

合金熔炼及鑄造

王义虎等編

哈尔滨工业大学

1961.7

合金熔炼及鑄造

編輯者：北京航空學院王义虎等

出版者：哈爾濱工業大學教材出版科

印刷者：沈陽部隊印刷廠

1961年7月第一次印刷 印數1—290

目 录

第一章：熔炼的一般問題.....	1
§ 1. 熔炼的一般过程.....	1
§ 2. 金属与气体的作用.....	1
§ 3. 金属的氧化.....	4
§ 4. 金属的吸气.....	13
§ 5. 熔剂.....	28
§ 6. 熔融金属与炉衬的相互作用.....	36
§ 7. 合金元素的加入方法.....	38
第二章：輕合金的熔炼与鑄錠.....	47
鋁合金熔炼.....	47
§ 1. 熔化鋁合金用的炉子.....	47
§ 2. 熔化前的准备工作.....	49
§ 3. 熔炼工艺.....	51
§ 4. 几种主要工业鋁合金的熔炼工艺特点.....	53
§ 5. 鋁合金废料的回收.....	54
鎂合金熔炼.....	55
§ 1. 熔炼鎂合金用的設備.....	55
§ 2. 熔化前的准备工作.....	57
§ 3. 鎂合金的变质处理.....	58
§ 4. 鑄造鎂合金的熔炼工艺.....	60
§ 5. 变形鎂合金的熔炼工艺特点.....	60
§ 6. 鎂合金切屑的回收.....	61
§ 7. 鎂合金熔化的安全技术.....	61
鋁及鋁合金的鑄錠.....	62
§ 1. 鑄錠之基本要求.....	62
§ 2. 鋁及鋁合金錠之浇鑄方法.....	68
§ 3. 鋁合金之連續鑄錠.....	75
§ 4. 連續鑄錠时之热交换.....	78
§ 5. 連續鑄錠时之凝固层深度.....	79
§ 6. 連續鑄錠时之結晶速度.....	84
§ 7. 連續浇鑄时之温度分布.....	86
§ 8. 由液相到固相过渡区之大小.....	89
§ 9. 結晶速度与过渡区对于鑄錠机械性能之关系.....	91
§ 10. 主要鋁合金之連續鑄錠技术.....	93

§ 11. 鋁及鋁合金鑄錠之偏析	98
§ 12. 鑄錠之結晶組織	103
§ 13. 鑄錠凝固時之收縮、残余应力及裂縫	107
鎂合金鑄錠	121
§ 1. 在生鐵和用水冷却的錠模中鑄造	121
§ 2. 沉入鑄錠法	122
§ 3. 半連續鑄造法	122
第三章：鈦基及鉬基合金的熔煉与鑄錠	124
§ 1. 概論	124
§ 2. 电弧炉的构造	125
§ 3. 电弧特性	128
§ 4. 非自耗电电极电弧炉化鈦	136
§ 5. 自耗电电极电弧炉化鈦	137
§ 6. 感应电炉化鈦	144
§ 7. 熔化鈦合金的其它方法	146
§ 8. 鉬基合金的熔煉	148
第四章：鋼的熔煉及鑄錠	151
鋼的熔煉	151
§ 1. 电弧炉煉鋼	151
§ 2. 鋼的感应炉熔煉	171
§ 3. 鋼的真空熔煉	185
鋼的鑄錠	190
§ 1. 鋼錠的結構	190
§ 2. 鋼錠的收縮	193
§ 3. 鑄錠的偏析	195
§ 4. 鋼錠模	196
§ 5. 保温帽	199
§ 6. 鋼錠的澆鑄工艺	199
§ 7. 鋼錠的缺陷及防止	202
§ 8. 鋼的真空处理	204
第五章：銅合金熔煉	206
§ 1. 銅合金熔煉特点	206
§ 2. 制备銅合金的炉料	206
§ 3. 銅合金的熔煉	207
§ 4. 銅合金的脫氧	209
§ 5. 銅合金的精煉	209
第六章：高温合金的熔煉	210
§ 1. 概述	210

§ 2. 冶炼概要.....	210
§ 3. 冶炼设备.....	212
§ 4. 电弧炉生产耐热合金概述.....	213
§ 5. 高频炉(无心感应炉)生产耐热合金概述.....	216

第一章 熔煉的一般問題

§ 1. 熔煉的一般過程

在本課程中所要講述的金屬種類很多，有輕有色金屬（鋁、鎂）、高熔點金屬（鈦、鉕、鎳、鈷）及黑色金屬。每種金屬的熔煉過程都各有其特點。但是概括而言，各種金屬的熔煉過程，大致可以歸結為以下幾個環節。

準備工作 { 準備原材料（初次金屬、回用料、中間合金。）
準備熔煉設備及工具。
準備輔助材料（熔劑、變質劑、脫氧劑、精煉劑） } —

— 熔化 — 調整成份 — 精煉 { 除氣
除雜質 } — 脫氧 — 變質 — 調整溫度 — 澆注。

這只是一個一般的過程，對某些金屬而言，有個別環節可能是不需要的。

對每個環節而言，都有些共同的規律，在這些共同規律之下每種金屬又各有其特殊的表現形式和特殊的規律。為了便於系統地、有規律地掌握有關熔煉方面的知識，我們將其中一些具有普遍意義而又對熔煉過程及產品質量影響較大的某些環節，如中間合金的配制，熔劑的選擇及製備，氧化及脫氧，吸氣及除氣，耐火材料的選用等先加以分析，闡明其共同規律，然後再分別研究每種金屬熔煉工藝的過程及其各自特點。

