



# 第6章 材料加工过程的化学冶金

## Part 1

清华大学机械工程系



# 本章主要内容

---

**6.1 概述**

**6.2 杂质污染及其危害**

**6.3 保护措施**

**6.4 冶金处理**



## 6.1 概述

---

- 1、材料加工过程特点
- 2、温度和环境对加工质量的影响
- 3、研究化学冶金的目的和任务



# 1、材料加工过程特点

---

- **铸造** 熔炼金属-浇注-冷却成型
- **焊接** 熔池中熔炼金属-凝固形成焊缝
- **锻压** 加热到可塑性变形-压力促使变形
- **热处理** 加热到相变温度以上-冷却相变
- **表面改性** 加热至熔化或相变点以上合金化、熔凝处理、相变硬化

材料热加工过程的共同特点--高温和环境



## 2、温度和环境对加工质量的影响

---

**实践表明：**

- 环境和温度影响材料的成分、组织及性能
- 影响程度与材料和环境的特性密切相关

## 举例1：光焊丝焊接时合金元素烧损气体含量增加

表 6-1 相同焊丝不同保护条件下的低碳钢熔敷金属成分及性能

分析对象		化学成分*					常温力学性能				
		C	Si	Mn	N	O	H	$\sigma_s$ /MPa	$\sigma_v$ /MPa	$\sigma_3$ /%	$A_{KV}$ /J
焊丝		0.13	<b>0.07</b>	<b>0.66</b>	<b>0.005</b>	<b>0.021</b>	0.0001	—	—	—	—
钢板		0.20	<b>0.18</b>	<b>0.44</b>	<b>0.004</b>	<b>0.003</b>	0.0005	235	412	26	<b>102</b>
熔敷金属	无保护 光焊丝	0.03	<b>0.02</b>	<b>0.20</b>	<b>0.140</b>	<b>0.210</b>	0.0002	302	410	7.5	<b>12</b>
	酸性 焊条	0.06	<b>0.07</b>	<b>0.36</b>	<b>0.013</b>	<b>0.099</b>	0.0009	321	460	25	<b>75</b>
	碱性 焊条	0.07	<b>0.23</b>	<b>0.43</b>	<b>0.026</b>	<b>0.051</b>	0.0005	345	459	29	<b>121</b>

- 氮含量增加27倍
- 氧含量增加9倍
- 冲击韧性和塑性降低

## 举例2：活性钛与气体的相互作用

温度/°C	可吸收的气体
300	氢
600	氧
700	氮
<ul style="list-style-type: none"><li>● 熔炼和浇注需要惰性气体保护</li><li>● 焊接时 400°C 以上的位置施加氩气保护</li></ul>	

- 材料的活性：钛合金焊接时需要保护的比钢大
- 加工温度：不同温度下钛合金对不同的环境介质表现出相异的活性

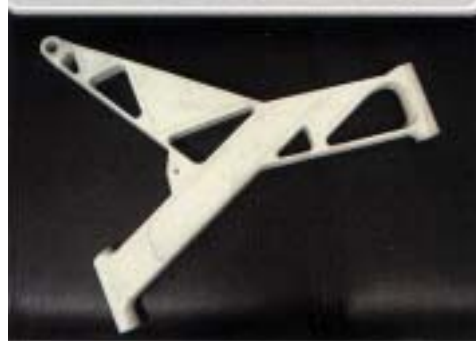
802-1 21 速豪华型 26" / 802-1



重量 (Weight): **16Kg**

K字型车架铸件

K-Shape Frame Casting





# 举例3：镁合金热加工过程保护不良有爆炸危险



首钢—镁合金压铸设备

$N_2 + SF_6$ 混合气体保护熔炼过程



镁合金压铸产品



## 举例4：利用冶金反应可以提高材料的性能

---

- **钛合金**在氮气氛中激光表面熔化使硬度提高，耐磨性得到改善
  - **铝合金**微弧氧化提高耐磨性
  - **镁合金**微弧氧化处理改善耐腐蚀性能
- 
- 化学冶金反应的结果大多是有害的，如合金元素烧损、杂质含量增加
  - 化学冶金反应有时也可以有效利用，如表面改性、冶金反应提高材料性能



### 3、研究化学冶金的目的和任务

---

- 温度、材料性质和环境特性对加工质量影响很大；
- 冶金反应大多数是有害的，有时也是有益的；
- 采取合理措施可以控制加工质量(带药皮的焊条)；
- 研究化学冶金的目的和任务就是弄清楚化学冶金的本质，为质量控制提高理论依据，避免有害反应的发生、利用冶金反应改善加工质量。



## 6.2 杂质污染及其危害

---

6.2.1 杂质种类及其危害

6.2.2 杂质来源

6.2.3 杂质与金属的相互作用



## 6.2.1 杂质的种类及其危害

---

- H、O、N、S、P 等“五害”
- 不同的杂质、不同的材料、不同的加工过程，主要矛盾则不同
- 材料热加工过程中，存在许多共性问题

# 1、氢对金属的危害

## (1) 气孔

在金属熔点温度，氢的溶解度有明显的突变，来不及析出而成

## (2) 金属脆化 →

- 氢化物引起的金属脆化
- 过饱和的氢原子在金属慢速变形时的扩散聚集以及与位错的交互作用引起的金属脆化

# (1) 氢气孔

- **机理**：在金属熔点温度，氢的溶解度有明显的突变。一旦合金表面已凝固，在其内部析出的氢就不能逸出，从而在工件内部形成气孔缺陷
- **举例**：溶于铝液内的氢虽然少于其它金属，但其在固态铝中的溶解度非常小，液相和固相中的溶解度相差悬殊。这就是铝及其合金铸造过程中容易出现氢气孔的主要原因。
- **措施**：为防止合金过多吸氢，加工时合金不宜过热及长期保温。

表 6-6 熔点温度时氢在金属中的溶解度

金属	熔点(°C)	溶解度(ml/100g)		$(C_1 - C_2) / C_2$
		液态 ( $C_1$ )	固态 ( $C_2$ )	
Al	660	0.7	0.04	16.5
Cu	1083	5.5	2.0	1.75
Mg	650	26	18	0.44
Fe	1536	27.7	7.81	2.55



## (2) 氢引起金属脆化

---

- a. 氢化物引起的金属脆化
- b. 过饱和的氢原子在金属慢速变形时的扩散聚集以及与位错的交互作用引起的金属脆化





## (2) 氢引起金属脆化

### a. 氢化物引起的脆化

- 举例：在钛及其合金中，当含氢量超过了它的溶解度后，在冷却过程中会由于溶解度降低而在金属中析出脆性的片状氢化物 $TiH_2$ ，成为脆断时的裂源。
- 特点：
  - (1) 脆化程度随加载变形速度加大而增大
  - (2) 温度越低脆化越严重



