响到产品的质量。过去,曾经对液态金属进行过大量的研究,获得了不少的数据,并取得了很多有价值的成果。但对于液态金属的微观结构,直到本世纪中叶才逐渐开展一些研究工作,而且直到目前,人们还不能认为已经揭示出液态金属的真相。

当前,关于这方面的研究工作,大体包括有如下几个方面:

① 研究液态金属的微观物理模型和数学诠释,由此计算出一些纯金属和简单合金的基本热力学数据和有关的物理性能;用这些理论计算值和实际的已知数据对照,从而检验理论是否正确。

② 研究金属溶液(合金)的热力学相关理论。这大体包括溶质的活度、扩散能力、光学和声学性质以及其他宏观性能。

③ 研究合金溶液中组元(或纯金属液中的同位素)电移(electromigration)的理论与实际——即通过直流电以分离合金中的组元或纯金属中的同位素,类似于一般溶液中的电解作用。而实质上电移完全不同于电解,因为它并不是正负两种离子的分离。

④ 研究液体与玻璃(非晶态固体)之间的异同及其相互转变的理论和实践。

⑤ 研究液态半导体与晶态半导体之间的关系。对这方面的研究工作是最近才发展起来的。

§ 1.2 液态金属的结构

液态金属的性质和结构,对于金属的凝固,特别是对凝固过程的起始阶段影响很大。由于试验手段等困难,长期以来,人们对液态金属的认识远远落后于对气体、固体的认识。对气体的研究,可以说开始于十八世纪,成熟于十九世纪。对固体的研究,直到本世纪中叶,才在金属(固体)物理学的基础上,作了较多的研究工作。然而直到现在,对于液态金属的微观结构来说,揭示得还是不够。要真正认识到液态金属的本质,尚待今后进一步的研究。

本节通过金属熔化时体积的变化,以及热容、熔化熵、熔化潜热等实验数据,对液态金属的结构进行初步探讨。

一、某些实验结果及数据

1. 熔化时体积的变化

液体的原子排列介于气体和固体之间。一般金属在熔炼时过热温度不大(一般在液相线上 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$),因此金属熔体的结构更接近于固体。

固体一般是以晶体形式存在,其结点上的原子以结点为中心,在某一范围内进行热振动。金属熔化后,原子以结点为中心,在相当宽的范围内运动,一部分结点成为没有原子的空位。这些空位的产生是由于某些配位原子得到较多的能量而得以脱离原位而形成的。基于以上原因,金属熔化时,体积会膨胀。表 1-1 列举了一些金属熔化时的体积变化。可以看到除少数非密排结构的金属熔化时有少量收缩外,在大多数情况下体积膨胀率在 $3\sim 6\%$ 之间。至于液态金属转变为气体时体积则要发生巨大变化(体积变化的倍数在 10^3 数量级以

表 1-1 某些金属熔化时的体积变化

金属名称	晶体结构	熔点(℃)	熔化时的体积变化率(%)
Ag	面心立方	960.5	4.99
Al	面心立方	660.2	6.6
Au	面心立方	1063	5.19
Bi	三方	271	-3.25
Cd	密排六方	321	4.0
Cs	体心立方	28.5	2.6
Cu	面心立方	1083	4.15
Fe	体心立方/面心立方	1536	3.0
Ga	面心立方	30	-3.2
Ge	金刚石型	937	-5.0
In	面心立方	156.4	2.5
Li	体心立方	179	1.5
Mg	密排六方	650	4.1
Pb	面心立方	327.4	3.6
Se	六方	220	15.8
Sb	三方	630.5	-0.94
Sn	四方	232	2.3
Ti		303	3.2
Zn	密排六方	419.5	4.2

上)。可见金属熔化时体积变化甚小。

2. 熔化时热容的变化

金属固-液转变时,热容量变化不大。部分金属在熔点附近的热容量见表 1-2。由表可见,在液体中质点热运动的特点与固体很接近。然而毕竟因为发生了相变,因此热容仍有表 1-2 某些金属在熔点附近的摩尔热容 $[J/(mol \cdot K)]$

金 属	Fe	Mn	Cr	Ni	Al
固体 $C_{P,m}$	41.8	46.4	42.6	35.7	32.6
液体 $C_{P,m}$	34.1	46.4	40.5	35.7	29.3

突变,只是这种突变很小而已。

3. 结晶潜热(凝固潜热、熔化潜热)

某些金属的熔化潜热(L_m)及气化潜热(L_b)见表1-3。由表可见,金属的熔化潜热大大小于其气化潜热。金属的气化潜热与结晶潜热的比值 L_b/L_m 都较大,如铝、金都在 27 左右。

熔化潜热较之气化潜热小得多,说明固-液相变时,邻近原子间结合键的破坏并不很大,配位数的变化较小(参见表1-4)。气化潜热之所以这样大,是因为气化时所有原子的结合键都要破坏,此时的配位数等于零。

表 1-3 某些金属的熔化潜热及气化潜热
(kJ/mol)

金 属	晶体结构	熔点 (°C)	熔化潜热 ΔH_m	沸点 (°C)	气化潜热 ΔH_b	$\Delta H_b/\Delta H_m$
Ag	面心立方	960.5	11.2	2212	258	23
Al	面心立方	660	10.4	2480	291	27.8
Au	面心立方	1063	12.8	2950	342	26.7
Cd	密排六方	321	6.40	765	99.5	15.6
Cu	面心立方	1083	13.00	2595	304	23.4
Fe	体心立方/ 面心立方	1536	15.2	3070	340	22.4
Li	体心立方	179	4.60	1317	135	29.5
Mg	密排六方	650	8.69	1103	134	15.4
Zn	密排六方	420	7.19	907	115	16.0

