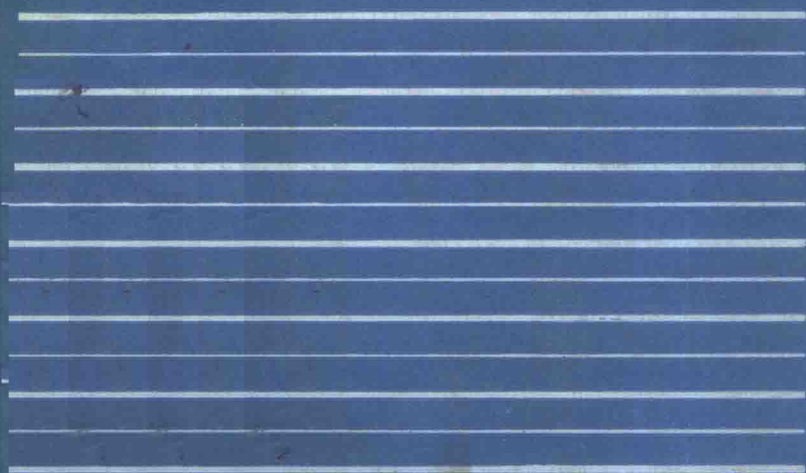


• 高等学校教学用书 •

有色金属熔炼与铸锭

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

有色金属熔炼与铸锭

中南工业大学 陈存中 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
有色金属熔炼与铸锭
中南工业大学 陈存中 主编

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

787 × 1092 1/16 印张13字数309千字

1988年10月第一版 1988年10月第一次印刷

印数00,001~2,800册

ISBN 7-5024-0295-0

TG·52（课） 定价2.60元

前 言

《有色金属熔炼与铸锭》一书是根据1988~1990年冶金高等院校教材选题规划编写的，是在多年教学实践、多次修订原用讲义基础上，按照专业教学计划和大纲的要求，经过精选、加工、充实而成的。

本书是金属材料及热处理、金属压力加工两专业的专业课教材，着重阐明：有色金属在熔炼和铸锭过程中，与炉气、炉衬、熔剂、涂料、空气和水蒸气等环境因素相互作用的基本规律；熔铸工艺参数对熔体中的气体及夹渣含量和铸锭的凝固过程、结晶组织、溶质再分布及偏析、裂纹等缺陷所产生的影响及其变化规律。力求将金属在熔铸过程中产生的现象，运用金属学、物理化学及传质、传热学等基础知识阐述清楚。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，工艺上尚存在工序多、损耗大、能耗高、成本高、技术经济指标较低等问题，本书结合实例进行了初步分析；对已开发和正在开发的新方法、新工艺及新设备等，典型合金的熔铸技术特点，制订熔铸工艺规程的基本依据，均作了较系统的概括。本书除作为教材使用外，也可供从事有色金属熔铸工作者参考。

本教材可按五十学时左右安排授课计划，内容共三篇十章。第一篇一至三章为熔炼基本原理，由刘维镛编写；第二篇四至七章为铸锭基本原理，由章四琪编写；第三篇八至十章为有色金属熔铸技术，由陈存中编写。全书由陈存中审核定稿。在编写过程中曾得到材料系、材料及热处理教研室、教材科、金相实验室的热情支持，刘展如和李胜奇为本书复印图片，在此表示感谢。对本书所用文献资料的作者谨致谢意。

编者

1987年9月

目 录

I 有色金属熔炼的基本原理	1
1 金属的氧化、挥发和除渣精炼	1
1.1 氧化的热力学原理	1
1.2 氧化的动力学机制	5
1.3 影响氧化烧损的因素及降低氧化烧损的方法	9
1.4 金属的氧化精炼原理	12
1.5 挥发及挥发损失	17
1.6 夹渣和除渣精炼	22
2 吸气和脱气精炼	34
2.1 气体在金属中的存在形态及来源	34
2.2 气体的溶解度及影响因素	35
2.3 吸气的动力学过程及影响因素	39
2.4 脱气精炼	40
2.5 联合在线精炼	47
3 成分控制	52
3.1 备料	52
3.2 配料	56
3.3 熔炉准备	60
3.4 成分调整	61
3.5 熔体质量检验	63
本篇主要参考文献	65
I 有色金属铸锭凝固基本原理	67
4 液体金属流动与凝固传热	67
4.1 液体金属的流动	67
4.2 铸锭的凝固传热	73
4.3 凝固区及凝固方式	85
5 单相合金的凝固	89
5.1 溶质再分布	89
5.2 成分过冷	93
5.3 枝晶粗化与枝晶臂间距	99
6 铸锭晶粒组织及其细化	102
6.1 铸锭正常晶粒组织	102
6.2 铸锭异常晶粒组织	107
6.3 晶粒细化技术	111
7 铸锭常见缺陷分析	120
7.1 偏析	120
7.2 缩孔与缩松	124
7.3 裂纹	128

