

铜合金熔体除气技术研究进展

贾 征^{1,2}, 付 丽^{1,2}, 宋婷婷¹, 乐启炽², 崔建忠², 王 彤², 马煜林¹

(1. 沈阳大学 机械工程学院, 辽宁 沈阳 110044; 2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 由于铜合金熔体在熔炼过程中大量吸气而严重影响后续的加工性能和使用性能, 因此铜合金熔体的除气是一个关键问题。综述了铜合金熔体除气技术的方法, 分析了铜合金熔体除气技术的发展方向。

关键词: 铜合金; 熔体; 吸气; 除气方法

中图分类号: TG243

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2020)04-0394-11

Research Progress of Degassing Technology of Molten Copper Alloy

JIA Zheng^{1,2}, FU Li^{1,2}, SONG Tingting¹, LE Qichi², CUI Jianzhong², WANG Tong², MA Yulin¹

(1. College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: During melting of copper alloys, a large amount of gases may be absorbed in melt which will seriously affect the subsequent processing performance and service performance, thus the degassing is a key problem. The degassing technologies of copper alloy are detailed reviewed, and the development trend of degassing technology for copper alloy melts is analyzed.

Key words: copper alloy; melt; absorb gas; degassing methods

铜及铜合金因其具有优良的物理、化学和力学性能, 在电子工业、造船工业、高铁运输和国防工业等领域具有广泛的应用^[1-5]。2019年, 中国全年精炼铜(电解铜)产量为 978.4 万 t, 同比增加 10.2%。不过, 随着研究的不断深入, 研究人员发现熔体的纯净度是保证铜合金质量的关键问题之一^[6-8]。在影响铜合金纯净度的因素中, 熔体中的气体扮演了一个重要的角色, 在铜液凝固的过程中, 气体的析出会导致气孔、疏松等缺陷的产生, 这将会严重的影响到合金的性能(抗拉强度、屈服强度、伸长率及耐蚀性能等)。另外, 含有气体的熔体流动性也会变差^[9]。此外, 由于铜合金中往往含有较多的活泼金属元素, 如铝、锰等, 从而导致铜液表面形成氧化膜 Al_2O_3 、 SiO_2 及 MnO 等, 这些氧化膜进入熔体后就会形成难以去除的夹杂物, 这不但严重地降低铸件的强度、韧性等力学性能, 也会导致气泡在夹杂物处形核, 产生渣-气共生, 对气孔的形成起到了促进的

作用^[10]。

由此可见, 铜合金熔体的除气是一个热点问题, 占有举足轻重的地位。随着科学技术的更新和不断发展, 国内外也出现了很多铜合金熔体除气的新技术, 有一些已经应用在工业生产中。因此, 本文详细总结了铜合金熔体的除气方法, 对比了各种方法的优缺点, 最后对铜合金熔体除气技术的未来进行了展望。

1 铜合金熔体中的气体

气体元素在铸件中一般有三种存在形态, 固溶体, 化合物和气孔。对于铜合金来说, 氢是铜合金熔体中存在的主要气体^[11], 从液相向固相转变过程中, 氢的溶解度可由 $6 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 下降至 $2.1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ^[9], 溶解度变化较大, 并且由于铜合金导热较快, 导致大量氢来不及析出而形成氢气孔; 而对于氧来说, 虽然铜中含有一定数量的氧, 有时可使某些有害元素(例如 Sb)变成氧化物, 可减轻这些元素的某些有害作用; 但在大多数情况下, 由于铜中的氧主要是以氧化亚铜(Cu_2O)形式分布在晶粒边界上, 所以将会降低铜的塑性(使铜难以进行冷加工), 且可引起铜的“氢脆”^[12]。因此, 铜合金熔体中的除气是必须解决的问题, 主要包括脱氧和除氢两部分。

为了获得高纯净度的优良铜合金铸锭, 铜合金熔体在浇注前必须进行净化处理, 方法主要包括物

收稿日期: 2020-02-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51901037); 中国博士后科学基金(2019M661122); 辽宁省博士启动基金项目(2019-BS-083; 2019-BS-168); 辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0561, 2019-ZD-0544)

作者简介: 贾 征(1982-), 辽宁沈阳人, 博士后, 讲师。研究方向: 铝合金、镁合金及铜合金成型理论与工艺研究。电话: 024-62268134, E-mail: jz140@163.com

理净化、化学净化及复合净化3种方法^[13]。其中物理净化主要包括通入惰性气体法、过滤法、静置澄清法、气体的电迁移、真空除气法、电磁净化法、振荡除气法等^[14];化学净化主要有脱氧剂精炼、沸腾法除气、氧化去气法、稀土净化法及熔剂净化等^[15];复合净化法是利用两种或者两种以上的方法取长补短结合起来进行净化,下面分别进行介绍。

2 铜合金熔体的净化方法

2.1 物理净化法

2.1.1 通入惰性气体(如氩气或氮气)法

吹入惰性气体法是将惰性气体通入铜液中进行除气的方法^[16],除气主要用氮气或氩气,因为它们既不溶于铜,也不与铜发生化学反应^[17]。以氩气为例,当大量的氩气通过熔体时,进入熔体中氩气泡内的氢气分压为零,而溶于气泡附近熔体中的氢气分压远大于零,基于氢气在气泡内外的压力差,使溶于熔体中的氢不断向氩气泡中扩散,并随着气泡的上升、逸出进而排除到大气中,达到除气目的;通过吹氩气处理铜液,不仅可以除去熔体中的氢,而且有助于熔体中其它夹杂物的上浮。气泡愈小,数量越多,越有利于除氢^[18]。但是,由于气泡上浮的速度大,通入熔体的时间短,且气泡不可能均匀分布于整个熔体中,因此本法除氢不彻底,且随着熔体中含氢量的减少,除氢效果会显著降低。氩气除氢示意图如图1所示^[19]。

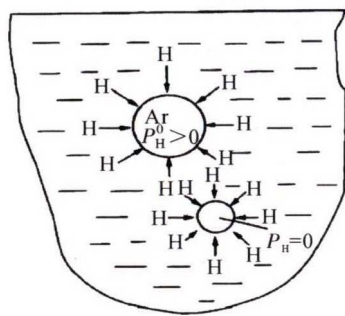


图1 熔体中的氢向惰性气体扩散示意图

Fig.1 Schematic of hydrogen in melt diffusing towards inert gas

随着通入惰性气体法的不断更新与发展,目前已经有多种惰性气体导入法,按其导入法可分为单管吹气法、多孔喷头吹气法、固定喷吹法和旋转喷吹法等等。其除气效果一方面取决于惰性气体的性质及纯度;另一方面取决于气泡在铜液中的分散均匀程度、气泡的大小、气泡在铜合金熔体中的滞留时间等;其中气泡越小、分散越均匀、上浮速度越慢,则除气效率越高。到目前为止,旋转喷吹法是吹气法中除气效果最好的方法之一^[20]。

自从20世纪80年代以来,旋转喷头吹气技术成为国内外先进的金属液精炼技术的重要发展方向之一。其特点是利用旋转的喷嘴,将发散的惰性小气泡吹入熔体中,同时利用喷嘴的搅拌作用,使气-液充分混合,小气泡上升,把熔体中的氢和非金属夹杂物带出液面,达到熔体净化的目的,与传统的除气精炼方法相比,具有净化效果好、再现性强、可以炉外连续处理,处理后造渣少,不污染环境,操作简单和易于实现自动化等优点。此方法中,转头是一项技术的核心,不同的转头产生气泡的大小不同,但产生的气泡大小均为mm级。转头转速一般在300~500 r/min,吹气压力在2~3个大气压之间。但其缺点是除气效率在70%以下,气泡不够小,达不到 μm 级,这是由转头的形状所决定的;转头转速过高,容易引起熔体翻腾,产生吸气现象,也会使熔体中心区域压力降低,产生合泡现象。目前国内外大量研究者对此方法进行了研究,取得了一系列的成果^[21-31]。

2.1.2 过滤法

过滤法利用金属熔体在压强差的作用下,迫使液态金属通过装有耐火颗粒层、过滤网、泡沫陶瓷过滤器或其他过滤介质的净化方法,从而使固相夹杂物和有害元素截流在介质上,达到从金属熔体中分离夹杂物和有害元素的目的。

