

材料制备技术

于文斌 程南璞 吴安如 主编

CAILIAO

ZHIBEI JISHU

CAILIAO ZHIBEI JISHU

西南师范大学出版社

西南师范大学出版基金资助项目

材料制备技术

C A I L I A O Z H I B E I J I S H U

于文斌 程南璞 吴安如 主编

西南师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

材料制备技术/于文斌,程南璞,吴安如主编. —重庆:西南师范大学出版社,2006.8
ISBN 7-5621-3682-3

I. 材... II. ①于...②程...③吴... III. 金属材料—制备—高等学校—教材 IV. TG14
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 078944 号

材料制备技术

于文斌 程南璞 吴安如 主编

责任编辑:李红 伯古娟

封面设计:余黔川

出版发行:西南师范大学出版社

(重庆·北碚 邮编:400715

网址:<http://www.xscbs.com>

教材发行科电话:023-68252471)

印刷者:西南政法大学印刷厂

开本:850mm×1168mm 1/16

印张:15.5

字数:417千字

版次:2006年8月 第1版

印次:2006年8月 第1次印刷

书号:ISBN 7-5621-3682-3/G·2241

定 价:25.00 元

前 言

材料制备技术是材料科学与工程专业的重要内容。本教材内容涉及金属材料、无机非金属材料以及高分子材料等传统工程材料以及新型功能材料的制备技术和过程。以金属材料的制备和新材料的制备技术为重点,力图系统、连贯、简洁,使学生在了解和熟悉冶金、铸造和粉末冶金这些经典的材料制备方法的基础上,学习到半固态铸造和快速凝固等新的材料制备技术以及金属基复合材料、单晶体材料、非晶态合金材料、薄膜材料和纳米材料等新材料的各种制备技术,最后简要介绍了工程陶瓷和高分子材料的制备技术。考虑到金属材料热处理技术已在材料科学与工程导论中涉及,为节省篇幅与课时,本书中不做论述。本教材适合材料各专业本科教学使用。

本教材由西南大学于文斌副教授、程南璞副教授和湖南工程学院吴安如副教授主编。第一章至第六章由于文斌编写,第七章至第十一章由程南璞编写,第十二章至第十四章由吴安如编写。西南大学的陈志谦教授、蒋显全教授、李庆教授、胡金柱讲师、甘秉太高级工程师和林华讲师等参与了本教材部分内容的编写和审定工作。本教材在内容上参考和借鉴了许多传统教材以及最近的有关材料制备技术的论文和资料,编者特此申明并表示感谢。

由于我们水平有限,经验不足,时间仓促,在编写中必然存在着许多缺点和错误,恳切希望读者提出宝贵意见。

编者

2006年7月

目 录

第一章 材料和材料制备	(1)
1.1 材料与工程材料	(1)
1.2 工程材料的制备	(2)
1.3 本课程的学习内容和方法	(3)
1.4 各种材料制备方法的特点比较	(4)
第二章 金属材料的冶炼和提取(冶金)	(6)
2.1 冶金工艺	(6)
2.2 钢铁材料的制备	(9)
2.3 铝及铝合金的制备.....	(19)
2.4 铜及铜合金的制备.....	(22)
2.5 镁及镁合金的制备.....	(24)
第三章 铸造技术	(27)
3.1 铸件成形基本原理.....	(28)
3.2 砂型铸造.....	(36)
3.3 特种铸造.....	(38)
3.4 几种常用金属材料的铸造法制备技术.....	(42)
第四章 半固态铸造	(48)
4.1 半固态铸造的概念.....	(48)
4.2 半固态合金浆料的制备.....	(52)
4.3 半固态铸造方法.....	(54)
第五章 快速凝固技术	(60)
5.1 快速凝固的发展及特性.....	(60)
5.2 急冷快速凝固.....	(65)
5.3 大过冷凝固技术.....	(76)
第六章 粉末冶金	(79)
6.1 概述.....	(79)

6.2	粉末制备技术	(80)
6.3	压制成形	(87)
6.4	烧结	(91)
第七章	金属基复合材料的制备	(96)
7.1	概述	(96)
7.2	金属基复合材料的制备技术	(98)
第八章	单晶材料的制备	(114)
8.1	概述	(114)
8.2	固相-固相平衡的晶体生长	(116)
8.3	单组分液相-固相平衡的晶体生长(熔体法)	(120)
8.4	常温溶液法	(131)
8.5	高温溶液法	(135)
8.6	其他晶体生长方法	(138)
第九章	薄膜材料的制备	(141)
9.1	概述	(141)
9.2	物理成膜	(142)
9.3	化学成膜	(147)
9.4	液相反应沉积	(152)
9.5	Al ₂ O ₃ 薄膜的制备与应用	(155)
第十章	非晶态合金的制备	(160)
10.1	概述	(160)
10.2	非晶态合金的制备方法	(164)
10.3	大块非晶的制备	(175)
第十一章	纳米材料的制备	(179)
11.1	概述	(179)
11.2	纳米材料制备技术	(186)
11.3	块体纳米材料的制备技术	(193)
11.4	SiO ₂ 微球的制备方法	(195)
第十二章	金属间化合物的制备	(199)
12.1	金属间化合物概述	(199)
12.2	金属间化合物的制备技术	(202)
第十三章	陶瓷材料的制备	(213)
13.1	陶瓷材料的特性与发展前景	(213)
13.2	陶瓷制备工艺	(215)
第十四章	高分子材料的制备	(227)
14.1	概述	(227)
14.2	高聚物的结构	(230)
14.3	高分子材料的制备	(231)

