

721067

金属净化技术

张成林 编著

前 言

随着科学技术和工业生产的发展，特别是航天、航空、电子等工业的发展，对金属材料的纯度提出了越来越高的要求，这是因为百万分之几的夹杂物也会对材料性能产生决定性的影响。例如，不把夹杂物和氧化物从铸造前的熔体和轧制锭的熔体中除掉，就不会有铝箔的问世。目前，钢材生产中最大的困难之一是饮料罐头盒的深冲和变薄问题。在钢熔体中，一个微米大小的氧化物和反应产物都会给加工带来不良影响。同样道理，用于飞机喷气发动机部件的优质合金钢只允许有极少量夹杂物。这样，就要求在铸造前对熔体进行彻底的净化处理。

在铸造前，清除熔体中的夹杂物，不论从技术观点还是从经济观点出发都是非常必要的。应除去的夹杂物包括：外来夹杂物、悬浮于熔体表面的和因紊流而裹入熔体内部的氧化物和气体、悬浮于熔体中的耐火材料碎屑以及炉气或各种反应产物，这些夹杂物的大小为1~30微米。可以采用使熔体通过净化器的方法来除去熔体中的非金属夹杂物、氧化物的颗粒和气体。目前，在工业生产条件下，为除去有色金属（主要是铝）和黑色金属中的夹杂物及其他有害质点，已广泛采用了过滤净化方法。

大量的实践证明，金属中夹杂物、气体对其强度、疲劳抗力、耐腐蚀性、应力腐蚀开裂性能均有重大影响，因此，有效控制熔体来提高铸件和轧制件的质量已成为当今各国治

金、铸造及材料工业共同的技术发展目标。利用过滤过程，可以使金属熔体达到相当高的净化水平。目前各国竞相开发过滤工艺，引起人们的极大兴趣。

当前，我国金属净化技术水平较落后，发展速度缓慢，影响许多工业部门的生产。为了促进我国金属净化技术的发展，笔者试图评述最近发展起来的过滤净化及其他各种净化方法、认识净化技术对改善金属熔体质量、提高金属制件性能的重要性，展望净化技术的发展而编写本书。

本书对金属中非金属夹杂物及气体形成过程的机理，及其对金属制件性能的影响、对金属净化过程的基本理论和各种净化方法的原理、以及净化介质的性能及其测定，均作了较系统的论述。

本书是在参考国内外七十余种资料的同时，结合笔者的科研成果编写而成的。

由于作者水平有限，书中缺点错误在所难免，敬请广大读者批评指正。

张 成 林

目 录

第一章 金属中非金属夹杂物	1
第一节 夹杂物的分类及测定.....	2
第二节 夹杂物对金属机械性能及 耐腐蚀性能的影响.....	6
第三节 夹杂物对金属加工性能的影响.....	13
第四节 金属中一次非金属夹杂物.....	16
第五节 金属中二次氧化夹杂物.....	24
第六节 合金凝固时产生的非金属夹杂物.....	28
第二章 铝合金的非金属夹杂物的形成及其影响因素 ...	36
第一节 铝合金的非金属夹杂物的形成.....	36
第二节 铝合金中影响形成非金属夹杂物的因素...	41
第三章 金属中的气体	51
第一节 金属中气体的形态、来源与影响.....	51
第二节 气体溶解与析出.....	54
第三节 析出性气体.....	64
第四节 反应性气孔.....	71
第四章 金属净化的特点和分类	83
第一节 金属净化的概念、特点与方法.....	83
第二节 各种净化方法的原理.....	86
第五章 金属过滤净化法	127
第一节 过滤净化方法.....	127
第二节 各种过滤净化方法的原理.....	138

