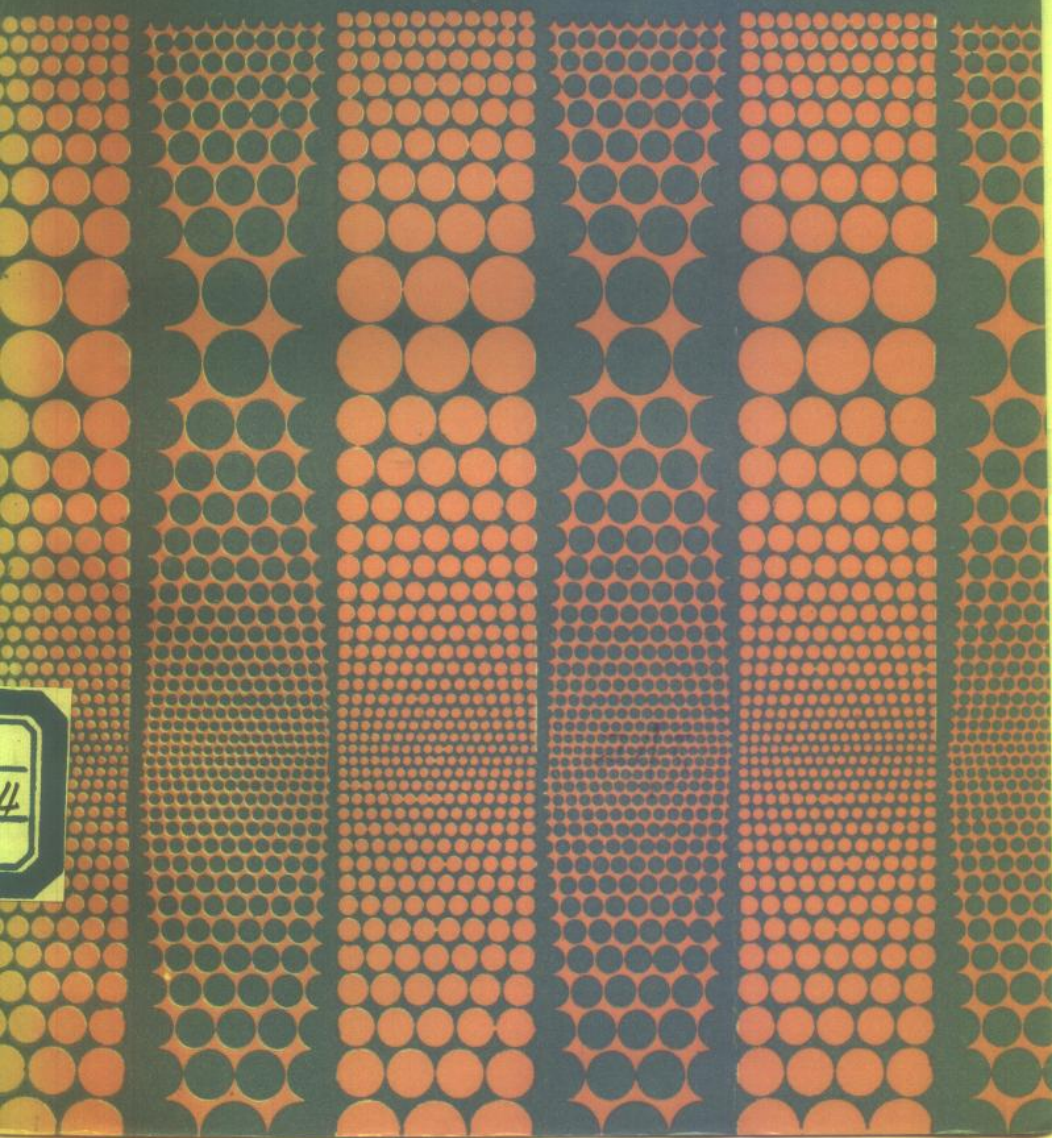


有色金属及其合金 中的气体

[苏] Л. Ф. 切尔涅茄等著 黄良余 严名山译



有 色 金 属 及 其 合 金 中 的 气 体

〔苏〕 Д.Ф.切尔涅茹 等著

黄良余 严名山 译

冶 金 工 业 出 版 社

内 容 提 要

书中较系统地研究了在液态铝、铜、镁、锌、钛、铈、镍、钒及其合金中气体的质量传递过程,重点论述气体在各种金属及其合金中的渗透、扩散和溶解的规律,介绍了测定金属中含气量的现代方法,指出了液态金属中气体含量和零件质量之间的关系,阐述了某些合金在熔炼、结晶时和气体相互作用的特征及气体的行为。