第一章 材料和材料制备

1.1 材料与工程材料

1.1.1 材料

材料是人类生产和社会发展的重要物质基础,也是我们日常生活中不可分割的一个组成部分,材料与食物、居住空间、能源和信息共同组成了人类的基本资源。材料在人类文明史上曾作为划分时代的标志,如石器时代、青铜器时代、铁器时代等。现代社会人们又把材料与能源、信息并列为现代技术和现代文明的三大支柱。

材料是我们早已熟知的名词。“材料科学”的提出和材料科学体系的建立,把各种材料整体视为自然科学的一个分支,对材料的发展起到了巨大的推动作用。它是科学技术发展的结果,是在人们对材料的制备、成分、结构、性能以及它们之间的关系越来越深入的研究的基础上建立起来的。它使在此前已经形成的金属材料、高分子材料、陶瓷材料的学科体系交叉融合,相互借鉴,加速了材料和材料科学的发展,克服了相互分割、自成体系的障碍,也促成了复合材料的发展。由于材料科学与工程技术的关系非常密切,所以人们往往把材料科学和工程联系在一起,称之为“材料科学与工程”,或“材料科学技术”。可以说,材料科学技术就是有关材料成分、组织结构与加工工艺对材料性能与应用的影响规律的知识和技术。

材料的发展由简单到复杂,由以经验为主到以科学知识为基础,逐步形成了材料科学与技术这一独立学科。材料是人类从事生产和生活的物质基础,是人类文明的重要支柱。材料的进步取决于社会生产力和科学技术的进步,同时,材料的发展也推动社会经济和科学技术的发展。因此,材料对于人类和社会的发展具有极为重要的作用。

1.1.2 工程材料

所谓材料,是指那些能够用于制造结构、器件或其他有用产品的物质。广义地讲,食物、药物、生物物质、肥料、矿物燃料、水和空气等都是材料,它们是以消耗自身去完成其功能的,故人们习惯把它们列入生物、生命、农业等领域。我们把金属、陶瓷、聚合物、半导体、超导体、介电材料、木材、沙石及复合材料等主要用于工业和工程领域的材料称为工程材料。作为工程材料应具有工程应用价值的物理性能或力学性能。本教材所涉及的就是工程材料及其制备技术。

1.1.3 工程材料的分类

根据材料的性能特征,工程材料可分为结构材料和功能材料。根据组成与结构特点,可以分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料,也可以根据材料的用途分为建筑材料、能源材料、机械工程材料、电子工程材料等。

结构材料是以力学性能为主的工程材料的统称,又称机械工程材料,人们主要是利用它们的力学性能(或机械性能)来实现承担或传递载荷的目的。结构材料主要用于制造工程建筑中的构件、机械装备中的支撑件、连接件、运动件、传动件、紧固件、弹性件及工具、模具等。这些结构零件都是在受力状态下工作的,因此力学性能(强度、硬度、塑性、韧性等)是其主要性能指标。材料研究和制备的目的就是要获得能够满足工程制造中某种或某些特定性能要求的材料。

功能材料是指以物理性能为主的工程材料,即指在电、磁、声、光、热等性能方面有特殊功能的材料,例如磁性材料、电子材料、信息材料、敏感材料、能源材料、生物技术材料等。

1.2 工程材料的制备

材料的作用是与材料的制备和加工紧密联系在一起。材料只有经过制取、改性、成形和连接等工序才能最终形成产品,体现其功能和价值。因此,材料制备加工技术的突破往往成为新产品能否问世、新技术能否产生的关键。

1.2.1 材料制备的定义和范畴

材料制备这个名词或提法是比较新颖的,它是随着材料科学的发展和材料工程的进步,以及材料的合成、加工与成形制造技术的不断创新而提出的,并正在为人们所接受,成为国内外高校材料及其相关专业学生的一门专业课或专业基础课。

