

高等学校教材

材料工程基础

CAILIAO GONGCHENG JICHU

杨明波 主编 张春艳 伍光凤 副主编



化学工业出版社

TB3/137

2008

高等学校教材

材料工程基础

杨明波 主 编
张春艳 伍光凤 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书为高等学校教材,主要介绍了钢铁材料的冶炼、常用金属材料及其制备的有关基本知识、金属材料的铸造成型及其工艺控制、金属材料的塑性成型及工艺控制、金属材料焊接及其工艺控制、钢的热处理及表面处理、无机非金属材料制备及其加工工艺、高分子材料制备及其加工工艺和复合材料及其制备的有关知识等内容。

本书可作为高等院校材料科学与工程专业及相关专业的教学用书和主要参考书,也可供有关专业的师生和工程技术人员自学与参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料工程基础/杨明波主编. —北京:化学工业出版社, 2008.2

高等学校教材

ISBN 978-7-122-02049-9

I. 材… II. 杨… III. 工程材料-高等学校-教材
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 015254 号

责任编辑:陶艳玲

文字编辑:冯国庆

责任校对:李 林

装帧设计:韩 飞

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张17¼ 字数438千字 2008年3月北京第1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:29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书为高等学校教材。本书立足“材料科学与工程”一级学科，侧重介绍金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料的合成、制备及加工的基本原理与基本方法，同时注意把传统材料、传统技术与新材料、新技术相结合，以使读者能够全面了解和掌握材料工程的发展概貌。本书可作为高等院校材料类专业及相关专业的教材和主要参考书，也可供有关专业的工程技术人员自学与参考。

本书由重庆工学院杨明波担任主编，张春艳和伍光凤担任副主编。其中第二章、第四章～第六章由杨明波和伍光凤编写，第三章由重庆工学院李春天编写，第一章、第七章～第九章由张春艳编写，全书由重庆大学张丁非教授主审。

由于条件所限，本书未能将所有参考文献一一列出，在此对所有参考文献的作者表示衷心的感谢。此外，本书在编写过程中得到了武汉理工大学孙智富教授的大力指导，并得到了重庆工学院材料科学与工程学院及教务处的的大力支持，在此也表示感谢。

由于新材料、材料制备新工艺及新技术的发展日新月异，加之编者学识有限，书中难免有不足之处，敬请读者批评指正。

编者

2007 年 11 月

目 录

第 1 章 金属材料的冶炼	1
1.1 冶金工艺	1
1.1.1 火法冶金	1
1.1.2 湿法冶金	3
1.1.3 电冶金	4
1.2 钢铁冶炼	6
1.2.1 生铁的冶炼	6
1.2.2 钢的冶炼	9
1.3 有色金属冶金	13
1.3.1 全火法流程	13
1.3.2 全湿法流程	13
1.3.3 火法-湿法联合流程	13
1.4 典型有色金属冶金	14
1.4.1 铜、镍的造钼冶炼	14
1.4.2 铝冶金	15
1.4.3 钨冶金	17
1.4.4 钛冶金	18
第 2 章 常用金属材料及其制备	20
2.1 黑色金属介绍及其制备	20
2.1.1 钢铁材料介绍	20
2.1.2 钢铁材料制备	24
2.2 有色金属材料介绍及制备	26
2.2.1 有色金属材料介绍	26
2.2.2 有色金属材料制备	34
2.3 其他特种用途材料	39
第 3 章 铸造成型及其工艺控制	42
3.1 概述	42
3.2 铸造合金的工艺性能	42
3.2.1 液态合金的铸造充型能力	42
3.2.2 铸造合金的凝固与收缩	46
3.2.3 铸造合金中的偏析、气体和夹杂物	49
3.2.4 铸件的内应力、变形与裂纹	52

3.3	铸造方法	54
3.3.1	砂型铸造	54
3.3.2	特种铸造	61
3.4	铸造工艺技术的新发展	67
3.4.1	国外铸造技术发展现状	67
3.4.2	我国铸造技术发展现状	68
3.4.3	现代铸造方法的发展	69
3.4.4	铸造工艺设计与过程控制技术的发展	72
第4章	金属塑性成型及工艺控制	74
4.1	概述	74
4.2	金属的塑性成型理论基础	75
4.2.1	影响金属塑性成型性能的因素	75
4.2.2	钢加热时可能产生的缺陷	77
4.2.3	金属成型过程的分类	78
4.3	塑性成型方法及其应用	79
4.3.1	自由锻造	79
4.3.2	模型锻造	83
4.3.3	胎模锻造	86
4.3.4	板料冲压	87
4.3.5	其他塑性成型方法	91
4.4	塑性成型工艺设计	95
4.4.1	锻造工艺设计	95
4.4.2	冲压工艺设计	103
4.5	塑性成型工件的结构工艺性	109
4.5.1	锻压件的结构工艺性	109
4.5.2	板料冲压件结构工艺性	111
第5章	焊接及工艺控制	114
5.1	概述	114
5.2	电弧焊	115
5.2.1	焊接电弧	115
5.2.2	焊接冶金过程	116
5.2.3	焊条	117
5.2.4	焊接接头的组织和性能	119
5.2.5	焊接应力及变形	121
5.2.6	焊接接头的缺陷及其检验	125
5.3	常用电弧焊方法	127
5.3.1	焊条电弧焊	127
5.3.2	埋弧自动焊	127
5.3.3	气体保护电弧焊	129