本书可供从事有色金属及其合金科研、生产工作的冶金师、铸造师和热处理师使用,也可供大专院校有关专业的教师、研究生和高年级学生参考。

有色金属及其合金中的气体

(苏)Л.Ф.切尔涅茹 等著

黄良余 严名山 译

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 6 5/8 字数 172 千字

1989年2月第一版 1989年2月第一次印刷

印数00,001~1,600册

ISBN 7-5024-0133-4

TF·40 定价 4.80 元

译者的话

有色金属在发展国民经济及国防工业建设中占有重要地位。研究、应用和发展有色金属及其合金是我国社会主义建设、实现“四化”的重要任务之一。

有色合金铸件大多是机械产品中的关键零件，对产品的质量往往具有举足轻重的作用；而有色合金型材通常用来制造国防尖端产品中的构件。

众所周知，合金的性能在很大程度上取决于含气量及其对机械性能、物理-化学特性和工艺性能的影响，金属及其合金中的气体常常是决定它们的性能和应用范围的因素。大量生产实践证明，有色合金铸件或型材中的冶金缺陷总是和气体分不开的。当前，世界范围有色合金铸件和型材的增长速度正在超过黑色金属，研究、弄清有色合金中的气体的行为已成为日益迫切的任务。

迄今论述金属中气体的著作甚多，但专门论述有色合金中气体的著作很少。以往这类著作中主要研究金属中气体对铸件、型材中形成冶金缺陷的影响及在各种使用条件下金属发生氢脆的影响。近年来主要的研究新领域是气体在各种金属及其合金中的渗透、扩散和溶解规律，研究在全部冶金过程中金属、合金和各种气体之间的相互作用及气体在金属、合金中存在的形态和分布规律等。

以Л.Ф.切尔涅茹为首的本书作者们，以苏联基辅工业大学为基地，长期从事有色金属及其合金的研究工作，具有深厚的理论基础、渊博的知识和丰富的实验经验。本书的内容集中了他们历年来所取得的研究成果，图文并茂，同时也广泛地涉及近200篇七十年代以来的技术文献，因此不愧是一本专门论述有色金属及其合金中气体的出色著作。本书经过苏联有色冶金权威P.M.加皮杜林博士的评阅，提高了它的权威性。

本书在国内的翻译出版，将给我国有色冶金领域内工作的冶金师、铸造师、锻冶师、热处理师、企业领导以及各高等学校中有色冶金专业的高年级学生、研究生及教师带来新颖的理论和信息，开阔视野，促进改革，推动有色冶金领域内的生产、科研和教学工作。

本书第1，2，3，6章由黄良余译出，第4，5章由严名山译出。由于水平所限，错误和不确切之处，敬请读者批评、指正。

黄良余

1987.4

目 录

绪论	1
1. 气体的扩散和渗透	6
1.1 气体的扩散和渗透的测定	6
1.1.1 毛细管法	6
1.1.2 环形缝隙法	7
1.1.3 金属液膜法	8
1.1.4 电阻法测定气体在金属中的扩散系数	17
1.2 铝及其合金	18
1.2.1 铝-硅系	21
1.2.2 铝-铜系	24
1.2.3 铝-镁系	28
1.2.4 铝-锰系	30
1.2.5 铝-钛系	31
1.2.6 铝-铍系	32
1.2.7 铝-铁系	33
1.2.8 氢的扩散	34
1.3 铜及其合金	38
1.3.1 铜-镍系	42
1.3.2 铜-铁系	44
1.3.3 铜-铝-铁系	46
1.4 镍	46
1.5 镁及其合金	48
2. 气体在金属中的溶解度和含量	54
2.1 氢	57
2.1.1 铜及其合金	60
2.1.2 铝及其合金	66
2.2 氮	82
2.3 氧	88
3. 氢在有色合金中的质量传递	95