## (2) 氢引起金属脆化

**b. 过饱和的氢原子在慢速变形时扩散聚集，与位错交互作用引起金属脆化**

- **条件**

- (1) 在一定的温度范围内（低碳钢和低合金钢室温）
- (2) 小的变形速度

- **原因**

- (1) 温度高氢可扩散外逸，温度低氢不易扩散聚集
- (2) 变形速度大时，氢来不及扩散聚集

- **后果**：导致金属中出现白点和冷裂纹



## 2、氮对金属的危害

---

### (1) 气孔

液态金属在高温时可以溶解大量的氮，而在凝固时氮的溶解度突然下降，来不及逸出

### (2) 金属脆化

- a. 氮化物脆化
- b. 时效脆化



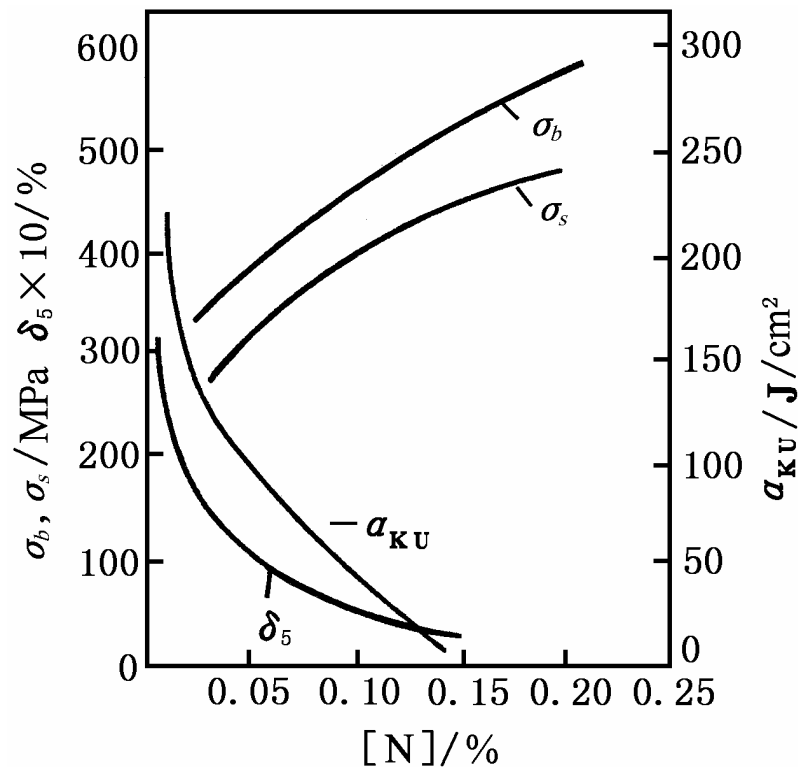
# (1) 氮气孔

- 氮是促使铸件或焊缝产生气孔的主要原因之一。
- **机理**：液态金属在高温时可以溶解大量的氮，而在凝固时氮的溶解度突然下降，这时，过饱和的氮以气泡的形式从液态金属中向外逸出。当液态金属的结晶速度大于气泡的逸出速度时，就会形成气孔（如铁液中含氮量超过0.01%时，易导致形成铸件中气孔缺陷）
- **危害**：导致铸件或焊缝承载能力的下降，甚至由于应力集中而成为断裂的裂纹源。

## (2) 氮引起金属脆化

### a. 氮化物引起的脆化

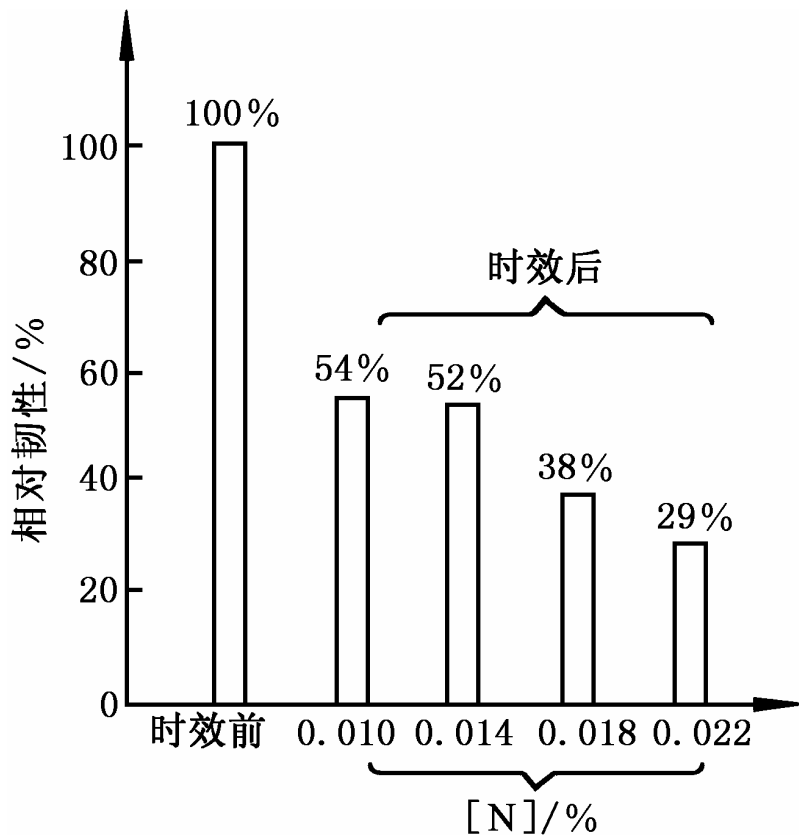
- **机理**：高温下溶入了大量的氮，在冷却过程中由金属内直接析出粗大的氮化物而引起的脆化
- **举例**：
  - (1) 含氮量高的钢冷到590 以下时，过饱和的氮会以针状 $\text{Fe}_4\text{N}$ 析出，分布于晶界和晶内，尤其是对低温韧性的影响更为严重。
  - (2) 在炼钢时，若加入过多的铝，而生成大量的 $\text{AlN}$ ，因其呈细微的多角形颗粒状分布在晶界，也能使材料脆化。