根据所使用的过滤介质不同,过滤法有以下几种^[7,10,32-34]:

(1)网状过滤法 此法是让熔体通过由耐热金属丝制成的网状过滤器结构,夹杂物受到机械力阻挡而与熔体分离。这对于除去薄片状氧化膜和大块夹渣效果显著。过滤器的网格尺寸一般为 $(0.50\sim 0.17)\text{mm}\times(0.5\sim 1.7)\text{mm}$ 。这种过滤器结构简单,制造方便,可安装在静置炉到结晶器之间的任何部位。但是,它只能过滤掉尺寸大的夹渣,因而净化效果较差,过滤器易于破损,寿命短,需频繁更换^[35]。

(2)填充床过滤法 这种过滤器是由不同尺寸,不同材料(熔剂、耐火材料、陶瓷等),不同形状(球形、块状、颗粒状及片状)的过滤介质组成的填充床。填充床除具有机械阻挡作用外,还有过滤介质与夹杂物之间的吸附、溶解或化合作用。其优点是熔体与过滤介质之间有一定的接触面积,过滤除渣效果比网状过滤法更好。通常过滤层越厚,介质粒度越小,过滤效果越好。但粒度小会影响熔体的流量,降低生产效率。其缺点装置笨重,占用场地面积较大,使用过程中要加保温装置,能耗高,有时还易产生“沟流”现象。

(3)刚性微孔过滤法 刚性微孔过滤器分陶

瓷微孔管过滤器和泡沫陶瓷过滤器。陶瓷微孔过滤管由一定粒度的刚玉砂加入低硅玻璃作粘结剂,经过压制成型、低温烘干、高温烧结而成。它是一种具有均匀贯穿孔的刚性过滤器。当含有夹渣的铜液从中流过时,夹渣在管壁的摩擦、吸附、惯性沉降等作用下与熔体分离而留于管内,铜液则通过此微孔。此法可滤除比微孔半径小的微粒夹渣,是目前最成功的熔体过滤法之一,但这种方法的过滤成本比较高。

大量实践证明了泡沫陶瓷过滤器具有显著的过滤效果,且具有很高的研究和应用价值^[36-38]。而近几年应用泡沫陶瓷过滤器已经成为铸造过滤的新工艺,在工业发达国家已经全面推广,采用泡沫陶瓷过滤器,不仅可以滤掉合金熔体中小约 10~20 μm 的微细小夹杂物,而且可以滤掉用一般过滤介质难以滤除的液态熔剂夹杂,从而提高铸件的质量,然而其净化合金熔体的机理却不能肯定^[39]。目前对于泡沫陶瓷过滤器的过滤机制主要有两种观点,物理分离和化学分离^[40]。其中物理分离包括两种情况:首先是尺寸大于或与孔的尺寸相近的夹杂物将被过滤器筛分而碰撞拦截,然后夹杂物上浮去除,这种观点主要认为泡沫陶瓷过滤器的主要作用在于改变了熔体的流动条件,有利于夹杂物的上浮,因而孔的大小与过滤器的结构对过滤的效果影响很大;化学分离则认为熔体中的夹杂物被泡沫陶瓷壁所吸附,在高温下产生烧结而被捕获。基于此,泡沫陶瓷过滤器可吸附比孔尺寸小的夹杂物,大大的提高过滤效率。

泡沫陶瓷过滤净化法具有操作方便、成本较低及过滤效果好等优点,是铜合金铸件生产中应用较多的一种过滤净化方法,缺点在于过滤片及过滤网需要定期更换,且该方法进行除渣效果好,而对于除气的作用也不是很明显。但是,由于渣-气共生道理,夹杂物少了则气泡形核场所随之减少,所以也在一定程度上降低了熔体中含氢量。目前已用于砂型铸造、金属型铸造、离心铸造及熔模铸造铜合金中。过滤合金主要有铝青铜、锡青铜、锰黄铜和硅黄铜等。用于铜合金过滤净化的泡沫陶瓷材质主要有氧化铝、碳化硅和堇青石等。一般铜合金铸件过滤多采用 $10 \times 10^{-4}\%$ 或 $20 \times 10^{-4}\%$, 要求高的铸件采用 $30 \times 10^{-4}\%$ ^[41], 许多企业和学者对此方法进行了研究和改进,取得了一系列的成果^[42-48]。

2.1.3 静置澄清法

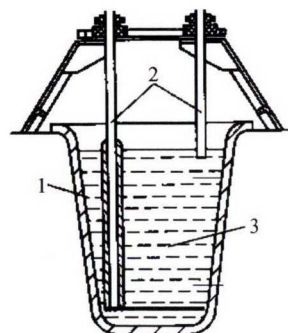
静置澄清法是利用铜合金熔体在高温静置时,铜液在精炼温度和覆盖剂覆盖的条件下保持一段

时间,让夹杂物上浮而去除。由于夹杂物与金属熔体之间密度的差异,如果这种差异较大,再加上夹杂物的尺寸也较大,在一定的过热条件下,金属熔体中的夹杂物可和金属分离^[49,50]。静置澄清法适用于大的夹杂物,除气效果不明显^[51]。另外因静置时间较长,且高温下铜液容易氧化造成新的夹杂物,并且长时间会导致熔体温度下降很快,总体来说净化效率较低。

2.1.4 气体的电迁移

在合金熔体中,由于在直流电流的作用下,在正极产生正离子,即 $[\text{H}] - \text{e} \rightarrow \text{H}^+$, H^+ 向负极移动,在负极上 $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}_2$, 生成的氢分子逸出液面,从而达到除气的目的。实践表明,将石墨坩埚中容量为 100 kg 的 ZL102 合金熔体,通入直流电流 250~300 A,以及容量为 150 kg 的 ZL105 合金熔体,通入的电流密度为 $0.5 \sim 0.7 \text{ A/cm}^2$, 通电时间为 20~40 min, 则氢含量减少 28%~30% (质量分数)。如果将电极改为海绵钛,能进一步提高除气率,并使得熔体内残留有钛,兼有细化的作用。

实验装置如图 2 所示^[20], 该方法也可以进一步应用到铜合金熔体中,但是用此方法在铜合金除气的报道不多见。该方法的优点是绿色、环保且设备不复杂;但是缺点是需要消耗大量的电能,耗能较高,且除氢效率也不算太高。



1- 坩埚; 2- 电极; 3- 熔体

图 2 电迁移熔体净化示意图

Fig.2 Schematic diagram of electromigration melt purification

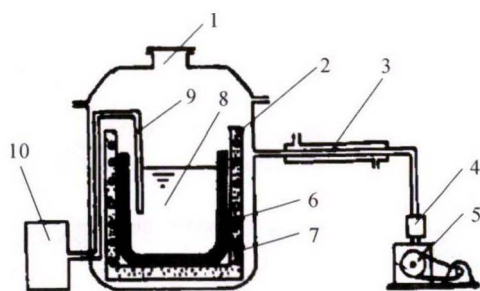
2.1.5 真空除气法

真空除气法一般可以分为两大类,即静态真空除气和动态真空除气^[52,53]。

(1) 静态真空除气 该方法是将盛有铜合金液体的坩埚放置于密闭的真空室内,在一定温度下静置一定时间,使得溶入铜液中的气体上浮逸出,根据西华特定律,温度一定,空间内氢气分压越低,则铜液中相应的氢溶解度就越少。由于除气反应只限于界面,液面上的氧化膜阻碍氢的扩散,导致除气效率不高。

(2)动态真空除气 铝加工业开发了动态真空除气工艺。该方法也可以用在铜液中,由于该方法将铜液进行强烈的搅拌,熔体表面相对增加,传质系数也增加,因此,具有良好的除气效果。一般来说,动态真空除气 5 min 比静态真空除气 20 min 效果还要好。

