

金属凝固理论及 应用技术

JINSHU NINGGU LILUN JI
YINGYONG JISHU

■ 马幼平 崔春娟 主编 ■



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

金属凝固理论及应用技术

马幼平 崔春娟 主编

北 京

冶金工业出版社

2015

内 容 提 要

本书为“材料加工工程”专业方向主干教材之一。全书以基本理论及应用技术为主,包括材料加工机械、冶金等多领域有关凝固原理及凝固技术的最新成果及进展,体现新世纪材料加工学科中多领域交叉特色。

本书内容共分为11章,主要介绍了液态金属的结构和性质、液态金属凝固热力学及动力学、凝固过程中的溶质再分配、单相合金凝固、多相合金凝固、金属熔体控制、铸件凝固组织控制与凝固方式、常见的凝固缺陷及控制、凝固新技术、连续铸造技术及焊接技术等内容。

本书可作为普通高等学校材料加工工程、材料成型及控制工程、金属材料工程等专业的本科生教材,也可供研究生及有关领域科研及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属凝固理论及应用技术/马幼平,崔春娟主编. —北京:冶金工业出版社,2015.9

ISBN 978-7-5024-7051-7

I. ①金… II. ①马… ②崔… III. ①熔融金属—凝固理论—研究 IV. ①TG111.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第221966号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcb@cnmp. com. cn

责任编辑 曾 媛 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7051-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2015年9月第1版,2015年9月第1次印刷

169mm×239mm;19.75印张;387千字;306页

55.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

凝固是冶金、机械制造、先进金属材料及无机功能晶体材料制备的关键环节。材料的性能取决于其组织特征，而凝固组织主要受材料成分、冷却速率和冷却方式等控制。金属的制备加工过程几乎都要经过凝固过程，包括金属锭和铸件，在这一过程中涉及析出相组成、形态、分布以及偏析、裂纹、缩孔、疏松、夹杂物的数量等，其对材料的性能具有重要的影响，控制凝固过程已成为提高传统材料性能和研制新材料的最关键的手段之一。熔化和凝固过程均是热力学原理和动力学条件决定的相变过程，涉及凝聚态物理学、界面与表面科学、传热传质学、流体力学、流变学、弹性力学、化学及数值计算方法等。众所周知，机械行业的铸、焊方向与凝固理论和相应的技术控制非常密切，尤其是铸造专业主要是以凝固理论和相应的技术控制为研究核心，因此，凝固课程体系在铸造、焊接的教学培养计划中显得非常重要。但是，随着近十多年来各高校学科的专业方向的不断调整，铸、焊专业培养方向越来越不明确，相应凝固方面的内容仅为材料加工教材体系中的一小部分。特别是近十多年来冶金工业及其相关技术的快速发展，冶金企业的连铸、连铸连轧和铸轧领域进行的技术开发及改造相当快，凝固控制已成为冶金行业连铸、连铸连轧和铸轧新技术开发的关键。

作为机械类和冶金类材料加工的学生，其今后从事的工作可能涉及冶金、机械或黑色、有色等多方向及相互交叉，为此，本书旨在把凝固基本原理、传统凝固控制技术、先进凝固技术、连铸连轧技术及铸轧技术融为一体，在理论部分突出凝固过程物理本质的论述，在应用技术部分兼顾黑色、有色金属，覆盖冶金、机械领域，体现材料加

工学科中多领域交叉特色。

本书由西安建筑科技大学马幼平、崔春娟共同撰写、修改和定稿。具体分工为：引言及第6、7、9章由马幼平编写；第1、3~5、8、11章由崔春娟编写；第2、10章由杨蕾编写。袁占军、邹龙龙、张宝林、李伟、贾少波、赵磊、张平安、姚毅、吕国栋、冯洋子等参加了本书部分文字录入与校稿工作。本书获国家自然科学基金项目（51201121）和陕西省科技攻关项目（2014K08-16）资助，在编写过程中，还得到了西安建筑科技大学冶金学院的支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