7.4 气孔.....	134
7.5 非金属夹杂物.....	138
本篇主要参考文献	139
Ⅱ 有色金属熔铸技术.....	140
8 有色金属熔炼技术	140
8.1 坩埚炉及感应炉熔炼技术.....	140
8.2 反射炉熔炼技术.....	143
8.3 快速熔炉熔炼技术.....	144
8.4 真空炉熔炼技术.....	147
8.5 真空感应电炉熔炼技术.....	150
8.6 真空电弧炉熔炼技术.....	151
8.7 电子束炉熔炼技术.....	155
8.8 等离子炉熔炼技术.....	158
8.9 电渣炉熔炼技术.....	160
9 有色金属铸锭技术	164
9.1 铁模铸锭技术.....	164
9.2 立式连续及半连续铸锭技术.....	167
9.3 卧式连铸技术.....	173
9.4 线坯连铸及连铸连轧技术.....	179
9.5 电磁铸锭技术.....	185
9.6 其它铸锭技术.....	188
10 各种有色合金的熔铸技术特点	194
10.1 铝及铝合金的熔铸技术特点.....	194
10.2 铜及铜合金的熔铸技术特点.....	196
10.3 镍及镍合金的熔铸技术特点.....	198
10.4 镁合金的熔铸技术特点	198
10.5 钛、钼及其合金的熔铸技术特点.....	199
10.6 熔铸工艺规程的制订.....	199
本篇主要参考文献	202

I 有色金属熔炼的基本原理

金属熔炼的主要目的是为铸锭提供高质量的金属熔体。因此,必须研究和确定各种纯金属及其合金熔炼过程共同遵循的规律,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,以及为预见性地控制生产提供理论依据。

1 金属的氧化、挥发和除渣精炼

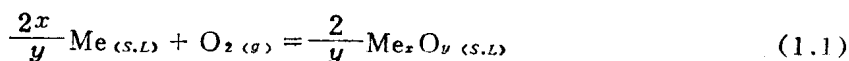
在熔炼过程中,随着温度的升高,无论是固体纯金属还是熔融合金与所接触的炉气、炉衬和炉渣之间,都会发生一系列物理化学作用。根据温度、金属和与之接触物质的性质不同,金属会产生不同程度的氧化、挥发和吸气等现象,这对金属的熔损、质量和成本有着重要的影响。金属的氧化是造成氧化烧损和非金属氧化物夹渣的主要根源。同时,金属中各合金元素的挥发和氧化程度不同,熔体与炉衬材料作用也不同,这将导致杂质成分的吸收和积累程度不同,是使合金成分发生变化的基本原因。另一方面,也可利用金属的氧化和挥发特性,对金属熔体进行氧化精炼和真空挥发,能有效地除去某些有害杂质。因此,金属的氧化和挥发都是金属的重要熔炼特性。研究氧化还原反应和挥发过程,对于掌握合金熔炼规律具有重要意义。本章主要讨论金属氧化的一般规律和影响因素,氧化精炼原理,金属的挥发以及除渣原理和方法。

1.1 氧化的热力学原理

金属氧化热力学主要研究金属氧化的趋势、各合金元素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 ΔH° 以及反应的平衡常数 K_p 是相互关联的。因此通常用 ΔG 、 p_{O_2} 、 ΔH° 和 K_p 的大小来判断金属氧化反应的方向、趋势和限度。

1.1.1 金属氧化的热力学条件和判据

在标准状态(气相分压为一大气压,凝聚相不形成溶液)下,金属与一摩尔氧作用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 ΔG° 。



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = RT \ln p_{O_2} \quad (1.2)$$

ΔG° 不仅是衡量标准状态下金属氧化趋势的判据,也是衡量标准状态下氧化物稳定性大小的一种尺度。某一金属氧化物的 ΔG° 值越小或越负,则该元素与氧的亲合力越大;氧化反应的趋势亦越大,氧化物就越稳定。

分析表明, 某一氧化物的 ΔG° 值仅取决于温度。由热容 C_p 和热焓变量 ΔH° 导出的 ΔG° 与温度 T 的关系式通常是多项式 $\Delta G^\circ = f(T)$, 如三项式 $\Delta G^\circ = A + BT \ln T + CT$ 。为方便计算和作图, 一般经回归分析处理后得出适用于一定温度范围的二项式, 即 $\Delta G^\circ = A + BT$ 。一些元素氧化反应的 ΔG° 与 T 关系的二项式已列入热力学数据手册和有关书籍的附表中。各种元素氧化反应的 ΔG° - T 关系图见图1-1。图中给出了各种氧化物的标准生成自由焓变量随温度的变化规律, 可粗略地找出给定温度下某一金属氧化反应的 ΔG° 值。由图1-1可以看出, 几乎所有的氧化物在熔炼温度范围内的 ΔG° 值皆为负值, 说明在标准状态

