



工业和信息化部“十二五”规划教材
“十三五”国家重点图书出版规划项目

合金熔体处理及质量控制

Melt Treatment and Quality Control of Alloy

● 吴士平 陈瑞润 主编



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



工业和信息化部“十二五”规划教材
“十三五”国家重点图书出版规划项目

合金熔体处理及质量控制

Melt Treatment and Quality Control of Alloy

● 吴士平 陈瑞润 主编

常州大学图书馆
藏书章



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内容简介

本书在液态金属与合金的物理性质的基础上,着重介绍液态金属与合金的熔体结构特征及其表征方法,在此基础上又介绍了液态金属与合金熔体的热力学基本性质。在合金熔体处理及质量控制方面,围绕合金熔体处理的三大主要问题,即温度、成分与夹杂物进行逐一介绍。合金熔体的温度控制包含合金熔体热处理、熔体温度的控制以及温度均匀性的控制。合金熔体的成分控制包含熔体的一系列处理过程引起成分变化的主要因素以及合金熔体的各种细化技术。关于合金熔体的夹杂物控制介绍了合金熔体中杂质的来源及精炼处理技术。最后介绍了合金熔体处理中常用的设备与仪器。

本书可作为高等院校材料成型及控制工程专业师生的教学用书,也可作为相关科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

合金熔体处理及质量控制/吴士平,陈瑞润主编.

—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.12

ISBN 978-7-5603-5951-9

I. ①合… II. ①吴… ②陈… III. ①合金—熔体—质量控制 IV. ①TG131

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 078648 号



策划编辑 许雅莹 杨 桦 张秀华

责任编辑 刘 瑶

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨久利印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 15.5 字数 375 千字

版 次 2017 年 12 月第 1 版 2017 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5951-9

定 价 48.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

本书着重介绍工业生产中常用的非铁合金和铁合金熔体的处理及其质量控制的理论、技术与相应的处理设备与检测仪器。合金熔体处理是指合金熔炼结束后,在合金熔体浇注前这段时间内对熔融的合金熔体所施加的一系列处理工艺。旨在提高合金熔体的质量,使之在随后的浇注和凝固中获得优质的铸件。目前,合金熔体处理作为合金浇注前的一道重要的工序被单独提出,表明合金熔体处理工艺在合金熔铸中占有重要的地位。

本书共 7 章,以合金熔体处理的基本内容作为主线,首先介绍了合金熔体处理及质量控制所涉及的合金熔体的物理性质、结构及热力学性质等基础理论知识,在此基础上,系统地介绍了合金熔体处理的三大主要问题,即温度控制、成分控制及夹杂物控制。此外,还介绍了合金熔体的熔炼设备及合金熔体的检测仪器。本书具体内容如下:第 1 章介绍液态金属与合金熔体物理性质,通过本章的学习,读者对液态金属与合金熔体的物理性质与物理量的测量方法有了进一步的了解;第 2 章介绍液态金属与合金熔体的结构及表征方法,采用分子动力学方法研究液态金属与合金的结构是当前研究液态金属与合金熔体结构的先进方法,运用分子动力学模拟的方法,可以将液态金属与合金熔体的结构生动、真实地表征出来;第 3 章介绍合金熔体的热力学性质,它是研究液态金属与合金熔体在合金熔体处理过程中的理论基础;第 4 章阐述合金熔体温度控制及熔体热处理。温度控制作为熔体处理的重要指标,控制技术已经不仅仅停留在提供合适的温度和均匀的温度上,而是通过温度控制可以显著地改善甚至改变合金熔体状态和质量,使得通过控制的合金熔体经铸造成形的铸件获得高性能,温度控制技术也使得温度控制的范围从传统的过热及过冷范围过渡到高过热、低过冷,控制温度跨度高达百摄氏度以上;第 5 章介绍合金熔体的成分变化及细化处理,重点介绍了成分控制的新技术、新理论,系统地阐述了合金熔体中成分变化的主要原因及控制合金成分的主要方法,介绍了合金熔体的细化技术,其中超声细化技术作为一种物理细化方法,是未来细化技术的发展方向;第 6 章介绍合金熔体中杂质的形成及净化处理,这是合金熔体处理的一大主要内容之一,还介绍了目前先进的旋转喷吹除氢原理与技术,重点介绍了目前先进的电磁场去除夹杂物的原理和方法,通过高效、清洁的去除合金熔体中的气体与夹杂物可以显著地提高合金熔体的质量和性能,成为提高材料性能的新途径;第 7 章介绍合金熔体的处理设备与检测仪器,同时介绍了合金熔体质量检测所使用的仪器和相应的检测方法。熔炼和处理设备结合高效、精准的检测技术是获得高质量合金熔体的保障条件。