2015年3月

目 录

引 言	1
-----------	---

第一篇 凝固理论

1 液态金属的结构和性质	5
1.1 固体金属的加热、熔化	5
1.2 液态金属的结构	7
1.2.1 液态金属的热物理性质	7
1.2.2 X 射线结构分析	8
1.2.3 液态金属的结构	9
1.2.4 液态金属理论结构模型——刚球模型与 PY 理论	10
1.3 液态金属的性质	11
1.3.1 液态金属的黏滞性（黏度）	11
1.3.2 表面张力	13
2 液态金属凝固热力学及动力学	19
2.1 纯金属的凝固	19
2.2 二元合金的凝固平衡	21
2.3 压力及界面曲率对凝固点的影响	23
2.4 形核过程	26
2.5 形核率	28
2.6 固—液界面的结构	30
2.7 晶体生长	32
3 凝固过程中的溶质再分配	36
3.1 溶质再分配与平衡分配系数	36
3.2 非平衡凝固时的溶质再分配	37
3.2.1 液相均匀混合时的溶质再分配	37

3.2.2 液相中只考虑扩散时的溶质再分配	38
3.2.3 液相部分混合时的溶质再分配	41
4 单相合金凝固	43
4.1 单相合金平衡凝固	43
4.2 稳态凝固	43
4.3 液态合金凝固过程中的“成分过冷”	45
4.3.1 “成分过冷”产生的条件	45
4.3.2 “成分过冷”的过冷度	47
4.4 “成分过冷”对单相合金凝固过程的影响	49
4.4.1 无“成分过冷”的平面生长	49
4.4.2 窄成分过冷区的胞状生长	50
4.4.3 较宽成分过冷区的柱状树枝晶生长	51
4.4.4 宽成分过冷区的自由树枝晶生长	52
4.4.5 树枝晶的生长方向和枝晶间距	53
4.4.6 晶体形貌间的关系	55
5 多相合金凝固	56
5.1 共晶合金的凝固	56
5.1.1 概述	56
5.1.2 规则共晶凝固	58
5.1.3 非规则共晶凝固	62
5.2 偏晶合金和包晶合金的凝固	67
5.2.1 偏晶合金的凝固	67
5.2.2 包晶合金的凝固	68

第二篇 凝固控制技术

6 金属熔体控制	71
6.1 合金熔体的净化	71
6.1.1 非化学反应除气热力学	71
6.1.2 非化学反应除气动力学	72
6.1.3 有化学反应的除气热力学与动力学	75
6.1.4 合金熔体的净化方法	75

6.2 合金熔体的变质处理	87
6.2.1 基本概念	87
6.2.2 铝硅合金中共晶硅的变质处理	87
6.2.3 变质剂的种类与效果	92
6.2.4 变质处理工艺	92
6.2.5 铸铁中石墨的球化	93
6.2.6 其他变质方法	101
7 铸件凝固组织控制与凝固方式	106
7.1 铸件凝固组织的形成	106
7.1.1 凝固条件与凝固方式	106
7.1.2 铸件的典型凝固组织与形成过程	107
7.1.3 等轴晶的形核	110
7.1.4 铸件典型凝固组织形态的控制	111
7.2 等轴晶的晶粒细化	112
7.2.1 添加晶粒细化剂法	112
7.2.2 动力学细化法	117
7.2.3 熔炼及浇注过程的温度控制	118
7.3 铸铁多相合金凝固过程控制	120
7.3.1 影响铸铁组织的因素及控制	120
7.3.2 化学成分的影响	123
7.3.3 冷却速度的影响	127
7.3.4 孕育处理的影响	131
7.3.5 振动的影响	146
7.4 铝合金多相合金凝固过程控制	147
7.4.1 Al-Cu 合金	147
7.4.2 Al-Si 合金	149
7.4.3 Al-Cu-Si 合金	150
7.4.4 振动能对铝及其合金凝固和组织的影响	152
7.4.5 压力对铝合金凝固过程、组织及性能的影响	153
7.5 凝固方式	157
7.5.1 凝固区域的结构	157
7.5.2 铸件的凝固方式	158
7.5.3 影响凝固方式的因素	159
7.5.4 铸件的凝固方式与铸件质量	160