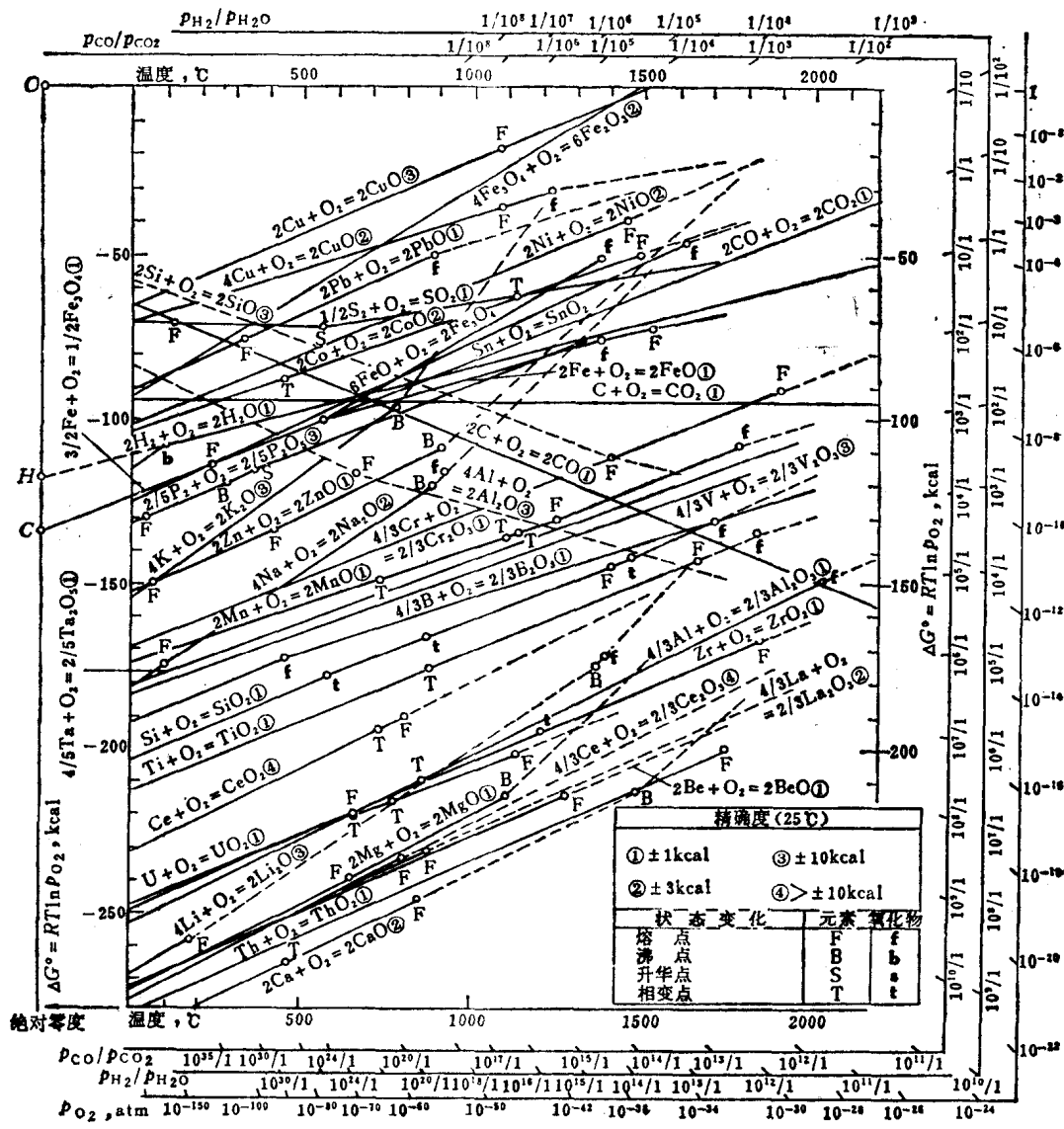


图 1-1 氧化物的标准生成自由焓变量 ΔG° 与温度 T 的关系图

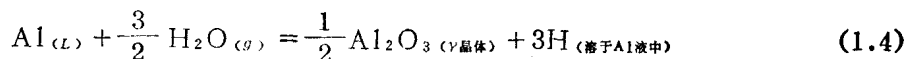
下各元素的氧化反应在热力学上均为自动过程。从各直线之间的相互位置比较来看, 直线的位置越低, ΔG° 值越负, 金属的氧化趋势越大, 氧化程度越高, 如铝、镁、钙等的氧化。反之, 直线位置越高, ΔG° 值越大, 氧化趋势和程度越小, 如铜、铅、镍等金属的氧化。根