5.3.4 其他常用的焊接方法	132
5.4 常用金属材料的焊接	142
5.4.1 金属材料的焊接性	142
5.4.2 钢铁材料的焊接	143
5.4.3 有色合金的焊接	146
5.5 焊接件的结构工艺性	148
5.5.1 焊缝布置	148
5.5.2 焊接接头设计	151
第6章 钢的热处理及表面处理	153
6.1 钢在加热和冷却时的组织转变	153
6.1.1 钢在加热时的组织转变	153
6.1.2 钢在冷却时转变	154
6.2 钢的普通热处理	156
6.2.1 钢的退火	156
6.2.2 钢的正火	157
6.2.3 钢的淬火	158
6.2.4 淬火钢的回火	160
6.3 钢的表面热处理	161
6.4 钢的化学热处理	163
6.4.1 化学热处理的基本过程	163
6.4.2 钢的渗碳	163
6.4.3 钢的渗氮	166
6.4.4 钢的碳氮共渗与氮碳共渗	166
6.5 钢铁材料的表面处理	167
第7章 无机非金属材料及加工工艺	169
7.1 陶瓷的概念与分类	169
7.2 陶瓷原料的制备	171
7.2.1 粉体的表征和测量	171
7.2.2 粉体基本性质	176
7.2.3 陶瓷粉体的制备	178
7.2.4 陶瓷粉体的处理	184
7.3 陶瓷的成形原理及工艺	185
7.3.1 配料及混合	185
7.3.2 陶瓷的成型	187
7.3.3 压坯的干燥与脱脂	193
7.4 陶瓷的烧结原理与工艺	195
7.4.1 陶瓷烧结的理论	195
7.4.2 陶瓷的烧结方法	198
7.4.3 陶瓷烧结后的处理	201

7.5	玻璃的生产与加工	202
7.5.1	玻璃的生产制备	202
7.5.2	玻璃制品成型加工	205
7.5.3	玻璃的退火	207
7.6	水泥的生产	207
7.6.1	硅酸盐水泥	207
7.6.2	硅酸盐水泥的生产方式	210
7.7	耐火材料的生产	212
7.7.1	烧结耐火材料	212
7.7.2	熔铸耐火材料	213
7.7.3	不定形耐火材料生产	214
7.7.4	轻质隔热耐火材料	214
第8章	高分子材料制备及加工工艺	216
8.1	高分子材料简介	216
8.1.1	高分子材料的基本概念	216
8.1.2	高分子材料的类别	217
8.2	聚合物的制备	219
8.2.1	加聚型聚合物的制备	220
8.2.2	缩聚型聚合物的制备	226
8.3	高分子材料成型与加工	229
8.3.1	塑料成型加工	229
8.3.2	橡胶成型加工	241
8.3.3	合成纤维成型加工	244
第9章	复合材料及其制备	246
9.1	概述	246
9.1.1	复合材料的概念和分类	246
9.1.2	复合材料的特点	246
9.2	复合材料增强体	249
9.2.1	纤维增强体	249
9.2.2	颗粒增强体	250
9.2.3	其他增强体	250
9.3	复合材料基体	250
9.3.1	聚合物基复合材料	250
9.3.2	金属基复合材料	251
9.3.3	陶瓷基复合材料	252
9.4	纤维增强复合材料的制备工艺	252
9.4.1	纤维增强聚合物基复合材料的制备方法	252
9.4.2	纤维增强金属基复合材料的制备方法	256
9.4.3	纤维增强陶瓷基复合材料的制备方法	258

9.5 颗粒增强复合材料的制备工艺	260
9.5.1 外加颗粒增强金属基复合材料的制备方法	260
9.5.2 原位自生颗粒增强金属基复合材料的制备方法	262
9.5.3 颗粒增强陶瓷基复合材料的制备方法	265
参考文献	267

第1章 金属材料的冶炼

冶金工程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。人们常将从矿石或精矿中提炼金属的工业叫做冶金工业。在现代工业中，冶金工业是整个原材料工业体系中的重要组成部分，作为国家经济建设的基础产业，社会的发展和国民经济的高速发展都离不开冶金工业的进步和发展。