现在以铜液中的氢为例来说明铜熔体的真空除气^[54,55]。这种方法是将金属液放置于接近真空条件的密闭保温炉内,利用氢在熔体中的分压差,使得熔体中的氢不断生成气泡并上浮到液面上,在气泡上浮的过程中也带走了非金属夹杂物,因此不仅有除气效果,也有除渣效果。应该指出,在静态真空条件下,一般不可能使得金属液中的含氢量降为零。这不仅是因为溶于熔体中的氢以氢气泡析出需要一个过程,而且更重要的是,施于金属液上的真空只能使得金属液体上方的炉气压力趋于零,熔体中的氢还受到金属液静压力的作用,因此,氢的析出受到一定的限制。另外,在含气量一定的情况下,超过某一深度的熔体中的氢就不能以气泡形式析出,而只能依靠长距离的扩散来除掉。因此,真空处理法的除气效果也具有一定的局限性,其装置见图3^[56]。



1- 观察孔;2- 真空罐;3- 水冷器;4- 电磁阀;5- 真空泵;6- 坩埚
7- 保温炉;8- 铜液;9- 热电偶;10- 控温器

图3 铜液真空处理装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of vacuum treatment equipment of molten copper

梁立达等^[56-58]利用上述设备研究了高锰铝青铜 ZQAl 12-8-3-2 合金真空除气的影响,铜液在保温炉中保温至 1 180 ℃。铜液经一定真空度和一定时间的真空处理后取样。实验结果如图 4 所示,表明在真空度为 10~160 mm Hg, 处理时间为 10 min 铜液中氢含量就可降低至 2 cm³/100g。

真空处理法有以下几个优点:①除气率高,工艺稳定,铸件冶金质量好;②可以在变质后进行净化,不会破坏变质作用,避免了变质过程中的二次吸气与氧化;③能防止铜液的大量氧化烧损,能够节约有色金属,从而提高了经济效益;④不会污染

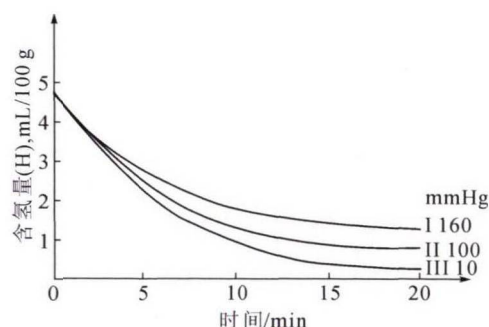


图4 铜液含氢量与真空度和时间的关系

Fig.4 The relationship between hydrogen content of molten copper, vacuum degree and time

金属液体;⑤改善了熔炼工人精炼操作条件,将促进铸造生产的文明化^[56]。

这种方法虽然优点很多,但是并没有在生产中获得广泛的应用,因为熔体在净化过程中温度会下降,不容易满足浇注温度的要求;当熔体深度过大时,除气效果会显著降低;如果合金中含有蒸气压较大的元素是不能进行真空处理的,否则铜液中的元素容易挥发严重会导致爆炸。另外,要求有一套真空设备,熔炼、浇注、维修的要求较高^[19]。

2.1.6 电磁净化法

1954 年,Leenov 和 Kolin 提出了电磁力对导电液体中的非导电物体能产生挤压作用而使其与熔体分离这一理论以来,电磁净化技术发展引起人们越来越多的关注。先是 El-Kaddah 等人用实验验证了这种电磁力可以使夹杂发生移动。而后 Marty 和 Alemany 对电磁分离进行了理论分析,使人们意识到该项技术的独创性和实用性。后来,冶金工作者发现,这一技术可以去除金属中的非金属夹杂物,其效果与金属净化技术(如过滤)一样,因此也叫电磁净化技术。随着对这项技术不断进行基础研究,研究人员发现,电磁场对金属熔体中的固体颗粒(夹杂等)的影响主要有两个因素:电流和磁场。根据电磁场施加方式的不同,金属熔体电磁净化技术有行波磁场、旋转磁场、高频磁场、交变磁场、交流电场、直流电场等形式^[59,60]。因此,通过改变这两种因素并进行不同组合就会产生多种电磁净化方案。

从上述几种方案来看,采用单一的磁场或者电场来解决实际问题,其结果显得不是很理想。不同的电磁净化方案又有着其优势所在,都可以达到不同要求下对非金属夹杂物的分离效果,而且其分离效率相比传统方法有很大的提高。目前,电磁净化技术现多用于去除金属熔体中微米级非金属夹杂物。张立峰^[61]等人在理论和实验的基础上研究了通过施加高频磁场去除钢液中的非金属夹杂物。研究结果表

明,高频磁场的施加可有效地分离钢液中的非金属夹杂物,钢液中超过 91% 的非金属颗粒可在深度 2.31 mm 的范围内捕获,大部分的非金属颗粒随着流体流动被运送到坩埚内壁,然后通过强烈的电磁力吸附在坩埚内表面上进而得到去除;Miki Yuji 等人^[62]在对利用旋转磁场分离钢铸锭中夹杂物的研究中发现,在旋转磁场的作用下钢铸锭中出现了很多夹杂物聚合对,这些聚合对由尺寸在 10~50 μm 范围内的夹杂物颗粒聚合而成;Takahashi 等人^[63]研究了铝熔体中的 SiC 颗粒在高频交变磁场下的运动规律,发现高频交变磁场可以引起非金属 SiC 颗粒向试样的边部迁移而与铝熔体实现分离;EI-Kaddah^[64]通过实验证明了高频磁场下非金属颗粒可以从熔体中有效得分离,同时他还发现高频磁场在熔体中引发强烈的搅拌效果会使得部分已分离的非金属颗粒重新卷入熔体,降低细小夹杂物的净化效率;李鹏超等^[65]将高频磁场分离技术应用于制备梯度复合材料,这也为电磁净化技术提供了一种新的应用领域;张忠涛^[66]等人将高频磁场应用到了铝合

金除渣技术中,结果表明,即使施加时间为 1 s,氧化铝杂质分离情况也非常明显,当施加时间为 10 s 时,可看到氧化铝颗粒已经完全集中在边部,中心都是纯净的金属,如图 5 所示。

近些年来,电磁净化技术由于具有高效、清洁、可精确设计及可控性强等优点,符合可持续发展的要求,正在被越来越广泛的研究和应用。但电磁净化技术目前也存在一定问题,由于电磁场的集肤效应,电磁力只集中于熔体表层,对中心非金属固相颗粒的作用力较小,因此对大尺寸构件净化效果不理想;净化过程中的电磁搅拌作用导致固相颗粒运动路径发生改变,影响其净化效果;净化时间的控制对最终效果影响明显,必须精确控制时间才能达到预期的效果。对于不同合金来说,工艺窗口比较窄,综上所述,电磁净化技术仍处于一个不断发展和改进的阶段^[67]。

