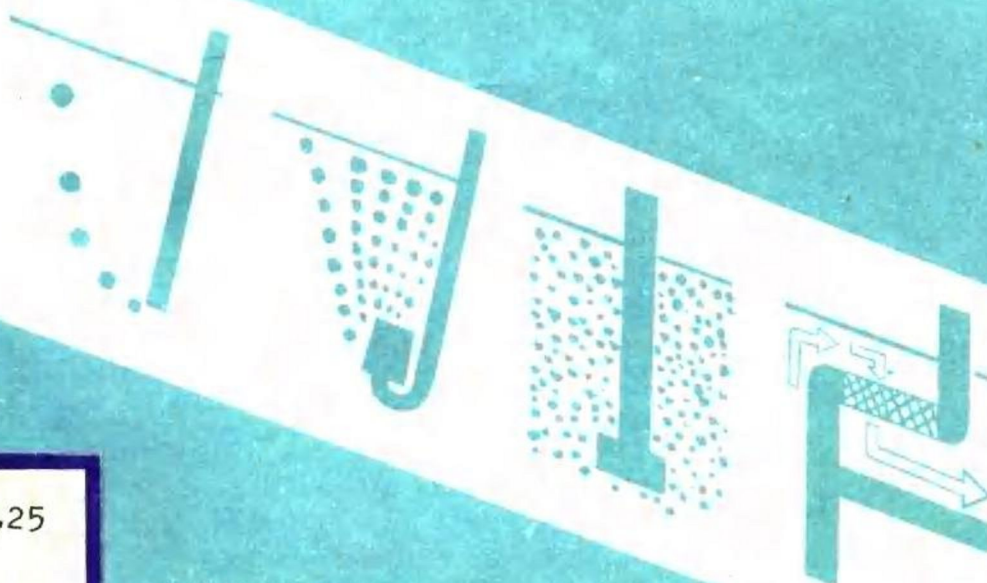


有色金属净化

杨长贺 编著
高 欣

03.25

大连理工大学出版社



TF803.25

1
3

有色金属净化

杨长贺 编著
高 钦

6x36/15

大连理工大学出版社

1989年

B 007631

内 容 提 要

本书主要讲述有色金属中气体的物理化学基础;铝液中的气体及其净化;铜液中的气体及其净化;有色金属中的非金属夹杂物及其净化;有色金属中氢与氧化物间相互作用及复合净化;有色金属净化效果检验。力求反映近年来国内外在这个领域里的先进科研成果和生产技术。

本书可供从事有色金属及其合金加工、铸造专业工作的工程技术人员、科研人员阅读,也可作为高等学校相关专业的研究生、大学生的教学参考书。

有 色 金 属 净 化

Yousejinshu Jinghua

杨长贺 高 钦 编著

大连理工大学出版社出版发行 大连理工大学印刷厂印刷
(大连市凌水河)

开本: $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张: $7 \frac{9}{16}$ 字数: 189 千字

1989 年 1 月第一版 1989 年 1 月第一次印刷
印数: 0001—1500 册

责任编辑: 杨 泳 封面设计: 葛 明
责任校对: 玉 洁

ISBN7-5611-0094-9/TG·3 定价: 2.02 元

前 言

本书以铝及铝合金（含变形铝及铝合金、铸造铝合金）为主导讲述有色金属及合金净化的理论与实践（含炉内净化、炉外净化，不含型内净化），力求反映近年来国内外在这个领域里的先进的科研成果和生产技术。

