

BIANXING LÜHEJIN DE XIHUA CHULI

变形铝合金的细化处理

〔苏〕Б.И. 邦达列夫 В.И. 那帕尔科夫 В.И. 塔拉雷什金 著

王永海 张发明 高 革 译

冶金工业出版社



中国有色金属加工工业协会组织翻译

变形铝合金的细化处理

Б.И. 邦达列夫

〔苏〕Б.И. 那帕尔科夫 著

Б.И. 塔拉雷什金

王永海 张发明 高革 译

*

冶金工业出版社出版

《北京北河沿大街嵩祝院北巷39号》

新华书店北京发行所发行

轻工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张7¹/₈ 字数166千字

1988年8月第一版 1988年8月第一次印刷

印数00,001~2,400册

ISBN 7-5024-0310-8

TG·54 定价1.80元

前 言

13

苏联及其他国家一些科学家的研究结果证明，铝合金铸锭组织对其半成品组织及性能有遗传性影响。现在一致认为，铸锭截面上的均匀细小晶粒组织是铸锭的最佳组织。对于经过精密过滤和真空处理的熔体，为了使其铸锭具有细小组织应向熔体中添加弥散的金属间化合物粒子，它们是合金结晶时的潜在基底，或者为熔体中结晶基底的形成创造条件。这就是说 那些金属间化合物粒子以及一些不溶解的杂质，对多数铝合金结晶核的形成起着最重要的作用，只有铝硅合金及某些含锂的特殊合金例外。对此，我们理解细化效果^①是晶粒尺寸和内部结构发生变化。

文献介绍了细化连续铸造铸锭组织的许多方法，但是没有分析它们在工业条件下使用的可能性和效果。由于对变形铝合金制品质量要求严格，因此非常重要的是，正确评价所使用的细化处理方法的合理性，寻找出克服细化处理不利因素的途径、或采取适当措施。变形铝合金种类很多，其铸锭生产工艺各有特点，它们的半成品种类也很多，这些都要求对晶粒细化方法要慎重选择，首先要考虑合金对不同杂质的限制，形成柱状组织以及原生金属间化合物的倾向。在工厂的实践中，经常能找出消除铸锭不均匀的或粗大的等轴组织的方法。不能认为铸造不同规格铸锭时使用的某种细化剂的合理性和最宜含量已经解决了。

^① Модифицирование一词，通译“变质处理”，本书中均译为“细化处理”，这样可能更确切地表达铝合金铸锭的实际过程。（校者）

1964年，M·B·马尔采夫发表了《金属及合金组织细化》专著，自那以后，苏联和其他国家对于获得细小晶粒铸锭组织的理论与实践进行了大量的研究。有必要对这些资料进行归纳，并提出进一步研究的主要方向。

本书试图对科技文献中现有的有关生产细化剂和将其加入合金中的方法，以及它们对铸锭和半成品性能的影响等的资料和试验数据作一评价。在说明书中的资料时，我们认为，在铸造实践中，重要的不是对工艺过程作详尽的介绍，而是对铸锭质量作深入的探讨。有关不同添加剂对铝合金细化作用的机理所引用的基本概念应该得到进一步完善。如果充分利用我们现已掌握的对结晶过程起作用的冶金因素和动力学因素方面的知识，以及我们已掌握的合金在熔炼铸造的实际条件下的结晶规律方面的知识，就可以有把握地生产出所需要的变形铝合金铸锭组织。

把书中所引用的单位换算成国际单位，采用下列换算系数。

$1 \text{ 公斤力/毫米}^2 = 9.806 \times 10^6 \text{ 帕} \approx 10 \text{ 兆帕}$ ； $1 \text{ 公斤力} \cdot \text{米/厘米}^2 = 98.06 \text{ 千焦/米}^2$ ； $1 \text{ 卡} = 4.19 \text{ 焦}$ ； $1 \text{ 厘沓} = 10^{-4} \text{ 米}^2/\text{秒}$ ； $1 \text{ 达因} = 10^{-6} \text{ 牛}$ 。