8 常见的凝固缺陷及控制	161
8.1 成分偏析	161
8.1.1 微观偏析	161
8.1.2 宏观偏析	163
8.2 凝固收缩及凝固组织致密度的控制	167
8.2.1 凝固收缩率	168
8.2.2 缩松的形成与控制	171
8.2.3 强化补缩的方法——保温冒口与保温补贴	173
8.3 裂纹的形成与控制	177
8.3.1 铸造应力的形成	177
8.3.2 热裂	179
8.3.3 冷裂	184
8.4 气孔的形成与控制	186
8.4.1 气孔的分类	186
8.4.2 气体的析出	187
8.4.3 气孔的形成机理	188
8.4.4 防止气孔产生的措施	191
8.5 夹杂物的形成与控制	193
8.5.1 夹杂物的来源及分类	193
8.5.2 初生夹杂物	193
8.5.3 二次氧化夹杂物	195
8.5.4 次生氧化夹杂物	196
8.5.5 焊缝中的夹杂物	196
9 凝固新技术	197
9.1 定向凝固	197
9.1.1 定向凝固工艺	197
9.1.2 定向凝固技术的应用	201
9.2 优质铸件凝固	206
9.3 深过冷凝固	206
9.4 超常凝固	208
9.4.1 微重力下的凝固	208
9.4.2 声悬浮技术	211
9.4.3 高压凝固	212

9.5 快速凝固	212
9.5.1 快速凝固方法	213
9.5.2 快速凝固的特征	214
9.6 半固态金属的特性及半固态铸造	215
9.6.1 半固态金属的特性	215
9.6.2 连续搅拌对半固态金属凝固的影响	216
9.6.3 半固态铸造	219
10 连续铸造技术	222
10.1 连铸技术的发展现状	223
10.1.1 连铸技术的发展史	223
10.1.2 我国连铸技术的发展现状	225
10.2 连铸的基本方法	226
10.2.1 立式连铸机	226
10.2.2 弧形连铸机	228
10.2.3 水平连铸机	229
10.3 连铸过程凝固组织特点及质量控制	229
10.3.1 连铸过程凝固特点	229
10.3.2 连铸凝固组织、缺陷	231
10.4 连铸工艺过程的控制环节	242
10.4.1 结晶器的结构设计	242
10.4.2 结晶器振动	243
10.4.3 连铸速率的控制	243
10.4.4 铸坯的弯曲与矫直	243
10.5 连铸连轧新技术	244
10.5.1 薄板坯连铸连轧技术	244
10.5.2 连铸 CSP 新技术	246
10.5.3 其他薄板连铸连轧技术	251
10.5.4 我国薄板坯连铸连轧技术的发展现状	254
10.6 其他合金的连铸技术	257
10.6.1 铝合金的连续铸造	257
10.6.2 其他合金的连铸	263
10.7 O. C. C. 连铸技术	266
10.7.1 O. C. C. 连铸技术的原理与特点	266
10.7.2 O. C. C. 连铸方法	267

10.7.3 O. C. C. 连铸的凝固过程与质量控制	273
11 焊接技术	276
11.1 焊接方法	276
11.2 焊接设备	277
11.3 焊接材料	278
11.3.1 焊条	278
11.3.2 焊丝	280
11.3.3 焊剂	281
11.3.4 焊接用气体	281
11.4 焊接工艺	281
11.4.1 手工电弧焊	281
11.4.2 埋弧焊	287
11.4.3 气体保护电弧焊	288
11.4.4 等离子弧焊	289
11.4.5 堆焊	290
11.4.6 气焊	292
11.4.7 电阻焊	294
11.4.8 钎焊	295
11.5 焊接构件的热处理	295
11.6 焊接缺陷及质量检测	295
11.6.1 焊接缺陷	295
11.6.2 焊接质量的检验	297
11.7 焊接新技术	298
11.7.1 激光焊	298
11.7.2 数字化焊接技术	299
11.7.3 搅拌摩擦焊技术	299
11.8 焊接新技术新工艺的发展及前景	299
11.8.1 能源方面	300
11.8.2 计算机在焊接中的应用	300
11.8.3 焊接机器人和智能化	300
11.8.4 提高焊接生产率	301
参考文献	302