第六章 泡沫陶瓷过滤法	196
第一节 泡沫陶瓷过滤器的制作技术.....	197
第二节 泡沫陶瓷过滤器的技术指标和规格.....	204
第三节 泡沫陶瓷过滤器对合金滤渣效果和 机械性能的影响.....	207
第四节 泡沫陶瓷过滤器对铝合金 充型速度的影响.....	218
第五节 泡沫陶瓷过滤器的使用和选举.....	231
第六节 泡沫陶瓷过滤器对铜合金的滤渣效果.....	238
第七节 泡沫陶瓷过滤器在Al-Cu系 合金上的应用实例.....	242
第八节 泡沫陶瓷过滤器在铸铁中的应用.....	249
第七章 多孔过滤材料的性能及其测定	265
第一节 多孔过滤材料简介.....	265
第二节 多孔材料的孔隙及其测定.....	266
第三节 多孔材料的比表面积测定.....	270
第四节 汞压入法测定多孔材料的孔隙特征.....	275
第五节 透过法计算多孔材料的有效平均孔径.....	290
第六节 冒泡法测定最大孔径及其分布.....	292
第七节 多孔材料的透过性能及其测定.....	294
第八节 关于过滤精度问题.....	301
附录	303
附表 1 钢中夹杂物的性质及金相特征.....	303
附表 2 国外各种铝液净化方法的净化效果比较...	320
附表 3 通气净化铝及铝合金液的气体利用程度 ($\eta_{\text{平均}}$).....	322
附表 4 镁球化剂加入量试验结果.....	323

附表 5 在不同条件下制造球铁.....	324
附表 6 Al-TiB ₂ 系试验结果.....	326
主要参考文献.....	327

第一章 金属中非金属夹杂物

金属中非金属夹杂物是当前各国冶金及材料科学中最主要的研究课题之一。

金属中非金属夹杂物（即金属中氧化物、氮化物、硫化物等的统称）破坏了金属基体的连续性，造成金属组织的不均匀性，使金属的力学性能，特别是金属的塑性、韧性和疲劳强度受到影响，对金属的物理化学性能也产生不良影响。随着对金属性能要求的提高，对金属的化学成分及组织均匀性的要求也越来越高。为确保获得纯净的金属，要求金属中非金属夹杂物尽量减少。但对某些特定条件下，金属中非金属夹杂物也有其有利的一面，如控制本质细晶粒，产生沉淀硬化，促进晶粒取向，改善切削性能等。

金属中非金属夹杂物的主要来源是原材料、脱氧产物、熔渣和耐火材料，以及金属浇注过程中的一次、二次氧化物等。因此，生产非金属夹杂物少的纯净金属或控制非金属夹杂物性质及要求的形态是冶炼和浇注过程中的一项艰巨任务。

随着电子探针、扫描电镜等微观结构分析仪器的出现，为金属中非金属夹杂物的结构研究提供了有利条件，致使近几年来在研究金属中非金属夹杂物的形态及其对性能的影响，减少非金属夹杂物的途径及其形态控制方面都取得了显著的进展。

第一节 夹杂物的分类及测定

一、夹杂物的意义

通常所指的金属中非金属夹杂物，主要是指金属元素与非金属元素（氧、氮、硫等）作用形成的化合物，如 FeO 、 MnO 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 FeS 、 MnS 、 TiN 、 AlN 等；以及在金属熔炼和浇注时混入金属中的耐火材料，后者的成分主要也是 Si 、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Cu 、 Mg 等的氧化物。

Fe 、 Mn 、 Al 、 Cr 、 Ti ……等虽是金属元素，但当它们与氧、硫、氮等结合成化合物后，已失去金属的性质，而且机械地存在于金属中，与金属基体无任何联系；故称之为非金属夹杂物。

二、非金属夹杂物的分类及其来源

（一）按来源分类

各种金属在熔炼和铸造过程中通常会带来各种非金属夹杂物，就其来源可分为内在夹杂物和外来夹杂物两大类，前者又可称微观（几微米~几十微米）夹杂，后者可称宏观夹杂。

1. 内在夹杂物

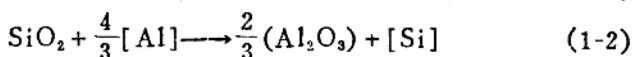
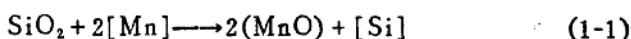
金属的熔炼、浇注和凝固结晶是一个复杂的物理化学过程。内在夹杂物是金属在液态和凝固过程中，由于复杂的化学反应的结果生成的各种化合物。当金属液凝固温度降低时，这些非金属在金属中的溶解度降低而从金属中析出，以夹杂物形式存在于金属中。如液态铁(1540°C)可溶解1.26%的硫，在固态铁中，几乎不溶硫，结果就以 FeS 夹杂形式出

