

有色合金生产中的熔剂

Г.М. 尼基金 著

葛丰德 译

冶金工业出版社

本書是根据苏联冶金出版社 (МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО) 出版的尼基金 (Г. М. Никитин) 著 “有色合金生产中的熔剂 (ФЛЮСЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ)” М 1956 年版譯出。

在这本小册子中簡要地說明了在有色合金的熔剂熔煉中所用的各种矿物質。書中提出的各种保护剂和精煉剂的用法，是著者从各种文献中以及各工厂和著者本人的实践中得来的。書中还說明了熔剂和金屬熔体在精煉过程中的相互作用。

本書可供从事有色金屬及合金熔煉工作的工程技术人員及科学研究人員参考。

有色合金生产中的熔剂

葛丰德 譯

1957 年 6 月第一版 1957 年 6 月北京第一次印刷 1,033 册

787×1092 • 1/32 • 17,000 字 • 印張 $\frac{28}{32}$ • 定价 (10) 0.15 元

冶金工業出版社印刷厂印 新华書店發行 統一書号: 15062 • 669

冶金工業出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲 4)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号

有色合金生产中的熔剂

Г. М. 尼基金 著

葛 丰 德 译

目 录

引言.....	3
熔剂物质简述.....	4
1. 酸性熔剂.....	4
2. 中性熔剂.....	5
3. 碱性熔剂.....	11
有色合金的熔剂熔炼.....	13
1. 总述	13
2. 保护剂	15
3. 精炼剂	19
4. 变性剂	28
参考文献.....	28

引 言

熔剂是一种矿物質，为得到液态渣而将它加入到造渣物料中。

在有色合金生产中使用熔剂，是为了防止爐气对熔融金屬的化学作用，以及排除熔融金屬中的各种氧化物、硫化物和有害的金屬夾杂物。此外，熔剂也影响金屬的結晶組織。熔剂按其用途可分为保护剂或称复盖剂，精煉剂（淨化剂）及变性剂。

熔剂按其化学特性則分成酸性熔剂、中性熔剂和碱性熔剂。

熔劑物質簡述

1. 酸性熔劑

a) **二氧化硅** (SiO_2) 是許多礦物和幾乎所有岩石的組成成分。在二氧化硅所有各形態中最常見的是石英砂。純晶體石英無色，但細碎的(石英粉)為白色。石英砂常被夾雜物染成煙灰的、黃的或淡紅的顏色。

二氧化硅是一種強的同時也是一種最便宜的酸性熔劑物質。硅酸性熔劑的特點是它具有較高的粘度，其大小主要與二氧化硅的含量有關。

長石 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (R 表示 K 或 Na) 同樣可做為硅酸性熔劑。工業用長石 (ГОСТ 4422—48) 含有 64 至 70% 的 SiO_2 ，熔點為 1100—1150° 左右。

碎玻璃常當做硅酸性加劑。普通工業用鈣鈉性玻璃的成分很近似於 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ 的形式。按其化學成分的不同，玻璃的熔點變動於 900 至 1200° 之間。

6) **硼酸鹽**。硼酸鹽是一種弱酸性熔劑，由於其性質活潑和易熔而在有色合金生產中得到了廣泛的應用。

主要使用下列硼化物：硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 及硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

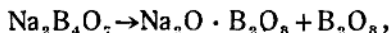
在蘇聯，硼原料的產地是在哈薩克斯坦的英迭爾斯基區，皮亞蒂戈爾斯克附近（儲藏硅鈣硼石 CaHBSiO_3 ）和克里米亞。

硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 是一種閃光的鱗片或無色的小晶粒 (ГОСТ 2629—44)。在自然界中它常以天然硼酸 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的礦

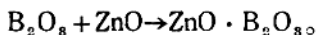
物形态出現。当加热至 100° 时硼酸失去一个水分子成为偏硼酸 HBO_2 ；加热至 140° 时变成四硼酸 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ；最后，当繼續煅燒时則生成硼酸酐（三氧化二硼） B_2O_3 ，硼酸酐在冷却时变为帶弱酸性的亮褐色玻璃体物質。硼酸酐易使許多金屬氧化物成渣和提高渣的流动性。