本章主要介绍一些常见的冶金工艺，并以钢铁、铜、铝等金属材料的冶金为例，说明金属冶金的一般过程。

1.1 冶金工艺

金属冶金按其原理可划为火法冶金（又称干法冶金）、湿法冶金、电冶金三大基本类型。

1.1.1 火法冶金

利用高温从矿石中提取金属或其化合物的冶金过程称为火法冶金。此过程没有水溶液参加，所以又称为干法冶金。火法冶金存在的主要问题是污染环境，但从算入环境保护和综合利用的费用等综合来看，火法冶金的成本一般低于湿法冶金。所以，火法冶金是生产金属材料的主要方法，钢铁及大多数有色金属材料主要靠火法冶金方法生产。

利用火法从矿石提取金属的流程一般分为三个步骤：矿石准备，冶炼，精炼。

(1) 矿石准备

大致分为选矿、烧结、焙烧等。采掘的矿石含有大量无用的脉石或有害矿物，需要经过选矿以获得含有较多金属元素的精矿。选矿得到的细粒精矿不宜直接加入鼓风炉（或炼铁高炉）。须先加入熔剂，再高温烧结成块；或添加黏合剂压制成型，或滚成小球再烧结成球团，或加水混捏，然后，装入鼓风炉内冶炼。

焙烧是指在一定的气氛下，将矿石（或精矿或冶炼过程的伴生物）加热到一定温度，使之发生物理化学变化，所产物料能适应下一冶炼过程的要求。它一般是熔炼或浸出过程的准备作业。例如硫化物精矿在空气中焙烧的主要目的是：①除去硫和易挥发的杂质，并使之转变成金属氧化物，以便进行还原冶炼；②使硫化物成为硫酸盐，随后用湿法浸取；③局部去硫，使其在造锍熔炼中成为由几种硫化物组成的熔锍。若添加氯化剂进行焙烧，则称为氯化焙烧（见氯化冶金）。

(2) 冶炼

将处理好的矿石，用气体或固体还原剂还原为金属的过程称为冶炼。参与火法冶金过程的物质有固体、气体和熔体。一般固体包括精矿、熔剂、燃料、炉渣等；气体包括燃烧气体、烟气、烟尘等；熔体则涉及金属熔液、熔锍（有色重金属硫化物与铁的硫化物的共熔体）和熔渣（由脉石、熔剂及燃料灰分融合而成的炉渣）等。冶炼分下列三种。

① 还原冶炼 这是一种金属氧化物料在高温熔炼炉还原气氛下被还原成熔体金属的熔炼方法。加入的炉料，除富矿、烧结块或球团矿外，还加入熔剂（石灰石、石英石等），以

便造渣。加入煤、焦炭，既作为发热剂，燃烧产生高温；也作为还原剂，或还原铁矿为生铁，或还原氧化铜矿为粗铜，或还原硫化铅精矿的烧结块（氧化铅）为粗铅。发生的主要反应如下。



② 造钼熔炼 主要用于处理硫化铜矿或硫化镍矿，一般在反射炉、矿热电炉或鼓风炉内进行。由于硫化精矿的主金属含量不够高，除脉石外，常伴生有大量铁的硫化物，其量超过主金属，所以用火法由精矿直接炼出粗金属，在技术上仍存在一定困难，在冶炼的金属回收率和金属产品质量方面也不容易达到要求。生产上利用铜、镍、钴对硫的亲合力近似于铁，而对氧的亲合力却远小于铁的物理化学性质，在氧化程度不同的造钼熔炼过程中，使铁的硫化物不断氧化成氧化物，随后与脉石造渣而除去。主金属经过这些工序进入钼相得到富集，品位逐渐提高。铜、镍、钴硫化精矿的造钼熔炼属于氧化熔炼。

③ 氧化吹炼 在氧化气氛下进行。如对生铁采用转炉，吹入氧气（有顶吹、底吹及复合吹炼等方式），以氧化除去铁水中的硅、锰、碳和磷，炼成合格的钢水，铸成钢锭。又如吹炼铜钼，采用卧式转炉，用空气或富氧空气吹炼成粗铜。

(3) 精炼

冶炼所得到的金属含有少量的杂质，需要进一步处理，这种对冶炼的金属进行去除杂质提高纯度的过程称为精炼。对于高熔点金属，精炼还具有致密化作用。粗金属精炼的方法一般分为两大类：物理精炼法和化学精炼法。

① 物理精炼

(a) 熔析精炼 利用某些杂质金属或其化合物在主金属中的溶解度随温度的降低而显著减小的性质，改变温度使原来成分均匀的粗金属发生分相，形成多相体系，即液体和固体或液体和液体，而将杂质分离到一种固体或液体中，达到提纯金属的目的。此法多用于提纯熔点较低的金属（例如锡、铅、锌、铋等），以除去熔点较高并与主金属形成含量很低的二元共晶的杂质。例如粗铅熔析除铜，粗锌熔析除铅、铁等。

(b) 精馏精炼 精馏精炼是利用物质沸点的不同，交替进行多次蒸发和冷凝除去杂质的火法精炼方法；精馏精炼适用于相互溶解或部分溶解的金属液体，不适用于两种具恒沸点的金属熔体。有色金属冶金中，精馏成功地用于粗锌的精炼。