现。又如液态铁(1520℃)可溶解0.16%的氧,常温下氧在铁中的溶解度仅0.035%,超过溶解度的氧也是以各种氧化物的形式存在于铁中的。氮在钢中溶解度极小,1590℃时为0.1%,常温下仅为 $10^{-3}\%$,一般钢中很少考虑其影响。但对不锈钢,由于钢中合金元素(如Ti、Cr、Nb等)与氮的亲合力大,钢液又可以从大气中吸收大量氮而使钢中出现氮化物夹杂。

2. 外来夹杂物

外来夹杂物是金属在熔炼和铸造过程中,与外界物质接触发生相互作用所产生的非金属夹杂物。金属炉料表面粘砂、锈蚀、焦炭中的灰分,熔化后变为溶渣,造成夹杂物。

金属液与炉衬、浇包等耐火材料接触,同样会发生相互作用。如钢水中的锰和铝可与耐火砖中的 SiO_2 发生下列反应:



产生的非金属夹杂物(MnO)和(Al_2O_3)将进入金属液内,同时炉衬和浇包也不断受到钢水的浸蚀。经统计,使用一次浇包,包衬浸蚀所产生的非金属夹杂物占钢水重量的0.2~0.5%,若浇注高锰钢则达5%。

金属与炉气或大气的相互作用,也将产生各种氧化物和氮化物所形成的夹杂物。与铸型相互作用产生的夹砂、粘等等缺陷,严格说,也是非金属夹杂物。

(二) 按组成分类

按夹杂物的成分组成可分氧化物、硫化物、硅酸盐、氮化物、磷化物和碳化物等以及由它们组成的多种元素的复杂

化合物。但在钢铁中的氮化物、碳化物、磷化物、硼化物往往不作为夹杂物，而视为一个组成相。铸铁和石墨钢中的石墨实际上也是非金属夹杂物，但一般也视为一组成相。

复杂化合物乃是溶解多种元素的化合物固溶体或由二种以上化合物组成的共晶体或复合物。如铝酸盐-铁尖晶石 ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。铁与锰的氧化物固溶体 ($\text{FeO} \cdot \text{MnO}$)等。

硅酸盐的成分比较复杂，它含有 SiO_2 的成分，是一种玻璃体夹杂物，常见 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ， $\text{Fe}_2 \cdot \text{SiO}_4$ ， Mn_2SiO_4 ， $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ ， $n\text{FeO} \cdot m\text{MnO} \cdot \text{PSiO}_2$ 等。

内在夹杂物通常是简单的氧化物、硫化物、氮化物等。简单氧化物也可转变为复杂氧化物或硅酸盐。

(三) 按形成时间分类

按它的形成时间可分为一次和二次夹杂物。一次夹杂物是浇注前，即金属熔炼及炉前处理过程中形成的。二次夹杂物是金属液在铸造过程中形成的。

此外，还可根据夹杂物的大小分为微观夹杂物和宏观夹杂物。按熔点高低，可分为难熔与易熔夹杂物。

夹杂物的形状可分为球形、多面体、不规则多角形、条状及薄膜形、板形等。氧化物多呈球形或团状。同一类夹杂物在不同铸造合金中也有不同形状，如 Al_2O_3 在钢中呈链球多角状，在铝合金中呈板状。同一类夹杂物，含有不同成分，形态也不相同，如 MnS 在钢中就有三种形态 MnS -I 型（球形）， MnS -II（枝晶间杆状）及 MnS -III（多面体结晶形）（见图1-1）。

夹杂物的分布可分为：晶内、晶界及局部区域。前两者属微观夹杂物，如 MnS -I型和 MnS -III型分布在晶内， MnS -II型分布在晶界上。在铸件上部及靠冒口的局部区域多分布