据直线之间的位置关系可以知道元素的氧化顺序。从图1.1可见,在熔炼温度范围内,各元素氧化先后的大致顺序是:钙、镁、铝、钛、硅、钒、锰、铬、铁、钴、镍、铅、铜。例如,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可被炉气中的氧气直接氧化,也可被其他氧化剂(以MO表示)间接氧化。



研究表明,反应(1.3)的热力学条件为: $\Delta G_{\text{MeO}}^{\circ} < \Delta G_{\text{MO}}^{\circ}$, 即Me对氧的亲合力大于M对氧的亲合力。所以,位于 $\Delta G^{\circ}-T$ 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,Al、Mg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Al、Mg、Ti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,金属受污染。

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量度。 p_{O_2} 小,金属与氧的亲合力大,金属的氧化趋势大,氧化程度高。同样可以得出反应(1.3)正向进行的热力学条件为: $p_{\text{O}_2(\text{MeO})} < p_{\text{O}_2(\text{RO})}$ 。分解压与温度的关系可由 $\Delta G^{\circ}-T$ 关系导出。由 $\Delta G^{\circ} = A + BT$ 及式(1.2)可得

$$\begin{aligned} RT \ln p_{\text{O}_2} &= A + BT \\ \ln p_{\text{O}_2} &= \frac{A + BT}{RT} = \frac{A'}{T} + B' \end{aligned} \quad (1.6)$$

图1.1右下侧配有 p_{O_2} 专用“J”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(1.1)的 $\Delta G^{\circ}-T$ 直线式 $\Delta G^{\circ} = A + BT$ 在形式上与自由焓的定义式 $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ 相似。两式比较可知, $A \approx \Delta H^{\circ}$, $B \approx \Delta S^{\circ}$ 。当 $T=0\text{K}$ 时, $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ}$ 。同时,多数 $\Delta G^{\circ}-T$ 直线呈大致平行的关系。因此,也可以用氧化反应生成热 ΔH° (见表1-1)的大小来判断氧化反应的趋势。

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烧损程度,一般可用氧化物的标准生成自由焓变量 ΔG° , 分解压 p_{O_2} 或氧化物的生成热 ΔH° 作判据。通常 ΔG° 、 p_{O_2} 或 ΔH° 越小,元素氧化趋势越大,可能的氧化程度越高。

1.1.2 非标准条件下金属氧化的热力学分析

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熔体中,反应物和生成物的活度均不为1,气相分压也不是一大气压,故不能按上述标准状态处理。为分析实际条件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 ΔG 、 p_{O_2} 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} 不等于一大气压时,反应(1.1)的自由焓变量为

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q_p = RT \ln p_{\text{O}_2} - RT \ln p_{\text{O}_2^{\circ}} = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2^{\circ}}} \quad (1.7)$$

表 1-1 氧化物的标准生成热和某些物理性质

氧化物	$-\Delta H^\circ$		密度 (g/cm ³)	熔 点 (°C)	氧化物	$-\Delta H^\circ$		密度 (g/cm ³)	熔 点 (°C)
	kcal	kcal				kcal	kcal		
	mol-Me _x O _y	mol-O ₂				mol-Me _x O _y	mol-O ₂		
CaO	151.6	303.2	3.40	2615	MoO ₃	140.5	140.5	4.51	—
ThO ₂	293.3	293.3	5.49	3220	SnO ₂	138.8	138.8	7.00	1930
Ce ₂ O ₃	435.0	290.0	—	1687	Fe ₂ O ₃	197.3	131.5	5.24	T _{D,p} 1462
MgO	143.7	287.4	3.65	2825	FeO	65.0	130.0	5.70	1377
BeO	143.1	286.2	3.02	2547	MnO ₂	124.3	124.3	—	—
Li ₂ O	143.1	286.2	2.01	1570	CdO	61.1	122.2	8.15	T _b 1497
Al ₂ O ₃	400.0	266.7	4.0	2030	H ₂ O _(g)	58.0	116.0	1.00	0
BaO	132.3	264.6	5.72	1925	NiO	57.5	115.0	7.45	1984
ZrO ₂	262.3	262.3	4.60	2677	CoO	57.1	114.2	5.63	1805
TiO ₂	225.8	225.8	4.26	1870	SbO ₂	113.5	113.5	—	—
SiO ₂	217.7	217.7	2.65	1723	TeO	56.0	112	—	747
Na ₂ O	99.9	199.8	2.27	1132	PbO	52.4	104.8	9.53	885
Ta ₂ O ₅	489.0	195.6	8.73	1877	As ₂ O ₃	156.1	104.1	3.71	309
V ₂ O ₅	293.0	195.3	4.87	>2000	CO ₂	94.1	94.1	—	—
MnO	92.0	184.0	5.00	1785	Sb ₂ O ₃	232.3	92.9	3.78	—
Nb ₂ O ₅	454.6	181.8	4.60	1512	Cu ₂ O	40.7	81.4	6.00	1236
Cr ₂ O ₃	270.0	180.0	5.21	2400	CuO	37.9	75.8	—	T _{D,p} 1028
K ₂ O	86.8	173.6	2.78	T _{D,p} 881	SO ₂	70.9	70.9	—	—
ZnO	83.2	166.4	5.60	1970	CO	26.4	52.8	—	—
P ₂ O ₅	356.6	142.6	2.39	570	Ag ₂ O	7.3	14.6	7.14	300
WO ₃	140.9	140.9	19.60	T _{D,p} 1724	Au ₂ O ₃	-11.4	-7.3	—	-160