(c) 区域精炼 又称区域熔炼或区域提纯，指根据金属液体混合物在冷结晶过程中偏析（即杂质在固液相中分配比例不同，将杂质富集到液相或固相中从而与主金属分离）的原理，通过多次熔融和凝固，达到金属精炼的目的。

② 化学精炼

(a) 氧化精炼 氧化精炼是利用氧化剂将粗金属中的杂质氧化造渣或氧化挥发除去精炼方法。该法的基本原理是基于不同元素对氧的亲合力不同，使杂质（以 Me' 表示）氧化生成不溶于或少溶于主体金属（以 Me 表示）的氧化物，或以渣的形式聚集于熔体表面，或以气态的形式挥发而被除去。例如粗铜氧化精炼除铁、除硫；炼钢过程中吹入氧气或加入氧化剂以去除杂质亦可认为是对生铁的氧化精炼。

(b) 硫化精炼 硫化精炼是用加入硫或硫化物的方法，除去粗金属中杂质的火法精炼方法。能否适用此法取决于主金属和杂质金属对硫的亲合力。当金属熔体加硫之后，由于主金属的浓度（活度）比杂质金属高得多，所以首先被硫化生成主金属硫化物 MeS ，然后才

发生以下除去杂质金属 Me' 的反应： $MeS + Me' \rightleftharpoons Me'S + Me$ 。如果所生成的各种杂质硫化物在熔体中的溶解度小，密度比主金属的也小，它们便会浮到熔体表面而被除去。粗铅、粗锡和粗锑中加硫除铜、铁是硫化精炼的典型应用。

(c) 氯化精炼 氯化精炼是通入氯气或加入氯化物使杂质形成氯化物而与主金属分离的火法精炼方法。例如，液态粗铝中所含的杂质，如钠、钙和气体氢，或液态铅中所含的锌，都可用氯气进行精炼。氯化精炼的工业应用较少。

(d) 碱性精炼 碱性精炼是向粗金属熔体中加入碱，使杂质氧化并与碱结合成渣而被除去的火法精炼方法。碱性精炼用于粗铜除镍，粗铅除砷、锑、锡，粗锑除砷等，

精炼还可用真空冶金、喷射冶金或电渣重熔等方法进行。

熔盐电解提取铝、镁，还原蒸馏提取锌、镁（见挥发与蒸馏），镁热还原氯化物提取钛、锆，以及利用化学迁移反应进行气相沉积以制取纯金属等均属于火法冶金的范畴。

1.1.2 湿法冶金

湿法冶金是利用某种溶剂，借助化学作用，在水溶液或非水溶液中进行包括氧化、还原、中和、水解及络合等反应，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，又称水法冶金。湿法冶金过程主要包括浸出、固-液分离、溶液净化、溶液中金属提取及废水处理等单元操作过程。

(1) 浸出

浸出也称浸取，是选择性溶解的过程，即借助于浸出剂选择性地从矿石、精矿、焙砂等固体物料中提取某些有价值的金属可溶性组分，从而与其他不溶物质分离的湿法冶金单元过程。在选择浸出剂时要求：其化学性质稳定、选择性好、反应速度快、生成盐的溶解度大、价格便宜、容易过滤和回收、使用安全、腐蚀性小等。

根据浸出剂的不同可分为酸浸出、碱浸出和盐浸出；根据浸出化学过程可分为氧化浸出和还原浸出；根据浸出方式可分为堆浸出、就地浸出、渗滤浸出、搅拌浸出、热球磨浸出、管道浸出、流态化浸出；根据浸出过程的压力可分为常压浸出和加压浸出。

影响浸出速度的因素主要有固体物料的组成、结构和粒度、浸出剂的浓度、浸出的温度、固-液相相对流动的速度和矿浆黏度等。

(2) 固-液分离

固-液分离是将浸出液与残渣分离成液相和固相，同时将夹带于残渣中的冶金溶剂和金属离子洗涤回收的过程。常用的方法是沉降分离法和过滤分离方法。

沉降分离法是借助于重力作用将浸出矿浆分离为含固体量较多的底流和清亮的溢流的固-液分离方法，其先决条件是在固相与溢流液之间存在密度差。过滤分离法是利用多孔介质拦截浸出矿浆中的固体离子，用压强差或其他外力为推动力，使液体通过微孔的固-液分离方法。

固-液分离过程包括洗涤、过滤或离心分离等，是湿法冶金中比较复杂的单元操作。除涉及高效固-液分离设备的开发和应用基础理论研究外，对新型絮凝剂（带微孔的液固分离剂）的研究亦属重要环节。