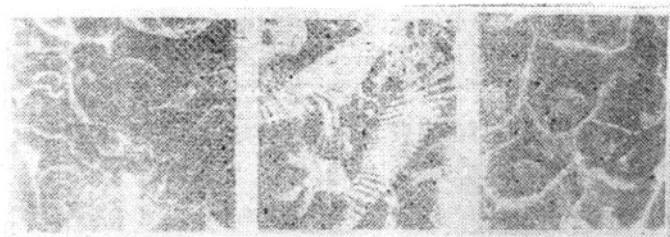


图1-1 钢中MnS夹杂物存在的三种形态（电子扫描照片）

a) MnS-I型 b) MnS-II型 c) MnS-III型

硅酸盐及复杂化合物、无规则形状的宏观夹杂物。

可见夹杂物存在多种类型和形态。关于钢中夹杂物的性质及金相特征见附表1所示。

（四）非金属夹杂物的测定

研究钢中非金属夹杂物由二方面着手：定性研究和定量研究。前者是分析夹杂物类型，后者是测定非金属夹杂物在钢中的含量、形状及分布等。尤其后者对工程上使用关系极大，它能直接判断金属材料的质量。而通过前者的定性研究，分析夹杂物存在的原因，可以改善熔炼方法，以便控制它的形成。

鉴别钢中非金属夹杂物的方法可分为宏观和微观两大类：

宏观鉴别法：常用的有断口鉴别法，硫印酸浸和热蚀，以及超声波鉴定法等。它可以帮助了解大截面钢材中夹杂物的分布情况。

微观鉴别法：常用的有化学分析法，岩相法，X射线和电子显微镜观察等，用以考察夹杂物的种类、形状和性质，其中以金相法使用最为广泛。用金相法鉴别夹杂物时，只须

将金属制成磨片，不经浸蚀而先在明暗场中观察夹杂物的形状、色泽和分布情况，再在暗场和偏光下观察夹杂物的透明度、固有的色彩和方向性，然后用不同的标准浸蚀剂观察夹杂物的受浸程度。为了决定夹杂物的种类和性质，以上几种方法常相辅而行。附表 1 列出钢中夹杂物的性质及特征，供测定时参考。

第二节 夹杂物对金属机械性能及耐腐蚀性能的影响

一、夹杂物对塑性的影响

各种受力条件下钢材的机械性能取决于材料内部发生的塑性变形和断裂这两个过程。夹杂物对金属材料抵抗塑性形变的影响不大。金属材料的断裂过程是裂纹的不断发生和发

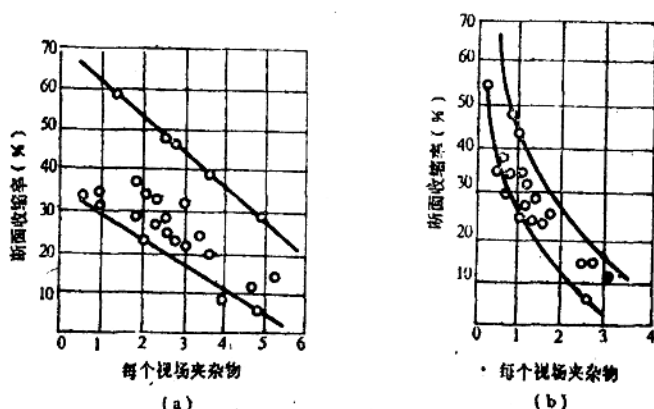


图1-2 夹杂物对横向断面收缩率的影响

(a) 各种夹杂物数目的影响

(b) 条带状夹杂物数目的影响

展的过程，而夹杂物往往作为显微裂纹的起点而起着重要作用。因此夹杂物对金属材料与断裂过程影响很大。图 1-2 表示出铬镍铝钢中夹杂物对钢的横向断面收缩率的影响。由图看出，钢的横向断面收缩率随每个视场内夹杂物的数目增多而下降，而且条带状夹杂（硫化物）对断面收缩率影响更突出。