本书简称为“有色金属净化”。在这方面，虽然国内外的专题报告、科研论文、文献综述等屡见不鲜，但以“有色金属净化”为题的完整的专著或教材迄今尚未见问世。本书根据国内外近些年有关科技文献和科研成果编写而成。其目的在于总结中外前人和今人在有色金属净化的理论与实践方面的工作成果。一方面促进国内企业部门有色金属及合金净化技术与水平的新发展；另一方面为从事有色金属及合金加工、铸造专业的科技人员、高校师生提供参考。随着祖国四化建设的飞快发展，对以铝及铝合金、铜及铜合金为代表的有色金属及合金产品的需求迅速增加，尤其是航空、航天、航海及电子等许多部门对有色金属及合金铸件、铸锭、型材、制品提出了优质要求，因此，有色金属及合金冶金质量的优劣日显重要，而其净化水平的高低又常成为提高冶金质量的关键。本书的编著与出版旨在适应这一形势发展的需要，愿为提高我国有色金属及合金的净化技术水平，实现优质熔铸，确保冶金质量，满足四化建设的需要，做出积极的贡献。

本书书稿完成后，承蒙郭可诤教授的审阅，在此表示衷心感谢。

由于学识水平所限，加之时间仓促，肯定会有不少缺点和不足之处，敬请读者指正。

编者

1987 年 8 月

目 录

绪 论

- 一、金属净化的概念及重要性…………… (1)
- 二、本书的主要内容及说明…………… (2)

第一章 有色金属中气体的物理化学基础

- § 1. 气体在有色金属中的物理化学行为…………… (4)
 - 一、气体的分类…………… (4)
 - 二、简单气体的溶解度…………… (5)
 - 三、气体在液相和固相间的分配…………… (8)
 - 四、金属与复杂气体间的化学反应…………… (9)
 - 五、气泡的成核…………… (10)
 - 六、气泡的生长…………… (11)
 - 七、凝固期间气体溶质的再分配…………… (13)
 - 八、气泡和夹杂物的卷入…………… (15)
- § 2. 简单气体 (以铝液中气体为例) …………… (17)
- § 3. 复杂气体 (以铜液中气体为例) …………… (20)
- § 4. 有关气体的缺陷…………… (23)

一、铝铸件中的气体缺陷·····	(23)
二、变形铝中的气体缺陷·····	(25)

第二章 铝液中的气体及其净化

§ 1. 铝液中的气体·····	(32)
一、铝液中的气体及其来源·····	(32)
二、铝液吸气的动力学过程·····	(34)
三、氢在铝液中的溶解度及熔炼温度、水汽压力对 铝液吸氢的影响·····	(36)
四、合金元素及熔炼时间对铝液吸氢的影响·····	(41)
§ 2. 铝液除氢动力学·····	(43)
一、铝液除氢的动力学过程·····	(43)
二、铝液的除氢速度·····	(48)
三、改善铝液除氢条件的学动基本途径·····	(52)
§ 3. 铝液的除氢净化·····	(63)
一、概述·····	(63)
二、气泡浮游法净化·····	(67)
三、真空处理法净化·····	(84)
四、超声波处理法净化·····	(87)

第三章 铜液中的气体及其净化

§ 1. 铜液的氧化与脱氧·····	(89)
--------------------	--------

一、铜液的氧化特性·····	(89)
二、铜液的脱氧·····	(95)
§ 2. 铜液的吸气与除气·····	(103)
一、气体在铜液中的溶解特性·····	(103)
二、铜液的除气·····	(109)

第四章 有色金属中的非金属夹杂物及其净化

§ 1. 铝液中非金属夹杂物的形成及其影响因素 ·····	(116)
一、铝液中非金属夹杂物的形成·····	(116)
二、铝液中形成非金属夹杂物的影响因素·····	(122)
§ 2. 有色金属的除夹杂物净化·····	(125)
一、概述·····	(125)
二、铝液的熔剂法净化·····	(129)
三、铝液的电熔剂法净化·····	(140)
四、铝液的过滤法净化·····	(146)
五、有色金属的泡沫陶瓷过滤技术·····	(157)

第五章 有色金属中气体与非金属夹杂物的相互作用及复合净化（以铝液为例）

§ 1. 铝液中气体与非金属夹杂物的相互作用 ·····	(173)
---------------------------------	---------

一、氧化夹杂物对铝液中氢的影响·····	(173)
二、铝液中氢与氧化夹杂物的相互作用机制·····	(176)
§ 2. 铝液的复合净化·····	(179)
一、概述·····	(179)
二、复合净化工艺·····	(181)