式中 Q_p 为压力商。文献中有时称 $RT \ln p_{O_{2x}}$ 为氧位，它表示反应体系氧化能力的大小。满足 $p_{O_{2x}} > p_{O_2}$ 条件，反应 (1.1) 才能自动正向进行。大气中氧的分压为 0.21 atm，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 10^{-7} atm；1800°C 时 FeO 的 p_{O_2} 为 10^{-8} atm；750°C 时 Al_2O_3 的 p_{O_2} 为 10^{-14} atm。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 或 H_2O 和 H_2 之间存在下列反应：



上列反应达到平衡时，体系中存在一氧分压 p_{O_2} 。比较混合炉气中氧气分压和金属氧化物的分解压之间的数量关系，就可以判断在混合炉气体中金属的氧化还原规律。由图 1.1 上 $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ 和 $\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$ 的“ $\square$ ”形专用标尺，可直接量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，或量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熔体中进行的。在以 Me_1 为基的多元 ($Me_1, Me_2, Me_3, \dots, Me_i, \dots$) 合金熔体中， Me_i 的氧化反应可用下式表示

$$[\text{Me}_i] + \frac{1}{2}\{\text{O}_2\} = (\text{Me}_i\text{O}) \quad (1.10)$$

式中 $[\text{Me}_i]$ 表示溶于基体金属 Me_1 熔体中的 i 组元； $\{\text{O}_2\}$ 表示炉气中的氧； (Me_iO) 表示溶于炉渣熔体中的氧化物。多数氧化物的熔点较合金熔体熔化温度高且不溶于熔体，而以固态纯物质形式存在，即 $a_{(\text{Me}_i\text{O})} = 1$ ，则反应 (1.10) 的自由焓变量为

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{a_i p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{f_i [\%i] p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (1.11)$$

式中 p_{O_2} 为炉气中氧的分压； a_i 、 f_i 、 $[\%i]$ 分别为组元 i 的活度、活度系数和重量百分浓度。而

$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n f_i^j = \sum_{j=1}^n e_i^j [\%j] \quad (1.12)$$

其中 e_i^j 为组元 j 对组元 i 的活度相互作用系数。不同金属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 $[\%i]$ 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 ΔG° 有关，而且反应物的活度和分压也起很大作用。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顺序、趋势和限度，甚至改变反应进行的方向。这就是人们进行控制或调整氧化还原反应的理论依据。

1.2 氧化的动力学机制

研究氧化反应动力学的主要目的之一，是要弄清在熔炼条件下氧化反应机制、限制性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，尽量减少金属的氧化烧损。

1.2.1 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。金属熔体被氧化是气-液相间的多相反应。首先研究固体纯金属在空气中氧化的气-固多相反应。

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，直至氧化薄膜覆盖住整个表面为止。其后整个氧化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：

$$v_D = \frac{DA}{\delta} (C_{\text{O}_2}^\circ - C_{\text{O}_2}) \quad (1.13)$$

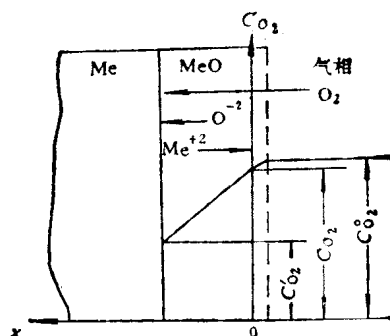


图 1-2 金属氧化机理示意图

式中 D 为氧在边界层中的扩散系数； A 、 δ 分别表示边界层面积和厚度； $C_{O_2}^0$ 、 C_{O_2} 分别代表边界层外和相界面上氧的浓度。

(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) 在金属-氧化膜界面上，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 为反应速度常数； A 表示反应面积； C_{O_2}' 为金属-氧化膜界面上氧的浓度。