工業用硼砂（OCT 10111—39），亦即四硼酸钠 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 是一种在空气中風化很快的無色透明晶体。煅燒时硼砂失去水，开始鼓脹，並变成白色多孔狀物質。此物質於 741° 时熔化，冷凝后成为透明的玻璃形态。

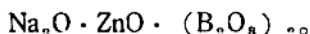
熔融硼砂具有高的流动性，並易溶解金屬氧化物而生成鈉及所溶解氧化物中金屬的复鹽。茲例举硼砂与氧化鋅的作用，來說明复鹽的生成过程。液态硼砂加热时分离出硼酸酐的質点：



此硼酸酐在分出的瞬时(in statu nascendi)强烈地与氧化鋅發生反应：



鹽 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 組成复鹽：

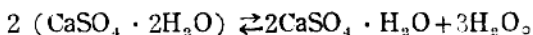


由於容易得到这种混成（复式）鹽，硼砂已广泛的被用作精煉剂。

2. 中性熔剂

a) 碱土金屬及碱金屬的硫酸鹽。硫酸鈣以硬石膏 (CaSO_4) 和石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 形态出現於自然界中。当加热至 $150—170^{\circ}$ 时，石膏失去 $\frac{3}{4}$ 的水分而变成白色無定形粉末，即所謂燒石膏，或是雪花石膏（ГОСТ 125—41）。此粉末与水混合时，由

於双水鹽的逆生成而很快地凝固成为紧密狀物質：



石膏

燒石膏

利用石膏鑄造模型、鑄型和型板，就是基於它的这种性能。但当加热超过 170° 时，这种被称为过燒的石膏就再不能与水組成硬化物質了。

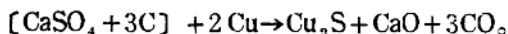
精煉鋁青銅时用硫酸鈣。

当溫度为 $+5$ 至 -7° 时，成为芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 6318—52) 形态的硫酸鈉可在干涸的咸水湖底上結晶出来，溫度大於 $+34^\circ$ 时，它完全失去水分而变成無水芒硝 Na_2SO_4 。

硫酸鈉的主要产地是里海的东沿岸（卡拉博加茲灣）。

硫酸鈣和硫酸鈉是复盖剂与精煉剂的組成部分。

含有碱土金屬和碱金屬硫酸鹽的熔剂混合物中不应有含炭的物質，否則就会使金屬熔体硫化。例如，当使用含石膏和木炭的熔剂时，液态銅就易於吸硫：



6) 氟化物。在自然界中螢石 CaF_2 (按照 TV 558—46) 以大的正方体及八面体或是紧密的玻璃狀物質存在，常被外来夾雜物染成顏色。在我們苏联，螢石的产地是外貝加尔湖、哈薩克共和国和阿姆迭尔馬。

螢石可与許多矿物的鹽相熔合而生成易熔的及流动性良好的熔体。螢石所以得名“флюорит”（拉丁文 fluore 是表示“流动”的意思），是由於在很久以前为提高爐渣的流动性而將其加至高爐鉄料中。能溶解鋁矾土，是螢石一个可貴的性質，因此 CaF_2 常是精煉鋁合金用的熔剂的組成成分。

圖 1 为 $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系的熔度圖，从圖中可以看出，当溫

度为 1265° 时，螢石可溶解 25% 的氧化铝。应着重地指出，在强烈过热的水蒸气（温度大于 600° ）作用下，螢石分解出氟化氢。

氟化镁 MgF_2 在自然界中很少见。其物理化学性质与螢石相似，但比后者更易熔。在熔融状态时 MgF_2 能很好地使氧化镁造渣，因此它可做为镁合金生产中熔剂的组成成分。