3.1 铝及其合金	97
3.2 铜合金	104
3.3 镁及其合金	109
4. 气体的电子迁移	112
5. 含气量的控制和检测方法	126
5.1 含气量的定性分析	126
5.2 化学分析法	128
5.3 真空萃取法	129
5.4 光谱分析法	136
5.5 同位素法	138
5.6 在液态金属中直接检测含气量	138
6. 金属和气体的相互作用	157
6.1 铝及其合金	157
6.2 铜合金	164
6.3 镍基合金	173
6.4 钛合金	176
6.5 铌	178
6.6 镁合金	181
6.7 合金结晶时气体的再分配	183
6.8 铝合金中非金属夹杂和氢相互作用的特点	190
参考文献	195

绪 论

金属中的气体会影响零件的各种性能，常常成为阻碍科学技术进步的障碍。自从出现高温冶金并使用各种机器、装备以来，这个问题就引起了冶金工作者、金属学工作者和机械制造师们的不安。随着有色合金零件数量的增长，提高了对它们的质量要求。这些合金应该具有高的比强度，能够在交变温度、交变应力的工况下工作，能承受动载荷，有高的抗腐蚀性能，等等。

合金的性能在很大程度上取决于含气量及它们对机械性能、物理-化学特性和工艺性能的影响^[1,2]。金属及其合金中的气体常常是决定它们的性能和应用范围的主要因素。有色金属中的气体会使金属零件或型材产生象铜的氢病、铝合金和镁合金中的气孔、钛的内部氧化等缺陷，恶化了机械性能和物理-化学性能。

金属凝固后留在其中的氢、氮和氧以及在使用过程中因温度变化、气体分压力的增加而进入零件中的气体，加上化学、电化学的作用，会使机器和装备提前报废。

如果说，不久以前主要研究的是金属中气体对铸锭、铸件中形成冶金缺陷的影响及在各种使用条件下金属发生氢脆的影响，则现时主要研究的是气体在金属或成分复杂的合金中的渗透、扩散和溶解规律；在整个冶金过程中金属、合金和气体间的相互作用，也研究气体在金属中的存在形态和分布等问题。

金属液-气体间相互作用的程度取决于合金元素对气体的亲和力、金属温度、金属液面氧化膜的组成、熔炉类型、零件的制造方法、造型材料的成分，等等。

主要影响铝合金铸件性能的是氢，在全部溶解的气体中氢占80%以上。这一观点已为萃取气体的光谱分析数据以及用钯片过滤氢气所得试验结果所证实。

铝合金中的氢主要来自水气，金属液在整个铸造过程中都要和水气接触^[2,3]。

铝合金液中通常含有 $0.4\sim 0.8\text{cm}^3/100\text{g}$ 的氢，例外的是在含有钛和锌的合金中，氢含量达到 $1.5\sim 2.0\text{cm}^3/100\text{g}$ 。在粘土砂型或流态自硬砂铸型中成型的铸件中，含氢量能达到 $2\sim 3\text{cm}^3/100\text{g}$ 。压铸件中的含氢量更高，一般高达 $10\sim 15\text{cm}^3/100\text{g}$ 。随着对零件质量要求的提高，对于某些合金，已规定了浇注前很低的允许含氢量。

近年来涉及氢在金属液中质量传递的研究工作，引起了人们广泛的注意，这是和建立液态金属理论、研究冶金反应动力学，研究气体的吸收和析出等工作分不开的。在许多情况下，改变气体扩散特点，已成为对液态金属组织很敏感的因素。用X射线结构分析法研究各种二元合金的结果，得出了原子分布在微观上是不均匀的、具有“复合结构”的结论：在金属液中存在着有序或无序的微区，在微区内，不同组元原子团的位向和成分都是不同的。通过实验测定气体的渗透和扩散，证实了金属液中存在着原子团。在液相线上方稍为过热时，渗透和扩散就会发生明显的变化。

气孔的形成是和气体的扩散直接相关的。金属结晶时析出的氢直接影响气孔的大小。金属从液态转变为固态时，气体溶解度变化的幅度越大，气孔也越大。结晶速度慢，含氢量高时，气体会阻滞固相的成长。