§ 2. 金屬與氣體的作用

在熔煉及鑄錠的過程中，金屬經常要與氣體或含氣的物質相接觸，因而與這些氣體發生溶解或化合作用。被溶解或結成化合物的氣體在某些條件下又可能析出或分解，有的排出金屬之外，有的以氣泡或非金屬夾雜物的形態留存於金屬之中。這些以化合、溶解或氣泡的形態存在於金屬中的氣體，對熔煉過程及產品的質量均有重大的影響。因此詳細地研究金屬與氣體的作用，是熔煉工作中的一個重要課題。

金屬中的氣體含量有兩種表示方法，一種是百分重量，另一種是 100 克金屬中所含的標準狀態（ 0°C ，760 毫米汞壓力）下的氣體體積。

2-1. 氣體與金屬作用的形式，及其對熔煉過程與產品質量的影響

在熔煉過程中常遇到的氣體有 N_2 、 O_2 、 H_2 、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 SO_2 及某些碳氫化合物。

一般說來，分子或化合物是很難溶解在金屬中的。氣體只有分解成原子狀態才能溶解於金屬之中。 N 、 H 、 O 在大多數金屬中都有程度不同的溶解度。氫原子由於其體積小，在金屬中的擴散異常迅速，溶解度較其他氣體為大，溶解過程也進行得很快。金屬吸氫後常使其性能變脆，例如鋼中含氫過多有所謂“氫脆”現象，因此鑄態鋼胚在變形加工前常常要進行“去氫回火”。鈦中含氫也會使其性能變脆。大部份金屬在溫度降低以及由液態向固態轉變時，氫的溶解度要降低。析出的氫氣如果不能排至金屬體外，則

遺留在金屬中形成气泡，削弱了金屬的強度，嚴重時就會使產品報廢。值得提出的是氫的這種影響，在變形合金中有时還要比在鑄造合金中為大。例如在鍛鋼中，金屬較為致密，氫就集中地在個別含有夾雜、偏折或有縮孔及晶間孔洞的地方析出，造成了很大的壓力，超過了金屬的強度，使金屬發生裂紋（即通常所謂白點）嚴重地影響了鋼的質量。在鑄件中由於孔洞較多，氫分散於各洞內，因而就不致在個別地方形成很大壓力以至將金屬撕裂。

N_2 、 H_2 也能與某些金屬作用生成氮化物及氫化物。在實際生產中影響重大的是氧化。氧化作用在某些熔煉過程中起着有益的作用，構成了熔煉過程中的一個環節。例如煉鋼時正是利用氧化作用降低存在於生鐵中的 C、S、P、S 總雜質的含量。沒有氧化，鐵就不會成鋼。在化銅、鎳及某些銅合金鎳合金時，為了避免金屬在熔化過程中吸氫，常常要有意造成一種氧化氣氛，使金屬微微氧化。但是氧化作用給熔煉過程帶來更多的是一些困難。首先它造成了金屬的氧化損耗，白白損失了一部份金屬（當然，熔化時的損耗不僅僅是由於氧化。扒渣、飛濺、揮發等都造成了金屬的損耗。）其次，由於各種元素對氧的亲和力不同，在合金中的濃度不同，因而氧化損耗也各異，這就使合金成份在熔煉過程中有所變化，而使成份的準確控制發生困難。銅基、鋁基、鎂基合金在熔化時各元素的損耗範圍參看表 1。對某些合金而言，如果不採取防止氧化措施，熔煉

表 1 合金熔化時各種元素的損耗率

合金名稱	金 屬 元 素											
	Al	Cu	Zn	Si	Mg	Mn	Sn	Ni	Pb	Be	Ti	Zr
鋁合金	1.0—5.0	0.5—1.5	1—3	1—10	2—4	3.5—2	—	0.5—1	—	—	10—20	—
銅合金	2—3	1—1.5	2—5	4—8	—	2—3	1.5	1.2	1—2	10—15	30	3—10
鎂合金	2—3	—	2	1—10	3—5	5—10	—	—	—	10—20	—	3—5

就無法進行。例如鎂合金會由於氧化而燃燒，鋁合金會由於氧化而揮發，鋁合金、鈦合金即使含微量氧也會使金屬變脆而報廢。含有氧的銅較脆， Cu_2O 分布在晶粒邊界上使金屬的變形加工性能變壞。 Ni 合金中的 NiO 也有類似的影響。銅中含氧易患所謂“氫病”，當氫與 Cu_2O 相遇時生成水汽，水汽在金屬中不能溶解，力圖析出而在金屬內造成顯微裂紋。 Ni 合金中也有類似情況。鋼中脫氧未盡，澆入鋼錠模中後，溫度降低， FeO 與 C 作用生成 CO 气泡，使鋼沸騰向形成“沸騰鋼”。鋁合金中脫氧未盡時所得鑄錠含有很多孔洞。氧與某些金屬能形成穩定的熔點極高的氧化物，如 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 等。這些質點如果留存在金屬中也會削弱了金屬的受力面積；造成了應力集中，降低了金屬的機械性能。