关于材料制备,目前尚未形成一个准确的定义,主要是对其所包含的内容和范畴的观点有些不同。一种说法认为材料制备即指材料的合成和加工,其中材料合成是指通过一定的途径,从气态、液态及固态原材料中得到化学上与原材料不同的新材料,材料加工是指通过一定的工艺手段使新材料在物理上处于与原材料不同的状态。另一种说法是指通过材料制备过程获得的新材料应在化学成分、元素分布或组织结构上与原材料有明显的不同。这样就明确了材料制备的概念和范畴,即

处于从传统的冶金到材料加工及成形的中间地带,因此也就成为联系材料科学与材料工程的纽带。无论哪一种说法,材料制备都包含了广泛而重要的材料科学与工程的内容,是每一个材料工作者都必须了解和掌握的专业知识。本教材以后一种说法为参考,主要介绍各种材料的合成与制备技术。

金属材料的制备包括纯金属材料的冶金和提取、合金材料的熔制及铸锭的制备,以及为满足和提高材料的性能和质量要求而采取的各种工艺技术方法,如变质处理、熔体净化、快速凝固、定向结晶和粉末冶金等。陶瓷材料的制备主要包括粉末制备、压制成形和烧结等工艺过程。高分子材料的制备主要为高分子的聚合。

1.2.2 材料制备技术的意义

材料的制备是新材料的获取和应用的关键,也是对材料进行加工、成形和应用的品质保证,现已成为材料研究与材料加工领域非常引人注目和活跃的技术热点。

其实,工程材料及材料制备技术的地位和作用,早已超出了技术经济的范畴,而与整个人类社会有密不可分的关系。高新技术的发展、资源和能源的有效利用、通信技术的进步、工业产品质量和环境保护的改善、人民生活水平的提高等都与材料及材料的制备密切相关。人类在关注经济发展的同时,也不得不面对材料和能源等资源的短缺,以及人类生存环境的破坏和恶化。因此,把自然资源和人类需要、社会发展和人类生存联系在一起的材料循环,必然会引起全社会的高度重视。在材料的生产和使用方面,我们中华民族有过辉煌的成就,为人类文明做出了巨大的贡献。新中国成立之后,特别是改革开放后的20多年来,我国在国民经济的各个领域都取得了令世人瞩目的成就,其中有很多都与工程材料及其制备加工技术的发展有着密切关系。

1.3 本课程的学习内容和方法

在结构工程材料中,金属材料发挥着非常重要的作用,这是本教材讲述的重点。而陶瓷材料、高分子材料及复合材料等的发展和应用也非常广泛。新材料,如纳米材料、薄膜材料、单晶体和非晶态合金等的研究进展更令人瞩目。新的材料制备技术,如快速凝固、半固态铸造、粉末冶金和气相沉积等也不断涌现和改进,这些也是本教材内容体系的重要组成部分。

材料制备不仅包括在化学成分上制造新材料的工艺方法,也包括对新材料的组织结构、元素分布等材料内在品质的制备,从而保证对材料的性能和质量的要求。此外,材料制备还应包括对制备工艺的研究和改进,以满足工业化生产成本和效率的要求。例如,通过对铁矿石的高炉冶炼可以提取出生铁这种金属材料,但由于其力学性能远远达不到工业应用的要求,还需要经过进一步的制备过程,通过改变其化学成分和组织结构来制备性能更优良的各种新材料,如通过平炉或电炉等精炼方法得到钢材或纯铁,通过冲天炉冶炼得到铸铁。对铸铁而言,通过在熔炼过程中的工艺处理,又可以制备具有不同特性的各种铸铁材料,如炉前孕育处理可得到孕育铸铁,球化处理可得到球墨铸铁或蠕墨铸铁,加入合金元素可得到合金铸铁,经固态石墨化处理可以得到可锻铸铁等,从而产生一系列各具性能和质量特色的铁基金属结构材料以供工程设计选用。

现在,随着生产的发展和生活的进步,人们对材料提出了更高的要求,既要求特殊的高性能,也要求特殊的高质量和低廉的生产成本或对资源环境的最小损害,从而促进了新材料的研制和新的

材料制备技术的产生。如随着城市化的发展,大口径球墨铸铁排污管的需求日益增加,如何大规模、低成本地进行工业化生产就成为材料制备和加工的重要课题。现在,人们已经广泛地应用离心铸造或连续铸造等特种铸造技术,成功地解决了质量、效率和成本之间的问题。再比如,通过粉末冶金这种材料制备技术,可以利用粉末烧结成形解决高熔点材料的制备问题,生产粉末冶金制品;通过复合材料制备技术可以大大提高基体材料的综合力学性能。此外,利用半固态铸造或快速凝固技术可以改善材料的显微组织达到其他传统制备方法所难以获得的性能,利用各种微细粉体制备技术可以制造出各具特色的纳米材料等。这些都是我们在本课程中所要学习和了解的重要内容。

那么,怎样才能迅速地理解和掌握范围如此广泛的材料制备技术的内容呢?除了在学习本课程之前应具备一定的金属学和金属材料学基础外,学习中还应注意以下问题和方法:

(1)材料制备技术不仅是一门专业理论课,还是一门重要的工程实践课。学习的目的不单是了解各种材料的制备原理和方法,更重要的是如何利用这些原理和方法处理和解决材料工程中的实际问题。因此,在学习中首先要清楚所要制备的材料有什么用途和特殊要求,其主要的制备方法是什么,如何选择适当的制备方法和工艺。其次,在学习各种材料的制备原理和方法时,要理解人们创造这种方法的起因和目的,它适用于哪些材料或条件,有什么优点和不足,必要时可通过实验验证该制备技术的原理,了解和掌握制备的工艺和过程,学会相关设备的使用及生产工艺参数的设计和控制。这样才能更好地理解 and 掌握所学习及实验的内容,为将来从事实际的材料制备技术工作打下良好的基础。

(2)材料制备技术这门课不是像物理、化学或金属学那样严密的理论课,它是以前这些理论为基础,在解决生产和科研的实际问题中经验的积累,因此是一门创新课。所以在学习中不应过于拘泥和教条,关键是要理解这些制备技术和工艺的原理及创新点,充分发挥自己的想象力。只要符合材料科学的基本理论,只要能解决生产或实验中的问题,就可以进行各种大胆的设想和尝试。

(3)材料制备技术这门课体系庞大,内容繁多,教材及学习中不可能均有涉猎或面面俱到,授课和实验只能选择重点内容进行。本教材选择的内容以工程结构材料为主,重点为金属材料的制备技术。因此,如果学生对本讲义中或其他某一领域的内容有兴趣,可以参阅教学参考书或其他资料,但更重要的是在以后的工作中进行实践和经验积累。本课程的作用主要是为今后的应用和进一步深入学习打好基础 and 提供线索。

在内容的处理上,本教材注意贯穿工程材料科学的主线,加强各种材料的制备方法和新技术、新工艺的内容,并力图使学生能够在熟悉传统的材料合成及制备的基础上,了解新材料的发展状况和制备方法,认识不断出现的各种新的材料制备技术的特点、原理和应用范围,掌握一些重要材料的制备方法和主要制备技术的基本原理和工艺路线与参数。

1.4 各种材料制备方法的特点比较

研究新材料的最终目的是为了应用,而一种新材料能否得到应用直接取决于它是否能够制备出来,以及制备工艺是否简便、稳定和制备成本的高低。通过本课程的学习,我们将学习许多种材料制备的方法,其中包括传统材料的制备方法,新材料的制备方法及新的材料制备技术。在实际生产过程中,往往需要根据所要制备的材料及对材料要求的不同来选择适当的制备技术。其实,所有

的材料制备方法,都是随着新材料的出现和对材料要求的提高而产生的,随着科学技术的进步而发展的,而且还在不断的探索和完善之中。

表 1-1 对现有的一些金属材料的制备方法进行了简单的比较,以便在后面学习。

表 1-1 一些材料制备方法的比较

序号	制备方法	原理	特点	适用范围	主要技术
1	冶炼	化学反应	化学成分改变	原材料	火法,湿法,电冶金
2	铸造	凝固理论	化学成分改变 组织结构改变	铸锭和铸件	砂型铸造,特种铸造
3	粉末冶金	烧结理论	化学成分改变 组织结构改变	制品或铸坯, 复合材料	制粉,成形,烧结
4	半固态加工	流变学原理 凝固理论	化学成分改变 组织结构改变	高质量铸件	流变铸造,触变铸造
5	快速凝固	凝固理论 结晶学	化学成分改变 组织结构改变	急冷薄带,丝, 箔,碎片等	急冷凝固技术 大过冷技术
6	气相沉积		化学成分改变 组织结构改变	薄膜,微粒等	化学气相沉积 物理气相沉积

本章参考文献

1. 冯端,师昌绪,刘治国. 材料科学导论,北京:化学工业出版社,2002
2. 杨瑞成. 材料科学与工程导论,哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002

思考题

1. 材料制备的含义和内容是什么?
2. 学习材料制备技术应掌握哪些基础知识? 为什么?
3. 材料制备技术在新材料的研究和应用中有何重要性?