2.1.7 振荡除气法

合金熔体在受到高速定向往复振动时,导入合金熔体中的弹性波会在熔体内部产生空化现象,产

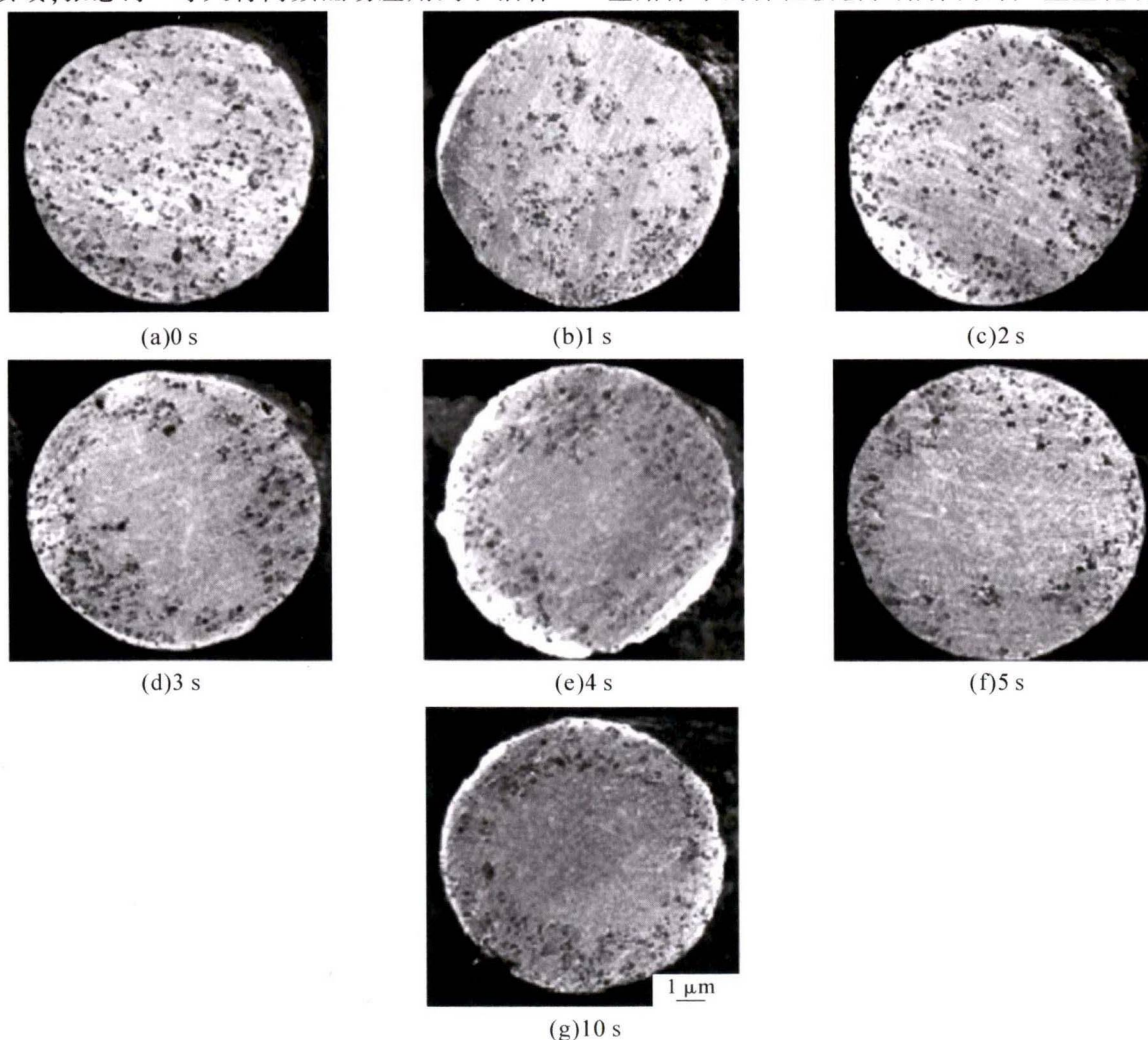


图 5 试样中氧化铝颗粒的分布的宏观组织 ($B_0=0.04\text{ T}$)^[66]

Fig.5 Macrographs of alumina particles in samples ($B_0=0.04\text{ T}$) at different action times

生无数的显微空穴,于是溶于熔体内中的气体原子就以空穴为气泡核心,进入空穴并结合成气体分子,长大而形成气泡而逃逸出熔体,从而达到除气的目的。该方法的实质就是瞬时区域性真空泡除气法,振荡的方法有机械振动及超声波振动^[68-71]。在功率足够大时候,超声波振动产生的空化作用范围可达到全部熔体,不仅仅能消除宏观缩孔,也可以消除显微气孔,来提高铸锭的密度。在超声波振动处理的铸锭中,比较关注的几乎都是组织细化的问题,而对于除气的问题关注的较少。但是,超声波除气作为一种经济环保的方法,已经得到了世界上各国的广泛关注。前苏联报道过有关超声波除气的内容^[72,73]。近几年,美国的橡树岭实验室,也就对大气湿度、金属熔体温度以及熔体体积的脱气内容进行了研究^[74];Helder P 等^[75]也研究了熔体体积、熔体温度、超声波处理时间对 AlSi_3Cu_3 除气效率的影响,结果发现这三者对熔体的除气均有重要的影响;李晓谦^[76,77]对超声施振参数(超声功率、频率、施振深度)进行了研究,结果表面各种参数对除气均有较大的影响;Naji Meidani A.R.等^[78]建立了一个数学模型和水的物理模型来模拟 Al-Cu 熔体中单个气泡的长大特性,结果表明,频率在 25~35 kHz 间变化时,水中气泡内气体质量随着频率的降低而增大;李争彩等^[79]应用 Matlab 对超声波空化进行数值模拟,结果表明,较低的频率能够使得空化泡产生变得容易,这与李晓谦^[77]的结论相吻合;大连理工大学的郅喜望等^[80]对 Al-Si 合金的除气也进行了相关研究,发现合适的处理时间后铸锭的密度得到了大幅度的提

高;华中科技大学的吴树森^[81,82]也研究了铝合金半固态除气的情况,发现了最佳的除气工艺,也深入分析了除气的机理;东北大学的贾征等^[83]对镁合金的净化进行了一系列的研究,发现合适的超声处理时间不但可以去除镁合金熔体中的气体,对夹杂物的去除效果也很明显;大连交通大学的李军文^[84,85]也对超声波除气进行了研究,结果表明,采用底部强冷与超声波相结合的方法也能获得良好的除气效果;同时,他将高强超声也应用在了纯铜的除气过程中,发现超声场对纯铜熔体也有良好的除气效果,如图 6 所示。除气效果与超声功率、处理时间、大气湿度和熔体温度密切相关。

2.2 化学净化法

2.2.1 脱氧剂精炼法

因为溶于铜液中的氧,在一定条件下会与铜产生反应,生成氧化亚铜(Cu_2O),反应方程式如下:



反应后生成的 Cu_2O 能不断溶解在铜液中,不仅如此, Cu_2O 和 α 相在 1 066 °C 时形成共晶体,分布于晶界处,并且 Cu_2O 的分解压很大,能很快的将合金中的金属元素氧化,而自身被还原 Cu 元素。生成的氧化物即为夹杂物。一般来说,铜合金中的脱氧包括四种方法^[86]:沉淀脱氧、扩散脱氧、沸腾脱氧和复合脱氧几类。

其中沉淀脱氧^[86]是脱氧剂能溶于铜液中,使脱氧反应在整个熔池内进行。此种方法的特点是速度快,且脱氧彻底,但是如果过量加入脱氧剂,会造成夹杂,影响金属性质。一般用磷脱氧,磷以磷铜中间

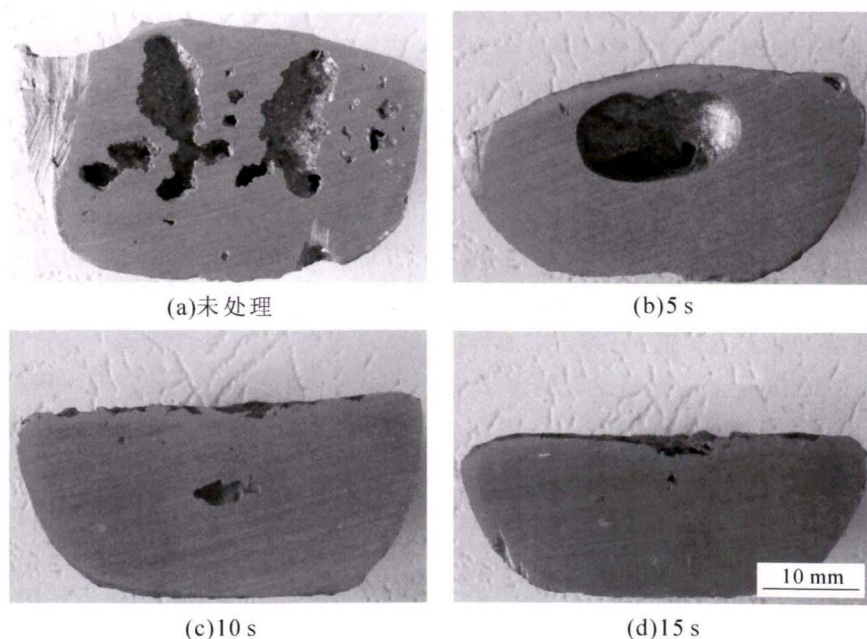


图 6 纯铜 RPT 减压试样气孔(温度为 1 210 °C,3 000 W 超声处理大气湿度为 56%)