本书具体分工如下:第1~4章由吴士平教授编写,博士生王晔、徐琴、陈伟,硕士生程卫鑫、陈成龙等参加该部分的整理工作;第5~7章由陈瑞润教授编写,博士生方虹泽、杨耀华、杨勇参加该部分的编写,博士生王琪和宫雪、硕士生赵晓叶参加了该部分的资料搜集和整理工作;此外,211厂的张建兵参与了本书第4章部分内容的编写。在此对他们的工作深表感谢。

本书的出版得到了哈尔滨工业大学及国家自然科学基金的资助,在此一并表示感谢。

由于作者水平有限,书中难免存在不足之处,恳请读者批评指正。

编 者

2017年8月于哈尔滨

目 录

第 1 章 液态金属与合金的物理性质	1
1.1 液态金属的性质	1
1.2 液态金属的密度	7
1.3 液态金属与二元合金的表面张力	14
1.4 液态金属与合金熔体的黏度	18
1.5 液态金属中与合金熔体中的扩散	24
1.6 液态金属的电导与热导	27
思考题	31
参考文献	32
第 2 章 液态金属与合金熔体的结构	33
2.1 液态金属结构的特征	33
2.2 合金熔体的结构特征	39
2.3 液态合金的结构	42
2.4 液态金属与合金熔体结构的表征方法	43
2.5 液态金属与合金熔体结构的数值模拟方法	47
思考题	52
参考文献	52
第 3 章 液态金属的热力学性质	53
3.1 金属的蒸气压	53
3.2 液态金属的比热容	56
3.3 液态金属中的声速	58
3.4 合金熔体的热力学基本关系式	61
3.5 合金熔体的活度	62
思考题	66
参考文献	67
第 4 章 合金熔体温度控制及熔体热处理	68
4.1 合金熔体的处理温度	68
4.2 工业用合金熔体的处理温度	78
4.3 合金熔体的热处理	88
4.4 合金熔体温度的均匀化处理	99
4.5 合金熔体温度检测与控制	105

4.6 合金熔体温度的数值模拟预测	114
思考题	117
参考文献	117
第5章 合金熔体的成分变化及细化处理	119
5.1 合金熔体与周围介质的相互作用	119
5.2 元素的氧化烧损	131
5.3 元素的蒸发与挥发损失	133
5.4 高熔点合金元素的溶解	139
5.5 合金熔体的细化处理	141
思考题	157
参考文献	157
第6章 合金熔体中杂质的形成及净化处理	160
6.1 合金熔体中的气体	160
6.2 合金熔体中的夹杂物	181
6.3 合金熔体中杂质的控制方法	186
思考题	202
参考文献	203
第7章 合金熔体的处理设备及检测仪器	205
7.1 合金熔炼及熔体处理设备与工艺	205
7.2 合金熔体质量检测方法及仪器	227
思考题	235
参考文献	235
名词索引	237

第 1 章 液态金属与合金的物理性质

由于研究液态金属或合金非常困难,与固态金属或合金丰富的物理性质及结构的信息相比,关于液态金属的物理性质与结构,人们了解和掌握的信息极其匮乏。随着现代科学技术和进步,液态金属的神秘面纱正在逐渐被揭开。认识并了解液态金属,首先应始于对液态金属性质的了解,如液态金属的密度、表面张力性、黏度等,然后逐渐过渡到对液态金属结构上的认识 and 了解。

1.1 液态金属的性质

固态金属中一些物理量之间存在一定的关系,液态金属与合金也是如此,同时,这些物理量自身也有着一些规律可循。例如,大多数金属的熔化熵、蒸发熵就存在一定的规律。

1.1.1 熔化熵平均值(Richard 定律)

相变过程(固—液和液—气)总是伴随着焓的突变及密度或体积的突变。大多数金属的熔化熵 ΔS_m 平均值为 $8.8 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$,即

$$\Delta S_m = S_l - S_s = \frac{\Delta H_m}{T_m} \approx 8.8 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (1.1)$$

或

$$\frac{\Delta H_m}{RT_m} \approx 1.06 \quad (1.2)$$

式中 ΔH_m ——熔化焓, $\Delta H_m = H_l - H_s$, 也称为熔化热, J/mol ;

R ——气体常数;

T_m ——熔点, K 。

由于液体的热焓大于固体的热焓,因此 ΔS_m 总是正值。图 1.1 表明,大多数金属元素的熔化焓 ΔH_m 与 T_m 具有相关性,即 Richard 定律。从该图可以看出,除半金属(Si , Ge , Te , Sb 和 Bi)以外,大多数金属的熔化熵均在 $8.8 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 附近。

图 1.1 中实线的斜率为 $8.8 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$,两虚线表示 $\pm 30\%$ 的误差带。