H_2O 與高溫的活性金屬接觸後，被金屬還原，一方面造成了金屬的氧化，另一方面新生態的原子氫常是構成金屬吸氫的主要來源。 CO_2 、 SO_2 、對金屬呈氧化作用，分解所生的 C 與 S 可與某些金屬形成碳化物及硫化物。CO 對熔煉過程的影響不大。碳氫化合物分解後所生成的氫能溶解於金屬中。

存在於金屬中的气泡，無論它所含的是什麼氣體，對金屬都有不利的影響。它削弱

了金屬，造成了应力集中，在气泡中的压力很大时甚至造成显微裂纹。

2-2. 氢体的来源

金屬中的气体主要来自以下几个方面。

1. 炉气。熔化炉中的气体，长时间与液态高温金屬相接触，是最主要的气体来源。根据炉子所用的燃料、燃烧情况、炉子构造的不同，炉气的成份也不同。如果燃烧完全无过剩空气，可以根据燃料的化学成份算出炉气的成份，但是实际上往往不能作完全燃烧，因而实际成份与理論成份相差很大。对熔化而言炉气性质的两个最重要标志是其氧化性质及水蒸汽的含量。含 O_2 、 CO_2 、 H_2O 較多者呈氧化性，含 CO 、 H_2 較多者呈还原性。介于其間者为中性。但是这种区分只是大致的，没有一个严格的范围。它与金屬的性质及温度尚有关系。例如 CO_2 及 H_2O 对銅而言为中性的，而对 Ni 、 Mg 、 Al 、 Ti 等金屬而言則为氧化性的。一般地说，在焦炭炉中的气氛多为还原性的，在电阻加热的坩埚炉及反射炉中为中性或氧化性的，用燃料加热的反射炉其气氛是可变的。炉气中的水气常是金屬吸氢的主要来源。水汽来自以下几个方面（1）燃料，（2）空气，（3）耐火材料，（4）炉料。

2. 耐火材料。耐火材料一般由鈣、鎂、鋁、硅、鉄、鉻等元素的氧化物組成。如果被熔金屬氧化物的分解压力小于耐火材料氧化物的分解压力（即前者比后者稳定）則金屬可能与耐火材料发生反应而被氧化。新砌炉衬未經彻底烘干，含有大量水汽。

3. 原材料中带入者。

一般的金屬中都含有或多或少的气体。某些材料的初次金屬含中因沒有含气量的限制，在使用这些材料时应注意其含气量所生的影响。实际工作中的經驗表明，使用下列材料时应特别注意其含氢量。

1) 某些电解产物，如电解銅，电解鎳，以及电解錳中的含氢量甚高。因此用上述材料配裝銅合金、鎳合金，或裝备鋁类中間合金，或向鋼中加入时，就会带进去大量的氢气。

2) 在化鋁化鎂时广泛使用中間合金（包括硅鋁明），中間合金的制备温度較高，含气量因而也較高。例如含 5% Zr 的鋁鋯中間合金含氢量达 44.4 厘米³/100 克，而一般鋁合金中含氢量均在 0.5 厘米³/100 克以下。

3) 炼鋼中所用的鉄合金除鉻鉄、錳鉄外含氢量均較高。尤其是硅鉄，它在空气中能吸收水份，含有大量水汽及氢。在炼鋼时加入未經充分烘烤的鉄合金会代入大量氢气。

鋁合金表面的氧化膜有很强的吸水性，尤其是在潮湿的空气中擱置过久，表面吸附的气体量甚大。鎂合金也有类似情况。海綿鈦、鎢粉由于表面积很大，因此表面吸附之气体也就很多。

金屬表面的锈蝕，为一种含水的氢氧化物，能代入大量的气体。計算表明占金屬重量 1% 的鉄锈，能代入比金屬体积大 20 倍的氢气。

金屬表面的油污、水份更是气体的明显来源。

4. 熔剂中所带入者。在熔炼輕合金时，广泛使用碱金屬及碱土金屬的氮盐或氟盐

作为熔剂。这些盐类（尤其是氯盐）大多具有吸水性，处理不当，便会带入气体。在炼钢时使用的 CaO 熔剂，也极易吸水而成消石灰，加入炉中后分解而放出大量气体。

5. 工具设备中所带入的。

熔化工具如有不經烘干很容易将水汽带入。尤其是在化铝时，工具上常涂有一层涂料，更需要彻底烘干。炼钢时如出钢槽、盛钢桶烘烤不够，也会带入气体。

6. 金属在浇注过程中所卷入的气体，以及铸型中所生的气体，不在本課中討論。

§ 3. 金属的氧化

3-1. 金属与氧的亲合力

不同金属对氧的亲合力不同。在有些熔炼铸造的书籍中（如 К. Н. Милцын 等人著的“Плавка И Литье Цветных Металлов И Сплавов”。荣科等人編著的“有色金属铸造原理”）是用金属的氧化生成热来表示金属与氧的亲合力。这是不正确的。正如涅淪斯特所指出的那样，反应的亲合力应当用发生反应时等压位（即自由能）的变化来表示。等压位与生成热之間有一定的关系，但二者不能混淆。