4. 熔化焓

当金属处于熔点温度 T_m 时,液固两相的自由能 G_L 与 G_s 相等。由于

$$G = H - TS \quad (1-1)$$

则有

$$H_L - T_m S_L = H_S - T_m S_S \quad (1-2)$$

式中 H_L, H_S ——分别为液体及固体的焓；

S_L, S_S ——分别为液体及固体的熵。

式(1-2)变换后有：

$$\Delta S_m = S_L - S_S = (H_L - H_S) / T_m \quad (1-3)$$

又在恒压下

$$\Delta H = H_L - H_S = L_m \quad (1-4)$$

所以

$$\Delta S_m = L_m / T_m \quad (1-5)$$

表 1-4 中列有部分金属从室温(25°C)至熔点的熵变，以及它们的熔化熵。对这两者进行比较时，可以看到熔化时熵的增加是较大的。考虑到金属熔化时配位数改变很小这一情况，似乎可以得到这样的结论：金属熔化时，原子间距或最近邻原子数目没有多大变化，然而其无序程度则大为增加。

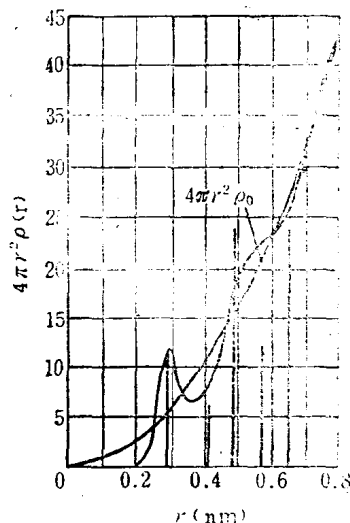
表 1-4 某些金属加热时的熵变 (kJ/mol)

金 属	从 298 K 到熔点的 熵变 ΔS	熔化熵 ΔS_m	$\Delta S_m / \Delta S$
Al	31.4	11.5	0.37
Au	40.9	9.24	0.23
Cd	18.9	10.3	0.54
Cu	40.9	9.61	0.24
Fe	64.8	8.36	0.13
Mg	31.5	7.00	0.31
Zn	22.8	10.7	0.47

5. 衍射分析

用X射线及中子射线对液态金属进行衍射研究，所得的结果证实了以上的推论。

图1-1为按X射线衍射数据整理得到的铝液的原子分布曲线，它表示了在某一个特选原子周围的原子分布密度。 r 为至特选原子中心的距离， $\rho(x)$ 为原子密度函数， $4\pi r^2 \rho(x) dx$ 为距特选原子为 r ，厚度为 dr 的球壳所含的原子数。图中曲线 $4\pi r^2 \rho_0$ 为平均密度曲线。



由于固体金属中原子主要在其平衡位置上作热振动，故衍射结果，可得到若干条清晰的线。图上已示出，每条线都有明确的位置(r)和峰值(原子数)。

液态金属中原子没有固定的位置，衍射的结果模糊而呈带状。峰值表示该处原子的分布几率最大，峰值之间的距离表示在衍射过程中，相邻原子分布有最大几率的层间距离。液态铝的层间距为0.296 nm。

由图1-1可见，液态金属原子分布曲线波动在平均密度曲线($4\pi r^2 \rho_0$)的上下波动。第一峰值的位置与固态衍射线极为相近，其配位数也相近。第二峰值尚可见，但已不太分明了。这就说明了液态金属中原子的分布表现为近程有序。随着 r 增大，原子分布曲线愈来愈与平均密度曲线相重合。说明距特选原子的距离越大，其原子分布变得越来越无序了，即

表现为“远程无序”。

表 1-5 列出了由上述衍射分析方法所得到的一些结构数据。比较固体与液体的有关数据可知：

表 1-5 X 射线衍射所得的液态和固态金属结构参数

金属	温度(K)	原子间距 (nm)	配位数	原子间距(nm)	配位数
Al	973	0.296	10~11	0.286	12
Au	1373	0.286	11	0.288	12
Bi	613	0.332	7~8***	0.309、0.346	3+3*
Cd	623	0.306	8	0.297、0.330	6+6*
K	343	0.464	8	0.450	8
Li	473	0.324	10**	0.303	8
Na	373	0.383	8	0.372	8
Sn	553	0.320	11	0.302、0.315	4+2*
Zn	733	0.294	11	0.265 0.294	6+6*

* 这些原子的第一、二层邻近原子非常接近，两层原子都算作配位数，但以“+”号表示区别，在液态金属中两层合一。

** 其配位数虽增大，但密度仍减小。

*** 固态结构较松散，熔化后密度增大。

① 液体中原子之间的平均距离比固体略大，这与固-液转变时体积的增大是相吻合的。

② 液体中原子配位数比密排结构晶体的配位数减小，通常在 8-11 的范围内。这也是熔化时体积增大的原因。但对于非密排结构的金属，如铋、镓、铊等，液态时配位数反而增大，故熔化时体积略有收缩，见表 1-1。

③ 液态中原子排列的混乱度增加，可证明前面提到的：