## (2) 氮引起金属脆化

### b. 时效脆化

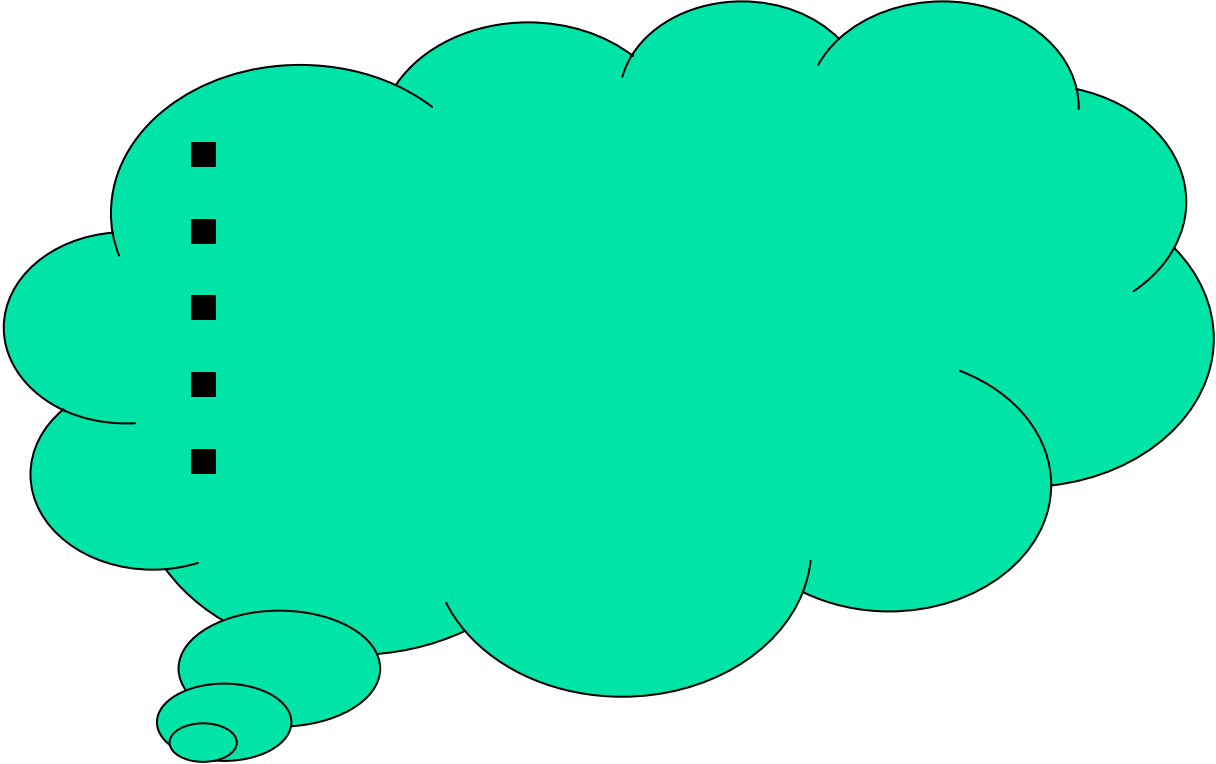
- 当氮以过饱和固溶体存在于钢中，随后加工过程中引起时效脆化。
- **举例**：将含有过饱和氮的钢材进行冷冲、滚圆和弯边等工序后再进行焊接，在焊接热的作用下引起时效脆化。
- **原因**：冷作引起的**塑性变形**和焊接引起的**再次加热**是促使氮的过饱和固溶体发生时效的外界条件。
- **措施**：加入Ti、Al、Zr等氮化物形成元素，可抑制脆化倾向；铝镇定钢即采用这个原理。





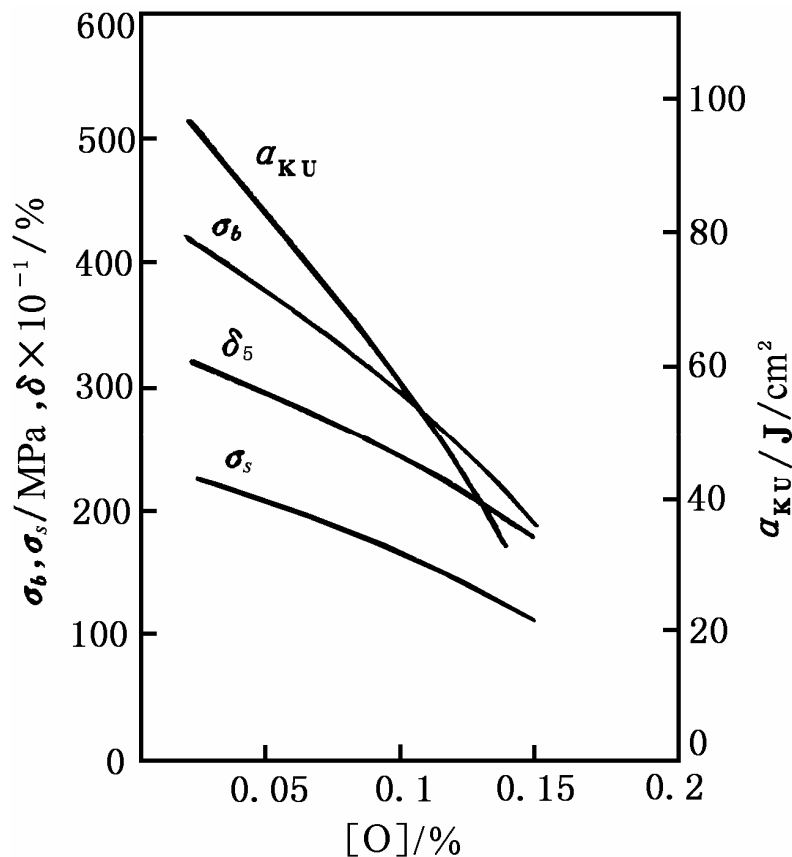
### 3、氧对金属的危害

---

- 
- 机械性能下降
  - 气孔
  - 夹杂
  - 裂纹
  - 红脆和时效

# (1) 氧引起机械性能下降

- 氧化物极容易呈薄膜状偏析于晶粒边界并最终夹杂物形式存在于晶界。
- 随着氧含量的增加，金属的强度、塑性、韧性都明显下降。特别是低温冲击韧性急剧下降。
- 对合金钢，尤其是对低温用钢，影响更为显著。