$$\Delta Z^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

式中： ΔZ^0 ——标准等压位变化

ΔH^0 ——标准生成热

ΔS^0 ——标准熵变

T ——反应过程的温度。

只有在 $T \rightarrow 0^\circ K$ 时 $\Delta Z^0 \rightarrow \Delta H^0$

而且实际上用 ΔH^0 作了判断标准时，在某些情况下就会碰到无法解释的现象。例如，以铍与镁而論。就生成热而言， $\Delta H_{MgO} = -146.1$ $\Delta H_{BeO} = -138$ ，（引自荣科等編著的有色金属铸造原理）氧化镁的生成热大于氧化铍者，似乎镁比铍更容易氧化。实际上不然。我們都知道，往镁中加入微量的铍（0.002%）則由于铍对氧的亲合力大，优先氧化，防止了疏松的氧化镁薄膜的生成而大大地遏制了镁的氧化速度。如果比較二者的等压位变化，則可以看出生成 BeO 时等压位的降低要大于 MgO 生成时等压位的降低，（见图 2）。 Be 对氧的亲合力比镁大。

大多数情况下，由生成热所断定的元素对氧的亲合力次序还是正确的。因此各元素的氧化生成热表仍有一定的参考价值。

等压位的变化与温度有关。几种常見元素氧化时等压位的变化与温度的关系见图 1—3。此图对于解释金属的氧化特性，选用脱氧剂，选择熔化金属用的耐火材料都很有帮助。从图中还可以看出用 C 对金属进行脱氧的温度条件， H_2O 、 CO_2 、 CO 等气体对金属的氧化性能等问题。