引 言

凝固是指从液态向固态转变的相变过程，广泛存在于自然界和工程技术领域。从水的结冰到火山熔岩的固化，从钢铁生产过程中铸锭的制造到机械工业领域各种铸件的铸造，以及非晶、微晶材料的快速凝固，半导体及各种功能晶体的液相生长，均属凝固过程。几乎一切金属制品在其生产流程中都要经历一次或一次以上的凝固过程。

凝固技术是以凝固理论为基础进行凝固过程控制的工程技术，是对各种凝固过程控制手段的综合应用。其目标是以尽可能简单、节约、高效的方法获得具有预期凝固组织的优质制品。

凝固过程与控制是根据热力学、物理冶金学、流体力学及传热传质原理，采用科学实验及计算机模拟技术等方法，研究金属材料制备、铸造成型、熔焊，以及新型金属、半导体与其他无机非金属材料液相法制备过程中的液—固相变原理与过程控制技术，实现材料组织性能控制与优化的技术科学领域。其主要研究对象涉及以下几个方面：

(1) 金属材料制备，包括合金熔体的成分控制，熔体的变质及微合金化处理，熔体中夹杂、杂质与气体的去除，铸锭的凝固过程控制，金属液的雾化与粉末材料的制备。

(2) 金属材料的成型加工，包括铸造过程的充型行为，凝固过程的形核，固相的生长形态与凝固组织控制，凝固缺陷的形成与控制，焊接过程中的熔化与凝固行为，喷射成型过程凝固特性，其他液相法材料成型过程的形状与组织控制。

(3) 无机非金属材料的合成与晶体生长，包括化合物晶体材料的合成，熔体法晶体生长，溶液法晶体生长，区熔法及其他凝固方法晶体生长与材料提纯的技术。

(4) 非平衡新材料的研制，包括快速凝固及其非晶、准晶、微晶、纳米晶材料的制备，高压等特殊条件下的凝固过程控制与非平衡材料制备，激光、等离子体、电子束等高能束在凝固控制中的应用。

(5) 凝固过程的多尺度、多学科建模与仿真。

凝固研究的目标是揭示各种控制及非控制条件下的液—固相变原理及其相结构与组织结构的形成规律。以此为基础，探索控制材料相结构和微观组织结构，

优化材料性能的新原理、新方法、新技术。

熔化是凝固的逆过程，即从固态到液态的相变过程。随着半固态加工、熔焊过程、化合物材料的合成及其熔体结构控制等材料技术的进展，熔化过程的研究应用日益重要。同时，对熔化过程深层次规律的研究，可以加深人们对凝固过程的认识，并有助于发展和丰富相变理论。

凝固成型属液态金属质量不变过程。它是将满足化学成分要求的液态合金在重力场或其他力作用下引入到预制好的型腔中，经冷却使其凝固成为具有型腔形状和相应尺寸的固体制品的方法。

一般将液态金属凝固成型获得的制品称为铸件，因此这种成型方法通常称为铸造。凝固成型方法最突出的特点是适应性极强。它能铸出小至几克、大至数百吨，壁厚从0.2mm至1m，长度从几毫米至十几米，形状从简单到任意复杂的制品；金属种类从有色、黑色到难熔合金均可。也就是说，凝固成型不受制品尺寸大小、形状复杂程度和合金种类的限制。这是任何其他金属成型加工方法所不能比拟的。

凝固成型的基本过程是充填和凝固。充填或称浇注是一种机械过程，用以改变材料的几何形状；凝固则是液态金属转变为固体的冷却过程，即热过程，用以改变材料的性能。按工艺形态学观点，可以进行如下描述：液态材料在场的作用下产生的质量力，为其有效的运动提供了能量，作为传递介质的铸型，则为材料提供了形状信息，而材料的性能信息来自材料自身状态的转变特性和介质传热特性。