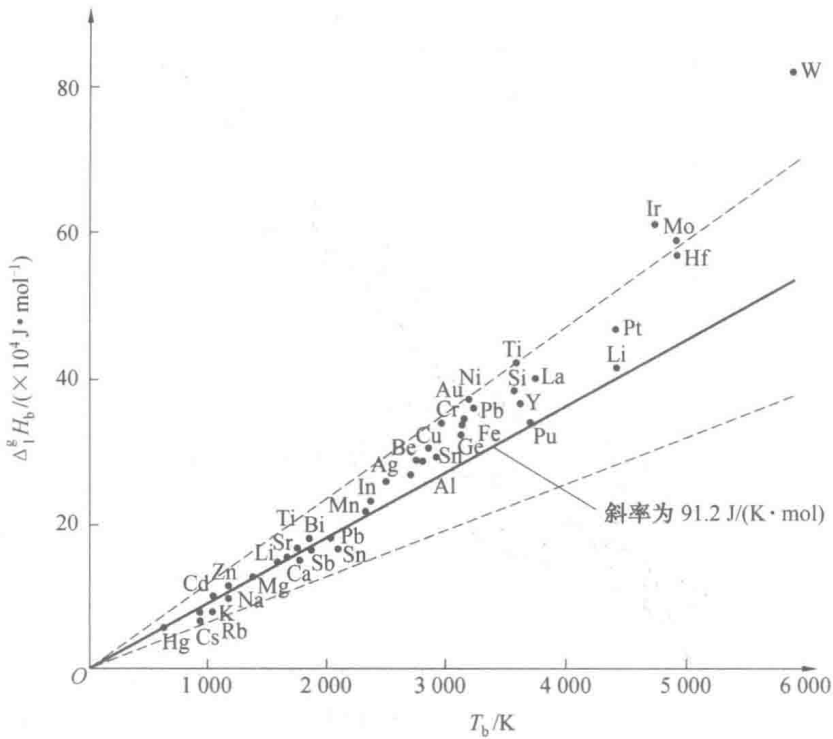


图 1.2 Trouton 定律对不同金属元素的适用情况
($\Delta^{\text{f}} H_{\text{b}}$ 为液—气蒸发焓)

1.1.3 蒸发焓(内聚能)与熔化温度的关系

蒸发焓是衡量液态金属内聚能大小的一个物理量。它与液体的各种物理性质(如表面张力、热膨胀、压缩率和声速)有直接或间接的关系。

在熔点附近,液态金属的蒸发焓近似地正比于熔点 T_{m} ($\Delta^{\text{f}} H_{\text{m}} \approx 2.3 \times 10^2 T_{\text{m}}$ 或 $T_{\text{m}} \approx 4.3 \times 10^{-3} \Delta^{\text{f}} H_{\text{m}}$)。如图 1.3 所示,实线的斜率为 $2.3 \times 10^2 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$;°表示第 II 族金属。

从图 1.3 可以看出,第 II 族金属几乎都落在一条直线上,只有几种元素,尤其是 Ga, Sn, In 元素与这条直线的偏差比较大。这是由于这些元素都具有比较复杂的晶体结构。

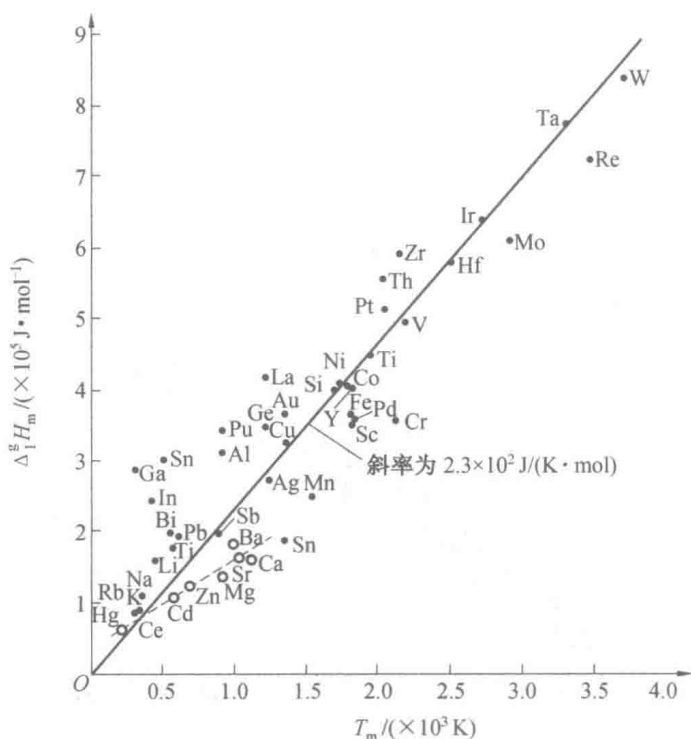


图 1.3 不同金属元素的蒸发焓与熔点之间的关系
($\Delta^{\circ} H_m$ 为液—气蒸发焓)