第二章 金属材料的冶炼和提取(冶金)

冶金是基于矿产资源的开发利用和金属材料的生产加工过程的工程技术。迄今,地球上已发现的 86 种金属元素,除金、银、铂等金属元素能以自然状态存在外,其他绝大多数金属元素都以氧化物(例如 Fe_2O_3)、硫化物(例如 CuS)、砷化物(例如 NiAs)、碳酸盐(例如 MgCO_3)、硅酸盐和硫酸盐等形态存在于各类矿物中,并与脉石、杂质共生形成不同的金属矿床。因此,要获得各种金属及其合金材料,必须首先将金属元素从其矿物中提取出来,然后对提取的粗金属产品进行精炼提纯及合金化处理,浇注成锭,制备出所需成分、组织和规格的金属材料。

在现代工业社会,冶金工业作为国家经济建设的基础产业,在源源不断地为社会和国民经济的高速发展提供大量必需的金属材料。世界上众多国家与地区,都把冶金工业的发展作为直接衡量国民经济发展水平和综合实力的一个重要指标。

本章选择了在工业生产中有重大作用、产量大、应用面广且工艺典型的钢铁、铝、铜和镁这 4 种金属为代表,介绍它们的冶金提取和熔铸质量控制过程。

2.1 冶金工艺

2.1.1 火法冶金

利用高温加热从矿石中提取金属或其化合物的方法称为火法冶金。其技术原理是将矿石或原材料加热到熔点以上,使之熔化为液态,经过与熔剂的冶炼及物理化学反应再冷凝为固体而提取金属原材料,并通过对原料精炼达到提纯及合金化,以制备高质量的锭坯。火法冶金是金属材料最重要的传统制备方法。钢铁及大多数有色金属(铝、铜、镍、铅、锌等)材料主要靠火法冶金方法生产。火法冶金存在的主要问题是污染环境。但是,用火法冶金方法提取金属,不仅效率高且成本较低,所以,火法冶金至今仍是生产金属材料的主要方法。

1. 火法冶金的基本过程

利用火法冶金提取金属或其化合物时通常包括矿石准备、冶炼和精炼 3 个过程。

(1) 矿石准备。因采掘的矿石含有大量无用的脉石,所以需要经过选矿以获得含有较多金属元素的精矿。选矿后还需要对矿石进行焙烧、球化或烧结等工序处理使适合冶炼。

(2) 冶炼。将处理好的矿石在高温下用气体或固体还原剂还原出金属单体的过程称为冶炼。金属冶炼所采用的还原剂包括焦炭、氢和活泼金属等。以金属热还原法为例,用 Ca, Mg, Al, Na 等化学性质活泼的金属,可以还原出一些其他金属的化合物。例如,利用 Al 可以从 Cr_2O_3 中还原出金属 Cr:



同样,利用 Mg 可以从 TiCl_4 中还原出金属 Ti:



(3) 精炼。冶炼所得到的金属较为粗糙,通常含有各种杂质,需要进一步处理以去除杂质元素。这种对冶炼制取的粗金属原料进行提高纯度及合金化的处理过程称为精炼。

2. 火法冶金的主要方法

火法冶金的主要方法有提炼冶金、氯化冶金、喷射冶金和真空冶金等。

(1) 提炼冶金。提炼冶金是指由焙烧、烧结、还原熔炼、氧化熔炼、造渣、造锭、精炼等单元过程所构成的冶金方法。它是火法冶金中应用最广泛的方法。

(2) 氯化冶金。通过氯化物提取金属的方法称为氯化冶金。氯化冶金主要依靠不同金属氯化物的物理化学性质来有效实现金属的分离、提取和精炼。轻金属和稀有金属的提取多采用火法氯化冶金。

(3) 喷射冶金。利用气泡、液滴、颗粒等高度弥散系统来提高冶金反应效率的冶金过程称为喷射冶金。喷射冶金是 20 世纪 70 年代由钢包中喷粉精炼发展起来的新工艺。

(4) 真空冶金。在真空条件下完成金属和合金的熔炼、精炼、重熔、铸造等冶金单元操作的方法称为真空冶金。真空冶金是提高金属材料制备质量的重要生产方法。

2.1.2 湿法冶金

湿法冶金是指利用一些溶剂的化学作用,在水溶液或非水溶液中进行包括氧化、还原、中和、水解和络合等反应,对原料、中间产物或二次再生资源中的金属进行提取和分离的冶金过程。湿法冶金包括浸取、固-液分离、溶液的富集和从溶液中提取金属或化合物等 4 个过程。

1. 浸取

浸取是选择性溶解的过程。通过选择合适的溶剂使经过处理的矿石中包含的一种或几种有价值的金属有选择性地溶解到溶液中,从而与其他不溶物质分离。根据所用的浸取液的不同,可分为酸浸、碱浸、氨浸、氰化物浸取、有机溶剂浸取等方法。

2. 固-液分离

固-液分离过程包括过滤、洗涤及离心分离等操作。在固-液分离的过程中,一方面要将浸取的

溶液与残渣分离,另一方面还要将留存在残渣中的溶剂和金属离子洗涤回收。

3. 溶液的富集

富集是对浸取溶液的净化和富集过程。富集的方法有化学沉淀、离子沉淀、溶剂萃取和膜分离等。

4. 提取金属或化合物

在金属材料的生产中,常采用电解、化学置换和加压氢还原等方法来提取金属或化合物。例如,用电解法从净化液中提取 Au, Ag, Cu, Zn, Ni, Co 等纯金属,而 Al, W, Mo, V 等多以含氧酸的形式存在于净化液中,一般先析出其氧化物,然后用氢还原或熔盐电解法提取金属单体。