Fig.6 Porosity in the pure Cu RPT ingots (without and with USD at 1 210 °C and 3 000 W under a humidity of 56%)

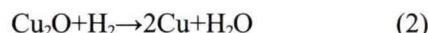
合金形式加入,如果对电导率要求较高的合金来说,磷铜加入量控制不当可能会导致合金电导率不符合要求,这时可采用少量磷铜(0.05%)进行初级脱氧,再采用 Li (0.03%) 进行脱氧, Li 可以以 Li-Ca 及 Li-Cu 中间合金形式加入,但是 Li 比较昂贵,仅在必要时再加入,除普通黄铜和铝青铜外,一般都用磷脱氧,因为黄铜及铝青铜中含有 Zn 及 Al,二者本身就是优良的脱氧剂,不需要再添加磷铜合金;扩散脱氧是由于有些脱氧剂不溶于铜液中,如碳化钙(CaC_2)、硼化镁(Mg_3B_2)及硼渣($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{MgO}$),脱氧反应仅在铜合金界面上进行,由于 Cu_2O 不断扩散才能脱氧,所以叫扩散脱氧,不过这种方法脱氧过于缓慢,远不如沉淀脱氧,达到完全脱氧所需要时间也过长,但是对合金液体的成分无影响。此法的优点是,反应后剩余的脱氧剂都留在表面,易于扒出,不影响金属的性质;沸腾脱氧是将青木(即砍伐不久的树木)插入要脱氧的铜液中,由于青木在铜液中的干馏作用,产生还原性气体氢、一氧化碳及碳氢化合物,反应产物都是气体,引起熔体剧烈翻腾,故称沸腾脱氧;复合脱氧是采用两种或两种以上脱氧方式,比如木炭扩散脱氧与磷或镁沉淀脱氧结合而成的复合脱氧,这种工艺在实际生产中得到了广泛应用^[87],比如木炭覆盖熔体,同时向熔体中吹入氩气的“木炭-氩气”复合脱氧工艺效果更优异。目前绝大多数铜加工企业熔铸车间使用感应电炉,采用还原性熔炼进行铜及合金的熔铸生产。电炉熔炼熔化速度快,炉气成分与空气成分基本相同,加之木炭覆盖,从而减少了在熔化阶段吸气的程度;炉料熔化时,不可避免地发生氧化,从而使熔体中含有一定量的氧。熔炼过程中的木炭覆盖起到扩散脱氧的作用,同时可投入磷铜合金进行彻底的沉淀脱氧(如在熔炼非导电用的普通纯铜时)。由此,熔炼后期便得到了含氢和氧均较少的合格铜液。

2.2.2 沸腾法除气

该方法主要是用来去除黄铜中的氢^[88]。在工频炉中熔炼高锌黄铜的一种常见方法,但需要具有两个条件:一个是高锌黄铜的沸点较低;另外要求熔沟部分熔体温度较高。 Cu-Zn 合金的沸腾温度随着 Zn 含量的增加而降低。由于工频炉熔沟部分熔体温度最高,首先形成的蒸汽泡随即上浮,随着熔池温度的升高,炉膛内的蒸汽压也随之升高,当温度升高到锌的沸点时,锌蒸汽被氧化燃烧,形成喷火现象,一般 2~3 次即可。含 Zn 量小于 20% 的黄铜合金,不能采用沸腾除气,该方法缺点在于低沸点元素(Zn)氧化烧损很厉害。

2.2.3 氧化去气法

氧化去气是利用当合金熔体中的水蒸气压一定时,氢和氧之间存在一个动态化学平衡,当增加熔体中的含氧量,从而促进化学平衡向生成水蒸气方向移动,增加了氢含量的消耗。根据式(1),当熔体中氧含量增加,大量的铜将会被氧化;生成的氧化亚铜溶于铜合金熔体中并且促进了熔体中的氢对氧化亚铜的还原反应^[86]:



随着还原反应(2)的进行,水蒸气会从熔体逸出,更进一步地促进了还原反应的进行,熔体中的含氢量将会大大地降低。即首先有意识地向铜液中增氧,以达到除氢的目的;之后再充分脱氧立即进行浇铸,从而获得既无氢又无氧的铸锭。

不过这种除气方法只适用于紫铜、 Cu-Sn 和 Cu-Pb 等合金。如果合金中含有铝、硅、锰等活泼元素,则在加入这些元素前,先用氧化法除氢,脱氧后再加入合金元素,这样仍可获得良好的除氢和脱氧效果;如果铜液中已加入某些活泼元素(如炉料中有回炉料时),则采用氧化法处理铜液时,只能使合金元素剧烈氧化,加剧氧化夹杂,而不能除氢。氧化除气时铜液增氧的方法主要有:制造氧化性炉气、加入氧化性熔剂和吹入压缩空气的方法^[89]。现在以氧化性熔剂为例进行说明,铜液中常加的氧化性熔剂是一些高温下不稳定的高价氧化物,如 MnO_2 (锰矿石)、 KMnO_4 (高锰酸钾)、 CuO (氧化铜)等,熔剂装在坩埚底部,与炉料同时加热。高温下这些熔剂分解并析出的氧溶解在铜液中,而本身变为低价氧化物。生成的低价氧化物中, MnO 等可脱氧进行去除。该方法实施方便,效果好,特别是带有油污的杂铜,含氢量又较高时,采用此法补救,可达到较彻底的除氢^[89]。

通常,氧化性熔剂加入量为 1%~2%,处理后用 Cu-P 合金脱氧,其 Cu-P 合金加入量要比正常的高,并且应由铜液氧化程度来决定。一般在氧化性熔剂下熔炼时,加磷量为 0.15%~0.20%。

2.2.4 熔剂净化法

熔剂净化是通过吸附、溶解、化合造渣等作用而实现的。固体氧化物的密度一般都小于铜液,它主要聚积于熔池表面层,自下而上逐渐增加。使用的熔剂密度也小于铜液,所以熔剂在熔池表面与氧化物接触而进行吸附、溶解或化合造渣,于是就出现一层干净金属层,向下移动,沉到熔池底部;同时,含氧化物较多的金属层上升与熔剂接触,其中的氧化物又不断被熔剂吸附、溶解或化合造渣。此过程一直进行到整个熔池内的氧化物的绝大部分被熔剂吸收

为止^[90]。

覆盖剂和精炼剂是铜及其合金常用的熔剂,一般铜合金覆盖剂有木炭、硼砂、玻璃及苏打等;常用的精炼剂有苏打、冰晶石(Na_3AlF_6)、碳酸钙(CaCO_3)和萤石等。木炭和玻璃是最常见的覆盖剂,研究者还将某些玻璃用作精炼剂。一般认为,玻璃净化一方面是依靠熔融玻璃保护金属熔体表面,空气与金属液面隔绝,防止金属氧化物形成而激发形核;另一方面,通过熔融玻璃的粘性吸附和(或)化学反应使合金熔体与金属氧化物分离,以实现物理和化学净化。西北工业大学郭学锋等^[91]研究了玻璃净化剂组分对铜合金的净化作用,发现采用 50% (Na-Ca-Al-B-Si)+50% $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 玻璃作为熔体净化剂,可使铜合金熔体在循环过热过程中获得稳定的深过冷,并指出此新型玻璃净化剂对铜合金具有良好的物理-化学净化效果,发展前景广阔。

用熔剂净化操作如下:使用固态熔剂除气时,将脱水的熔剂用干燥带孔罩压入熔池内,依靠熔剂热分解或与金属进行置换反应,产生不溶于熔体的挥发性气泡而将氢除去。例如铝青铜常用冰晶石熔剂除气。为提高除气效果,也可采用干燥氮气将粉状熔剂吹入熔池罩。但是,使用熔剂净化会有一些污染,也会产生熔剂夹杂。

另一种常用的除气方法是用占合金质量大约 0.2~0.3% 的各种氯盐,如氯化锰、氯化锌和六氯乙烷等来处理合金。但由于氯化锌和氯化锰的吸湿性较大,因此一般用六氯乙烷来除气,该方法除气的主要缺点是:用量过多劳动环境差、危害健康;用量较少效果又不显著,所以不推荐用这些氯盐来除气^[92]。