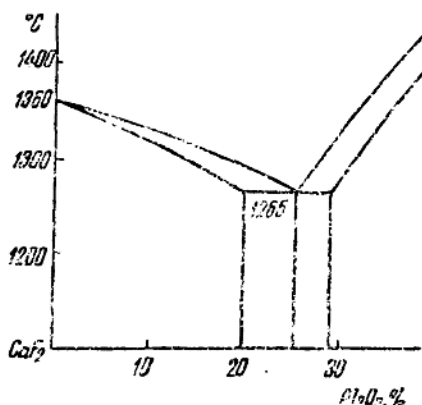


圖 1 $CaF_2-Al_2O_3$ 系熔度圖

氟化钠 NaF 是无色的、不组成水化物的立方晶体。出售的工业用氟化钠 (ГОСТ 2871—45) 是含 NaF 80 至 94% 的白色或亮灰色粉末。铝硅合金变性处理和铝青铜精炼时用氟化钠，它同样也常作为镁合金熔剂的组成成分。 NaF 的存在可使熔剂及渣的熔点与粘度都降低。

与氟化钠不同，氟化钾 KF 晶体在空气中能挥发。氟化钾可变成成分为 $KF \cdot 2H_2O$ 的含水分子晶体、氟化钾很少作为熔剂

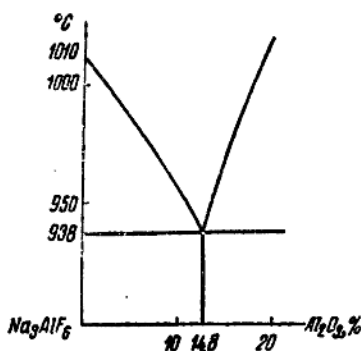


圖 2 Na_3AlF_6 — Al_2O_3 系熔度圖

物質來使用。

冰晶石 Na_3AlF_6 是一種稀有的冰狀礦物，它惟一的大礦床是在格陵蘭。

圖 2 表示 3.Φ. 魯金娜做出的 Na_3AlF_6 — Al_2O_3 系熔度圖。從圖中可以看出，冰晶石在液態時可溶解大量的氧化鋁。由於此種性質，該礦物在鋁冶煉和鋁合金生產中得到了廣泛的應用。

在鋁工業中，用牌號為 K_I 和 K_{II} （標準 22—4307）的人造冰晶石代替自然冰晶石的工作，已取得了不小的成績。為達到精煉的目的，則須使用含不小於 53% F、14.8% Al 及不大於 31% Na 的 K_I 牌號冰晶石。

Б) 氯化鈣。在自然界中氯化鈣 CaCl_2 以 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的雛晶形態存在。為去掉其水分必須將鹽熱過 200° 。無水鹽在 774° 時熔化，凝固後成為強烈吸水的多孔狀結晶物質，因而此鹽常作為工業氣體及空氣乾燥劑使用。

出售的氯化鈣的形式是六水鹽 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （ГОСТ 4141—48）的晶體、成分為 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （ГОСТ 4161—48）的多孔性顆粒和在熔化後鑄成棒形的無水氯化鈣 CaCl_2 （ГОСТ 4460—48）。

熔化的氯化鈣因在高溫下部分分解為 HCl 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，而帶有弱鹼性。

按照 ГОСТ 的技術條件，鹽中的熟石灰含量不得超過 1%。

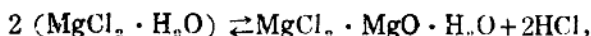
氯化鈣是降低鹽及溶液熔度的有力工具。如，李·薩切里叶所發現的化合物 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ 的熔点仅为 800° ，而純的正硅酸鈣在 2130° 时才熔化。

氯化鈣是輕合金制造中精煉劑和复蓋劑的組成部分。

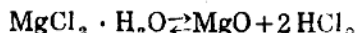
氯化鎂 MgCl_2 在許多礦物水及海水中存在。它与氯化鉀組成光鹵石 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 礦物，其富足的矿床是在我国的烏拉尔的索利卡姆斯克地区。