第六章 有色金属净化效果检验

§ 1. 铝液净化效果检验·····	(196)
一、含氢量检验·····	(196)
二、氧化夹杂物检测·····	(218)
§ 2. 铜液含气量的炉前检验·····	(222)
一、常压凝固试验·····	(222)
二、减压凝固试验—铜合金现场测氢仪检验 ·····	(223)

参 考 文 献

·····	(229)
-------	-------

绪 论

一、金属净化的概念及重要性

许多有色金属及其合金，在熔炼、浇注过程中都表现出易于吸气、氧化的特性，因此，导致其中含气和非金属夹杂物，直接影响其冶金质量及产品的内在质量，时常引起铸件或型材产生针孔、气孔、夹渣等一系列缺陷，显著降低材料的强度、疲劳抗力、耐腐蚀性、应力腐蚀开裂性能、塑性、……，甚至造成产品报废。所以，在熔炼、浇注过程中需要因地制宜地采取专门的工艺措施，去除金属及合金中的气体和非金属夹杂物，以保证产品质量。

长期以来，在某些有色金属及其合金（如铝及铝合金等）的熔炼工艺过程中，人们向炉内金属熔体通入某种气体（氯气、惰性气体等）或加入某种氯盐，以去除合金中的气体和夹杂物。这一过程称为“精炼”。“精练”这一词汇与这种工艺一起，在生产上和教科书中一直沿用至今。

由于现代科学技术的发展，出现了许多新的旨在纯净液态金属的工艺方法，这些新方法的内容已超出了“精练”一词所包含的意义，也就是说，原来的“精练”的定义已显得“陈旧”，为此，在近代科学技术中又引进了“金属净化”的概念。所谓金属的净化，即是利用一定的物理化学原理和相应的工艺措施，去除液态金属和合金中的气体、夹杂物和有害元素的过程。从这个意义上说，金属的“净化”比“精练”包含了更为丰富的内容，它不仅包括了传统的炉内精炼过程，后发展起来的炉外精炼、过滤过程，而且还包括了浇注系统中对金属液进行的过滤过程。

随着科学技术和工业生产的发展，特别是宇航、导弹、航空和电子工业技术等的飞速发展，对有色金属及合金的质量要求日

益严格。尤其是对优质铝铸件、许多有特殊要求的半连续铸铝锭和紫铜锭、连铸连轧生产的各种型材及铝箔等，不仅要求合格的化学成分和力学性能，而且要求有合格的内在质量与表面质量。然而传统的熔炼浇注工艺往往不能全面地满足这些要求，关键的原因是金属及合金中的气体和非金属夹杂物的含量超出所允许的范围。为了减少气体和非金属夹杂物的影响，人们一方面对配制合金的原材料及熔炼过程提出了严格要求，另一方面致力于研试应用先进的金属净化新技术。净化已经成为许多有色金属及合金，特别是极易吸气、氧化，而冶金质量又要求很高的有色金属及合金极其重要的关键的生产工艺环节。显然，先进的净化技术对于确保有色金属及合金的冶金质量，提高其产品的最终使用性能具有非常重要的意义。

二、本书的主要内容及说明

本书定名为《有色金属净化》，这是“有色金属及其合金的净化”的简称，主要讲述有色金属及其合金净化的理论和实践，并力求反映国内外在这个领域里的先进科研成果和生产技术。由于金属净化所涉及的内容比较广泛，为便于集中阐述问题，本书主要谈及炉内净化，炉外净化，而不含型内净化；主要讲述去除气体、非金属夹杂物的净化，而不专门谈及去除有害元素的净化。其主要内容有：