金属氧化过程是由上述三个环节连续完成的。然而各个环节的速度是不相同的，总的反应速度将取决于最慢的一个环节，即限制性环节。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，因而外扩散一般不是限制性环节。内扩散和结晶-化学变化两个环节中哪一个是限制性环节，这取决于氧化膜的性质。而氧化膜的主要性质是其致密度，即 Pilling-Bedworth 比 α 。 α 定义为氧化物的分子体积 MV 与形成该氧化物的金属原子体积 AV 之比，即

$$\alpha = \frac{MV}{AV} \quad (1.15)$$

如 $\alpha_{Al_2O_3} = \frac{MV_{Al_2O_3}}{2AV_{Al}}$ 。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，因而氧化反应的限制性环节及氧化速度随时间的变化规律也各不相同。

当 $\alpha > 1$ 时，生成的氧化膜一般是致密的，连续的，有保护性的，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，因而内扩散成为限制性环节。氧化膜逐渐增厚，扩散阻力愈来愈大，氧化速度将随时间的延续而降低。Al、Be、Si 等大多数金属生成的氧化膜具有这种特性。

当 $\alpha < 1$ 时，氧化膜是疏松多孔的，无保护性的。氧在这种氧化膜内扩散阻力将比前者

表 1-2 室温下某些氧化物的 α 近似值

Me	K	Na	Li	Ca	Mg	Cd	Al	Pb	Sn	Ti
Me_xO_y	K_2O	Na_2O	Li_2O	CaO	MgO	CdO	Al_2O_3	PbO	SnO_2	Ti_2O_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_xO_y	ZnO	NiO	BeO	Cu_2O	MnO	SiO_2	Ce_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	
α	1.57	1.60	1.68	1.74	1.79	1.88	2.03	2.04	2.16	

小得多。在这种情况下，限制性环节将由内扩散变为结晶化学反应。氧化反应速度为一常数。碱金属及碱土金属（如Li、Mg、Ca）的氧化膜具有这种特性。

$\alpha \gg 1$ 这是一种极端情况，大量过渡族金属如铁的氧化膜就是如此。这种十分致密但内应力很大的氧化膜增长到一定厚度后即行破裂，这种现象周期性出现，故氧化膜也是非保护性的。

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负离子向金属-氧化膜界面扩散。当氧化膜很致密且氧的扩散阻力很大时，氧化膜内离子的扩散将占很大比重。研究表明，氧化物的晶体与金属一样，在绝对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。

1.2.2 金属氧化的动力学方程

鉴于高温熔炼过程的复杂性以及实验技术上存在的困难，氧化过程动力学的研究远远落后于热力学研究。近年来，随着测试技术、材料科学和电子计算机的飞速发展，大大加速了多相反应动力学的研究进程，并已取得了多方面的成果，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。

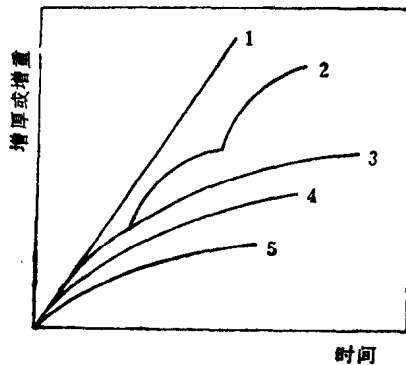


图 1-3 金属氧化的动力学曲线

1—直线关系；2—抛物线过渡；3—抛物线关系；4—立方关系；5—对数关系

平面金属的氧化速度可用重量随时间的变化来表示,也可用氧化膜的厚度随时间的变化来表示。

在温度、面积一定时,内扩散速度为

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_D = \frac{D}{x} (C_{O_2} - C'_{O_2}) \quad (1.16)$$

式中 x 为氧化膜厚度,其他符号的意义同前。

结晶化学反应速度为

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_K = K C'_{O_2} \quad (1.17)$$

上两式中,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,则将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} 对式(1.16)、式(1.17)都是同一个数值。

若两阶段速度相等,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 $\frac{1}{2D} x^2$ 项可忽略不计,则

$$x = K C_{O_2} t \quad (1.20)$$

为该类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,这类金属氧化以恒速持续进行,如图1-3中的线1所示。

对于 $\alpha > 1$ 的金属,氧化膜是连续致密的,氧在其中扩散困难。这时 $D \ll K$, 式(1.19)中 $\frac{1}{K} x$ 项可忽略不计,则

$$x^2 = 2 D C_{O_2} t \quad (1.21)$$

为该类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,氧扩散并不十分困难,所以此时氧化过程处于动力学范围,遵守直线规律。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, $x-t$ 关系服从式(1.19)。

实验观察和理论研究指出,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:

$$x^3 = E \log(Ft + G) \quad (1.22)$$

$$x^3 = Ht \quad (1.23)$$

式中 E 、 F 、 G 、 H 均为常数。

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,氧化膜的增厚服从于抛物线规律。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输运数目、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大。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,这时氧化反应过程由动力学区转移到扩散区。

由以上分析可以得出结论,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,随时间增加呈现不同的变化规律。