许多金属或化合物都可以用湿法冶金方法生产。这种冶金方法在有色金属、稀有金属及贵金属等生产中占有重要地位。目前,世界上全部的氧化铝、氧化铀、约 74% 的锌、12% 的铜及多数稀有金属都是用湿法冶金方法生产的。湿法冶金的最大优点是对环境的污染较小,并能够处理低品位的矿石。

2.1.3 电冶金

利用电能从矿石或其他原料中提取、回收或精炼金属的冶金过程称为电冶金。电冶金包括电热熔炼、水溶液电解和熔盐电解等方法。

1. 电热熔炼

用电加热生产金属的冶金方法称为电热熔炼。铁合金冶炼及用废钢炼钢等主要采用电热熔炼。电热熔炼包括电弧熔炼、等离子冶金和电磁冶金等。

2. 水溶液电解

在电冶金中,应用水溶液电解精炼金属称为电解精炼或可溶阳极电解,而应用水溶液电解从浸取液中提取金属称为电解提取或不溶阳极电解。如图 2-1 所示。

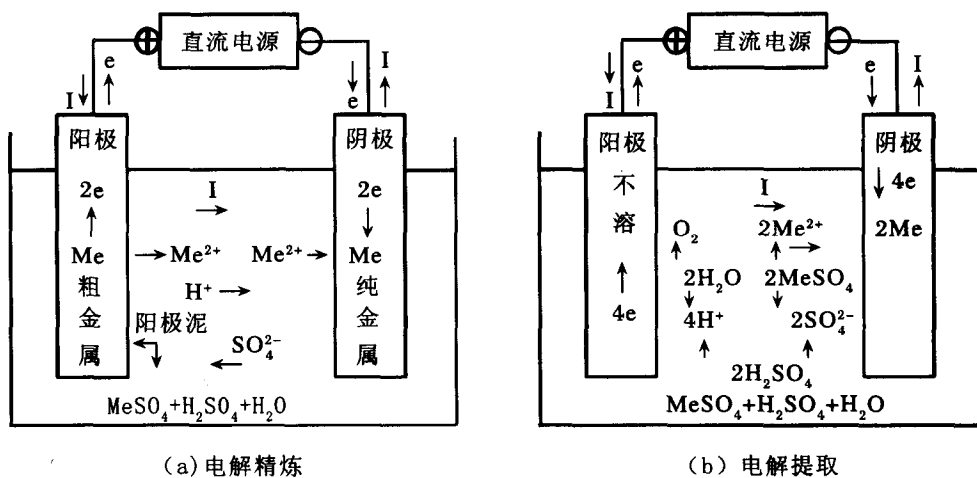
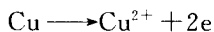


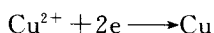
图 2-1 电解精炼和电解提取示意图

(1) 电解精炼。以铜的电解精炼为例,将火法精炼制得的铜板作为阳极,以电解产出的薄铜片

作为阴极,置放于充满电解液的电解槽中。在两极间通以低电压大电流的直流电。这时,阳极将发生电化学反应:



阳极反应使得电解液中 Cu^{2+} 浓度增大,由于其电极电位大于零,故纯铜在阴极上沉积:



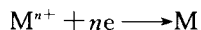
阳极被精炼的铜中所含有的比铜电极电位高的稀贵金属和杂质将以粒子形式落入电解槽底部或附于阳极形成阳极泥,比铜电极电位低的杂质元素以离子形态留在电解液中。

生产中,金、银、铜、钴和镍等金属大都采用这种电解方法进行精炼。

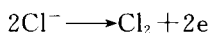
(2)电解提取。电解提取是从富集后的浸取液中提取金属或化合物的过程。这种方法采用不溶性电极,溶剂可以经过再生后重复使用。

3. 熔盐电解

铝、镁、钠等活泼金属无法在水溶液中电解,必须选用具有高电导率和低熔点的熔盐(通常为几种卤化物的混合物)作为电解质在熔盐中进行电解。熔盐电解时,阴极反应是金属离子的还原:



通常用碳作为阳极。例如电解 MgCl_2 时,阳极的反应如下:



Al_2O_3 在冰晶石中电解时,阳极将生成 CO_2 :