## (2) 气孔

---

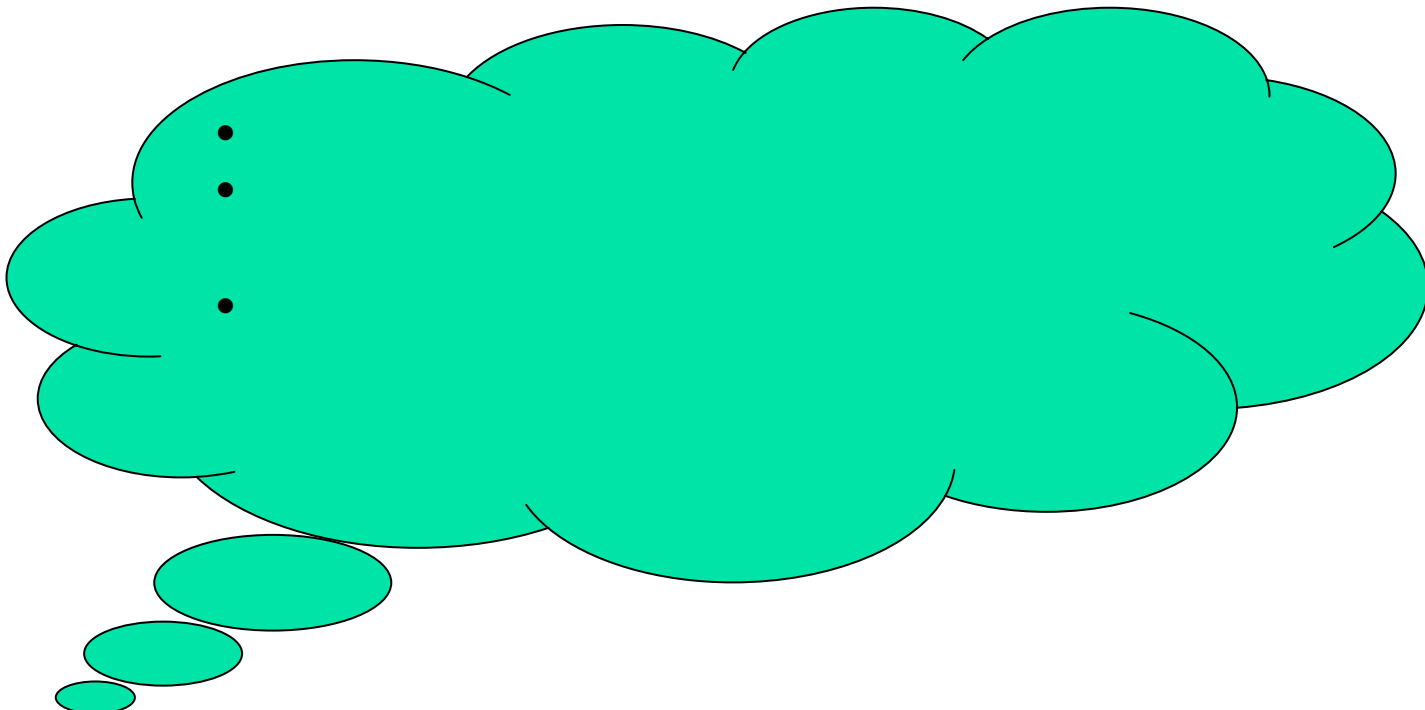
- 氧引起反应性气孔
- 机理

溶解在液态金属中的氧还能与碳发生反应，生成不溶于金属的CO气体。在液态金属凝固时，若CO气体来不及逸出，就会形成气孔。



## (3) 氧的有益作用

---

- 
- 炼钢过程中利用氧化把多余的碳烧掉；
  - 焊接过程中，可利用氧进行除氢，减少焊缝中的氢含量；
  - 为改变焊接电弧特性和获得必要的熔渣物理化学性能，有时在焊接材料中还需要加入少量的氧化剂。

# 4、硫对金属的危害

## (1) 降低钢的塑性和韧性以及抗腐蚀性

- 硫以FeS-Fe或FeS-FeO的共晶体形式存在
- 片状或链状
- 位于钢的晶粒边界；

## (2) 形成凝固裂纹

- 硫共晶的熔点低
- FeS-Fe熔点为985 ；FeS-FeO熔点为940
- 高镍合金钢，硫的危害更为突出，因为镍与硫化镍会形成熔点更低的共晶NiS-Ni（熔点为644 ），所以对凝固裂纹的影响更大；

## (3) 引起红脆 FeS-Fe。



# 5、磷对金属的危害

## (1) 磷的危害

- 磷主要引起脆化，严重影响到金属的低温韧性
- 引起裂纹

## (2) 机理

- 铁液中磷主要以 $\text{Fe}_2\text{P}$ 、 $\text{Fe}_3\text{P}$ 的形式存在；
- $\text{Fe}_3\text{P}+\text{Fe}$ （1050℃）和 $\text{Ni}_3\text{P}+\text{Fe}$ （880℃）属低熔点共晶；
- 钢液凝固过程中，以块状或条状磷化物析出于晶界处，减弱了晶粒之间的结合力，导致热裂纹；
- 本身既硬又脆，增加冷脆性。

# 小结

元素	有害作用
氢	<ul style="list-style-type: none"><li>● 气孔</li><li>● 氢化物脆化</li><li>● 氢白点、氢致裂纹</li></ul>
氧	<ul style="list-style-type: none"><li>● 强度、塑性、韧性降低，尤其是低温韧性；</li><li>● 红脆和时效脆化；</li><li>● 气孔和裂纹。</li></ul>
氮	<ul style="list-style-type: none"><li>● 气孔</li><li>● 析出氮化物脆化</li><li>● 时效脆化。</li></ul>
硫	<ul style="list-style-type: none"><li>● 硫化物使延性、韧性降低</li><li>● 红脆和热裂纹</li></ul>
磷	<ul style="list-style-type: none"><li>● 固溶磷使韧性尤其是低温韧性降低；</li><li>● 磷易偏析，容易产生热裂纹</li></ul>



## 6.2.2 杂质来源

---

- H 主要来源于水分和有机物的分解
- O 源于大气、氧化性气体、高价氧化物分解
- N 主要来源于空气
- S、P 来源于燃料（锻压）、药皮（焊接）和熔渣（熔炼）



# 1、H之源--水分和有机物的分解

## (1) 焊接过程

- 焊接材料，如焊条药皮、焊剂及药芯焊丝中的水分；
- 气体保护焊时保护气体中的杂质含水气；
- 焊丝表面上的和母材坡口附近的吸附水；
- 制造焊条时常用的淀粉、纤维素等有机物加热到200-250 后，将发生复杂的分解和燃烧，生成的气态产物中也含有少量的 $H_2$ 、烃和水气。

## (2) 铸造过程

- 熔炼过程
- 铸型材料
- 浇注过程

浇包未  
干且结  
构设计  
不合理  
气体不  
能外逸

表 6-3 铸造合金熔炼过程中气体的来源

氢	1) 炉气中的水分、氢气, 2) 炉前附加物(孕育剂等)所含的氢、水分及有机物等, 3) 炉料中的水分、氢氧化合物及有机物, 4) 炉衬及炉前工具中的水分, 5) 出炉时周围气氛中的水分。
氧	1) 炉料中的氧化物, 2) 熔炼时使用的氧化剂, 3) 炉气及出炉时周围气氛中的氧和水气, 4) 潮湿的炉衬及熔炼用工具所带来的水分。
氮	1) 炉料中的氮, 2) 炉气及出炉时周围气氛中的氮气。

表 6-4 铸型中气体的来源

氢	1) 混砂时加入的水分, 2) 各种有机粘结剂及附加剂的分解, 3) 粘土砂中的结晶水, 4) 铸型返潮。
氧	1) 粘土砂中加入碳酸盐等的分解, 2) 各种有机粘结剂及附加剂的分解, 3) 型砂空隙中的氧气, 4) 型砂中的水分。
氮	含氮的各种树脂粘结剂。

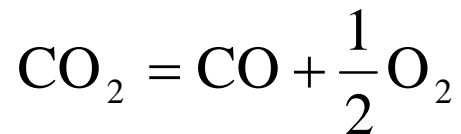
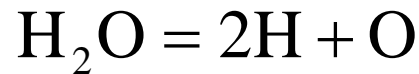




## 2、O之源--大气、氧化性气体、高价氧化物分解

### (1) 焊接过程

- a. 进入焊接区内的气体在电弧的高温（约6000）作用下发生分解





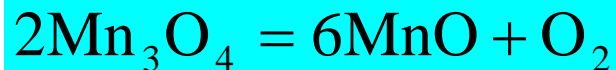
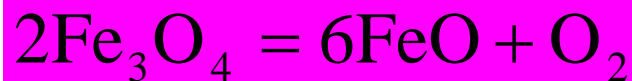
## (1) 焊接过程