技术科学博士B.M.楚尔辛教授审阅了原稿，技术科学副博士Г.В.切尔波克和Г.Г.沙德林帮助在工业条件下进行试验，作者在此表示感谢。

目 录

前言

第一章	铝合金结晶理论.....	(1)
第一节	金属及合金结晶过程的基本规律.....	(1)
第二节	杂质对铝晶粒的影响.....	(14)
第三节	铝合金铸锭组织.....	(32)
第二章	铝合金组织细化过程的现代概念.....	(43)
第一节	形核理论.....	(43)
第二节	碳化物细化理论.....	(54)
第三节	包晶反应理论.....	(57)
第四节	Г. В. 萨姆索诺夫及П. К. 拉米霍夫细化理论	(58)
第五节	铝合金细化处理最佳条件的分析.....	(63)
第三章	铝合金组织细化处理方法.....	(79)
第一节	细化晶粒过程的分类.....	(79)
第二节	液体金属在冷却面上的冷却.....	(81)
第三节	液体金属在液体介质下的冷却.....	(89)
第四节	向熔体中加入晶种.....	(91)
第五节	熔体的温度处理.....	(94)
第六节	铸锭晶粒细化的动力学方法.....	(105)
第四章	细化剂的加入.....	(114)
第一节	以中间合金形式加入的细化剂.....	(114)
第二节	棒状中间合金细化剂.....	(119)
第三节	盐类细化剂.....	(120)
第四节	气态细化剂.....	(130)
第五节	含碳物质的加入.....	(131)
第五章	铝合金细化处理及合金化用中间合金的 生产.....	(135)
第一节	铝-钛中间合金的生产.....	(135)

第二节	铝-铅中间合金的生产.....	(138)
第三节	铝-硼中间合金的生产.....	(140)
第四节	铝-钛-硼中间合金的生产.....	(150)
第五节	铝-铈和铝-钒中间合金的生产.....	(155)
第六章	细化处理中间合金的性能.....	(157)
第一节	细化处理中间合金中金属化合物的尺寸.....	(157)
第二节	冷却速度的影响.....	(164)
第三节	溶解的与有限溶解的元素的作用.....	(168)
第四节	熔体的快速预冷铸造.....	(172)
第五节	中间合金熔体与稍冷的铝熔体的混合.....	(173)
第七章	铝合金细化处理的工业方法.....	(182)
第一节	不同工艺因素对铸锭晶粒度的影响.....	(182)
第二节	钛和硼中间合金的细化作用.....	(188)
第三节	用中间合金细棒连续细化处理.....	(193)
第四节	用混合盐片剂细化处理.....	(197)
第五节	熔体的电磁搅拌.....	(201)
第六节	熔体的超声处理.....	(204)
第七节	细晶粒对铸锭和半成品性能的影响.....	(207)
第八章	生产铝中间合金的安全技术.....	(220)
参考文献		(226)

第一章 铝合金结晶理论

第一节 金属及合金结晶过程的基本规律

结晶过程由两个参数来表征：晶核生成速度和由晶核长成晶体的线速度。这一概念在上世纪末就已为人所知。Д. К. 切尔诺夫提出，冷却速度越快，形成的晶核就越多，而晶核越多，每个晶核的活动区域就越小，因而最终生成的组织粒度就越小。

Г. 塔迈确定了液体结晶时生成晶核的速度与晶核长成晶体的线速度之间的原则关系。

他把透明的有机液体过冷到不同温度，测定不同过冷条件下的生核速度和晶体长大的线速度，从而确定了这些特性与过冷度的关系。在液相与固相平衡温度下，结晶生核速度与晶体长大线速度等于零；结晶的这两个特性随着过冷度的增大（液体温度下降并处于相对平衡状态）而增大，并达到最大值，而过冷度过大时，又降到零。生核速度及晶体长大的线速度与过冷度的关系曲线图现在叫做塔迈曲线。Г. 塔迈提出了有关过冷液体中能任意自发地产生晶核的思想，认为在过冷液体中的某些部位，分子本身呈晶体状排列，形成晶核。如塔迈认为那样，结晶过程的特点仅取决于均匀液体的总过冷度。

后来一个时期（1903年）又证明，如果过饱和达到所谓亚稳定的某一极限状态，那末无晶核条件下也能结晶。当过饱和溶液过渡到这个极限状态时，在热力学上就变为不稳定的。1929年，M. 福耳麦尔导出了计算稳定晶核的公式，并

确定出，晶核形成几率随着过冷度和过饱和的增大而增大。M. 福耳麦尔为了建立结晶生核的理论，采用了Пж. 吉布斯原理。Пж. 吉布斯把在一定条件下的某一种系统能稳定存在的一种状态叫做亚稳定状态，此时该系统的自由能最小。亚稳态相存在的时间是不定的，此时该相没有任何变化，其中也不出现其他相晶核，当亚稳定相出现晶核时，它就变成稳定相。根据这种观点，把液体冷却到低于相应固相熔化温度而形成亚稳定状态的现象叫做过冷。