氯化鎂是从光鹵石中提煉氯化鈣时的副產品。这种鹽 (ГОСТ 4209—48) 是白色的六水氯化鎂 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体，於空气中易揮發。普通加热至 $280—300^\circ$ 时，此鹽可脫水而成为單水氯化物；在此过程中水分子的分离是分几个阶段进行的。

將鹽加热至 500° 时，所产生的單水氯化鎂分解出氯化氫：



而当溫度再高时則达到平衡：



此平衡式表示只用加热的方法不能够去掉單水氯化鎂中的水。因而，为了得到純的、亦即無結晶水的 MgCl_2 ，必須在它的水溶液中加入氯化銨。所生成的复鹽 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 当加热时首先分解出水，而后（在 460° 时）分解出 NH_4Cl 。

在鎂基合金生产中，無水氯化鎂是保护剂的重要組成部分。

氯化鋅 ZnCl_2 (ГОСТ 4529—48) 是一种淡黄色的（因鉄鹽雜質存在）、强烈吸水的物質。 ZnCl_2 的熔点 269° ，沸点 732° 。由於氯化鋅当 $t > 750^\circ$ 时具有易於蒸發的性能，所以它可做为精煉剂。滲入到液态金屬中的 ZnCl_2 激烈地上昇並將懸浮在金屬中的氧化物質点帶走。

因此，氯化鋅这个精煉剂的作用好像空气中清洗灰塵的雨滴一样，是純机械的。

氯化鋅同样也可做为焊接的熔剂。

氯化鈉 NaCl (ГОСТ 4233—48) 或者所謂食鹽，在自然界中存在于水溶液里並以結晶沉积物的形态出現。它常含有一定量的鎂鹽，从而略微揮發於空气中；完全純的矿物不吸水。

氯化鈉比較易熔（它的熔点是 804° ）。在熔融状态时它很难溶解氧化物，並且完全不溶解氧化鋁。

氯化鈉是熔化黃銅时的保护剂，又是青銅及輕合金熔剂混合物的組成成分。

氯化鉀 KCl 以鉀鹽矿物的形态出現，並是光鹵石 ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及鉀石鹽 ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) 矿物的組成部分。

此鹽 (ОСТ 13104—40) 是一种白色的松散粉末。

为降低熔剂的熔点常將氯化鉀加入 NaCl 中。

在索利卡姆斯克的鹽矿層中，光鹵石 ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 与 NaCl 及 KCl 共同組成呈淺黃、淺藍及紫色粒狀基体的强大矿層。光鹵石在空气中容易揮發，而分解成为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 KCl 。無水的光鹵石在鎂及其合金的生产中有着广泛的应用。在大气压力下，可用以下的普通加热方法將鹽的水分除掉：

- 1) 加热至 116° 时，鹽在本身的結晶水中熔化；
- 2) 当溫度逐漸增高时，氯化鎂逐漸地失去結晶水，並在 $400—450^{\circ}$ 之間得出含 2—3 % H_2O 及 3% MgO 的氯化鎂和氯化鉀的混合物。在 $1100—1200^{\circ}$ 溫度下將此鹽澄清 1.5—2 小时，即可最后清除此鹽中的氧化鎂。按产物的顏色来判断过程的終結：含 $\text{MgO} > 2\%$ 时鹽呈灰色或暗灰色；1.5—2% MgO ——亮灰色；当氧化鎂的含量小於 1% 时熔化物的表面呈亮黃色。

3. 碱性熔剂

a) **碳酸鹽**。石灰石或者碳酸鈣 CaCO_3 (ГОСТ 5331—50) 在自然界中以下列的形态出現：粒狀晶体 (大理石)，密实的，松土狀 (白堊)，松散多孔狀 (火山灰)，或为貝壳岩及鲕石岩状态。