(3) 溶液净化

指对浸出溶液的净化和富集的湿法冶金过程。一般浸出溶液中除含欲提取的金属外，尚有金属和非金属杂质，故必须先分离掉这些杂质才能最终提取所需的金属，溶液净化方法多种多样，工业上常用的有结晶、蒸馏、沉淀、置换、溶剂萃取、离子交换、电渗析和膜分离等。为了获得纯净溶液，往往多种方法综合使用。

(4) 提取金属或化合物

在金属材料的生产中,常用电解、化学置换和加压氢还原等方法提取金属或化合物。例如用电解提取法从净化液制取金、银、铜、锌、镍、钴等纯金属;而铝、钨、钼、钒等多数以含氧酸的形式存在于水溶液中,一般先析出其氧化物,然后还原得到金属;20世纪50年代发展起来的加压氢还原法冶金技术可自铜、镍、钴的氨性溶液中,直接用氢还原(例如在 180°C , 25atm , $1\text{atm}=101325\text{Pa}$)得到金属铜、镍、钴粉,并能生产出多种性能优异的复合金属粉末,如镍包石墨、镍包硅藻土等。这些都是很好的可磨密封喷涂材料。

地壳中可利用的有色金属资源品位愈来愈低,以铜为例,20世纪初可采品位均在1%以上,20世纪70年代已降到0.3%左右,而一些稀贵金属原料的含量往往只有百万分之几,这些金属的提取将更多地依赖于湿法冶金。因此,湿法冶金在有色金属、稀有金属及贵金属等冶金行业中占有重要地位。目前,许多金属或化合物都可以用湿法生产。湿法冶金的优点是原料中有价金属综合回收程度高,对环境的污染较小,能处理低品位的矿石,并且生产过程较易实现连续化和自动化。

1.1.3 电冶金

电冶金是应用电能从矿石或其他原料中提取、回收和精炼金属的冶金过程,根据电能的转化形式的不同分为电热冶金和电化学冶金两类。电冶金方法的采用,特别是电弧炉炼钢和熔盐电解炼铝是近代冶金技术的重大进步。

(1) 电热冶金

利用电能获得冶金所要求的高温而进行的冶金生产。与一般火法冶金相比,电热冶炼具有加热速度快、调温准确、温度高(可到 2000°C),并可以在各种气氛、各种压力或真空中作业及金属烧损少等优点,成为冶炼普通钢、铁合金,镍、铜、锌、锡等重有色金属,钛、锆等稀有高熔点金属,以及某些其他稀有金属和半导体材料等的一种主要方法。但电热冶金消耗电能较多,只有在电源充足的条件下才能发挥其优势。根据所采用的电热方式电热冶炼可划分成以下几种。

① 电弧熔炼 电弧熔炼是利用电能电极与电极或电极与被熔炼物之间产生电弧来熔炼金属的冶金过程,如电弧炉炼钢。

② 电阻熔炼 在电阻炉内利用电流通过导体电阻所产生的热量来熔炼金属的冶金过程。

③ 电阻-电弧熔炼 电阻-电弧熔炼是利用电极与炉料之间产生的电弧与电流通过炉料产生的电阻热来熔炼金属的冶金过程,是有色金属冶炼中广泛应用的一种电热冶金方法。电阻-电弧熔炼主要用于生产钛合金、电石、铜铈、黄磷等冶金及化工产品。

④ 等离子熔炼 等离子熔炼是利用电能产生的等离子弧作为热源来熔炼金属的冶金过程。等离子弧有非常高的能量密度,因此该法具有熔炼温度高、物料反应速度快的特点,常用于熔炼、精炼和重熔高熔点金属和合金。同时由于等离子弧可以方便地控制气氛,工作气体可以用惰性气体(氩)、还原性气体(氢)及两者的混合物或其他气体作介质,因而能达到不同的冶金目的。

⑤ 感应熔炼 感应熔炼是利用电磁感应和电热转换所产生的热量来熔炼金属的冶金过程。感应熔炼在感应炉内进行。电磁感应熔炼对于防止耐火材料污染金属、熔炼难熔及活泼金属具有重要作用。

⑥ 电子束熔炼 电子束熔炼是利用电能产生的高速电子动能作为热源来熔炼金属的冶金过程,又称电子轰击熔炼。该法具有熔炼温度高、炉子功率和加热速度快、提纯效果好的优点;但也存在金属收率低、比电耗大等缺点。该法主要用于生产高熔点活性金属和耐热合

金钢。

(2) 电化学冶金

电化学冶金是利用电化学反应，使金属从含金属盐类的水溶液或熔体中析出的冶炼方法。

电解质在阳极上发生氧化反应： $\text{Me} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Me}^{2+}$ （金属溶解）

在阴极上则发生还原反应： $\text{Me}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Me}$ （金属离子还原，析出该金属）

以粗金属作阳极，而阳极反应又是目的金属本身的溶解反应，这一过程称为电解精炼（或称可溶性阳极电解），如图 1-1(a) 所示。以不溶性电极作阳极，对溶解于电解液中的金属离子进行还原、分解的过程，称为电解提取，如图 1-1(b) 所示。