研究气体-金属间相互作用时，弄清气体在金属中的存在形态是非常重要的。在金属液中，溶解的气体以离子态（阳离子和阴离子）、原子态存在，或以化合物（氧化物或氮化物）形态存在于和金属液不润湿的熔渣表面。在固态金属中以溶解的质点（离子、原子及非金属夹杂物）形态存在，而在孔洞和气孔中以分子态存在。气体在液-固共存的二相区中的行为是极为重要的，因为正是在结晶过程中形成的气孔对零件的使用性能具有重要的影响。知道了气体在金属结晶过程中的行为，可以在很大的程度上预测零件的性能。

和其他气体一样，氢的溶解可分为三个阶段：1）气体自气相移至气体-金属的界面；2）在气体-金属界面上发生物理-化

学反应，包括吸附和脱附；3）气体溶入金属中。在气体-金属间相互作用的三个基本环节（吸附、扩散、溶解）中研究得最少的是扩散。尤其是气体在金属液中的扩散，研究得更少^[3]。

尽管试验的方法很复杂，但已经有了氢和氮在固态金属中的渗透率和扩散系数的可靠数据。为了在这类试验中获得可靠的数据，必须在合金的化学成分不变的同时严格地保持绝热条件。

金属液中物质传输的实验要比在固态金属中复杂得多，由于要遵守绝热条件，必须抑制因金属液中存在温度梯度、密度差、外界力场影响等所引起的对流作用。

由于缺乏反映液态金属本性的数据，还没有可靠的气体扩散模型，目前唯一正确的方法是通过实验来确定和扩散有关的参数。

大部分有色金属和气体有很高的亲和力，因而要求对炉料采用专门的贮存和管理，应使用更复杂的熔炼设备，实现真空熔炼或采用气态、液态的保护介质，在浇注、结晶、凝固及热处理过程中要有保护措施。

在单件生产或小批量生产条件下满足上述各种要求会提高成本，降低经济效益。因此，仔细地进行炉料准备，熔炼、浇注时遵守相应的保护措施、正确选择熔炉类型，等等，乃是全部或部分地消除气体对零件性能有害影响所必需的。

炉前检测金属液中的含氢量是生产铸件的一个亟待解决的问题。在大多数生产条件下，含气量靠目测来控制（观察炉前工艺试样）。较先进的方法是浇注各种工艺试样或减压凝固试样。这些方法给生产工人以很大的帮助，但只能给出含气量定性的概念。必须全面地控制金属中的含气量。为此，对质量要求很高的工厂用X光透射方法逐个检查铸件中的气孔，来保证质量，但这种方法也只能是“事后”的质量控制方法，因为它只能对经过全部冶金、铸造过程的铸件质量是否合格作出结论。

测定固态试样（直接从坩埚炉中舀取的试样或自铸件中切取的试样）中含气量的方法有：真空萃取法、光谱分析法、载气法、

放射性示踪原子测试法，等等。所有这些方法都需要取样、仔细贮存试样、试样的加工制备和仪器的准备等，都要化费很多时间，不适宜用作炉前控制手段，工艺人员不能依靠它们来调整、控制熔炼过程。

和以前发表的著作不同，本书提供了大量的气体在金属液中扩散的数据，出现这种可能性是由于研究液态金属及其合金的试验技术得到了不断改善的结果。此外，还介绍了在生产条件下应用的分析气体的方法，也阐述了由作者所发明并已在生产上得到应用的完全新型的测试方法，它能直接、快速测定金属液中的含氢量。在本书中分析了有色合金熔化、结晶过程中气体的相互作用及其行为，也对某些正在推广应用的除气、精炼方法进行了分析。由于篇幅所限，不能涉及所有的有色金属，只介绍了气体和八种金属（铝、镁、锌、铜、镍、钛、钒、钽）的相互作用情况。

选择这些金属是基于下列考虑：这些金属及其合金在有色合金生产中占有很大的比例。在工业发达国家，铝合金铸件占50~67%，铜铸件占15~25%，锌铸件占15~30%，镁铸件占1~8%。

铝的世界产量仅次于钢而占第二位。铝具有许多重要的性能：比强度高，导电率、导热率好，密度小，塑性好，抗腐蚀性能良好。它的塑性、成形性、可焊性、切削性都很好，液态时和氢、氧、氮的亲合力很强。

苏联有26个铸铝合金牌号，9个再生铸铝合金牌号。在变形铝合金中最有名的硬铝是杜拉铝。

铜是优良的导热体和导电体，有较好的韧性和可锻性性能。铜及其合金的铸件、锻件在工业上的应用范围很广。铜基合金很多，加入的合金元素有铝、铍、锌、锡、铅、镍、钛、硅、砷、锑，等等。