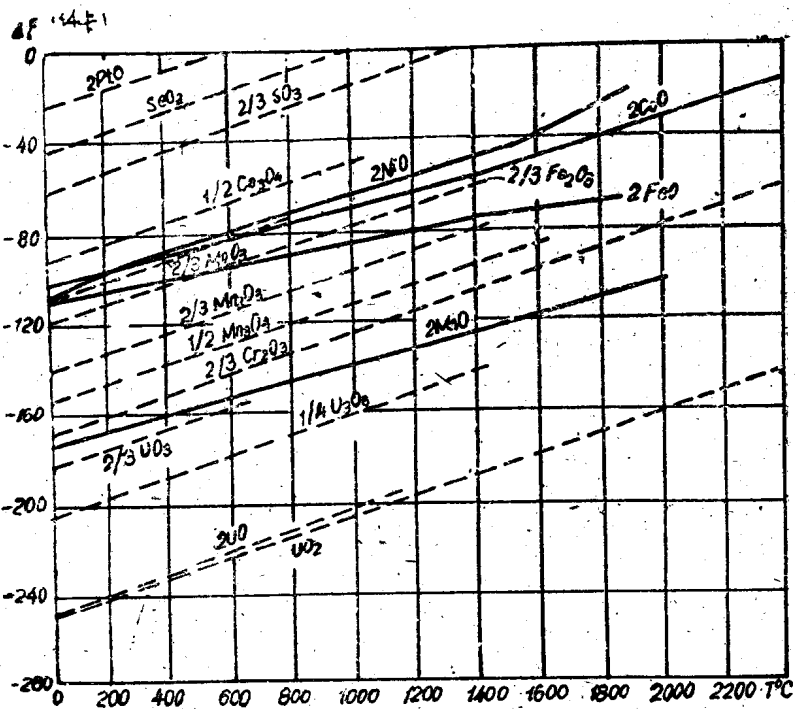


图1 各元素生成氧化物时的自由能变化

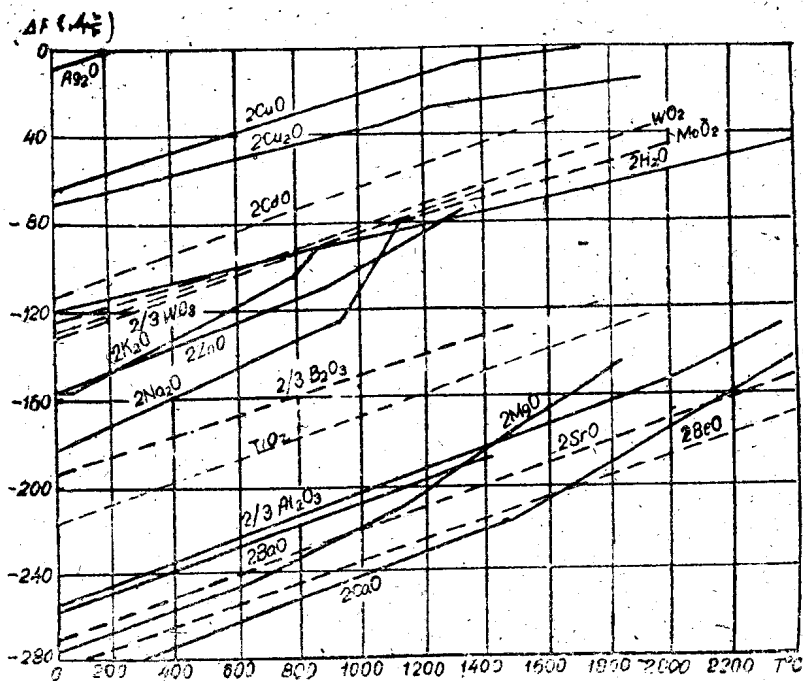
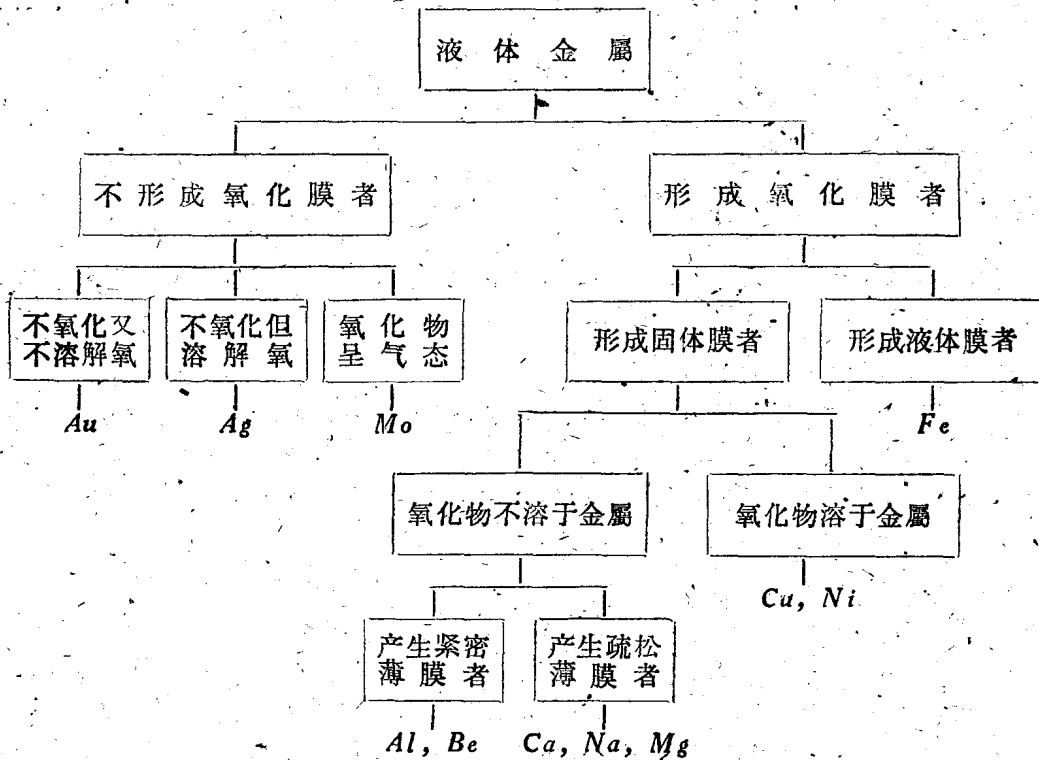


图2 各元素生成氧化物时的自由能变化

3-2. 氧化产物对氧化过程的影响

金属与氧的亲合力决定了金属氧化的热力学性质。而金属氧化的动力学则为所形成氧化物的性质所支配。

金属被氧化后所生成的氧化膜对金属的继续氧化过程有很大的影响。液体金属在氧化气氛中的表面情况各不相同，可分类如下：



1. 在氧化气氛中根本不与氧作用的金属甚少，只有 Au、Pt 等少数金属。
2. 不氧化，但氧可以溶入金属中。其溶解速度及溶解量服从一般的溶解规律。银属于这一类金属。
3. 氧化产物极易挥发者，如 Mo (Mo_2O_3 的沸点为 $1155^\circ C$)。如果不采取防护措施，则钼在高温下呈直线氧化，很快就全部氧化完。
4. 产生液态氧化膜者，如铁。FeO 在炼钢的温度下呈液态。FeO 依靠扩散而溶解于钢液中，直到与炉渣中的 FeO 相平衡。
5. 产生的氧化物在熔炼温度下虽然为固体，但可以溶于液态金属中因而没有保护作用。例如化铜时，生成的 Cu_2O 可以溶于铜中，在 Cu_2O 含量达 15% 时，液熔体将发生分层，铜在 Cu_2O 中的液溶体处于表面， Cu_2O 在铜中的液溶体处于下层。铜的继续氧化依靠扩散来进行。
6. 在金属表面生成不溶性的固体薄膜。此种薄膜的紧密度对氧化进程有很大影响。

响。氧化膜的紧密程度决定于氧化物的体积 $V_{\text{氧}}$ 与生成此氧化物的金属体积 $V_{\text{金}}$ 之比 α 。

表2 一些普通金属的 α 值

金属名称	Cu	Fe	Ni	Zn	Pb	Be	Si	Al	Sn	Mg	Ca	Nb	K
α 值	1.74	2.18	1.50	1.64	1.27	1.68	1.88	1.27	1.33	0.78	0.65	0.58	0.45

$$\alpha = \frac{V_{\text{氧}}}{V_{\text{金}}} = \frac{W_{\text{氧}} \cdot d_{\text{金}}}{W_{\text{金}} \cdot d_{\text{氧}}}$$