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或溶解,情况就变得复杂得多。根据金属氧化速度与时间的关系,通常把金属分为两类:第一类金属氧化遵守抛物线规律,其氧化速度随时间递减。例如 $470 \sim 626^\circ\text{C}$ 铅的氧化和 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 锌的氧化。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。第二类金属氧化服从直线规律,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,在某一情况下遵守抛物线规律,在另一种情况下遵守直线规律,铋的氧化就是如此。

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。含镁10%的铝合金熔体氧化很快,其表面为一厚层氧化浮渣所覆盖。添加0.002%铍,能有效地抑制这种合金的氧化。纯铝,含镁和含镁、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。比较上面三种金属合金的氧化速度,可以认为,与氧亲和力大的元素优先氧化,其氧化速度遵守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。

1.3 影响氧化烧损的因素及降低氧化烧损的方法

1.3.1 影响金属氧化烧损的因素

熔炼过程中金属的实际氧化烧损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。

1.3.1.1 金属及氧化物的性质 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合力和金属表面氧化膜的性质。金属与氧亲和力大,且氧化膜呈疏松多孔状则其氧化烧损大,如镁、锂等金属即属于此。铝、铍等金属与氧亲和力大,但氧化膜的 $\alpha > 1$,故氧化烧损较小。金、银及铂等与氧亲和力小,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不相适应，在加热或冷却时会产生分层、断裂而脱落，CuO就属于此类。在熔炼温度下，有些氧化物呈液态或是可溶性的，如Cu₂O、NiO及FeO；有些氧化物易于挥发，如Sb₂O₃、Mo₂O₃等。显然这些氧化物无保护作用，往往会促进氧化烧损。

合金的氧化烧损程度因加入合金元素而异。凡与氧亲和力较大的表面活性元素多优先氧化，或与基体金属同时氧化。这时合金元素氧化物和基体金属氧化物的性质共同控制着整个合金的氧化过程。氧化物 $\alpha > 1$ 的合金元素，能使基体金属的氧化膜更致密，可减少合金的氧化烧损，如镁合金或高镁铝合金中加入铍，就可提高合金的抗氧化能力，降低氧化烧损。黄铜中加铝，镍合金中加铝和铈，均有一定的抗氧化作用。氧化物 $\alpha < 1$ 的活性元素，使基体金属氧化膜变得疏松，一般会加大氧化烧损，如铝合金中加镁和锂都更易氧化生渣。研究表明，含镁的铝合金表面氧化膜的结构和性质，随含镁量的增加而变化。镁含量在0.6%以下时，MgO溶解于Al₂O₃中，且Al₂O₃膜的性质基本不变；当镁含量在1.0~1.5%时，合金氧化膜由MgO和Al₂O₃的混合物组成。镁含量越高，氧化膜的致密性越差，氧化烧损越大。合金元素与氧的亲和力和基体金属与氧的亲和力相当，但不明显改变合金表面氧化膜结构的合金元素，如铝合金中的Fe、Ni、Si、Mn及铜合金中的Fe、Ni、Pb等，一般不会促进氧化，本身也不会明显氧化。合金中与氧亲和力较小且含量少的元素将受到保护，甚至还会因基体金属和其他元素的烧损而相对含量有所增加。

1.3.1.2 熔炼温度 在温度不太高时，金属多按抛物线规律氧化；高温时多按直线规律氧化。因为温度高时扩散传质系数增大，氧化膜强度降低，加之氧化膜与金属的线膨胀系数有差异，因而氧化膜易破裂。有时因为氧化膜本身的溶解、液化或挥发而使其失去保护作用。例如，铝的氧化膜强度较高，其线膨胀系数与铝接近，熔点高且不溶于铝，在400℃以下氧化服从抛物线规律，保护作用好。但在500℃以上则按直线规律氧化，在750℃以上时易于断裂。镁氧化时放出大量热量，氧化镁疏松多孔，强度低，导热性差，使反应区域局部过热，因而会加速镁的氧化，甚至还会引起镁的燃烧。如此循环将使反应界面温度越来越高，最高可达2850℃，此时镁会大量气化，并加剧燃烧而发生爆炸。钛的氧化膜在低温时也很稳定，但升温到600~800℃以上时，氧化膜溶解而失去保护作用。可见，熔炼温度越高，氧化烧损就越大。但高温快速熔炼时也可减少氧化烧损。