### b. 有机物的分解和燃烧

- 制造焊条时常用的淀粉、纤维素等（它主要是作为造气剂和涂料的增塑剂）；焊丝和母材表面的油污、油漆等
- 这些物质被加热到200~250 后，将发生复杂的分解和燃烧，生成的气态产物主要是 $\text{CO}_2$ ，还有少量的CO、烃和水气。

# (1) 焊接过程

## c. 碳酸盐和高价氧化物的分解



## (2) 铸造过程

- 熔炼过程
- 铸型材料
- 浇注过程

表 6-3 铸造合金熔炼过程中气体的来源

氢	1) 炉气中的水分、氢气, 2) 炉前附加物(孕育剂等)所含的氢、水分及有机物等, 3) 炉料中的水分、氢氧化合物及有机物, 4) 炉衬及炉前工具中的水分, 5) 出炉时周围气氛中的水分。
氧	1) 炉料中的氧化物, 2) 熔炼时使用的氧化剂, 3) 炉气及出炉时周围气氛中的氧和水气, 4) 潮湿的炉衬及熔炼用工具所带来的水分。
氮	1) 炉料中的氮, 2) 炉气及出炉时周围气氛中的氮气。

表 6-4 铸型中气体的来源

氢	1) 混砂时加入的水分, 2) 各种有机粘结剂及附加剂的分解, 3) 粘砂中的结晶水, 4) 铸型返潮。
氧	1) 粘土砂中加入碳酸盐等的分解, 2) 各种有机粘结剂及附加剂的分解, 3) 型砂空隙中的氧气, 4) 型砂中的水分。
氮	含氮的各种树脂粘结剂。

# 3、N之源--空气、材料

表 6-3 铸造合金熔炼过程中气体的来源

氢	1) 炉气中的水分、氢气, 2) 炉前附加物(孕育剂等)所含的氢、水分及有机物等, 3) 炉料中的水分、氢氧化合物及有机物, 4) 炉衬及炉前工具中的水分, 5) 出炉时周围气氛中的水分。
氧	1) 炉料中的氧化物, 2) 熔炼时使用的氧化剂, 3) 炉气及出炉时周围气氛中的氧和水气, 4) 潮湿的炉衬及熔炼用工具所带来的水分。
氮	1) 炉料中的氮, 2) 炉气及出炉时周围气氛中的氮气。

表 6-4 铸型中气体的来源

氢	1) 混砂时加入的水分, 2) 各种有机粘结剂及附加剂的分解, 3) 粘土砂中的结晶水, 4) 铸型返潮。
氧	1) 粘土砂中加入碳酸盐等的分解, 2) 各种有机粘结剂及附加剂的分解, 3) 型砂空隙中的氧气, 4) 型砂中的水分。
氮	含氮的各种树脂粘结剂。



## 4、S和P之源

---

### (1) 锻压：燃料

- 锻件加热的燃气和燃油中含硫
- 硫含量要控制在一定范围内，例如重油的含硫量不得超过0.5%，否则在加热过程中会引起渗硫，严重时会引起金属红脆。

## 4、S和P之源

### (2) 铸造：炉料

- 冲天炉中的铁液会从焦炭中吸收硫；
- 铁液中的增硫量随焦铁比的提高而增多
- 控制焦铁比

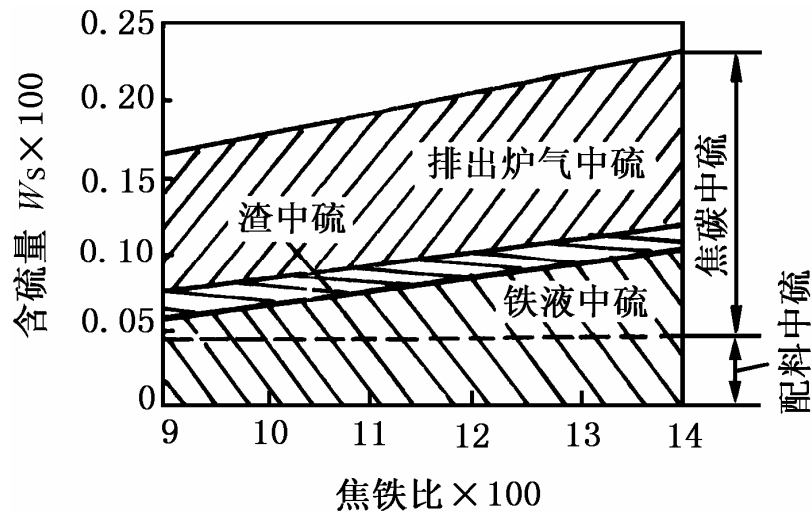


图6-29 冲天炉熔炼中硫的分配

## 4、S和P之源

### (3) 焊接：药皮和焊剂

- 硫主要来自锰矿、赤铁矿、钛铁矿和锰铁等
- 磷主要来自锰矿和大理石

表 6-12 用钛钙型酸性焊条时焊丝和熔敷金属的化学成分 (wt%)

成 分	C	Mn	Si	S	P
焊 丝	0.077	0.41	0.02	0.017	0.019
熔敷金属	0.072	0.35	0.10	0.019	0.035





# 小结

元素	污染源
氢	水、有机物分解
氧	空气、氧化性气体、高价氧化物分解
氮	空气
硫	燃料、焦炭、药皮、熔渣
磷	燃料、焦炭、药皮、熔渣

## 6.2.3 杂质与金属的相互作用

- 1、H、O、N的溶入
- 2、氧化反应
- 3、渗S和渗P

# 1、H、O、N的溶入

- $N_2$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ 和水蒸汽 $H_2O$ ，有时还有 $CO_2$ 等能引起金属中气体杂质（N、H、O）含量增加
- 分子状态不溶入金属、高温分解为原子或离子状态才能溶入
- 双原子分子遵循平方根定律

$$[G] = K_{G2} \sqrt{P_{G2}}$$

式中：

$K_{G2}$ —气体在金属中溶解反应的平衡常数；

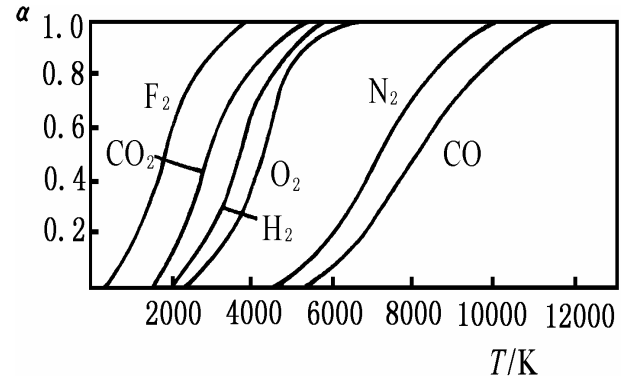
$P_{G2}$ —气相中气体分子的分压

# 气体溶解度的影响因素

- $T \uparrow \rightarrow [G] \uparrow$ 、 $P_{G_2} \uparrow \rightarrow [G] \uparrow$
- 金属相结构变化，溶解度变化较大（H在 $\gamma$ 比 $\alpha$ 中溶解度大18倍）
- 气相中有原子态或离子态时，溶解度比分子态时大得多
- 金属的种类（N在活性金属中溶解度更大）
- 金属中有其他合金元素时，亦影响其溶解度