有色金属中的气体及其净化；

有色金属中的非金属夹杂物及其净化；

有色金属中的气体与非金属夹杂物的相互作用及复合净化；

有色金属净化效果检验。

应该说明的是：

①有色金属及其合金虽然种类繁多，但目前工业上最常用的还是铝及铝合金、铜及铜合金等，其中，铝及铝合金液更易吸

气、氧化，而且随着科技与工业的发展，对其除气、除夹杂物的要求更加严格，因此，铝及铝合金液的净化问题更具有典型性、迫切性。故本书拟以铝及铝合金（含变形铝及铝合金、铸造铝合金）的净化为主线加以讲述。

②有色金属中，特别是铝及铝合金中的气体和氧化物不是互不相干，而是相互作用的；除气净化与除氧化夹杂物净化也不是各自孤立，而是相互关联的。任何单一净化工艺，虽然都有一种主要的净化功能（除气或除夹杂物），但是又往往兼有另一种净化功能（除夹杂物或除气）。即单一的净化工艺，除气作用和除夹杂物作用，往往以一个为主，但又兼有其它作用。复合净化工艺，才具有良好的除气和除氧化夹杂物的综合作用。按上述标题分述，只是为了分别深入地探讨有色金属中气体、氧化夹杂物及它们的净化理论与实践问题，切勿将气体问题与氧化夹杂物问题完全隔裂开来，片面理解。

第一章 有色金属中气体的 物理化学基础

§ 1. 气体在有色金属中的物理化学行为^(1, 2, 4, 34)

一、气体的分类

了解气体在有色金属中的物理化学原理，对于应用气体的特性，防止由这些气体所引起的缺陷具有重要意义。为了便于讨论，把有色金属熔铸中的有关气体分为三大类：

1. 单原子气体 (Ar, He) (惰性气体)；
2. 双原子气体 (O_2 , H_2 , N_2) (简单气体)；
3. 复合气体 (CO, CO_2 , H_2O , NH_3 , SO_2 , H_2S) (复杂气体)。

单原子气体，如 Ar 系惰性气体，在有色金属中的溶解度实际上为零，故 Ar 对这些金属表现为中性。由于这种行为，这些气体可作为中性载体，用以去除有色金属熔体中的气体及非金属夹杂物，而在某些场合下作为保护气氛使用。

在简单气体中，与有色金属熔体最易发生作用的是 H_2 、 O_2 。在复杂气体中，与有色金属熔体易于发生作用的是 H_2O (汽)。下面讨论限于低浓度下产生的气体与金属之间的相互作用。图 1-1 示意地表示了值得注意的范围，即气体通过液-固、液-气及固-气界面的传递；气体溶质在固相和液相中的迁移；气泡的形成和卷入。

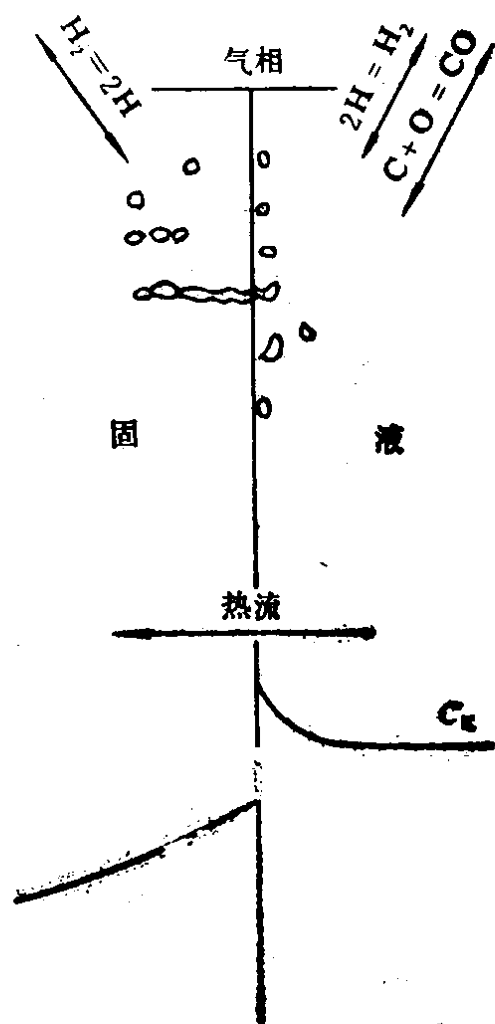


图 1-1 气体与金属相互作用的示意图【8】

二、简单气体的溶解度

纯金属的平衡溶气量主要决定于温度和气体的分压力。以简单气体 H_2 为例。当一纯金属与一已知 H_2 分压的气相建立平衡时，气相中主要含 H_2 ，而金属相中主要含溶解状态的单原子氢 H 。表示此两相平衡的主要反应可写为：