图1示出了熔体亚稳定范围 $\Delta T'$ ，在该范围内的熔体中生核几率由小到实际上几乎测不出来增大到实际上可以测出生核速度的某一数值。

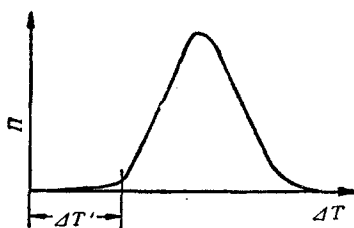


图1 生核速度 n 与熔体过冷度 ΔT 的关系

结晶速度和生核速度是确定过冷度的独立参数。这个原理对深度过冷有一定的意义。当在实际的金属结晶过程中采用这一原理时，认为晶核是在结晶前缘前的过冷区内产生的，结晶过程的温度是恒定的。

В.И. 达尼洛夫及其同事确定，过冷液体中的外来质点对其结晶有一定的影响，此因素Г. 塔迈没有注意到。文献(1)指出，在外来质点表面上出现晶核的过程遵循一般结晶规律。此时的表面张力，不但取决于结晶金属的液相和固

相的性质，而且还取决于晶核的材料。在外来质点棱上形成二度晶核，长大成晶体，二度晶核生成的速度决定着过冷液体的结晶速度。实际液体中存在的各种杂质使生核界面向过冷小的区移动。生核速度及晶体长大线速度的最大值是在不同过冷度出现的，并且生核速度曲线的上升部分向过冷度大的方向移动。

过冷可分为热过冷和成分过冷，严格地说，过冷是一种物理现象，它是在给定的热力学条件下，液体开始结晶温度与平衡结晶温度的偏差量，不同的专门术语只表示引起过冷的原因不同。

1. 热过冷 热过冷可分为熔体形成晶核需要的过冷和晶核长成晶体需要的过冷。前者比后者的过冷大得多。图2a示出了已过冷的熔体冷却时温度的典型变化，由图可看出，形成晶核的过冷度是变化的。生核速度也随着过冷度的改变而改变。

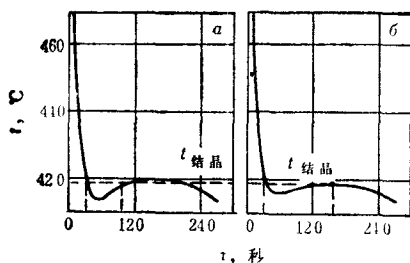


图2 未添加 (a) 和添加了0.05% Mg (Б) 的П1
锌⁽²⁾熔体的冷却曲线

В.И. 达尼洛夫及其同事的工作证明，过冷度越大，固

态和液态的结构差别就越大。例如：1~3厘米³的纯锡和铋的过冷度达到30~40℃，而同样体积的铅和汞的过冷度却不超过3~5℃。铝及其合金的过冷倾向低。

当物质由固态转变成液态时，若原子互相排列结构的差异越小，则晶核与熔体的界面表面张力系数就越小。因此形核功减小，可在小的过冷度产生晶核，铝及其合金就是这样。

过冷度还与液态金属的冷却速度有关。B.Б.古里耶夫^[3]研究了在不同规格坩埚中铋熔体的过冷度。他测得的过冷度与坩埚的直径关系如下：8毫米—38℃，20毫米—28℃，70毫米—12℃。由此可见：外部冷却条件相同时熔体过冷度随着铸件尺寸增大而减小。因此冷却速度是决定过冷度的主要因素。在反复进行的一系列重结晶（40次）试验中，过冷度没有向任何一侧变化的趋向。如B.Б.古里耶夫认为的那样，加晶粒细化剂或使晶核钝化，对冷却曲线最大过冷位置有影响。文献〔4〕的作者证实了这种情况，他们还研究了熔体过冷度的变化与加热温度的关系（图3）。曲线之所以有上升部分，是因为加热破坏了遗传的近程有序结构，以及杂质的钝化作用。

Г.Ф.巴兰金的计算证明^[2]，熔体结晶时在其体积冷却速度与结晶速度相等的那一瞬间，过冷度是最大的。图4示出的形核速度与结晶速度的关系，是根据铝硅合金铸锭晶粒尺寸的变化推算的^[6]。用热分析法测定结晶速度。由图可见，纯铝与共晶的铝硅合金直线的斜率不相等，这说明熔体与基底界面的表面张力是不相同的。