应用很广泛的有铝青铜（5~11%Al），锡青铜（4~33%Sn），铅青铜（约30%Pb），硅青铜（4~5%Si），锑青铜以及以锌为主

要合金元素的黄铜（约50%Zn）。作为焊料可用含6~8%P的铜合金。

含有铝、锰、锌的镁合金应用最广。镁合金具有良好的铸造性能，是结构材料中比重最轻的。镁合金的比强度高，吸震性好，切削加工性和可焊性都很好。但因容易和气体发生作用，使熔炼工艺复杂化了。

钛具有很高的比强度，耐热性和抗蚀性都好。机械制造业对钛的需求量很大。

镍的性能和铁、钴很相近，80%左右的镍用于生产合金钢及其他合金。镍有特别好的性能：能同时提高钢的塑性和强度。铬-镍抗氧化钢、耐热钢和不锈钢获得了广泛的应用。加入铝、铬、锰的镍基合金“阿铝美里”（Алюмель）、“铬罗美里”（хромель）、“镍铬”（нихром），含铁的镍合金“彼尔玛洛依”（пермалой）含铜、铁、锰的镍合金，“蒙奈尔”（монель）合金等都具有各自的特点。

气体和这些金属处于液态时的相互作用的数据很少，也很分散。本书作者很想用自己的工作来填补这一空白，对气体和有色合金相互作用这一范围尤其是这样。

本书还提供了加入上述有色合金的作为合金元素的其他有色金属中的含气量数据；为了比较，有时也引入了在铁液中的含气量。

考虑到在苏联及其他国家已经公布的文献^[2~4]，本书作者没有涉及有关气体溶于金属中的热力学、动力学的问题，以及有关气体对金属组织，使用性能，缺陷本身的影响等问题，也不分析气体-金属系的相图。

本书不包括真空处理时气体含量的测定等问题（有时只提供比较的数据），因为在专门著作^[5]中有关于真空处理的详尽介绍。

1. 气体的扩散和渗透

1.1 气体的扩散和渗透的测定

近年来,人们研究液态金属中的扩散过程的兴趣日益增长。这是由于扩散过程和金属的液态理论、冶金反应动力学、气体的吸附和脱附密切相关。对气体在金属液中的扩散还研究得很少。其原因是在实验技术上存在着困难,很难测得薄壁毛细管中微量金属液的巨大的吸收气体速度,为此而必须建立绝热条件,抑制金属液的对流。

1.1.1 毛细管法

许多学者认为,这种方法能够得到最可靠的结论。测定氢在液态的铁、镍、铜、锡、银、铝、镁中的扩散系数及氧在液态银中、硫在液态铁中的扩散速度可以采用扩散元(图1),它能测定稳态流动和非稳态流动时的扩散系数^[6,7],扩散元由细刚玉管组成,它浸入金属液下面60~75mm。金属在直径为15mm、高120mm的刚玉坩埚中熔化。坩埚放在直径40mm、高1000mm的垂直刚玉管中。金属在带管状石墨发热器的电阻坩埚炉中加热和熔化。

研究氢在液态镍中的扩散时,采用直径为4~6mm的细管(容量法)^[6,7]。为了降低由对流引起的实验误差,坩埚中的金属要保持恒温 $\pm 2^{\circ}\text{C}$,并在从底部到顶面的方向上沿高度(75mm)建立起 $+5^{\circ}\text{C}$ 的温度梯度。假定细管中的金属液柱是半无限的介质,溶解于金属液表面层中氢的浓度和实验的初始条件相对应,即外压 $P_{\text{H}_2}=100\text{kPa}$,在实验温度下氢在该金属液中的溶解度(此时氢在细管底部的浓度接近于零),根据菲克第二定律可得下式:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{d^2 \rho_{\text{M}} C_{\text{H}_2} \sqrt{60\pi D t}}{200 \rho_{\text{g}}} \quad (1)$$

式中 V_{H_2} ——被吸收的气体; cm^3 ;

d ——毛细管直径, cm ;