在有色金屬的生产中用按 ГОСТ 1498—42 規定的粉末狀白堊做为碱性加成剂。

加热至 900° 时，碳酸鈣离解成为氧化鈣和二氧化碳。熔化銅时此过程並無危險，因实际上二氧化碳不溶於液态銅中。

氧化鈣是鎳及銅鎳合金保护剂的成分，也是錫青銅精煉剂的成分。

工業苏打 Na_2CO_3 有兩種形态：

- 1) 無水白色粒狀粉末，即所謂的苏打灰 (ГОСТ 33—41)，
- 2) 十水碳酸鈉 (結晶形的) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 84—41)。

在青銅和黄銅的熔煉中，苏打灰被广泛地用做保护剂的、特別还用做精煉剂的組成部分。

碳酸鉀，亦即鉀碱 K_2CO_3 (ГОСТ 4221—48)，是一种揮發於空气中的白色粉末，其熔剂性質与苏打灰相似。

6) **磷灰石** $\text{Ca}_{10}\text{R}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ，R——表示 F 或 Cl，是許多碱性岩石的組成成分。在化鉄爐中熔化鑄鉄时，为提高鑄鉄的含磷量有时將磷灰石加入爐料中。它与食鹽、硼砂及其它熔剂的混合物一起，被用为錳黄銅及鎳合金的碱性保护剂。下面所列表 1 中指出熔剂各組成成分的物理性質。

Б) **熔剂材料的配制和儲存**。要进行熔煉的熔剂材料，不

应含有水分。干燥或無水的鹽应加以粉碎和过篩（細晶体的除外）。配制好的材料应儲存在干燥的地方，此外，吸湿性物質应保存在密封的器皿或特制的裝置中。

表 1

熔剂物質的物理性質

物 質	化 学 式	比 重 克/公分 ³	温 度		熔化潜热 卡/克
			熔点°C	沸点°C	
石英.....	SiO ₂	2.62	1713	2250	65
工業玻璃.....	Na ₂ O · CaO · 6SiO ₂	2.5	900—1200	—	83
長石.....	R ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂	2.6	1120—1220	—	83
硼酸酐.....	B ₂ O ₃	1.8	577	>1500	—
煅燒硼砂.....	Na ₂ B ₄ O ₇	2.4	741	不同1575	—
硫酸鈣.....	CaSO ₄	2.4	1450*	—	48
硫酸鈉.....	Na ₂ SO ₄	2.7	885	—	41
硫酸鉀.....	K ₂ SO ₄	2.6	1069	—	47
螢石.....	CaF ₂	3.2	1360	2450	53
氟化鎂.....	MgF ₂	3.0	1396	2240	95
氟化鈉.....	NaF	2.8	990	1695	186
氟化鉀.....	KF	2.5	880	1505	110
冰晶石.....	Na ₃ AlF ₆	2.9	1011	—	—
氯化鈣.....	CaCl ₂	2.2	774	>1600	55
氯化鎂.....	MgCl ₂	2.3	712	1418	85
氯化鋅.....	ZnCl ₂	—	269	732	—
氯化鈉.....	NaCl	2.2	804	1439	124
氯化鉀.....	KCl	2.0	772	1500	86
光鹵石.....	MgCl ₂ · KCl	2.2	487	—	71
苏打灰.....	Na ₂ CO ₃	2.5	851	不同980	70
鉀碱.....	K ₂ CO ₃	2.4	893	不同	57
石灰石.....	CaCO ₃	2.9	—	不同825	—
磷灰石.....	Ca ₁₀ R ₂ (P ₂ O ₈) ₃	3.2	1270	—	—