为了了解实际铸件和铸锭的结晶过程，结晶前缘温度与液相线温度之差是个原则问题。在试验室条件下，首先是塔迈研究了在恒温箱内预先过冷的有机液体结晶前缘的温度。

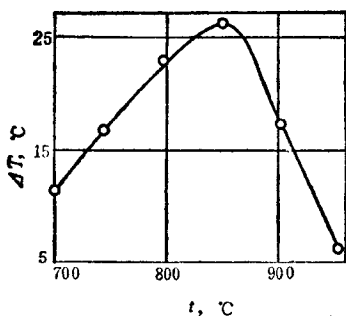


图3 Al-0.5%Si合金的过冷度与加热温度的关系^[4]

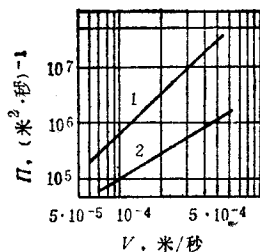


图4 铝(1)及Al12(2)合金铸锭的生核速度与凝固速度的关系

发现结晶前缘的过冷度与液体在恒温箱内的预过冷度成正比^[6]，并随着恒温箱温度的下降而相应地减小。И.И.弗利德良杰尔^[7]用不同结晶线速度的水杨酸苯酯及二苯甲酮进行了试验。把液体仔细地过滤后，用热电偶成功地测得了熔体的激烈过冷度。当结晶前缘通过热电偶区时，温度就明显地上升，然后迅速下降，但下降量时大时小。增大预过冷度（降低恒温箱温度），温度峰值曲线上升部分变得更陡，而上升时间则缩短。

因而，结晶前缘前面的液体温度上升，所以晶体实际长大的过程不是在过冷条件下进行，而是在某一更高的温度下进行。在所研究的预过冷度范围内（由43℃到13℃），二苯甲酮结晶前缘的温度实际是稳定的，而非常接近其熔点。改变恒温箱温度时，结晶线速度的变化说明过冷度没有变化（因为结晶前缘前面的真正过冷度在所研究的范围内变化不大），但散热强度却不同。在实际条件下要达到这种情况（增

大结晶线速度), 不是改变整个熔体的最初过冷度, 而是使正在结晶的铸锭强烈散热。应该着重指出, 在上述试验中不是通过凝固部分有机液体的放热, 而是使整个有机液体体积冷却。

И.Н.弗利德良杰尔发现, 铝-锰系合金在结晶开始之前可测出过冷度。有时发现铝合金铸锭结晶前缘有一定的过冷。这是快速结晶时成分效应的影响所致。

按照Г.П.伊凡佐夫^[8]的假设, 结晶前缘总是过冷的, 结晶速度越高, 过冷度越大。在工业金属和合金结晶时, 晶体继续长大需要的结晶前缘的过冷度应增大, 因为结晶前缘富集了杂质。靠近结晶前缘的熔体的过冷是恒定的, 因而为铸锭液体部分的整个体积造成某种过冷和为其中的生核创造了条件。

В.И.多巴特金^[9]详细研究了铸锭液穴中的熔体温度分布。它是用微差热电偶测定的, 在不同的条件下结晶前缘附近的温度是不同的, 即使是同一合金也是如此。纯铝的这种差别极小, 硬铝合金的为 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$, 铝硅合金的为 $4\sim 5^{\circ}\text{C}$ 。铸锭结晶放出的热越强, 结晶表面温度就越低。Б.Б.古里耶夫^[8]认为, 结晶需要的过冷度对铸锭或铸件结晶特性的影响可按下式计算:

$$K_p = \Delta TC/L$$

式中 C ——金属热容量;

L ——结晶热;

ΔT ——生成晶体需要的过冷度。

当 $K_p=0$ 时, 连续结晶在进行着。在液体整个体积内生晶体必需的过冷度没有达到。在铸模壁产生微弱的过冷, 为第一批晶体的形成创造了条件, 但晶体量很少, 只占金属