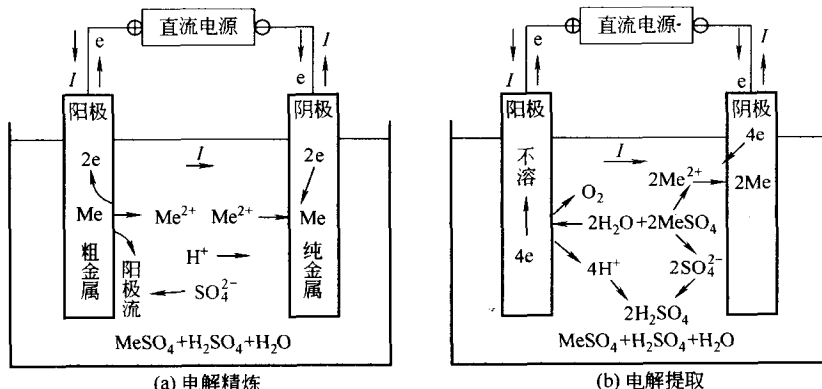


图 1-1 电解精炼提取示意图

根据所用电解质的物理状态，电化学冶金可分为水溶液电解和熔盐电解两类。前者主要用于电极电位较正的金属，如铜、镍、钴、金、银等；后者主要用于电极电位较负的金属，如铝、镁、钛、铍、锂、钽、铌等。以下对其冶金过程及原理分别加以介绍。

① 水溶液电解 水溶液电解是以金属的浸出液作为电解液进行电解还原，使溶液中的金属离子还原为金属析出，或使粗金属阳极经由溶液精炼沉积于阴极的冶金过程。

a. 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为阴极，两极于充满电解液的电解槽中，直流电通过时，阳极中电极电势比铜负的金属，如锌、铁、钴、镍、砷等，优先失去电子而成为离子进入电解液。但是，这类杂质在经过火法精炼的阳极铜中含量很少，所以它们的电极反应不是主要反应。电极电势比铜正的金属，如金、银，总的说来不能进行阳极溶解，而以金属粒子形态落到电解槽底部或附着在阳极上，形成阳极泥，成为回收贵金属的原料。

阳极上的主要反应是： $\text{Cu} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$

阴极上的主要反应是： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

电解结果使阴极铜的品位提高，达到精炼的目的。生产中，铜、镍、钴、金、银等金属大都用电解精炼制取；而铅、锡等金属既可用火法也可用电解进行精炼。

b. 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。其特点是可以不经冶炼粗金属的中间工序，直接获得纯金属；由于使用了不溶阳极，在电解的同时，溶剂也得到再生，可返回作浸取液使用。但是这种方法电流效率一般较低，电能消耗高。此法已广泛用于锌、铜、镉的湿法冶金，在镍、钴、锰、铬生产中也有使用的。

② 熔盐电解 熔盐电解是以熔融盐类为电解质进行金属提取或金属提纯的电化学冶金

过程。对于那些电位比氢负得多,而不能从水溶液中电解析出的金属(如铝、镁、钠等活泼金属)和用氢或碳难以还原的金属,常用熔盐电解法制取。按所用电解质,一般分为氟化物熔盐电解、氯化物熔盐电解和氟氯化物熔盐电解。如今已有 30 多种金属用该方法生产,其中包括全部碱金属和铝,大部分镁以及各种稀有金属。

1.2 钢铁冶炼

钢铁冶炼上包括从矿物到生铁的冶炼和由生铁冶炼成钢两个过程,属于火法冶金。

1.2.1 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过程冶炼出来的。

(1) 炼铁原料

高炉炼铁原料包括:铁矿石、熔剂、燃料三大类。

① 铁矿石 铁矿石种类较多,工业生产中含铁量在 30% 以上就有开采价值。常用的铁矿石主要有磁铁矿(Fe_3O_4)、赤铁矿(Fe_2O_3)、褐铁矿($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和菱铁矿(FeCO_3)等。铁矿石中除含 Fe 的有用矿物外,还有其他化合物,统称为脉石,常见的脉石有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 及 MgO 等。含铁量高,可直接送入高炉冶炼铁的矿石称为富矿;含铁品位低,需经筛选才能入炉的矿石称为贫矿。

② 燃料 炼铁使用的燃料主要是焦炭。焦炭在高炉内主要起到提供热能、还原剂及料柱骨架的作用。焦炭在风口前燃烧产生高温及含有 CO 和 H_2 的还原性气体;在炉内其与铁矿石、熔剂及其他炉料混合,在高温区,铁矿石与熔剂熔融后焦炭是唯一以固态存在的炉料,起着支撑高达数十米料柱的骨架作用,同时又维持炉内煤气自下而上流动的通路。焦炭质量的好坏直接影响着高炉产量、质量及能耗(铁焦比),通常高炉冶炼要求采用尽量低的灰分与硫含量的焦炭,以利于提高生铁质量。