按西华特定律 (Sievert's Law) 将式 (1-2) 中的平衡常数表示为：

$$K = \frac{[H]}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (1-3)$$

式中 K ——与温度有关的平衡常数；

$[H]$ ——溶解氢的活度，在所讨论的低溶质浓度条件下，

可以浓度代替活度，亦即表示溶解氢的浓度；

P_{H_2} —— H_2 的分压。

由式 (1-3)，金属或合金中的平衡溶氢量又可用以下主要参数表示：

$$[H] = K \sqrt{P_{H_2}} = e^{-\Delta G^0/RT} \sqrt{P_{H_2}} \quad (1-4)$$

式中 ΔG^0 ——氢按式 (1-2) 反应而溶解的标准吉布斯 (Gibbs) 自由能；

R ——气体常数；

T ——绝对温度。

考虑到
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (1-5)$$

式中 ΔH^0 ——氢的标准溶解焓；

ΔS^0 ——氢的标准溶解熵。

故由式 (1-4)、(1-5) 得

$$\ln[H] = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{1}{2} \ln P_{H_2} \quad (1-6)$$

由于 ΔH^0 和 ΔS^0 与 P_{H_2} 及 T 无明显依赖关系，所以依据式 (1-6) 可将氢在金属中溶解度表示为：

$$\ln[H] = -\frac{C_1}{T} + C_2 + \frac{1}{2} \ln P_{H_2} \quad (1-7)$$

式中 C_1 、 C_2 为与金属种类有关的不同的常数。

图 1-2 是氢在铝、铜、镁、镍中的溶解度随温度变化关系的示意图。

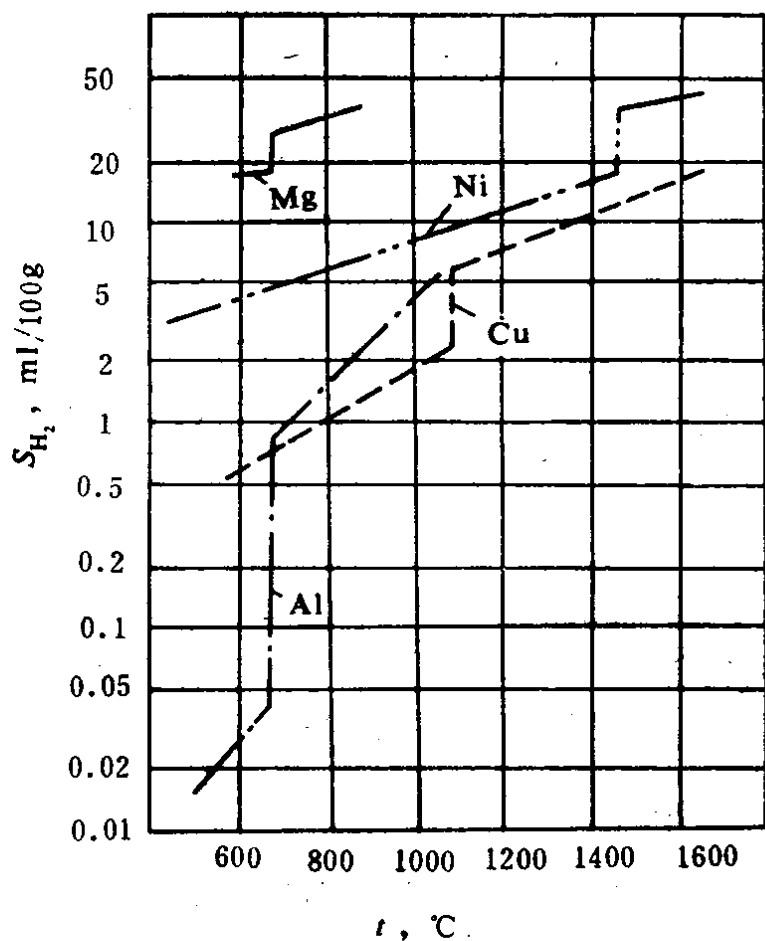


图 1-2 氢在铝、铜、镁、镍中的溶解度^[2]

由图可见，氢在这些金属中溶解度曲线在形状上有一个突出的特征，即在金属熔点处溶解度有个突然变化，氢在熔点液态金属中的溶解度远高于在熔点固态时的溶解度。

应该指出，在一定压力条件下，溶解度与温度关系决定于溶解热 ΔH 的符号。一般金属吸收气体为吸热反应，即 $\Delta H > 0$ ，溶解度随温度的升高而增加，如图 1-3 所示。铝、铜、镁、镍等金属及其合金溶解氢都属于这一类（见图 1-2）。当气体溶解过程是放热反应时，即当 $\Delta H < 0$ 时，溶解度随温度的升高而降低，如图 1-3 所示。钛、锆、钽、钼、钨等金属溶解氢就属这一类（见图 1-4）。

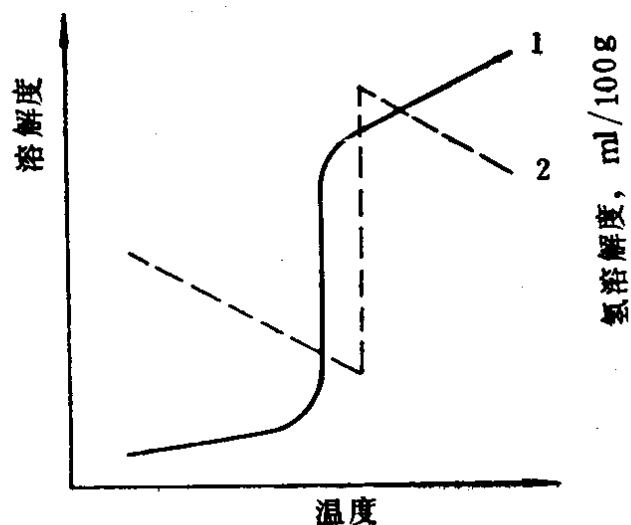


图 1-3 热效应和温度与气体溶解度关系示意图^[4]

1—吸热溶解; 2—放热溶解。

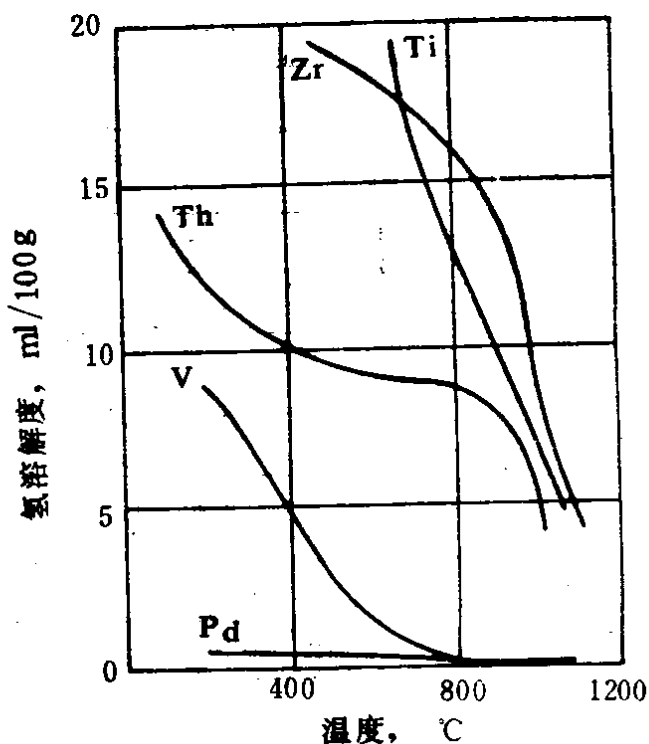


图 1-4 氢在钛、锆、钍、钒、钯中的溶解度^[4]