2.2 钢铁材料的制备

钢铁冶炼包括从开采铁矿石到使之变成可供加工制造零件所使用的钢材和铸造生铁为止的全过程。其基本过程如图 2-2 所示。

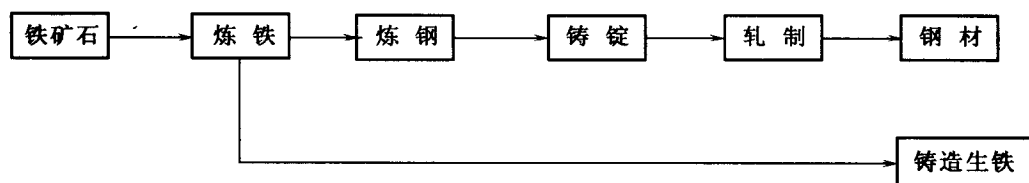


图 2-2 钢铁冶炼的基本过程

2.2.1 生铁的冶炼

生铁是用铁矿石在高炉中经过一系列的物理化学反应过程冶炼出来的。

从矿石中提取铁的过程称为炼铁,进行炼铁的炉子叫高炉(见图 2-3)。从原料来说,除了铁矿石以外,还需要燃料和造渣用的熔剂。炉料(铁矿石、燃料和熔剂)在炉内经过一系列物理化学反应后,所得的产物除生铁外还有炉渣和煤气。生铁用来进行炼钢或浇铸成件,炉渣经过处理可以用作其他工业的原料,煤气则可以作为燃料用于高炉本身或其他部门。

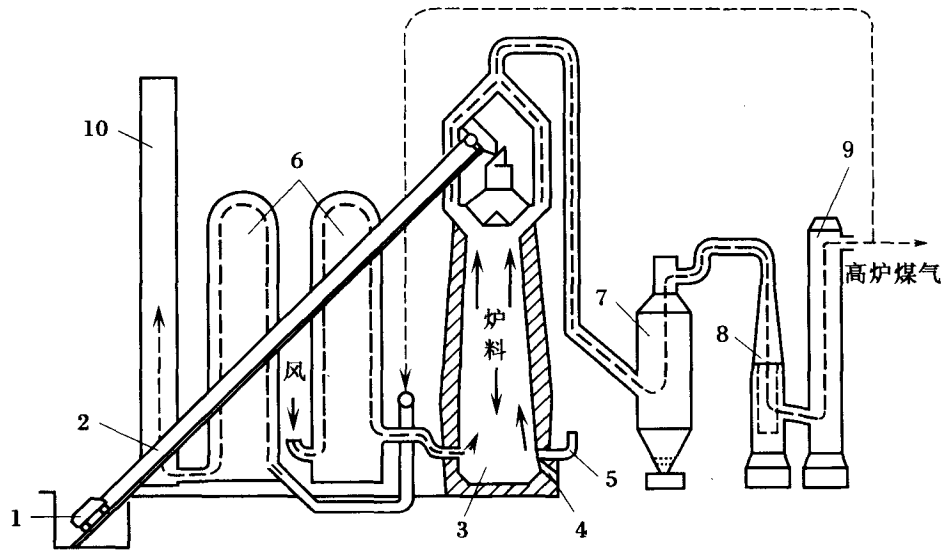


图 2-3 高炉炼铁过程示意图

1. 料车 2. 上料斜桥 3. 高炉 4. 铁渣口 5. 风口 6. 热风炉 7. 重力除尘器 8. 文氏管 9. 洗涤塔 10. 烟囱

1. 高炉原料

(1) 铁矿石。铁矿石是由一种或几种含铁矿物和脉石组成的。含铁矿物是具有一定化学成分和结晶构造的化合物，脉石是由各种矿物如石英、长石等组成并以化合物形态存在的。所以，铁矿石实际上是由各种化合物所组成的机械混合物。

自然界含铁矿物很多，而具有经济价值的矿床一般可分为 4 类：赤铁矿、磁铁矿、褐铁矿和菱铁矿，其基本特性列于表 2-1。

表 2-1 铁矿物的类型

名称	分子式	纯含铁量(%)	实际含铁量(%)	颜色	特性
赤铁矿石	Fe_2O_3	70	30~65	红	质松易还原
磁铁矿石	Fe_3O_4	72.4	45~70	黑	磁性，质硬难还原
褐铁矿石	$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	59.8	37~55	黄褐	较易还原
菱铁矿石	$FeCO_3$	48.3	30~40	淡黄	较易还原