凝固过程中热量传递方式有传导、对流和辐射。材料所具有的热量通过这三种方式传递给铸型或环境，使得材料自身冷却。凝固过程中一方面使材料的几何形状固定下来，另一方面赋予材料所希望的性能信息。从微观来看，凝固就是金属原子由“近程有序”向“远程有序”或“远程无序”的过渡，使原子成为按规则排列的晶体或无序排列的非晶体；从宏观来看，凝固就是把液态金属所具有热量传给环境，使之形成一定形状和性能的固体（铸件）。

由于凝固在成型中的重要作用，因此了解和认识液态向固态的转变和控制凝固对获得内部组织合格的铸件是很关键的。在实际工程中，为了便于不同材料的成型，人们已发明和建立了许多凝固成型方法。从如何获得健全的、满足工程上各种不同要求的铸件来说，尽管凝固成型方法繁多，但在成型加工中都存在以下三个基本问题或关键问题应予考虑，即：

（1）凝固组织的形成与控制。凝固组织包括晶粒大小、形态等，它们对铸件的物理性能和力学性能有着重大的影响。控制铸件的凝固组织是凝固成型中的一个基本课题，能随心所欲地获得所希望的组织是长期以来人们所追求的目标之一。但由于铸件组织的表现形式受许多因素的影响和制约，欲控制凝固组织，就

必须对其形成机制和过程有深层次的认识。关于凝固组织的形成机理和影响因素已有了广泛研究，且建立了许多控制组织的方法，如孕育、动态结晶、定向凝固等。

(2) 凝固缺陷的防止与控制。凝固缺陷对产品质量是一个严重的威胁，是造成废品的主要原因。存在于铸件上的缺陷五花八门，有内在缺陷和外观缺陷之分。由于凝固成型时条件的差异，缺陷的种类、存在形态和表现部位不尽相同。液态结晶收缩可形成缩孔、缩松；结晶期间元素在固相和液相中的再分配会造成偏析缺陷；冷却过程中热应力的集中可能会造成铸件裂纹。这些缺陷的成因对所有铸造合金都相同，关键是在实际凝固成型中如何加以控制，而使铸件中的缺陷消除或降至最低程度。此外，还有许多缺陷如夹杂物、气孔、冷隔等，出现在充填过程中，它们不仅与合金种类有关，而且还与具体成型工艺有关。总之，在各种凝固成型方法中，如何与缺陷作斗争仍是一个重要的基本问题。

(3) 铸件尺寸精度和表面粗糙度控制。在现代制造的许多领域，对铸件尺寸精度和外观质量的要求越来越高，也正是这种要求促使了近净成品铸造技术的迅猛发展，它改变着铸造只能提供毛坯的传统观念。然而，铸件尺寸精度和表面粗糙度要受到凝固成型方法和工艺中诸多因素的制约和影响，其控制难度很大，这阻碍着近净成品铸造技术的发展。这一基本问题涉及各种成型方法和许多工艺措施，而且随着成型方法、合金、铸型的不同而不同，在一种成型方法中很奏效的措施可能在另一种成型方法中毫无效果。