2.2.5 稀土净化法

稀土与氢具有较大的亲和力,在熔体及镁熔体中能与氢形成稳定的化合物,从而降低了熔体中原子态和分子态的氢,起到了所谓的固氢作用,可以显著的减少针孔。卓震宇^[93]研究了铜稀土中间合金和铜硼合金,其中铜稀土中间合金中的稀土是混合稀土(主要成分为镧和铈),覆盖剂采用块状木炭。结果表明,稀土和硼对铜均有净化作用,但稀土净化铜的效果比硼更好;稀土不仅是强烈的脱氧剂,还可以除氢和除硫、铅、铋等低熔点杂质元素;稀土的加入量有一个最佳值,超过这个值将使铜的性能变坏。

大连理工大学材料系^[94]研制的 CBMR 复合精炼剂具有良好的脱氧、脱氢和脱硫作用,且精炼反应产物很易从铜液中浮除。据报道,使用这种复合精炼剂,铜液的氧含量可从 $1.9 \times 10^{-4}\%$ 降到 $1 \times 10^{-4}\%$ 左右,氢含量由 $3.5 \times 10^{-3}\%$ 降至可降到 $1 \times 10^{-3}\%$ 左右,且精

炼产物不污染铜液;另外,南方冶金学院^[95]研制的 RE-Cu 添加剂系列产品,对铜及铜合金也有很好的净化效果。

该方法操作简单,精炼效果好,但是稀土的价格较高,因此推广起来较为困难。

2.3 复合净化法

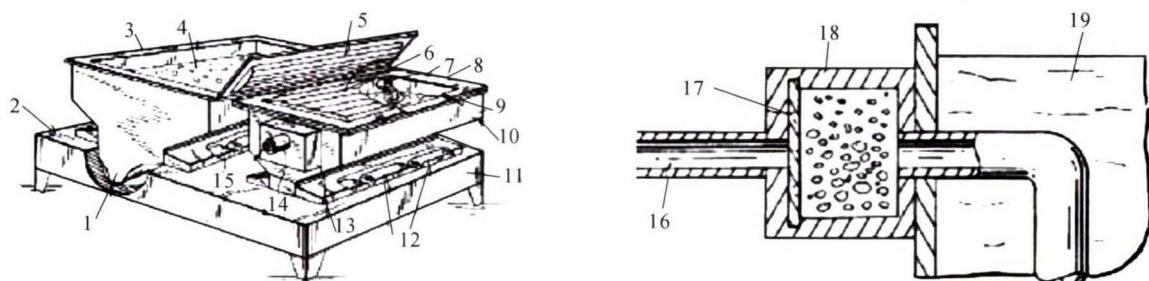
复合净化法是分别利用各自净化方法的优点,取长补短,利用两种或几种方法结合来进行净化,马新建^[96]及申永刚^[97]用功率超声结合氩气操作的方法成功的去除了钢水中的夹杂物,在去除夹杂物的同时,也去除了熔体中的气体;类似的有美国橡树岭国家实验室的 Q.Han^[99]等用超声波与真空处理法成功得去除了 A356 熔体中的气体,发现两种方法的适当配合会比一种除气方法更为有效。

辽宁工业大学的李军文^[98]利用 C_2Cl_6 预处理与超声波相结合的方法去除了铝熔体中的氢,发现对于 Al-2%Cu 合金,脱气剂的添加有助于改善后续的超声波除气效果;东北大学刘轩等^[99]对 AZ91 镁合金施加氩气和超声联合处理,发现联合处理后熔体中氢含量明显降低;英国布鲁内尔大学^[100]将超声与氩气结合去除铝合金熔体中的氢。实验结果表明,复合除气处理 5 min 后,合金的密度达到最大,继续处理密度值保持稳定,说明超声氩气复合除氢比单一除气效率高,且能够处理较大体积的熔体。

上海交通大学^[14]研究了一种铜的复合净化技术,并使用该技术进行了废料熔制铜净化的试验。该技术结合了化学净化和物理净化的原理,发挥它们各自的优势,与采用单一方法净化相比,使废料熔制铜液的净化效果上升到一个新水平。在木炭的良好覆盖下,采用加脱氧剂脱氧和吹氮除气相结合的净化工艺,净化后的铜抗拉强度达到了 198.9 MPa,伸长率达到了 40%,均较未处理的试样有很大提高,铜液中氧和氢的含量也显著降低;Gaspertti B 等^[41,101]于 2000 年公开了一种适用于铝、铜、黄铜以及青铜熔体的复合净化装置,见图 7^[41]。合金首先在熔炼坩埚中由电磁感应加热熔化,然后输送到净化坩埚,熔体在磁场作用下进行除气和除杂,再经过滤器(玻璃纤维过滤网或泡沫陶瓷)进行过滤。该装置具有熔炼、净化和输送等多种功能,特别是经电磁场精炼和过滤净化,合金洁净度高,可用于连续铸造和间歇铸造。因此,相信不久的未来研究人员一定可为铜合金研发出更经济、高效、可工业化的除气方法。

3 展望

我国已成为全球最大的铜产品制造国,但其熔



1- 熔炼坩埚; 2- 永磁体; 3- 炉壳; 4- 合金原料; 5- 炉盖; 6- 炉盖; 7- 出口管; 8- 炉壳; 9- 合金熔体; 10- 净化坩埚; 11- 永磁体; 12- 线圈
13- 过滤箱; 14- 出口管; 15- 线圈; 16- 出口管; 17- 过滤器; 18- 过滤箱; 19- 合金熔体

图 7 合金熔炼和净化装置

Fig.7 The apparatus for the process of melting and the purification of alloys

体净化理论及工艺仍有待于进一步研究。钢铁、铝合金及镁合金加工业中较为成熟的净化技术非常值得借鉴。为进一步提高铜合金的洁净度,提升铜合金产品品质,需加强以下方面的研究:

(1)深入研究铜合金净化的理论基础,这有助于开发更新的净化方法。

(2)应建立铜合金熔体洁净度(包括气、渣)的评价标准。

(3)对于铜合金来说,除气方法与铝合金、镁合金不同,铜合金除了除氢还要脱氧,因此铜合金不可照搬铝合金和镁合金净化方法,要在此基础上进行修改。

(4)对比铜合金各种除气方法,物理方法和化学方法都具有一定的优势,应该取长补短,将两种或者两种以上的方法结合进行净化来制备高纯净度的铜合金,比如开发出超声-氩气复合、超声-熔剂复合、超声-真空复合、超声-电磁复合、电磁-熔剂复合、稀土-熔剂复合及旋转喷吹除气-熔剂-超声复合等多种方法作为铜合金熔体除气的新方法。

参考文献:

- [1] Xia C, Jia Y, Zhang W, et al. Study of deformation and aging behaviors of a hot rolled-quenched Cu-Cr-Zr-Mg-Si alloy during thermomechanical treatments [J]. Materials & Design, 2012, 39: 404-409.
- [2] Gong S, Li Z, Zhao Y Y. An extended Mori-Tanaka model for the elastic moduli of porous materials of finite size[J]. Acta Materialia, 2011, 59(17): 6820-6830.
- [3] Krishna S C, Srinath J, Jha A K, et al. Microstructure and Properties of a High-Strength Cu-Ni-Si-Co-Zr Alloy [J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2013,22(7):2115-2120.
- [4] Xia C, Zhang W, Kang Z, et al. High strength and high electrical conductivity Cu-Cr system alloys manufactured by hot rolling-quenching process and thermomechanical treatments [J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 538:295-301.
- [5] 肖恩奎,李耀群. 铜及铜合金熔炼与铸造技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
- [6] 潘加明. 一种无氧铜杆的熔体净化方法: 中国,201610649697,4 [P]. 2016-11-09.
- [7] 江钟, 章文槐. 铜熔体的精炼净化技术 [J]. 江西化工, 2010(1): 11-15.
- [8] 高海燕,倪红军,孙宝德. 电解铜熔体净化技术[J]. 铸造技术, 2005, 25(4): 233-236.
- [9] 李庆春. 铸件形成理论基础[M]. 北京:机械工业出版社,1982.
- [10] 吁安山. 铜合金熔体泡沫陶瓷离心过滤净化数值模拟与实验研究[D]. 南昌:南昌航空大学硕士学位论文, 2015.
- [11] 时文中,李趁意,张昕. 液态铜的结构及液态铜中氧和氢的性质 [J]. 天中学刊, 1997,12(2): 43-45.
- [12] 洛阳铜加工厂. 铜镍熔铸实践[M]. 北京:冶金工业出版社,1976.
- [13] 贾征,张志强,乐启帆,等. 铝合金和镁合金除氢方法及进展[J]. 铸造, 2011,60(7): 635-640.
- [14] 卓震宇,倪红军,孙宝德. 铜净化技术的研究和应用[J]. 铸造, 2002,51(2): 72-75.
- [15] 贾征. 几种镁合金与铝合金熔体的除氢工艺研究[D]. 沈阳:东北大学博士学位论文, 2013.
- [16] 贾征. 铝、镁合金熔体超声及氩气处理工艺研究[R]. 沈阳:东北大学博士后研究报告, 2019.
- [17] 张文钺. 焊接冶金学基本原理[M]. 北京:机械工业出版社, 2014.
- [18] Xu S X, Wu S S, Mao Y W, et al. Variation of hydrogen level in magnesium alloy melt [J]. China Foundry, 2006, 3(4): 275-278.
- [19] 许四祥. 镁合金熔液含氢量测试系统及除氢工艺的研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2007.
- [20] 马幼平,许云华. 金属凝固原理及技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008.
- [21] 李杰华. 铝合金旋转除气净化过程熔体内部流场的计算机模拟 [J]. 材料与冶金学报, 2007, 6(1): 188-191.
- [22] 朱兆军,金云学,王宏伟,等. 铝合金旋转喷吹净化工艺的研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(8): 1015-1018.
- [23] 米国发, 齐守平. 旋转喷吹除气法的影响因素分析及水模拟实验研究[J]. 热加工工艺, 2009, 38(5): 25-29
- [24] 闫洪涛. 铝熔体除氢净化理论与工艺的研究[D]. 长沙:中南大学硕士学位论文, 2007.
- [25] Jeong Whan Han, Dong Jin Kim, Eyung Don You et al. Effect of bubbling and impeller agitation on degassing kinetics during magnesium alloy (AZ91D) melt recycling-water model approach [J]. Materials science forum, 2003, 439:192-199.
- [26] 许四祥,吴树森,高培青. 镁合金熔液除气工艺优化及其机理的研究[J]. 铸造, 2008, 57(8): 826-829.
- [27] 胡中潮,张二林,曾松岩. 铸造镁合金旋转喷吹除气的试验研究 [J]. 特种铸造及有色合金. 2006, 26(3): 139-141.

- [28] 程书建,邱立宝,刘峰,等. A356 铝合金双重除气工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(9): 1028-1030.
- [29] 程楚,宋克兴,周延军,等. 铜或铜合金的脱氧脱硫方法、高纯铜或铜合金及其制备方法: 中国, 201911031985, 3 [P]. 2019-12-31.
- [30] 李五德. 工频炉中吹氮(氮)除气熔炼铝青铜[J]. 铸造技术, 1984, 6: 11-12.
- [31] 潘加明. 一种适用上引法制备无氧铜杆的熔体联合净化方法. 中国专利:201610649805, 8[P], 2016-11-09.
- [32] 国翔. 高纯金属的化学精制方法[J]. 有色金属与稀土应用, 2003, 2: 6-10.
- [33] Chen G Z, Fray D J. Cathodic refining in molten salts: removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten copper[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(2): 155-164.
- [34] 陈存中. 有色金属熔炼与铸锭[M]. 北京:冶金工业出版社, 1988.
- [35] 乐启炽,崔建忠,赵晓红. 镁合金熔体过滤净化工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(6): 333-334.
- [36] Cao X, Jahazi M. Examination and verification of the filtration mechanism of cake mode during the pressure filtration tests of liquid Al-Si cast alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 408: 234-242.
- [37] Fu wang Chen, Xuebing Huang, Yong Wang, et al. Investigation on foam ceramic filter to remove inclusions in revert superalloy[J]. Materials Letters 1998, 34: 372-376.
- [38] Davila-Maldonado O, Adams, A Oliveira L. et al, Simulation of fluid and inclusions dynamics during filtration operations of ductile iron melts using foam filters [J]. Metallurgical and Materials Transactions B., 2008, 39: 818-839.
- [39] 吁安山,戴斌煜,商景利,等. 铜合金熔体泡沫陶瓷过滤过程数值模拟[J]. 铸造, 2014, 63(11): 1124-1127.
- [40] 戴斌煜,陆磊,吁安山,等. 铜合金熔体泡沫陶瓷离心过滤技术研究[J]. 江西科学, 2014.32(6):785-788.
- [41] 戴斌煜. 铜合金熔体过滤净化技术现状及其发展趋势 [J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(10): 1066-1070.
- [42] 管桂生,胡忠卫,彭庆超,等. 一种用于上引连铸的铜合金液净化装置及净化方法[P]. 中国专利:201911052005.8, 2019-12-24.
- [43] 马立斌. 一种铜合金铸锭杂质净化装置及净化方法 [P]. 中国专利:201910605502, X, 2019-10-15.
- [44] 叶荣茂,常庆明,王惠光. 铜合金过滤技术的探讨[J]. 热加工工艺, 1991(2): 32-36.
- [45] 周燕. 过滤网在铝青铜合金铸件上的应用研究[D]. 重庆:重庆大学, 2007.
- [46] Sahoo M, Barry J R, Kleinschmidt K. Use of ceramic foam filters in the brass and bronze foundry [J]. AFS Transaction, 1981, 89: 611-620.
- [47] ЛЕБЕДЕВ·К·Л,曹兴言. 降低铝青铜中非金属夹杂含量[J]. 特种铸造及有色合金, 1983(1): 65-66.
- [48] 魏锡友. 铜基合金用过滤器材料的选择[J]. 稀有金属快报, 1995 (6): 11-12.
- [49] 孝云祯,马宏声. 有色金属熔炼与铸锭[M]. 沈阳:东北大学出版社, 1994.
- [50] 王雪. 镁合金熔体的超声净化研究[D]. 沈阳:东北大学, 2008.
- [51] 张海峰. 镁合金熔体 15kHz 超声净化工艺及超声凝固的物理模拟[D]. 沈阳:东北大学硕士学位论文, 2009.
- [52] 李浩宇. 镁合金熔体除氢及其对组织与性能的影响[D]. 沈阳:东北大学硕士学位论文, 2015.
- [53] 姜佳佳. AZ91 镁合金熔体除氢工艺及其对组织与性能的影响 [D]. 沈阳:东北大学, 2014.
- [54] 李仕鑫. 高纯铜液真空精炼处理技术 [J]. 机械工人 (热加工), 2001(6): 10-12.
- [55] 李明茂,杨斌,张乐清,等. 一种铜合金真空连续熔炼铸造方法: 中国, 201710999217, 1[P], 2018-03-13.
- [56] 梁立达,程骥,方大成,等. 铜液真空处理的研究[J]. 大连工学院学报, 1985, 24(3): 1-6.
- [57] 梁立达,方大成,程骥,等. 铜液真空除气及其热力学和动力学分析[J]. 热加工工艺, 1987(7): 4-8.
- [58] 梁立达,程骥,方大成,等. 铜液真空处理的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1985(5): 12-16.
- [59] 胡绍洋,戴晓天,那贤昭. 电磁净化技术研究进展与展望[J]. 铸造技术, 2018, 39(2): 474-477.
- [60] Kolin A. An Electromagnetokinetic phenomenon involving migration of neutral particles[J]. Science, 1953. 117(3032): 134-137.
- [61] Wang S, Zhang L, Tian Y, et al. Separation of Non-metallic Inclusions from Molten Steel Using High Frequency Electromagnetic Fields [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2014, 45(5): 1915-1935.
- [62] Yuji M, Hidenari K, Toshikazu S, et al. Mechanism for Separating Inclusions from molten steel stirred with a Rotating electro-magnetic Field[J]. ISIJ International, 1992, 32(1): 142-149.
- [63] Takahashi K, Taniguchi S. Electromagnetic separation of non-metallic inclusion from liquid metal by imposition of high frequency magnetic field[J]. ISIJ International. 2003, 43:820-827.
- [64] El-Kaddah N, Ala T. Apparatus and a Method for Improved Filtration of Inclusions from Molten Metal [P]. US Patent, 4909836. 1990.
- [65] 杨定国. 交替复合磁场金属熔体净化技术研究[D]. 北京:清华大学, 2013.
- [66] 张忠涛. 外场对铝熔体异相粒子运动及其凝固行为影响研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2009.
- [67] 王晓东,李廷举,金俊泽,等. 电磁分离技术在金属净化中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2002, 16(6): 13-15.
- [68] Kadir Kocatepe. Effect of low frequency vibration on porosity of LM25 and LM26 alloys [J]. Materials and design [J]. 2007(28): 1767-1775.
- [69] Hanbing Xu, Thomas T. Meek, Qingyou Han. Effects of ultrasonic field and vacuum on degassing of molten aluminum alloy[J]. Materials Letters, 2007(61): 1246-1250.
- [70] Junwen Li, Tadashi Momono. Effects of ultrasonic power on refining the crystal structures of ingots and its experimental simulation [J]. Journal of materials science and technology, 2005, 21 (1): 47-52.
- [71] 张志强. 超声场及电磁-超声组合场作用下镁合金凝固组织与性能研究[D]. 沈阳:东北大学, 2008.
- [72] Abramov O V. Ultrasound in Liquid and Solid Metals [M]. CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [73] Eskin G I. Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts [A]. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1998.
- [74] Hanbing Xu, Xiaogang Jian, Thomas T. Meek, et al. Degassing of