体积的极少一部分。

当 $1 > K_p > 0$ 时进行连续的体积结晶，冷却度大时，可在很小的体积内出现这种体积结晶。

$K_p > 1$ 时，体积结晶在更大的冷却速度下发生，此时结晶热等于过冷熔体温度上升到熔点或比它低时所需要的热量。

2. 成分过冷 形成的固相成分与液相成分是不同的，液相直接与固相接触并与之呈平衡状态或几乎呈平衡状态而存在。这种差别可用杂质在固相中的浓度 $C_{\text{固}}$ 与杂质在同固相处于平衡状态的液相中的浓度 $C_{\text{液}}$ 之比来表示。在几何学上，可用线段比 $AB:AC$ (图 5)，即平衡分配系数表示：

$$K_0 = AB:AC = C_{\text{固}}:C_{\text{液}}$$

当固相从液相中析出时，液相成分就发生变化，并且固相与液相分界面是推开杂质● (图 5.B) 还是推开溶剂 (图

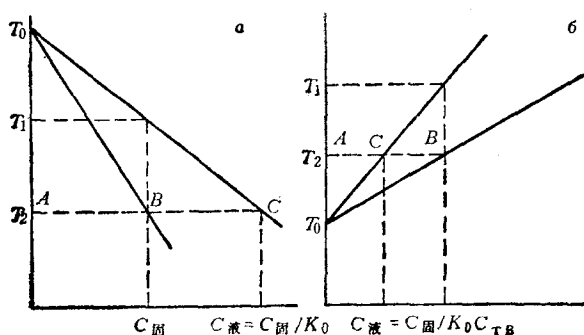


图 5 平衡凝固

$a-K_0 < 1$; $b-K_0 > 1$

● 即合金元素或溶质。——校者

5. a), 那决定于合金状态图类型。系数 K_0 可大于1, 也可小于1。 $K_0 > 1$ 的杂质 (如钛) 可提高溶剂熔化温度, 而 $K_0 < 1$ 的杂质 (如锌及铜) 可降低溶剂熔化温度。如果在凝固过程中固相与液相总是处于平衡状态, 则液相中不会出现浓度梯度。在这种情况下结晶表面的移动速度 R 必定比杂质在固相中的扩散速度 D 小得多。

在实际铸造过程中, 液态中的扩散比固态中的快得多, 所以后者中的可忽略不计。在这种情况下可采用杂质有效分布系数 $K_{\text{有效}} = C_{\text{固}}/C_{\text{平均}}$ ($C_{\text{平均}}$ —熔体体积中杂质的平均浓度, 而熔体体积是指位于厚为 δ 的扩散层界面之外的熔体的)。由此可见, $K_{\text{有效}}$ 值决定于合金凝固条件, 可取 K_0 及1之间的任意值。比如, 若凝固过程很慢, 或者液相混合得如此激烈, 以致整个熔体体积的成分与分界线上和固相接触的液相成分一样, 则 $K_{\text{有效}} = K_0$ 。

在不平衡条件下结晶的任一瞬间, 液体中的杂质分布可用如下的指数关系表达:

$$C_{\text{液}} = A \exp(-RX/D)$$

式中 X ——结晶表面到熔体中某点的距离;

A ——比例系数。

熔体任一点杂质浓度根据下式确定:

$$C = C_0 [1 + (1 + K_0)/K_0 \exp(-RX/D)] \quad (1)$$

给定成分合金结晶前缘的平衡温度 (液相线) 取决于杂质浓度:

$$T_{\text{液相线}} = T_0 - MC_{\text{液}} = T_0 - MC_{\text{固}}/K_0;$$

式中 M ——液相线角系数 (杂质原子浓度每变化1单位时液相线的倾角 (度) 大小);

T_0 ——纯金属的平衡温度。

根据 (1) 式, 平衡温度为:

$$T_{\text{液相线}} = T_0 - MC_{\text{固}} \left[1 + \frac{1 - K_0}{K_0} \exp \left(-\frac{RX}{D} \right) \right] \quad (2)$$

熔体任一点的实际温度为:

$$T = T_0 - MC_{\text{固}}/K_0 + \Delta T X \quad (3)$$

式中 ΔT ——熔体温度梯度。

过冷区 X 可由 (2) 及 (3) 式求得:

$$1 - \exp(-RX/D) = \Delta T X K_0 / MC_{\text{固}}(1 - K_0)$$

由 (2) 式看出, 离结晶前缘边界 X 处的平衡温度的变化也呈指数关系。如果 $K_0 < 1$, 则液相与结晶面接触的液相线温度将高于离结晶面足够距离的液相温度, 或者相反。因而, 合金结晶面的温度低于液相的液相线温度。如果液相温度超过结晶面温度, 则产生成分过冷 ΔT_c 。