# (1) 氮的溶解

- 除少数金属如铜和镍等外，氮能以原子的形式溶于大多数的金属中。
- 氮分子分解为原子时所需的温度很高，因此即使在电弧焊的高温下（5000 ~ 6000K），它的分解度也很小。
- 一般加工条件下气相中很少存在能直接溶于金属的原子态氮。



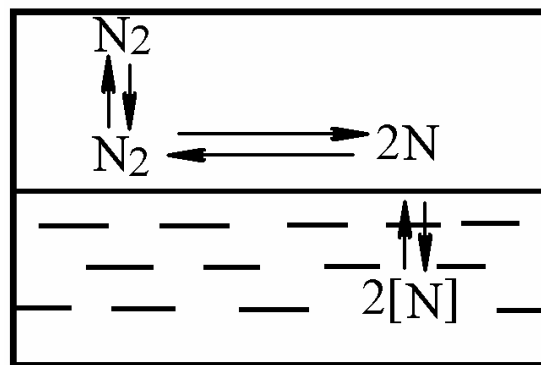
气体的分解度 (100kPa)

# (1) 氮的溶解

## a. 溶解机理

- 纯化学溶解过程，符合化学平衡法则。
- 溶解过程较为复杂，包括四个阶段：

- 气相中的氮分子向金属表面移动
- 被金属表面吸附
- 被吸附的分子在金属表面分解为原子态的氮
- 原子穿过金属表面层向金属深处扩散



氮的溶解过程



# (1) 氮的溶解

---

## b. 平衡时的溶解度

$$[N] = K_{N_2} \sqrt{P_{N_2}}$$

其中：

- $K_{N_2}$  氮溶解反应的平衡常数；
- $P_{N_2}$  气相中分子氮的分压。

# (1) 氮的溶解

## c. 平衡常数的影响因素

- 温度
- 金属的种类和成分 活性金属易溶解氮，合金元素也有影响（见下页图）
- 金属的状态及结构：液态比固态溶解更多，固态相变引起溶解度变化

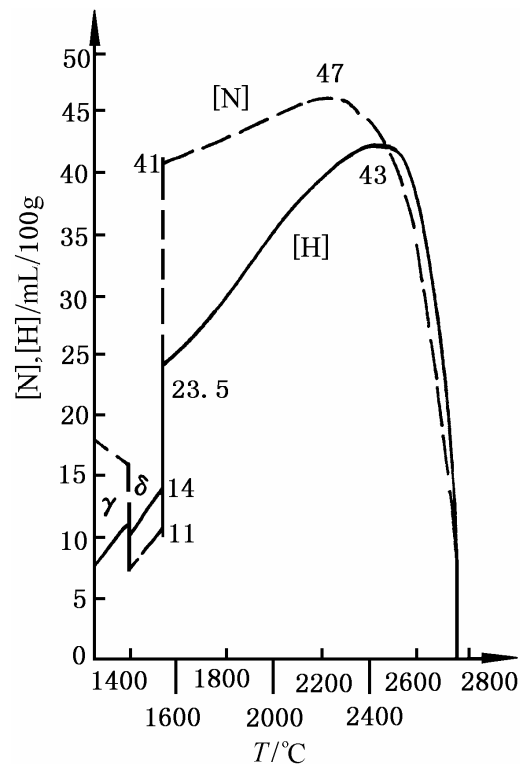
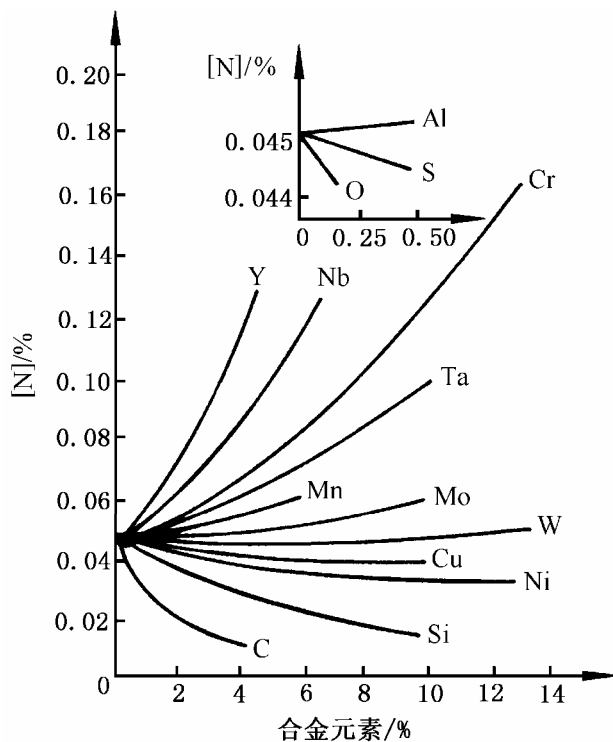
$$\lg K_{\text{N}_2} = \frac{-1050}{T} - 0.815$$

金属为铁时，温度对平衡常数的影响



# (1) 氮的溶解

## c. 平衡常数的影响因素



# (1) 氮的溶解

## d. 小结

- 气体分压增加，溶解度提高
- 温度提高，溶解度增加
- 活性金属易溶解氮
- 合金元素对氮溶解度有不同的影响
- 金属晶体结构不同，溶解度也不同
- 气相中有原子或离子态的氮时，溶解度更大，不受平方根定律制约

$$\lg[N] = \frac{-1050}{T} - 0.815 + \frac{1}{2} \lg P_{N_2}$$

# (1) 氮的溶解

## e. 控制措施

- 加强保护防止空气侵入是有效措施、脱氮很困难
  - **熔炼**：采用熔渣覆盖或在保护气氛下、真空中熔炼
  - **焊接**：气体保护、熔渣保护、气渣联合保护

### 举例

焊接方法		[N](%)
手弧焊	光焊丝电弧焊	0.08-0.228
	纤维素焊条	0.015
	钛型焊条	0.013
	钛铁矿型焊条	0.014
	低氢型焊条	0.010
埋弧焊		0.002-0.007
气体保护焊	CO <sub>2</sub> 保护焊	0.008-0.015
	熔化极氩弧焊	0.0068