对铁矿石的要求是含铁量越高越好。按含铁量可分为贫矿(<45%)和富矿(>45%)两种。工业上使用的可直接进行冶炼的富矿铁矿石很少，而贫矿在冶炼前需要进行选矿，以提高其含铁量，然后制成烧结矿或球团矿，才能进行冶炼。此外，铁矿石的还原还要求具有高的气孔率、适中的粒度、高的碱性脉石含量及低的磷、硫等杂质。另外，矿石还应具有一定的强度，使它在高炉中不易被炉料压碎或被炉气吹走。这些性质都在不同程度上影响着高炉的产量、焦比、成本及其他技术经济指标。为了保证高炉冶炼过程的顺利进行，保持矿石的这些性质的稳定是十分重要的，因为这些性质的波动，都会引起炉况的波动。全国高炉会议规定，矿石在入炉前必须混匀，使含铁量的波动不超过 1%。由于自然开采的铁矿石大小不均并含有脉石及砂粒等杂质，必须经过各种准备和预处理工作才能更经济、更合理地投入高炉进行生产。常用的预处理方法有破碎、筛分、选矿、烧结和造块。

a. 破碎和筛分。所有开采来的大块铁矿石都要经各种破碎机进行破碎，而后进行筛分，并按其

大小进行分类。

b. 选矿。选矿是指对低品位矿石经一定处理,将其中绝大部分脉石和无用的成分同矿石中的有用矿物分离出来,使铁的品位提高到 60% 或更高的过程。现代炼铁工业常采用两种选矿方法: 水选和磁选。水选基本是利用铁矿石中含铁矿物与脉石比重不同的特点,用水将含铁矿物和脉石分离开。磁选用于磁铁矿,利用磁力将含铁矿物与脉石分离。

c. 烧结和造块。烧结是指把精矿、煤粉、石灰粉及水混合起来,在专门的烧结机或烧结炉中进行烧结的过程。煤粉燃烧产生的热量能使温度达到 1 000~1 100 °C,此温度能使精矿中的部分脉石熔融,与石灰结合成硅酸盐,将精矿黏合在一起,从而形成坚固和疏松多孔的烧结矿。造块是指一种人造球形块矿,它是把加水湿润的精矿或精矿和熔剂的混合物在圆盘(或圆筒)内滚成直径 10~30 mm 的球块,经过干燥和焙烧而制成的。

(2) 熔剂。加入熔剂的作用主要是降低脉石的熔点,使脉石和燃料中的灰分及其他一些熔点很高的化合物(如 SiO_2 的熔点为 1 625 °C, Al_2O_3 熔点为 2 050 °C)生成低熔点的化合物,造成比重小于铁的熔渣而与铁相分离。此外,加入溶剂造渣还具有去硫的作用,即利用硫易与钙相结合的特性,生成硫化钙进入渣中,从而将杂质硫去除。熔剂的种类根据熔剂的性质可分为碱性熔剂和酸性熔剂。采用哪一种熔剂要根据矿石中脉石和燃料中灰分的性质来决定,由于铁矿石中的脉石大多数为酸性,焦炭的灰分也都是酸性的,所以通常都使用碱性熔剂。最常用的碱性熔剂就是石灰石。

(3) 燃料。高炉冶炼主要是依靠燃料的燃烧获得热量进行熔炼,同时燃料在燃烧过程中还起着还原剂的作用。用于高炉的燃料应满足以下几条要求:

- a. 含碳量要高,以保证有高的发热量和燃烧温度。
- b. 有害杂质硫、磷及水分、灰分和挥发分的含量要低,以保证良好的冶金质量和低的燃料消耗。
- c. 在常温及高温下具有足够的机械强度。
- d. 气孔率要大,粒度要均匀,以保证高炉有良好的透气性。

常用的燃料主要是焦炭。焦炭是把炼焦用煤粉或几种煤粉的混合物装在炼焦炉内,隔绝空气加热到 1 000~1 100 °C,干馏后得到的多孔块状产物。它的优点是强度大,发热量高及价廉,缺点是灰分较多(冶金焦中含灰分 7%~15%,一般焦炭灰分大于 20%),杂质硫、磷的含量较多。

2. 高炉生产过程

高炉的结构见图 2-4。进入高炉的有铁矿石、焦炭、溶剂等原料。热空气经环风管吹入高炉。焦炭既是燃料又是还原剂,有少部分与铁化合。石灰石与脉石反应生成炉渣,并与矿石中的硫反应生成硫化铁并带入渣内。

高炉内的温度分布如图 2-5 所示。炉料由高炉顶部加入,炉顶温度大约 200 °C。在此温度下,由焦炭燃烧生成的一氧化碳上升气流与下降的炉料开始反应,矿石的部分铁被还原,同时部分一氧化碳生成二氧化碳及粉状或烟状游离碳。部分游离碳进入矿石孔中,约在炉身中部,碳将炉内残存的氧化亚铁还原成铁,其余的碳被铁溶解,使铁的熔点降低,铁矿石中的铁转变为海绵铁。在高温下石灰石发生分解,生成的氧化钙与酸性脉石形成炉渣。

被还原的矿石逐渐降落,温度和 CO 的浓度不断升高,炉内反应加速,将全部转化为铁和氧化亚铁。在风门区,残余的氧化亚铁还原成铁,熔融的铁和炉渣缓缓进入炉缸。此时,较轻而又难熔的炉渣浮向熔体的上层,铁液和炉渣可分别排出。得到的生铁可浇铸成锭或直接炼钢。