二、夹杂物对韧性的影响

冲击韧性是代表抵抗冲击破坏的能力。冲击值是鉴定材料的脆化（尤其是低温下脆化）倾向（亦即钢的韧性）的重要指标。夹杂物对韧性断裂过程的影响表现为对冲击值的影响；对脆性断裂过程的影响表现为对脆性转变温度的影响。

夹杂物对钢材韧性的影响，是通过它对韧性断裂过程的影响而起作用的。金属的韧性断裂是钢材不断塑性变形而逐渐发生发展起来的。由于大多数夹杂物同金属基体的弹性性能有相当大的差别，所以在金属的变形过程中，夹杂物不能随基体相应地发生变形，这样在它的周围就产生愈来愈大的应力集中，而使之本身裂开，或者使夹杂物同基体的联结遭到破坏，二者界面脱开而产生微裂纹。随着变形的不断进行，微裂纹不断发生，并发展为显微空洞。随着空洞不断扩大，以至最后相邻空洞相连接而导致最终的破断。

夹杂物对脆性断裂过程以及脆性转变温度的影响是复杂的。夹杂物一方面可以作为应力集中的起源，加速脆性断裂的发生，另一方面又可促使韧性断裂过程提前发生，松弛了应力（例如夹杂物与基体界面的脱开造成显微空隙），从而阻碍了脆性断裂过程的发生和发展。因此不同类型、数量和分布的夹杂物会有不同的影响。根据其对应脆性转变温度的影响

可以分为两类：一类是长条状的MnS夹杂物，这类夹杂物由于在变形过程中易于和基体脱开（剥离型），因此要同时考虑夹杂物促使和阻碍脆性断裂这两方面的作用。即在低硫量时，夹杂物使转变温度升高，当S%高到一定时则又引起转变温度降低；另一类是颗粒状夹杂物，钢中氧化物、氮化物以及不变形的高熔点变质硫化物属于这一类。这一类夹杂物往往作为应力集中的起源，在降低冲击值的同时，使脆性转变温度升高。

三、夹杂物对裂纹及应力集中的影响

1. 裂纹的形成

在疲劳裂纹和塑性加工生成的裂纹起点往往有夹杂物，说明夹杂物与裂纹的生成有密切关系。这是由于比较容易变形的金属在难以变形的夹杂物周围塑性流动时，产生很大的张力而使金属和夹杂物界面的联结断裂，形成空隙。显然这种空隙容易发生在和金属基体联结能力弱的夹杂物处。此外由于夹杂物周围的应力而使夹杂物破碎生成空隙。而从屈服到断裂的过程可以认为是夹杂物生成的裂纹长大变宽的过程。夹杂物往往被作为显微裂纹的发源地而起着重要作用，因而它对与断裂过程密切相关的一系列性能如塑性、韧性及疲劳性能等带来显著的影响。

2. 应力集中

均质材料拉伸时，垂直于拉伸方向的横截面上，应力分布是均匀的。若材料中有非金属夹杂物，则应力分布不再是均匀的，而要出现应力集中，即在与夹杂物端部相邻的金属基体处应力急剧升高。

四、夹杂物对疲劳性能的影响

久已知道,非金属夹杂物影响钢材的疲劳性能。但是,材料的疲劳寿命是一个统计的概念,而影响材料疲劳性能的因素甚为复杂,且有时其它因素的影响超过了夹杂物的影响。所以在检验单个试样中的夹杂物对疲劳寿命的影响时,其结果甚为分散,因此夹杂物与疲劳性能的关系,还没有较适当的定量表达式。但是,长期以来形成了一个很清楚的概念:真空熔炼的含夹杂物少的钢比普通方法熔炼的同类钢具有较好的疲劳性能,同时夹杂物对横向试样疲劳的影响比纵向更显著。近来Lankford综合评述了氧化物夹杂对疲劳断裂的影响。