第一篇 凝固理论

1 液态金属的结构和性质

凝固是液态金属转变成固态金属的过程，因而液态金属的特性必然会影响凝固过程。研究和了解液态金属的结构和性质，是分析和控制金属凝固过程必要的基础。

近代用原子论方法研究液态金属，并采用经典液体统计力学的各种理论探讨它，对液态金属结构有了进一步的认识，在一定范围和程度上能定量地描述液态金属的结构和性质。

1.1 固体金属的加热、熔化

物质是由原子构成的，原子之间存在着相互作用力，即库仑引力 F_1 和库仑斥力 F_2 ，如图 1-1 所示。当原子间的距离为 R_0 时，原子受到的引力与斥力相等，故处于平衡状态。而向左和向右运动都会受到一个指向平衡位置的力的作用。于是原子在平衡位置附近做简谐振动，维持晶体的固定结构。当温度升高时，原子振动能量增加，振动频率和振幅增大。以双原子模型为例，假设左边的原子被固定不动而右边的原子是自由的，则随着温度的升高，原子间距将由 $R_0 \rightarrow R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3 \rightarrow R_4$ ，原子的能量也不断升高，由 $W_0 \rightarrow W_1 \rightarrow W_2 \rightarrow W_3 \rightarrow W_4$ ，即产生膨胀，如图 1-2 所示。显然，原子在平衡位置时，能量最低；而两边能量较高，这称为势垒。

势垒的最大值为 Q ，称为激活能（也称为结合能或键能）。势垒之间称为势阱。原子受热时，若其获得的动能大于激活能 Q 时，原子就能越过原来的势垒，进入另一个势阱。这样，原子处于新的平衡位置，即从一个晶格常数变成另一个

晶格常数。晶体比原先尺寸增大，即晶体受热而膨胀。

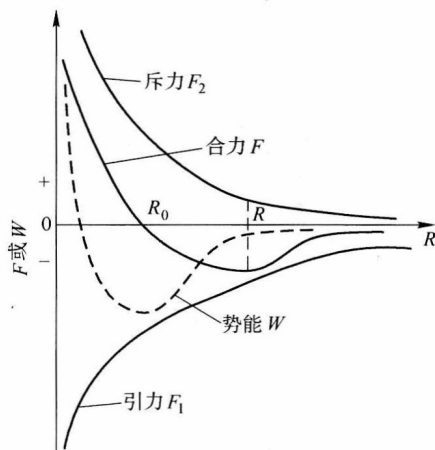


图 1-1 原子间的作用力

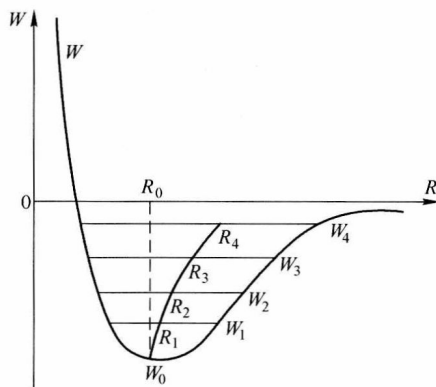


图 1-2 加热时原子间距和原子势垒的变化

若对晶体进一步加热，则达到激活能值的原子数量也进一步增加；当这些原子的数量达到某一数量值时，首先，在晶界处的原子跨越势垒而处于激活状态，以致能脱离晶粒的表面，而向邻近的晶粒跳跃，导致原有晶粒失去固定的形状与尺寸，晶粒间可出现相对流动，称为晶界黏性流动。此时，金属处于熔化状态。金属被进一步加热，其温度不会进一步升高，而是晶粒表面原子跳跃更频繁。晶粒进一步瓦解为小的原子集团和游离原子，形成时而集中、时而分散的原子集团、游离原子和空穴。此时，金属从固态转变为液态。金属由固态变成液态，体积膨胀约 3%~5%。而且，金属的其他性质，如电阻、黏性也会发生突变。在熔点温度的固态变为同温度的液态时，金属要吸收大量的热量，称为熔化潜热。

固态金属的加热熔化完全符合热力学条件。外界提供的热能，除因原子间距增大体积膨胀而做功外，还增加体系的内能。在恒压下存在如下关系式：

$$E_q = d(U + qV) = dU + pdV = dH \quad (1-1)$$

式中， E_q 为外界提供的热能； U 为内能； pdV 为膨胀功； dH 为热焓的变化，即熔化潜热。

在等温等压下由式 (1-1) 得熔化时熵值的变化为：

$$dS = \frac{E_q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV) \quad (1-2)$$

式中， T 为热力学温度，K； dS 为熵的变化， dS 值的大小描述了金属由固态变成液态时，原子由规则排列变成非规则排列的紊乱程度。