- ρ_M ——实验温度下金属液的密度, g/cm^3 ;
 ρ_g ——实验温度下氢的密度, g/cm^3 ;
 C_{H_2} ——氢在金属液中的溶解度, % (重量);
 D ——氢的扩散系数, cm^2/s ;
 t ——吸收时间, min 。

如果氢在金属液中的扩散是溶解过程的限制环节, 则 V_{H_2} 和 $\sqrt{t}$ 的关系在图表上呈一直线。根据直线的倾角即可求得扩散系数 D 。这一方法的缺点是在实验前调试仪器时气体会吸附在毛细管的内壁上, 造成测量误差。

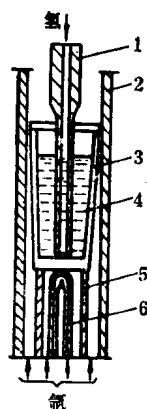


图 1 测量金属液中扩散系数的扩散元的示意图

- 1—氧化铝陶瓷毛细管; 2—外套管; 3—小坩埚; 4—金属液; 5—
 支撑管; 6—热电偶

1.1.2 环形缝隙法

这一方法用来测定氢和氮在铁液、镍液中的扩散 (图 2)。环形缝隙提高了具体测量系统的敏感性和准确性, 能抑制对流 (缝隙小于 3mm), 作实验的金属液量较多。根据在吸附这段时间内溶解的氢量 V_{H_2} , 可按下式计算氢的扩散系数:

$$V_{H_2} = \frac{(d_1^2 - d_2^2) \rho_{Fe} C_{H_2} \sqrt{\pi D t}}{200 \rho_g} \quad (2)$$

式中 d_1 ——刚玉内管直径, cm;

d_2 ——刚玉外管直径, cm。

这一方法的缺点是具体测量系统带来的, 测定吸收的气体量存在较大的误差。

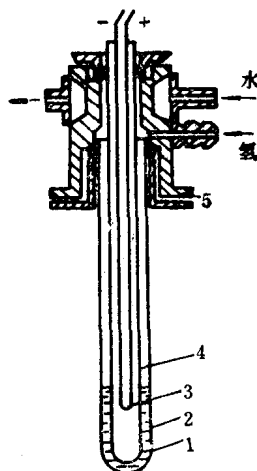


图 2 带环形间隙的扩散元的示意图

1—金属液; 2—刚玉外套管; 3—热电偶; 4—刚玉内套管; 5—水

冷管头

1.1.3 金属液膜法

文献[10]介绍了一种测定氢在金属液中扩散的方法, 它能消除如在金属液中宏观传输这一类的实验误差, 而使用带有自动转换器的读示-测量系统作微型压力计, 能消除体积测量法带来的误差。

这一测试方法和文献[11, 12]介绍的方法不同, 不用固体作膜, 而用原为 δ_M 的金属液作膜 (图 3), 这层金属液位于多孔耐火材料上面。先将金属熔化, 除气后, 在整个实验过程中金属液上方建立起恒定的氢压力, 即遵守第一类边界条件。

在输入方向上, 表层金属液和氢发生相互作用, 使金属液中的氢含量达到溶解度极限。而在通向分析、测量系统的那一面,

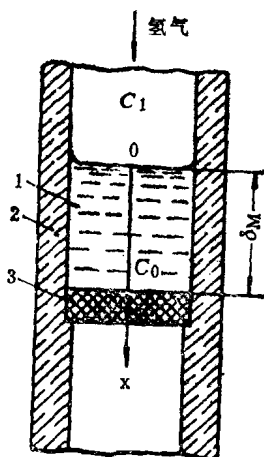


图 3 氢通过位于毛细管(2)内、多孔滤片(3)上的熔融金属层(1)的运动

氢被脱附并通过多孔滤片被抽出，这样就建立起氢沿金属液层的浓度梯度。

实验台(图4)由氢和氙的供应、净化系统，扩散元、分析系统，带有机电-电能转换器的测试-计算装置所组成。

从贮气瓶1中出来的氢先经过预先净化处理，在装有碱性没食子酸、硫酸、氯化钙、磷酐和玻璃纤维的干燥瓶5~9内进行干燥，通过加热至600~650℃的钯滤片进行最终干燥处理。

自贮气瓶77中出来的A级(ГОСТ1052-78)氙气，为了净化 and 干燥而依次通过U形管73(管内装有由电炉72加热至600℃的铜屑)，装有氯化钙、磷酐、玻璃屑的干燥器70、69和68。氙通过炽热的铜屑时，氧基本上被清除殆尽^[11]。