还应指出，合金元素对氢在金属中的溶解度将产生影响。其一，可能使溶解度曲线升高或降低；其二，由于合金元素的加入而形成一个液、固平衡共存的温度区，改变了溶解度曲线在熔点处的突然变化。在液-固相区内溶解度曲线的形状决定于状态图上液-固相线的范围。

上述讨论也适于其它双原子气体的溶解。然而，金属中气体的溶解度不能随气体分压的升高而无限增加。在每一种情况下，当气体溶质浓度升高到能析出一凝聚相时，便达到了极限溶解度。

三、气体在液相和固相间的分配

除了描述金属相与气相之间平衡的反应式 (1-2) 外，无气相时气体在金属液相、固相之间的相互平衡可用下式表示：



式 (1-8) 规定了一种气体溶质在两个金属相之间的分配:

$$\frac{[H]_{\text{固}}}{[H]_{\text{液}}} = K_s \quad (1-9)$$

平衡常数 K_s 决定于温度和具体合金系, 但对于所有重要的合金系, 都小于 1。除氢而外的其它气体也具有类似行为。由于 $K_s < 1$, 金属及合金在凝固向前推进时, 通过分配作用, 气体溶质在液体中的浓度不断增加。因此, 液体中本来比较低的溶解气体量, 在凝固的最后部位仍然可以因为过量气体而形成气孔。

四、金属与复杂气体间的化学反应

复杂气体 (如 CO , CO_2 , H_2O , NH_3 , SO_2 , H_2S) 在金属中的溶解与简单气体的溶解相似, 其中所溶解的气体在金属相中通常完全分解, 即:



其主要差别在于每个所溶解的组元量彼此相关。

$$[X]^2[Y] = K_s P_{\text{X}_2\text{Y}} \quad (1-11)$$

对于一个给定的 $P_{\text{X}_2\text{Y}}$ 值, X 增加时 Y 减少。图 1-5 表示了

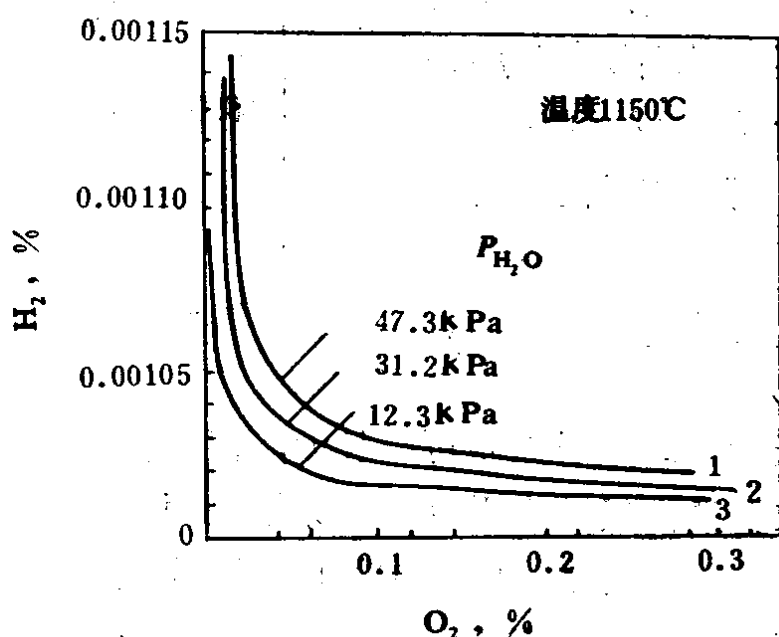


图 1-5 铜液中氢、氧含量关系^[34]