有色合金的熔劑熔煉

1. 總 述

a) **對熔劑的要求。**前面已經指出，熔劑按其用途可分為保護劑、精煉劑和變性劑。

由原金屬和不大於 40—45 % 的車間回爐料或廢料所組成的爐料中熔煉合金時，採用保護劑。

熔化污染的或廢料百分率大（大於 45—50 %）的爐料時，以及由再生金屬中提煉純合金時，均採用精煉劑。此時，必然也要使用保護劑。

現今，當鋁硅合金（含硅大於 5—7 % 的鋁硅合金）作變性處理時，使用變性劑。

保護劑和精煉劑都應滿足下列要求：

1) 熔劑的熔點應小於所製造合金的熔點，因為熔劑熔化得愈快，則其所起作用愈大；

2) 熔劑的比重應不同於熔融金屬的比重，因為它們的比重相差得愈大，得到的金屬愈純（含有熔劑夾雜物少）；

3) 熔劑對熔化設備的爐襯材料應呈中性（在鹼性爐中應使用鹼性或中性熔劑，因酸性熔劑強烈地浸蝕鹼性爐襯而使它很快地壞掉，但如果在熔融金屬中生成鹼性氧化物時，則必須用酸性熔劑造渣，因而此時必須在酸性爐中進行熔煉）；

4) 熔劑不應析出氣體和其他對人健康有害的物質。

熔劑依其用途不同應具有一定的粘度。

復蓋熔池鏡面的液態熔劑層，應成為使熔融金屬免受爐氣作

用的保护层，即成为不透气层。但是，因为熔融鹽能溶解气体，所以熔融金屬仍能通过熔剂吸收一部分气体，虽然这时的吸收速度要比直接与爐气接触时小得多。

熔剂的导气强度与它的粘度成反比：粘度愈大吸气愈慢，因而气体向金屬熔体的傳遞也愈慢。H.H. 杜布洛赫特威及其同事們的研究結果証明：增高平爐爐渣的粘度可以降低氫在鋼中的溶解量。

熔剂愈稀薄（愈流动），則它的活度愈高，即具有愈高的溶解能力及反应能力，而后者，正如我們所熟知的，它决定反应进程的速度。随熔剂流动性的增高，合金呈小球狀的损失便要减少。

由上述可知，保护剂（复盖剂）应具有比精煉剂为大的粘度，而精煉剂应有較好的流动性。

6) 熔剂粘度的測定。在表 2 中示出某些硅酸鹽及熔剂的粘度数值。

表 2

某些硅酸鹽及熔剂的粘度

物 質	溫度°C	絕對粘度系数 克/公分·秒(泊)	流动性的目測
水.....	20.5	0.01	
硅酸鋁銅 Cu_2SiO_3	1210	2	“像水样地流动”
單硅酸鉄 Fe_2SiO_4	1300	2	“ ”
	1270	3	易流动的
	1250	4	“ ”
精煉剂.....	—	5	“ ”
保护剂.....	—	5—10	流动的
石灰石-矾土渣，其化学成分： 40%CaO; 10% Al_2O_3 ; 50% SiO_2	1400	18	蠕动的

为了判定熔剂的粘度，也可用下列关系（見 H.H. 穆拉契編“有色冶金手冊”，苏联冶金出版社，1932 年）。

熔剂的稠度	粘度，(泊)
很稀的.....	<5
乳脂狀的.....	5—10
稠的.....	10—20
很稠的.....	>20

在工厂的实际生产中，熔剂和爐渣的粘度，可用充填直徑为 6 公厘的水平直槽的普通試驗来測定 [1]。

根据槽的充填長度来判定流动性的数值（表 3）。

表 3

熔剂及爐渣粘度的实际数值

熔剂或爐渣粘度的特性	在砂型水平槽中熔剂或爐渣試驗的長度，公厘
小的.....	大於 130
中等的.....	70—130
大的.....	小於 70

2. 保 护 剂

a) 錫青銅及非合金黃銅的熔剂。木炭 (ГОСТ 4635—49) 無論是在酸性爐中或是碱性爐中都可做为保护剂，但它只能保护那些对氧的亲合力小於对碳氧化物的亲合力的金屬和那些不溶解碳的金屬免受氧化，例如銅。

在整个熔煉过程中，复盖熔体的碳層应有 20—30 公厘的高度。

我們知道，木炭具有較大的吸湿性，因而它很快即行潮湿。所以在使用它之前，必須仔細地烘干。如木炭呈褐色，即表明燒