进入混合器20中的氢、氙的压力和流量，用水银流量计16、65，水银压力计23，Мах-Леод型压力计和压力指示灯13、21、22、52来测量。

实验装置的供气系统，由机械泵57和扩散油泵55抽成真空，在扩散泵的顶部装有金属捕集器54，里面充有氙气，和54相联的

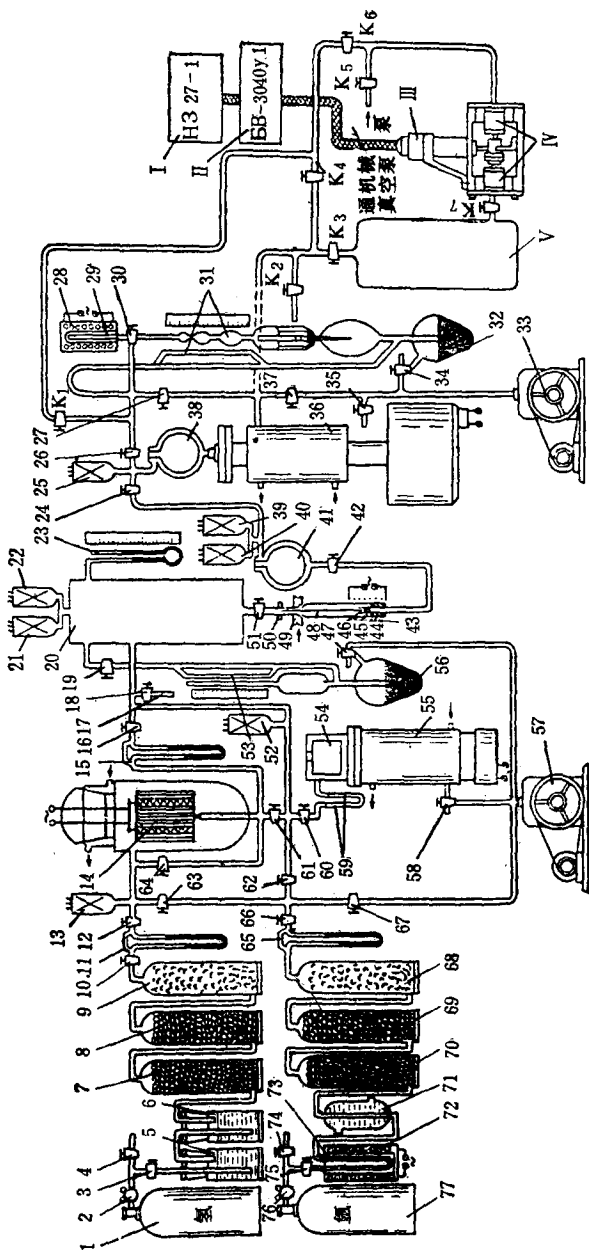


图 4 测定铝液中渗透率和氢的扩散系数的试验台

1—氢气瓶, 2, 76—减压阀, 3, 4, 10, 12, 16, 18, 19, 24, 26, 27, 30, 34, 35, 37, 42, 47, 51, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 66, 67, 74, 75—真空阀, 5, 6, 7, 8, 9, 68, 69, 70—装有碱性、酸性、硫酸、氯化钙、碎玻璃、磷肝的圆筒, 11, 15, 65—流量计, 13, 21, 22, 25, 39, 52—气压计的指示灯JIT-2, 14, 29—把过滤片, 17—定量室, 20—混合器, 40—离子化灯泡JIM-2, 23—水银压力计, 28, 43, 72—电阻炉, 31—压力机, 32—水银瓶, 33, 57—机械真空泵, 36—水银扩散真空泵ДРН-10, 38, 41, 54—捕集器, 44—热电偶, 45—盛金属液的坩埚, 46—过滤器, 48—毛细管, 49—刚玉外套, 50—外套, 53—压力计Mak-Jeoda, 55—扩散器ДВЛ-100, 59—带铜箔的捕集器, 71—冷却器, 73—盛铜屑的U形管, 77—氢气瓶, 78—自动记录仪, H327-1, II—计算测试器BB-3040Y1, III—机电转换器6MXIC, IV—水封, V—容器