# (1) 氮的溶解

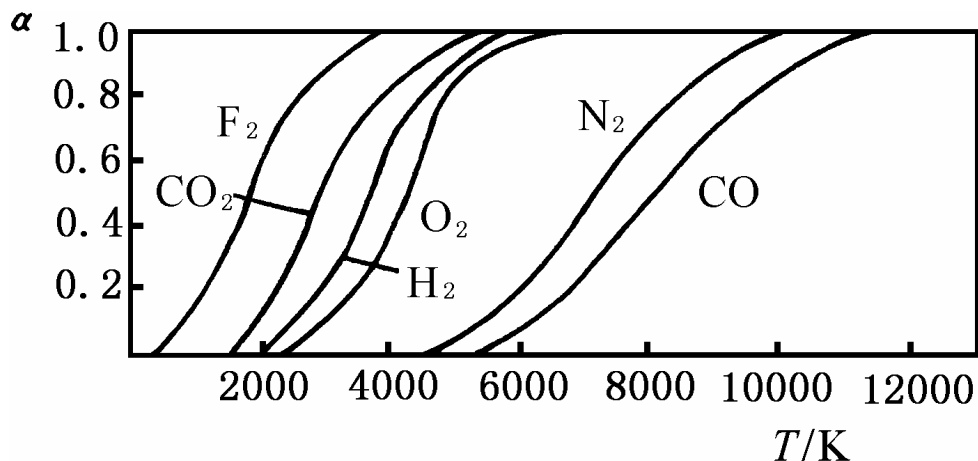
---

## e. 控制措施

- 控制加工工艺
  - 适当加入氮化物形成元素
- 焊接时，**电弧电压**增加，焊缝含氮量增加；**焊接电流**增加，焊缝的氮含量减少。
  - 液态金属中加入**Ti**、**Al**、**Zr**等能形成稳定的氮化物的元素，显著降低气孔倾向和时效脆化的倾向。铝镇静钢就采用这一办法，降低时效脆化倾向。

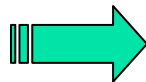
## (2) 氢与金属的相互作用

- **氢分子在高温下比氮容易分解为原子态。** 焊接电弧中 (5000~6000K)，氢分子几乎全部分解为原子氢；普通的熔炼 (约为1600~1700 )，大部分是分子状态。
- **氢能溶于所有金属。**



## (2) 氢与金属的相互作用

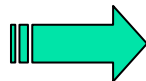
- 根据与氢的相互作用和吸氢规律的不同，金属可分为两大类



- 与氢不能形成稳定化合物的第 类金属，如 Fe、Ni、Cu、Cr、Mo、Al、Mg和Sn等

- 与氢能形成稳定化合物的第 类金属，如 Ti、Zr、V、Nb和稀土等

- 作用机理不同



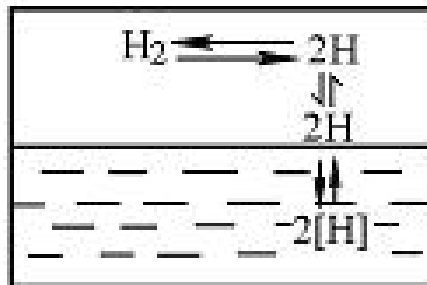
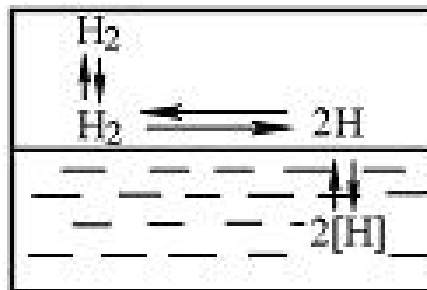
- 氢溶解在液态金属中

- 氢既被固态吸收，也能溶解于液态金属中

## (2) 氢与金属的相互作用

### a. 氢与第 类金属的相互作用

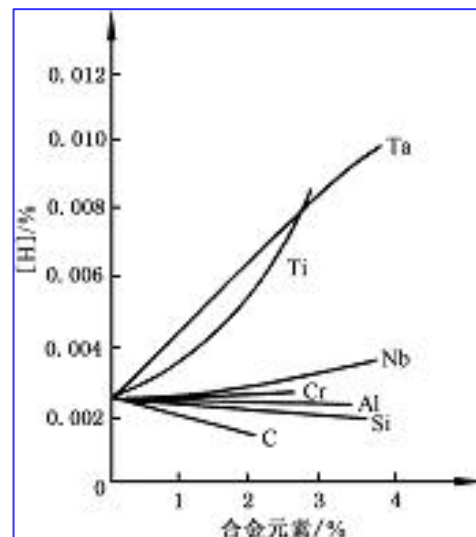
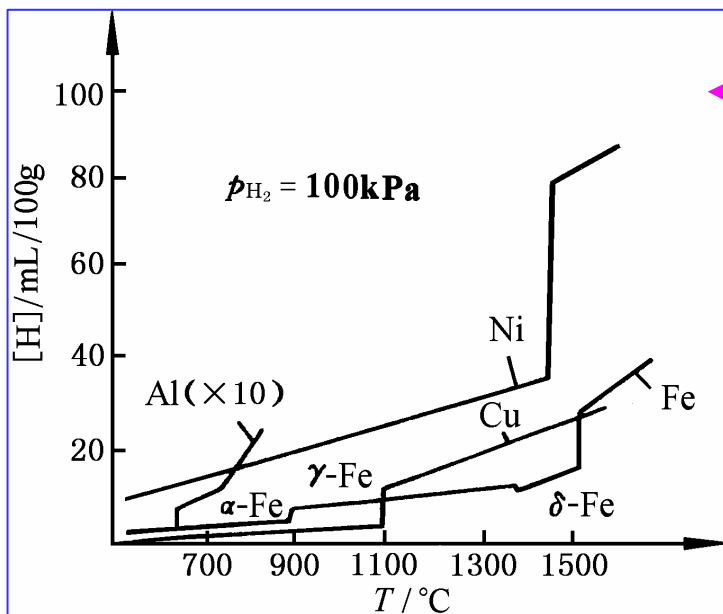
- 熔炼时，气相中的氢以分子状态存在，吸氢规律服从平方根定律
- 电焊时，弧柱气氛中存在大量的氢原子和离子，焊接熔池中液态金属的吸氢量不受平方根定律的控制，大大超过了一般熔炼时的吸氢量



## (2) 氢与金属的相互作用

### b. 氢在第 类金属中溶解的影响因素

- 温度和分压提高溶解度增加
- 相变时溶解度突变
- 合金元素的存在影响溶解度

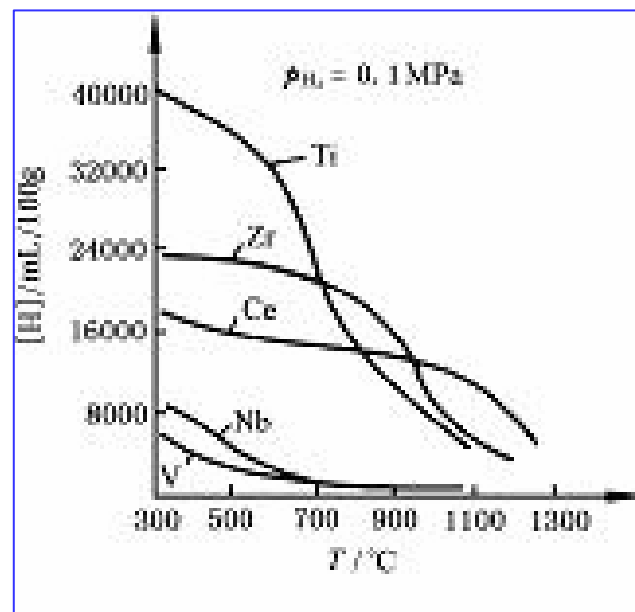




## (2) 氢与金属的相互作用

### c. 氢与第 II 类金属的相互作用

- 在温度不太高的固态下就能吸氢，首先与氢形成固溶体，当吸氢量超过了它的固溶度后就以氢化物析出。
- 所能吸收氢的量超过了它的溶解度(固溶和化合物形式存在)，比第一类金属的大得多
- 当温度超过了氢化物稳定的临界温度后，氢化物分解为自由氢原子，并扩散外逸。