1.3.1.3 炉气性质 根据所用炉型及结构、热源及燃料燃烧完全程度的不同，炉气中往往含有各种不同比例的O₂、H₂O(g)、CO₂、CO、H₂、C_mH_n、SO₂、N₂等气体。从本质上讲，炉气的性质取决于该炉气平衡体系中氧的分压与金属氧化物在该条件下的分解压的相对大小，即炉气的性质要由炉气与金属之间的相互作用性质而定。因此，同一组成的炉气，就其性质而言，对一些金属是还原性的，而对另一些金属则可能是氧化性的。在实际条件下，若金属与氧的亲和力大于碳、氢与氧的亲和力，则含有CO₂、CO或H₂O(g)的炉气就会使金属氧化，这种炉气是氧化性的。否则便是还原性的或中性的。如CO₂和H₂O(g)对铜基本上是中性的，但对含铝、锰的铜合金则是氧化性的。铝、镁是很活泼的金属，它们与氧的亲和力大，既可被空气中的氧气氧化，也可被CO₂、H₂O(g)氧化，因此，含有这些成分的炉气对它们来说是氧化性的。使用燃料的熔炼炉炉气成分，一般是通过调节空气过剩系数和炉膛压力来控制的。在熔沟式低频感应炉内熔炼无氧铜时，利用加入煅烧过的活性木炭覆盖和严闭炉盖，就可以使铜的氧化烧损减到最小。因为在弱的氧

化气氛中,氧的浓度小,铜的氧化速度很慢。而对于氧化物分解压很小的金属,即使在一般的真空炉内也很难避免氧化损失。真空电弧炉熔炼钛、锆合金时,仍有微量氧化物呈溶解状态存在。在氧化性炉气中,氧化烧损是难以避免的。炉气的氧化性强,一般氧化烧损程度也大。

1.3.1.4 其他因素 生产实践表明,使用不同类型的熔炉时,金属的氧化烧损程度有很大差异。这是因为不同的炉型,其熔池形状、面积和加热方式不同。例如,熔炼铝合金,用低频感应炉时,其氧化烧损为0.4~0.6%;用电阻反射炉时烧损为1.0~1.5%;用火焰炉时烧损为1.5~3.0%。炉料的状态是影响氧化烧损的另一个重要因素。炉料块度越小,表面积越大,其烧损也越严重。通常原铝锭烧损为0.8~2.0%;打捆的薄片废料的烧损为3~10%;碎屑料最大烧损可达30%。在其他条件一定时,熔炼时间越长,氧化烧损也越大。反射炉加大供热强度或采用富氧鼓风,电炉采用大功率送电,或在熔池底部用电磁感应器加以搅拌,均可缩短熔炼时间,降低氧化烧损。搅拌和扒渣等操作方法不合理时,易把熔体表面的保护性氧化膜搅破而增加氧化烧损。装炉时在炉料表面撒上一薄层熔剂覆盖,也可减少氧化烧损。

1.3.2 降低氧化烧损的方法

如前所述,在氧化性炉气中熔炼金属时氧化烧损在所难免,只是在不同情况下其损失程度不同而已。应采取一切必要措施来降低氧化损失,以提高金属的收得率和质量。从分析影响氧化烧损的诸因素可以看出,当所熔炼的合金一定时,主要应从熔炼设备和熔炼工艺两方面来考虑。

1.3.2.1 选择合理炉型 尽量选用熔池面积较小、加热速度快的熔炉。目前广泛选用工频或中频感应电炉熔炼铜、镍及其合金。推广用ASARCO竖炉熔炼紫铜和铝,以天然气或液化石油气作燃料,热效率高,可以连续生产,熔化速率高达10~85吨/小时。另外它还具有工艺简单,占地面积小,炉衬寿命长,可实现机械化、自动化等优点,是熔炼紫铜和工业纯铝的高效率设备。采用单向流动熔沟低频感应电炉和快速更换感应器等新技术熔炼铜合金,采用圆型火焰炉和炉顶快速加料技术熔炼铝合金,可缩短装料及熔化时间,降低能耗和熔损。

1.3.2.2 采用合理的加料顺序和炉料处理工艺 易氧化烧损的炉料应加在炉料下层或待其他炉料熔化后再加入到熔体中,也可以中间合金形式加入。碎屑应重熔或压成高密度料包后使用。

1.3.2.3 采用覆盖剂 易氧化的金属和各种金属碎屑应在熔剂覆盖下熔化和精炼。

1.3.2.4 正确控制炉温 在保证金属熔体流动性及精炼工艺要求的条件下,应适当控制熔体温度。通常,炉料熔化前宜用高温快速加热和熔化;炉料熔化后应调控炉温,勿使熔体强烈过热。

1.3.2.5 正确控制炉气性质 对于氧化精炼的紫铜及易于吸氢的合金,宜采用氧化性炉气。在紫铜熔炼的还原阶段及无氧铜熔炼时,宜用还原性炉气,并且用还原剂还原基体金属氧化物。所有活性难熔金属,只能在保护性气氛或真空条件下进行熔炼。

1.3.2.6 合理的操作方法 铝和硅的氧化膜熔点高,强度大,粘着性好,在熔炼温度下有一定的保护作用。在熔炼铝合金及含铝、硅的青铜时,应注意操作方法,避免频繁搅拌,以保持氧化膜完整。这样做即使不用覆盖剂保护,也可有效地降低氧化烧损。