式中： $W_{\text{氧}}$ ——氧化物分子量。

$W_{\text{金}}$ ——金属原子量。

$d_{\text{氧}}$ ——氧化物密度。

$d_{\text{金}}$ ——金属密度。

在熔化温度下，由于金属和氧化物的密度不确实，计算 α 值有相当困难。因此用室温时的密度 $d_{\text{氧}}$ 和 $d_{\text{金}}$ 来近似的计算 α 值。

一些普通金属的 α 值如表2所示。

如 $\alpha < 1$ ，氧化膜呈疏松多孔状，氧可以通过氧化膜的缝隙而直接到达金属，成直线氧化。

$$W = kt$$

式中： W ——氧化产物重量

t ——氧化时间

k ——常数，依金属性质及温度不同而定。

镁就是属于这一类的金属。其氧化特性曲线如图4所示。在0-1段内成直线氧化。随着氧化膜加厚，散热困难（氧化镁导热性差），金属氧化时放出的热量使温度提高，氧化过程因而加速，如此循环作用以至达于燃烧（即曲线1以上的一段）。因此化镁时防止氧化是一个很重要的问题。

如 $\alpha > 1$ ，氧化膜为致密的，氧化依靠扩散而继续进行。一方面是外层的氧原子通过氧化膜向内扩散与金属作用，另一方面是内部的金属原子通过氧化薄膜向外扩散与氧气作用。扩散的速度由扩散定律决定，扩散率与厚度成反比。如氧化膜的厚度为 x ，在 dt 时间内被氧化的金属重量为 dw ，则

$$dw = \frac{a}{x} dt \quad a \text{ 为一常数。}$$

被氧化金属的重量与厚度成正比。 $w \propto x$ ，即 $x = bw$ ，代入上式：

$$dw = \frac{a}{bw} dt$$

$$w dw = k dt$$

积分后得：

$$w^2 = kt$$

这就是說，氧化服从拋物綫規則，随着时间的延长氧化速度減慢。

鋁就是属于这一类金属。因此虽然鋁对氧的亲合力极大，但是当氧化膜增至 2000 \AA 以上时，氧化作用实际就停止了。所以，从氧化的观点来看，鋁可以在空气中进行熔化，而不必采取特殊的防护措施。

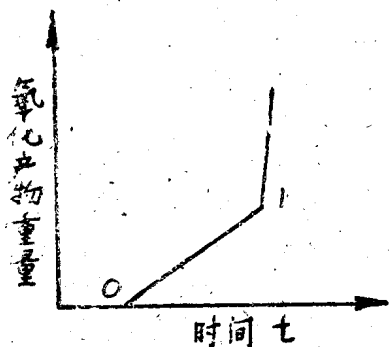


图4 鎂的氧化特性曲綫

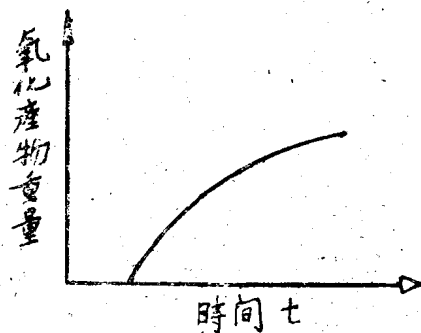


图5 鋁的氧化特性曲綫

但是在某些情况下，金属的氧化速率并不符合上述的简单关系。有时，虽然 $\alpha < 1$ ，但是在一定的条件下氧化膜可能抵抗住拉应力而不致破裂，对金属起保护作用。例如鎂在氧化的初期氧化膜还不厚时就是这样。鎂在室温时表面生成的氧化膜对鎂有保护作用。有时，虽然 $\alpha > 1$ ，但生成的氧化膜較脆，承受不住压应力而破碎，保护作用消失，氧化速率須用更复杂的关系来表示。鈦的氧化就是属于这种情况的一个例子。

鈦在氧化时可以生成 TiO ， Ti_2O_3 ， TiO_2 一系列的化合物。以 TiO 及 TiO_2 而論，其密度分别为 $d_{TiO_2} = 4.26$ ， $d_{TiO} \cong 4.78$ 。 Ti 的密度为4.51，原子量为47.9。代入上述計算 α 的公式可得：

生成 TiO_2 时： $\alpha_1 = 1.76 > 1$ 。

生成 TiO 时： $\alpha_2 = 1.26 > 1$ 。

可見不論是在那种情况下 α 均大于1。实际情况表明，在低温时鈦表面生成的氧化膜确有保护作用，在此阶段氧化服从拋物綫規則。因此鈦在低温时对氧的作用是比较稳定的。但是当温度超过一定限度后，生成了厚而脆的氧化膜，經受不住压应力而破裂，保护作用消失，氧化轉入直綫法則。发生这个轉变的温度，不同作者所指出的范围有一些差别，大体上是在 600°C — 800°C 之間。鈦在液体状态的氧化特性研究得还很不够，不过有一点是肯定的，氧化得很厉害。

3-3. 合金的氧化

关于熔融合金的氧化，实验工作还做得很少。从已经研究过的一些情况知道，熔融合金的氧化特性，因加入其它元素而可能有所改变。有时甚至加入少量的合金元素，其氧化特性即有很大的改变。