第II类金属中氢的溶解度的变化

## (2) 氢与金属的相互作用

### d. 氢的控制

- 限制氢的来源
- 冶金处理
- 控制工艺过程
- 脱氢处理

- 熔炼时，必须确保炉料干净、少锈和无油，除锈、预热、去油处理等。
- 焊接时，须限制焊接材料中的水含量，如烘干焊条、去除油污和氧化物等。

350 + 1小时扩散除氢

- 铸造时，适当控制液态金属的保温时间、浇注方式、冷却速度；
- 焊接时，调整焊接工艺参数，控制熔池存在时间和冷却速度等。

- 熔炼时，加入固态或气态除气剂进行除气。
- 焊接时，在焊条药皮和焊剂中加入氟化物，使氢在高温下生成比较稳定的不溶于液态金属的氢化物（如HF、OH）降低焊缝中的氢含量；适当增加熔池中的氧含量，或提高气相的氧化性，也可以减少熔池中氢的平衡浓度。

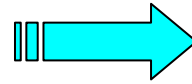
# (3) 氧的溶解

## a. 氧在金属中的溶解

- 氧与金属的相互作用
- 氧在不同金属中的溶解能力不同，据此可将金属分为两类：



- 第 一类是能有限溶解氧的金属如 **Fe、Cu、Ni、Ti**等；
- 第 二类金属生成的氧化物如 **FeO、Cu<sub>2</sub>O、NiO**和**TiO**都能溶于相应的金属中，直到金属中的氧浓度达到饱和为止。



- 溶解
- 氧化反应

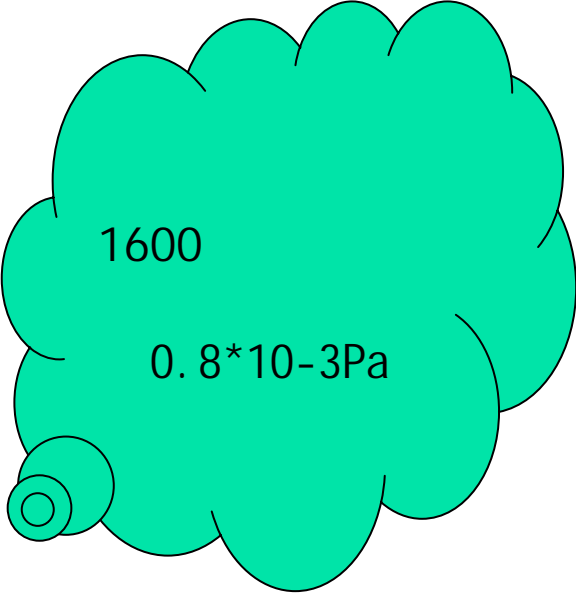


- 第 一类是液态和固态都不溶解氧的金属：如 **Al、Mg**等；
- 它们氧化生成的氧化物如 **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO**以单独的相成为氧化膜或氧化物物质点悬浮于液体金属中。

## (3) 氧的溶解

### b. 氧在第II类金属中溶解方式（氧分压）

- **直接溶入**：当氧的分压低于该金属氧化物的分解压时，则氧化物不存在，此时全部以氧原子方式溶入（**氧原子溶入**）；
- **与氧化物一起溶入**：当氧分压超过金属氧化物的分解压时，在氧原子溶入的同时还有生成的氧化物一起溶入（**氧原子+氧化物溶入**）。

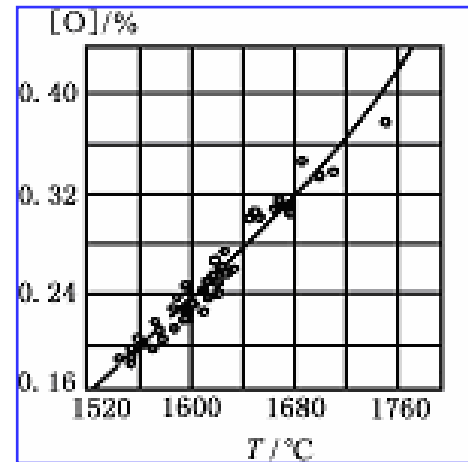


1600 时氧化铁的分解压为  
 $0.8 \times 10^{-3} \text{Pa}$

# (3) 氧的溶解

## c. 氧在第II类金属中溶解的影响因素

- 液相中的溶解度高于在固相中的溶解度。
- 温度升高氧在液相中溶解度提高；
- 合金元素均使氧在铁液中的溶解度降低；
- 在固相中的溶解度很小，且与晶体结构有关。



氧在液态铁中的溶解度

- 在室温时溶解度由0.16%降到0.05%和0.001%以下；
- 室温钢中的氧几乎全部以FeO和其它合金元素的氧化物以及硅酸盐等夹杂物存在。

## (3) 氧的溶解

### d. 氧的控制

- 炼钢时采取有效措施进行除气
- 焊接时纯化焊接材料和控制焊接工艺
- 脱氧处理



- **焊接**材料（焊条及焊剂）中加入脱氧剂，
- **炼钢**末期向钢液中加入脱氧剂等进行脱氧处理。



- 焊接要求比较高的合金钢和活泼金属时，采用惰性气体保护焊，低氧化性或无氧化性焊接材料；
- 焊接电弧电压增大时，空气与熔滴接触的机会增多，会导致焊缝氧含量的增加。

# 气体的溶入--小结

- 气体以分子状态不能溶入到金属中，以原子、离子或氧化物形式可溶入金属中。
- 双原子分子气体的平衡溶解度遵循平方根定律，但气相中有离子和原子存在时溶解度不受平方根定律限制。
- 溶解度与分压、温度、金属种类、晶体结构、合金元素有关。
  - 温度下降溶解度降低；
  - 氢能溶于所有金属中；少数金属（铜和镍）不溶氮且活性金属易溶解氮；少数金属（镁和铝等）不能溶氧，而能溶解氧的金属也能溶解自身的氧化物。
  - 不同合金元素对氮、氢的溶解度的影响规律不同，但对氧的溶解度的影响规律相似；
  - 晶体结构对不同气体的溶解度影响亦不同（ - 转变时，氮升高、氢和氧都降低）。