③ 熔剂 矿石中的脉石与焦炭中的灰分,其主要成分是酸性氧化物。它们的熔点均较高(SiO_2 1713°C , Al_2O_3 2050°C),在高炉冶炼条件下很难熔化。熔炼时,熔剂和脉石反应生成熔点低、密度小的熔渣,浮于铁水上面,便于除去。

常用熔剂按其性质可分为碱性和酸性两种。由于矿石中脉石和焦炭中灰分大多为酸性氧化物,所以高炉最常用的是碱性熔剂,即石灰石与白云石等。当脉石中碱性氧化物含量较高时,则用酸性熔剂,常用的有硅石等。

(2) 冶炼生铁的主要装置及冶炼过程

现代冶炼厂的设备主要由高炉炉体、炉顶装料、热风机、鼓风机以及高炉煤气除尘、渣铁处理设备所构成。高炉是炼铁的主体设备,其结构如图 1-2 所示。

高炉炼铁的基本过程如图 1-3 所示。在炼铁时,炉料(矿石、燃料和熔剂)由料车自上料斜桥从炉顶进入炉内,在自身重力作用下,自上而下运动;同时来自热风炉的热风从高炉下部的风口进入,使焦炭燃烧,产生的热炉气不断向上运动,使风口以上一定高度处的温度达到 2000°C 以上,热气流上升时将炉料加热,而气流本身则被冷却,到达炉喉时,热气流的温度降到 $300\sim 400^\circ\text{C}$,最后产生的煤气从炉顶导出,经除尘后,作为热风炉、加热炉、焦炉、锅炉等的燃料。炉料则迎着上升的炉气而下降,经过一系列物理化学作用,矿石逐步被还原,并熔化成铁水和炉渣滴入炉缸。

(3) 炼铁时高炉中的物理化学过程

高炉冶炼的目的是把铁矿石炼成生铁。因此,冶炼过程就是对矿石进行铁的还原过程和

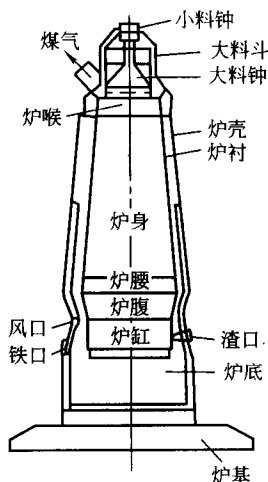


图 1-2 高炉内型示意图

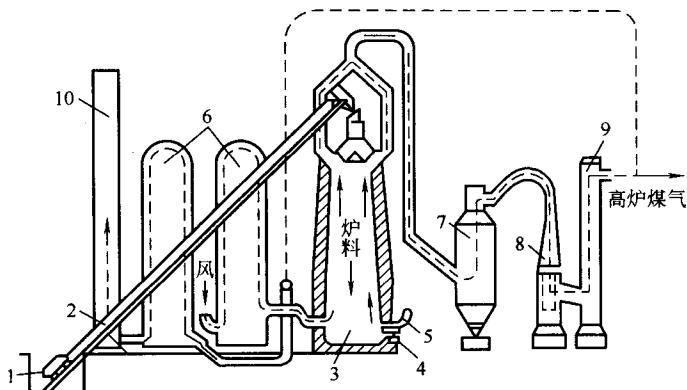


图 1-3 高炉炼铁过程示意图

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

除去脉石的造渣过程。高炉冶炼原理如图 1-4 所示。其主要反应如下。

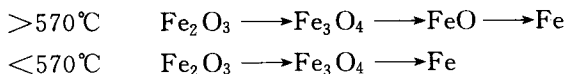
① 燃料的燃烧 焦炭在风口处与热风中的氧进行燃烧反应，一般生成产物为 CO_2 和 CO 两种气体。生成 CO_2 的燃烧称为完全燃烧，其反应式为 $\text{C}(\text{固}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ；而生成 CO 的燃烧称为不完全燃烧，即 $2\text{C}(\text{固}) + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ 。这两种反应均为强放热反应，使炉料温度达到 $1800 \sim 1900^\circ\text{C}$ 。

随着炉气的上升，炉气中所含氧气越来越少，同时炉气温度也不断降低。在 1000°C 以上，炭过剩而又缺氧的条件下，完全燃烧生成的 CO_2 在高温区还可与固体炭作用生成 CO ，即 $\text{C}(\text{固}) + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ ，又称此反应为炭的气化反应，它是吸热反应。

含有大量 CO 的炽热炉气不断随炉料的下降而上升，保证了炉料的加热、分解、还原、熔化、造渣等炉缸内渣铁反应的进行。由于燃料燃烧使高炉下部形成自由空间，为炉料下降创造了条件。