在合金組元中，与氧亲合力較大的元素将优先被氧化，其所生氧化膜的性质，就控制着氧化过程。例如在鋁合金中当含鎂量超过1.5%时，則氧化膜全由氧化鎂构成，失

却保护作用，合金氧化得很厉害。因此在化Al8及Al13等含镁量较高的合金时。防止氧化就是一个很重要的问题。在这一类合金中加入少量的Be(0.02%)，氧化即基本上被遏止，这是因为生成BeO时其 $\alpha > 1$ ，因而有保护作用。加Be量达0.5%时，其表面即全为氧化铍，氧化作用完全被遏止。在熔化镁合金时也有类似情况。向镁中加0.002%的Be就能显著地降低其氧化性能。加入铈与镧也有类似的效应。

含有铝、硅、锌、镁的铜合金，其氧化性质受这些元素的影响很大。黄铜中的锌由于沸点很低，挥发损失很大。向黄铜中加0.5%的铝，则由于蒸发和氧化而损失的锌就大为降低。化磷青铜时，它的表面生成一层磷酸亚铜的液体渣，没有保护作用，如果加入一些硅，就会在表面生成一层坚韧的保护膜。在铜镍合金中随着合金含镍量的增加，其氧化特性也逐步近似于镍。

基于以上的原则，曾进行一系列的研究工作，希望用加入合金元素的方法来改善铜合金的抗氧化性。加入Si、Al、Cr、Ti、Ni后确能改善其抗氧化性，但加入量不多时效果不很显著，加入量太多，又对钨的耐热性降低很多，在这方面还没有什么大的进展。

各组元在合金中对氧化作用所起的影响是一个复杂的问题，不能全用上述的规律简单概括。例如往镁合金中加入铝、铜、镍、锌后将显著加速其氧化过程。向钛合金中加入5%（原子）的Al、Fe、Zr、Sn、W后，测定这些元素对于钛合金在750°—900°C间的氧化速度的影响，其结果如图6所示。由图可见，只有Al、W二元素能降低钛合金在900°C时的氧化速度。在其它情况下则都是提高了钛的氧化速度。

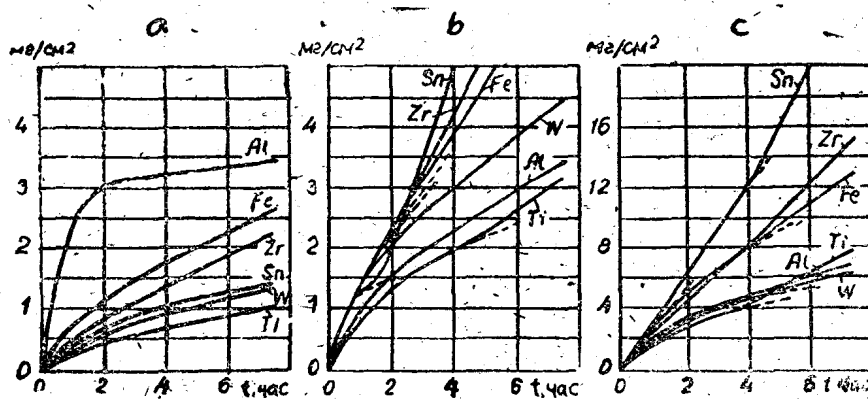


图6 加入5%（原子）的合金元素后，对钛合金氧化速度的影响

a: 750°C

b: 850°C

c: 900°C

3—4. 防止氧化的措施

1) 使用干净的炉料。炉料表面的锈蚀和附着的砂子、泥土、油垢及水份等物质都会代入氧化物而使合金氧化，因此熔化前应将炉料清理干净并充分烘干。

2) 避免使金属过热和搅动。温度愈高，氧化愈激烈。金属在搅动时，氧化膜破裂，保护作用消失，并使氧化膜混入金属之中。因此液态金属应避免不必要的过热和搅动。

3) 控制炉气气氛。包括两个方面, 一方面是使炉气呈中性还原性; 另一方面是使气氛儘量稳定, 避免高温气流冲刷金属表面。从这个意义上来看, 坩埚炉优于反射炉, 电阻加热的反射炉优于燃料加热的反射炉。在气氛性质的控制上, 避免氧化和避免吸气的要求是矛盾的。在实践上只有那些对吸气极不敏感的合金如黄铜, 才在还原气氛中熔炼。

4) 表面撒一层熔剂。在有色金属的熔炼过程中, 广泛的使用熔剂以防止金属的氧化、吸气, 并在某些情况下起精炼作用。熔剂所起的作用是多方面的, 另有专章叙述。

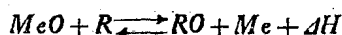
5) 与液体金属接触的工具设备应充分烘干, 不含水份。

6) 往合金中加一些能生成保护性氧化膜的金属元素, 以改变氧化膜的性质。在这方面必须同时考虑到该金属引入后对合金其它性能的影响。例如往镁合金中加 Be 超过 0.002% 时, 就会引起晶粒长大, 使合金机械性能降低。