对 10^5 周及大于此周数的疲劳寿命,钢中疲劳裂纹多在表面或靠近表面的氧化物夹杂处生核。在夹杂物上产生应力集中有两个原因:(1)冷却时不同的热收缩,(2)因基体和夹杂物弹性系数不同,使外加应力集中。前种应力(嵌镶应力) σ_T 一般表示为:

$$\sigma_T = \phi(\alpha_2 - \alpha_1)T$$

式中 ϕ ——夹杂物和基体的弹性模量,夹杂物尺寸、形状和分布的函数

α_1 和 α_2 ——夹杂物和基体的热膨胀系数

T ——温度

对于后种应力,设夹杂物的应力集中与外加应力 σ_0 成比例。于是在夹杂物界面的切应力 σ_B 则为:

$$\sigma_B = \beta\sigma_0$$

此处 β 为随夹杂物和基体的弹性模量的比值 E_1/E_2 而改变的应力集中因子。当不考虑其它因素时,应力场可简化为嵌镶

应力与外力应力之和。对无限大基体中的许多对称性氧化物，总的界面应力 σ_y 可近似地表示为：

$$\sigma_y = \sigma_T + \sigma_B \approx 2\sigma_0$$

Kiessling 等指出，这一数值与一物体中的球形孔洞受单轴应力时的最大切应力相同。

夹杂物对疲劳性能的影响的重要因素之一是夹杂物的变形率 (V)。若变形率低，则当钢加工变形时，便在钢和夹杂物的界面处产生微裂纹。这些微裂纹便成为以后疲劳裂纹的起源，或者是在使用时，裂纹在夹杂物上成核。

试验证明，当加工时基体变形，而夹杂物仍保持原状，即 $V = 0$ ，这类夹杂物对疲劳性能的危害比塑性变形的夹杂

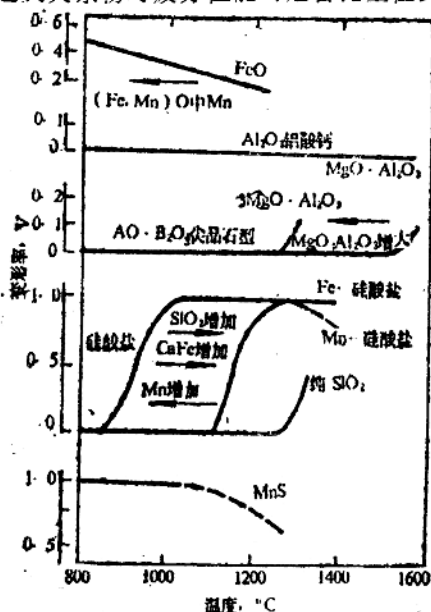


图1-3 温度和夹杂物变形率的(定性)关系

物 ($V > 0$) 大。当变形率 $V = 1$ 时, 即夹杂物的变形与基体的变形相等, 则夹杂物的危害最小。Kießling 按各类夹杂物的变形率作了定性的划分, 如图1-3所示。图中表示: 1) FeO , MnO , $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ 在室温时容易变形, 但随着温度升高, 其塑性逐渐降低; 2) Al_2O_3 和铝酸钙在整个轧钢和炼钢温度区间都不变形; 3) 尖晶石型复合氧化物 ($\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) 在钢的成型温度下不变形, 但在 $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ 变形性能提高; 4) 硅酸盐在室温下是变形的, 但在 $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ 随其组成不同, 其变形性能迅速提高。5) MnS 高至 1000°C 具有很高的变形性能, 在此温度以上, 随温度的增高变形性能则逐渐降低。

Brookbank 测定了合成的铝酸钙等夹杂物的膨胀系数 (表1-1)。同时也通过计算指出, 热膨胀系数低的夹杂物在冷却时所产生的残余张应力可接近基体的屈服强度, 夹杂物

表1-1 各种夹杂物在 $0 \sim 800^\circ\text{C}$ 的平均膨胀系数

化 合 物	CaO%	$\alpha, 10^{-6}$
Al_2O_3	0	8—8.5
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	8	8.5
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	22	5
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	35	6.5
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	48	7.6
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	62	10
CaO	100	13.5
硫化锰	MnS	18.1
硫化钙	CaS	14.7