② 各种元素的还原反应

a. 氧化铁的还原 铁氧化物无论用何种还原剂还原，都是从高级向低级逐级还原的。根据铁的各级氧化物形成和分解的规律，铁的氧化物的还原顺序如下。



高炉冶炼所用的还原剂主要有 CO 、固体炭和煤气中的 H_2 三种。通常将铁的各级氧化物以气态 CO 和 H_2 作还原剂进行的还原反应，称为间接还原；而用固体炭作还原剂的还原反应，称为直接还原。

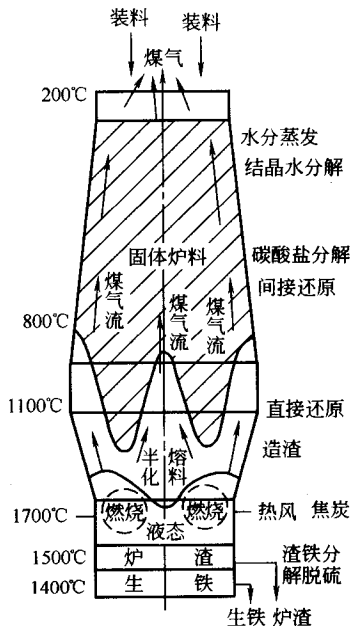
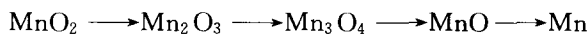
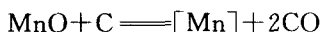


图 1-4 高炉冶炼原理

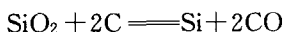
b. 锰的氧化物的还原 铁矿石中锰的氧化物以 MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的形式存在。锰的氧化物的还原过程也是从高价氧化物到低价氧化物的转化来实现的, 即



锰的高价氧化物易被 CO 一次还原成低价锰的氧化物 MnO, 然后由固体炭直接还原成锰。但是 MnO 较 FeO 难还原, 所以绝大部分锰都是在炉缸内从含有 MnO 的炉渣中还原出来的, 被还原的锰大约有 40%~60% 进入生铁。其反应式为

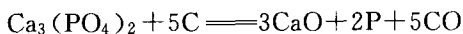


c. 硅的氧化物的还原 铁矿石中的硅以 SiO_2 的形式存在, 由于 SiO_2 很稳定, 所以绝大部分进入炉渣, 只有少量的 SiO_2 在 1450℃ 以上的高温下被焦炭还原后溶入生铁。其反应式为

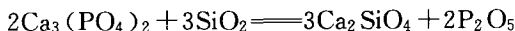


d. 磷酸盐的还原反应

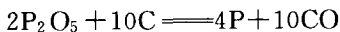
矿石中磷主要以磷酸钙 $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ 形态存在, 磷酸钙在 1200~1500℃ 与固体炭发生直接还原反应, 其反应式为



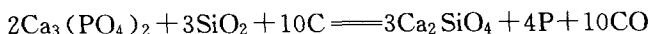
渣中 SiO_2 的存在, 又能与磷酸钙中的 CaO 相结合, 使 P_2O_5 游离出来, 从而加速磷酸钙的还原, 其反应式为



由于 P_2O_5 易挥发, 与高温焦炭接触将会被 C 还原。其反应式为



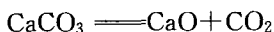
或



该反应为吸热反应, 一般只在高温区发生。P 在高炉内几乎可以 100% 的被还原进入生铁, 只有在冶炼高磷生铁时, 才能有 5%~10% 的磷进入炉渣。所以, 控制生铁含磷的最好办法是控制入炉料中的含磷量, 否则, 就需要采用炉外脱磷的措施来保证生铁的含磷量。

③ 造渣、出铁

a. 石灰石的分解和造渣 在 750~1000℃ 时, 石灰石发生分解, 反应如下。



CaO 在 1000℃ 以上与脉石中的 SiO_2 和 Al_2O_3 等结成熔渣, 其反应式为



熔渣能吸收焦炭燃烧后留下的灰分及某些未完全还原的氧化物, 例如 FeO、MnO、HgO 等。

b. 熔渣脱硫 高炉炼铁过程中所加入的焦炭、矿石、熔剂等均会带入一定量的硫, 主要以 $[\text{FeS}]$ 的形式存在, 铁液中的 $[\text{FeS}]$ 扩散到炉渣中, 与石灰石中的 CaO (或 MgO) 以及固体炭发生炉渣脱硫反应, 该反应主要是在铁水滴入炉缸穿过渣层时进行的, 反应式如下。



该反应是强吸热反应, 因此当 (CaO) 的数量愈多, 还原剂炭的量愈充足, 炉缸的温度愈高, 则脱硫效果愈好。

由炉料带入的硫化物, 一部分在炉料下降受热过程中分解或挥发进入煤气, 大部分被炉渣吸收并通过渣铁反应转入炉渣排出炉外, 部分硫化物则被铁液吸收。

c. 生铁形成 最初被还原出来的铁如海绵状, 称为海绵铁。海绵铁在下降过程中吸收