3—5. 脱氧及排除氧化夹杂的措施

在炼钢时为了去除杂质先要进行一段氧化熔炼。在化铜基镍基合金时为了防止吸气在熔炼过程中也要有意使合金氧化。但是如果这些氧留存在固态金属中, 则它们对合金性能有极其不利的影响, 因此在熔炼的后期必须进行脱氧。由铜粉压制成的电极含氧量很大, 铜中含氧超过 0.003% 就会使合金变脆, 因此在熔炼过程中也必须脱氧。氧在铝、镁中的溶解度很小, 所生氧化物成不溶于金属的固态。钛中的氧很难排除出来。因此这几种金属在熔化时不进行脱氧。

还原剂加入金属中后发生下列反应。



式中: R ——还原剂。

RO ——还原剂生成的氧化物。

Me ——熔化的金属。

MeO ——金属氧化物。

反应常数
$$K = \frac{[MeO][R]}{[RO]}$$

选择还原剂时应考虑以下的几点。

1. 还原剂应当比熔化金属对氧的亲合力为大。各元素对氧的亲合力可由图 1—3 看出来。由图可知, 对 Cu, Ni, Fe 而言, 可作为他们还原剂的元素很多。其中尤其是铜, 最容易还原。在熔化合 Al, Sn, Zn, Si 等元素的铜合金时, 根本用不着再另加脱氧剂。 Ni, Fe 的氧化物就比较稳定了。因此在还原 Ni 合金或钢时, 要用复合的还原剂。例如还原 Ni 时, 要先用 Mn 初步脱氧, 再用 Mg 进一步脱氧。在钢脱氧时, 要先用锰铁硅铁脱氧, 再用铝脱氧。对 Ti 而言, 比 TiO 还稳定的氧化物就很少了。实际上 Ti 中的氧是很难排除出来的。

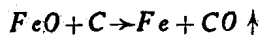
由图可见, 生成 CO 时等压位的变化有一个特点, 就是温度愈高时, 等压位的降低愈厉害。所以只要给予足够的温度, C 可以还原任何金属。 C 在炼铝的高温下能还原 Me_2O_3 的性能被成功地用在铜合金的脱氧上。反应 $TiO + C = Ti + CO$ 在极高的温度下也

能进行。正是利用此点，可以往 Ti 中加过量 C ，在极高温下使反应进行到底，测定 CO 气体的量就可以算出 Ti 中的氧含量。但是在熔炼钛的温度及钛中允许的碳含量之下，反应进行得很少，实际上不能达到去氧之目的。

2. $[R]$ 的浓度愈大， $[RO]$ 的浓度愈小，则还原作用将愈彻底。也就是希望还原剂能溶解于金属，而还原产物应不溶于金属液体或者是溶解度很小。碳在铜中的溶解度极小，这就解释了化铜时为什么不用 C 来脱氧。

3. 为了便于将不溶于金属中的 RO 排除出去， RO 最好是液体或气体。

在化铜时有一种很方便的脱氧方法叫做“青木还原法”。将青木（未枯干的树枝）插入铜液中，由青木中蒸发出的 H_2 、 CO 、 CH_4 等气体与铜中的氧作用生成 H_2O 、 CO_2 等气体而排出液体金属之外。另一种最常用的方法是用磷铜脱氧。将含 7~10% P 的磷铜加入铜液中后，磷与氧作用生成气态的 P_2O_5 ，有一部分排出铜液之外，有一部分与 Cu_2O 相遇发生反应： $P_2O_5 + Cu_2O \rightleftharpoons 2CuPO_5$ ， $CuPO_5$ 为液态，可浮至金属表面。所以用磷铜脱氧时效果很好。在炼钢时，有用液体生铁来进行初步脱氧。生铁中的 C 与钢中氧作用。



生成的 CO 气泡排至钢液之外。当用铝、锰、硅等金属元素对钢进行最后脱氧时，往往喜欢用二元或三元的混合脱氧剂。其目的就在于希望脱氧后产物组成易熔共晶，变为液态，以便于排出至金属体外。

用 Mg 对 Ni 合金进行脱氧，用 Al 、 Si 对钢进行脱氧，脱氧产物为固体。由于氧化物与金属之间比重的差别，氧化物浮至金属表面。氧化物上浮的速度服从斯托瓦斯公式。

$$V = \frac{2\gamma^2(\rho_2 - \rho_1)g}{9\eta} \quad (1-1)$$

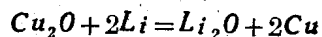
式中： γ —— 氧化物半径。

ρ_2, ρ_1 ：金属及氧化物的密度。

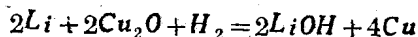
η —— 金属液的粘滞系数。

为了加速氧化夹杂的排除过程，有时向金属液中通入气体，或加入熔剂进行精炼。它们的影响以后还要叙述。

4. 为保证脱氧的完全，金属中自然要有一些过剩的还原剂，它们对合金的性能不应当产生有害影响。比如在化铜时，用青木法脱氧最为简单，但产生的过量 H_2 气易于溶解在铜中使铜中含气量增加，要使过程进行得恰如其份很不容易。所以在熔化铜多半用磷铜进行脱氧。在熔化导电性要求很高的紫铜时，微量的磷就会大大地降低铜的导电性，所以此时最好使用锂。



Li_2O 为固体。如果铜中含有氢， Li 还同时有去氢作用。



生成的 $LiOH$ 为液体。

脱氧剂的加入方式，有撒在金属表面及溶入金属之中两种。