温度梯度与晶体长大速度为临界比时, 表示过冷区为零, 成分过冷区的存在条件是:

$$\Delta T/R < MC_{\text{固}}(1 - K_0)/DK_0 \quad (4)$$

由 (4) 式看出, 成分过冷程度越大, 熔体温度梯度就越小, 结晶速度也越大。最终的不平衡可用如下参数形式表示:

$$P < MC_{\text{固}}(1 - K_0)/K_0 \quad (5)$$

根据文献(15)的数据, 在确定的结晶过程中, 当液相中的杂质浓度等于原合金中的杂质浓度时, 平衡浓度范围 $\Delta C_{\text{液-固}}$ 为:

$$C_0(1 - K_0)/K_0 = (C_0/K_0) - C_0 = \Delta C_{\text{液-固}}$$

因此表示不平衡的 (5) 式可改写成:

$$P = M \Delta C_{\text{液-固}} R / D \Delta T_0$$

由于 $M\Delta C_{\text{液-固}} = \Delta t_{\text{结晶}}$ ，即等于结晶温度范围，所以可把上式写为：

$$P = \Delta t_{\text{结晶}} R / D \Delta T_0$$

由此可见，成分过冷与结晶温度范围成比例。成分呈共晶状态图的合金的成分过冷度 P 与浓度的关系如图6所示。

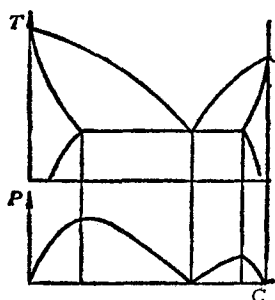


图6 成分过冷度 P 与共晶状态图的关系^[10]

当液相温度普遍超过结晶前缘温度时，固相及液相的实际温度分布于图7，然而金属液体仍处于过冷状态，由于液相成分的变化，使其温度仍然低于液相线温度^[11]。

成分过冷与热过冷是有区别的。在热过冷时，液相温度低于固相与液相之间的表面温度，热过冷是生核必需的温度。在这种情况下熔体过冷度较小。成分过冷的熔体范围很窄，但是过冷可能很大。把成

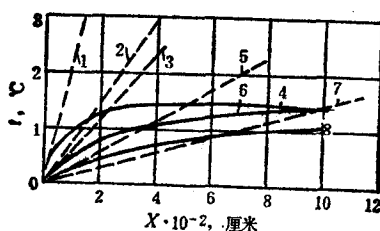


图7 温度分布（实线）及结晶推进面前的液相线温度（虚线上的点的纵坐标）（ X —结晶面的前缘距离）^[11]

分过冷和熔体中存在的结晶基底统一起来，就可获得微细的等轴晶粒。杂质使合金熔点下降得越多，为形成成分过冷创造条件就越快。结晶一开始后，合金中立即出现成分过冷，直到消除热过冷为止。

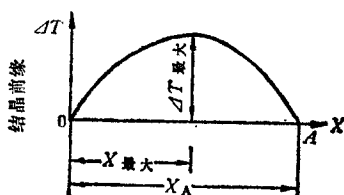


图 8 过冷值与 X 的关系

1953 年，B. 季列尔等得出了如下的计算成分过冷值的公式：

$\Delta T_{\text{最大}}$ ——最大成分过冷值；
 $\Delta X_{\text{最大}}$ ——结晶前缘到最大过冷区的距离；
 X_A ——结晶前缘到无过冷处的距离

$$\Delta T_0 = M (1 - K_0) C_0 / K_0 [1 - \exp(-RX/D) - \Delta TX] \quad (6)$$

成分过冷值开始随离结晶前缘距离的增大而增加，然后随着距离增大而减小（图8）。在相当于最大过冷的、距结晶前缘的一定距离上，应形成晶核。设（6）式等于零，并对 X 微分，可求得 $\Delta T_{0\text{最大}}$ [12]：

$$\Delta T_{0\text{最大}} = \frac{M(1-K_0)C_0}{K_0} \left[1 - \exp \ln \frac{K_0 D \Delta T}{(1-K_0)C_0 R} + \frac{D \Delta T}{K} - \ln \frac{K_0 D \Delta T}{M(1-K_0)C_0 R} \right] \quad (7)$$

曲线号.....	1	2	3	4	5	6	7	8
R , 厘米.....	—	—	—	1.7×10^{-2}	5×10^{-3}	—	—	2×10^{-3}
ΔT , °C/厘米.....	225	75	60	—	30	—	15	—

杂质含量随着离结晶表面的距离之增大而增加，成分过冷则随该距离的增加而缓慢地增大，晶核量也相应地增大。