- molten aluminum A356 alloy using ultrasonic variation [J]. Materials Letters, 2004, 58: 3669-3673.
- [75] Puga H, Teixeira J C, Barbosa J, et al. The combined effect of melt stirring and ultrasonic agitation on the degassing efficiency of Al-Si9Cu3 alloy [J]. Materials Letters, 2009, 63: 2089-2092.
- [76] 李晓谦, 陈铭, 赵世琰, 等. 功率超声对 7050 铝合金除气净化的试验研究[J]. 机械工程学报, 2010, 46(18): 41-45.
- [77] 李晓谦, 许显华. 超声频率对铝合金除气影响的试验研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(11): 981-984.
- [78] Naji Meidani A R, Hadan M. A study of hydrogen bubble growth during ultrasonic degassing of Al-Cu alloy melts[J]. Journal of materials processing technology, 2004, 147: 311-320.
- [79] 李争彩, 林书玉. 超声空化影响因素的数值模拟研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2008, 36(1): 38-42.
- [80] 郑喜望, 李捷, 马晓东, 等. 超声场作用下 Al-Si 合金的除气效果及晶粒细化[J]. 金属学报, 2008, 44(4): 414-418.
- [81] Wu Shusen, Liu Longfei, Ma Qianqian, et al. Degassing effect of ultrasonic vibration in molten melt and semi-solid slurry of Al-Si alloys[J]. China Foundry, 2012, 9(3): 201-206.
- [82] Wu Shusen, Lü Shulin, An Ping, et al. Microstructure and property of rheocasting aluminum-alloy made with indirect ultrasonic vibration process[J]. Materials Letters, 2012, 73: 150-153.
- [83] Jia Zheng, Zhang Wenming, Yang Fu, et al. Effect of ultrasonic melt treatment on degassing of Mg-6Zn-1Ca alloy [J]. China Foundry, 2015, 12(1): 15-19.
- [84] Li Junwen, Fu Ying, Momono Tadashi. Method of fast, effective ultrasonic degassing by forced cooling [J]. Materials Research Innovations, 2010, 14(3): 210-215.
- [85] Jun W L, Yong P. Application of ultrasonic treating to degassing of commercially pure copper melt: A preliminary investigation [J]. Materials Letters, 2015, 161: 60-63.
- [86] 袁承人, 浦志成. 铜液中的气体及除气[J]. 有色冶金设计与研究, 2009, 30(4): 26-28.
- [87] 高海燕, 王俊, 疏达, 等. 铜熔体的过滤脱氧[J]. 上海交通大学学报, 2005, 39(7): 1098-1101.
- [88] 王植栋, 周向东, 潘坤, 等. 一种 HA177-2 铝黄铜的熔炼方法: 中国, 201911119500, 6[P]. 2020-01-20.
- [89] <http://www.ksdianying.com/html/5964022937.html>.
- [90] 崔慰, 祖苏宁, 范金土. 铜和铜合金除气清渣熔剂的应用[J]. 江苏冶金, 1991(4): 46-47.
- [91] 郭学锋, 杨根仓. 玻璃净化剂组分对 Cu₅₀Ni₅₀ 合金熔体过冷度稳定性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 77-80.
- [92] 刘诗一. 常用铜合金熔炼工艺[J]. 铸工, 1976(3): 60-72.
- [93] 卓震宇, 倪红军, 孙宝德. 稀土与硼对铜净化效果的比较[J]. 铸造, 2002, 51(7): 435-438.
- [94] 赵红, 曹兴言, 王凯, 等. 稀土新型复合精炼剂对纯铜的脱氢作用[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(3): 275-277.
- [95] 张振峰. 稀土在紫铜及白铜合金中的作用规律及应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [96] 马新建, 张永杰. 功率超声结合吹氩操作对钢液中夹杂物的去除效果[J]. 世界钢铁, 2010(3): 30-33.
- [97] 申永刚, 陈伟庆, 马新建. 超声与吹氩处理对钢液中夹杂物去除效果的对比研究[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(7): 855-859.
- [98] 李军文, 曹力生, 贾征, 等. 六氯乙烷预处理对超声波处理铸锭内气孔的影响[J]. 有色金属, 2009, 61(1): 37-40.
- [99] Xuan Liu, Zhiqiang Zhang, Wenyi Hu, et al. Study on hydrogen removal of AZ91 alloys using ultrasonic argon degassing process[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 26: 73-80.
- [100] R Haghighyeghi, H Bahai, P Kapranos. Effect of ultrasonic argon degassing on dissolved hydrogen in aluminum alloy [J]. Materials Letters, 2012, 82: 230-232.
- [101] Gasperetti B, Kolesnichenko A. Apparatus for the process of melting and the purification of aluminum, copper, brass, lead and bronze alloys: US, 601055A[P]. 2000-01-04.

(上接第 393 页)

动高职材料成型类专业创新创业教育的开展。

3 结语

随着我国材料成型行业的快速发展, 高职材料成型类专业在培养学生理论知识的同时, 还要重点对学生的创新创业能力进行重要培养, 只有这样学生在毕业后才能找到适合自己的工作岗位和发展方向, 从而帮助自己实现自身的良好发展。

参考文献:

- [1] 李建. 应用型地方本科院校开展创新创业教育的目标和实现路径探析[J]. 科技文汇, 2019(7): 51-52.
- [2] 杨兵兵, 王晓江, 韩小峰, 等. 行企校协同创新高职材料成型建设的研究与实践[J]. 铸造技术, 2019(10): 2425-2428.
- [3] 郭新玲, 杨兵兵, 孙慧. 高等职业院校学生创新培养路径探析[J]. 陕西青年职业技术学院学报, 2019(2): 37-39.

精铸用

石英砂、石英粉、铝矾土、高铝砂

灵寿县德泰矿产品有限公司是一家专业从事非金属矿物的生产厂家, 设备先进, 技术力量雄厚。

让客户满意是我们的宗旨

化学成分

石英砂	石英粉	铝矾土	高铝砂
SiO ₂ ≥ 98.7%	SiO ₂ ≥ 98.7%	Al ₂ O ₃ ≥ 55%	Al ₂ O ₃ ≥ 52%

地址: 河北省灵寿县洞里工业区
电话: 0311-82617801(传真), 15175156717
联系人: 刘喜亮