1.1.4 熔化时金属体积的变化

当金属发生固-液相变时,大多数金属的体积平均增加 3.8%,但半金属 Ga, Si, Ge, Bi, Ce 及 Pu 熔化时体积反而变小。

金属元素发生固-液相变时,根据体积的变化(表 1.1)可以分为两种情况:第一种情况是金属体积增加,第二种情况是金属体积减小。大部分金属属于第一种情况。Wittenberg 和 De Witt 认为密堆金属,即晶体结构为面心立方(f. c. c.)或密排六方(h. c. p.)的金属,在熔化时体积增加较多,平均值接近 4.6%,对晶体结构为体心立方(b. c. c.)的金属,这些数值要略小,熔化时体积平均增加 2.7%。

熔化时,第二种情况又可分为两组:一组是半金属(Ga, Si, Ge 和 Bi),它们共同的特点是熔化熵 $\Delta_{\text{f}}^{\text{L}} S_{\text{m}}$ 比第一种类金属要高得多;另一组为 Ce 和 Pu,它们的熔化熵 $\Delta_{\text{f}}^{\text{L}} S_{\text{m}}$ 比第一种类金属的平均值要小得多。

表 1.1 金属元素熔化时体积与熵的变化

金属 元素	温度 /K	$\Delta_s^l S_m$ /[J · (K · mol) ⁻¹]	$\Delta V_m/V_m$ /%	金属 元素	温度 /K	$\Delta_s^l S_m$ /[J · (K · mol) ⁻¹]	$\Delta V_m/V_m$ /%
体心立方结构(A2)*							
Li	454	6.61	2.74	Si	1 683	29.80	-9.50
Na	370	7.03	2.6	Ge	1 207	30.50	-5.10
K	337	6.95	2.54	Bi	544	20.80	-3.87
Rb	312	7.24	2.30	Sb	904	22.00	(-0.08)
Cs	302	6.95	2.60	Hg	234	9.79	3.64
Tl	575	7.07	2.20				
Fe	1 809	7.61	3.60				
密排结构(f. c. c. Al. h. c. p. A ₃)				镧系元素			
Cu	1 356	9.71	3.96	La	1 193	5.61	0.6
Ag	1 234	9.16	3.51	Ce	1 073	4.85	-1.0
Au	1 336	9.25	5.5	Pr	1 208	5.73	0.02
Al	931	11.6	6.9	Nd	1 297	5.48	0.9
Pb	600	7.99	3.81	Sm	1 345	6.40	3.6
Ni	1 727	10.1	6.3	Eu	1 099	9.33	4.8
Pd	1 825	(9.6)	5.91	Gd	1 585	6.40	2.1
Pt	2 042	(9.6)	6.63	Tb	1 629	6.53	3.1
In(A6) ²	430	7.61	2.6	Dy	1 680	8.54	4.9
Mg	924	9.71	2.95	Ho	1 734	9.41	7.5
Zn	692	10.7	4.08	Er	1 770	11.2	9.0
Cd	594	10.4	3.4	Tm	1 818	9.67	6.9
				Yb	1 097	6.86	4.8
				Lu	1 925	7.15	3.6
复杂结构				放射性元素			
Se	490	16.2	16.8	U	1 406	8.62	2.2
Te	724	24.2	4.90	Np	913	5.69	1.5
Sn	505	13.8	2.40	Pu	913	3.18	-2.4
Ga	303	18.5	-2.90	Am	1 449	9.92	2.3

第二种类元素的反常行为可以解释为,熔化时半金属固体中刚性的定向化学键表现出被破坏,原子更加接近于球形,并进行密堆;而对 Ce, Pr, U 和 Pu 而言,熔化后液体中的空位稍有增加,同时液态原子半径相应减少,因而总体上熔化时它们的体积变化不大。

1.1.5 金属元素的熔点和等压热膨胀系数之间的关系

金属元素的熔点 T_m 和等压热膨胀系数 $\alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_P$ 之间存在一个简单的关系,即 $\alpha T_m \approx 0.09$ 。

如图 1.4 所示,大约 23 种金属元素的数据落在由虚线给出的 $\pm 30\%$ 的误差带内。但是也有些金属元素例外,它们不符合这一关系。图中实线的斜率为 $0.11 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$,虚线表示 $\pm 30\%$ 的误差带。

图 1.5 给出了液态金属等压热膨胀系数与蒸发焓之间的关系,实线斜率为 $25 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$,虚线表示 $\pm 30\%$ 的误差带。由图 1.5 可见,等压热膨胀系数与熔点时的蒸发焓之间保持着很好的线性度。

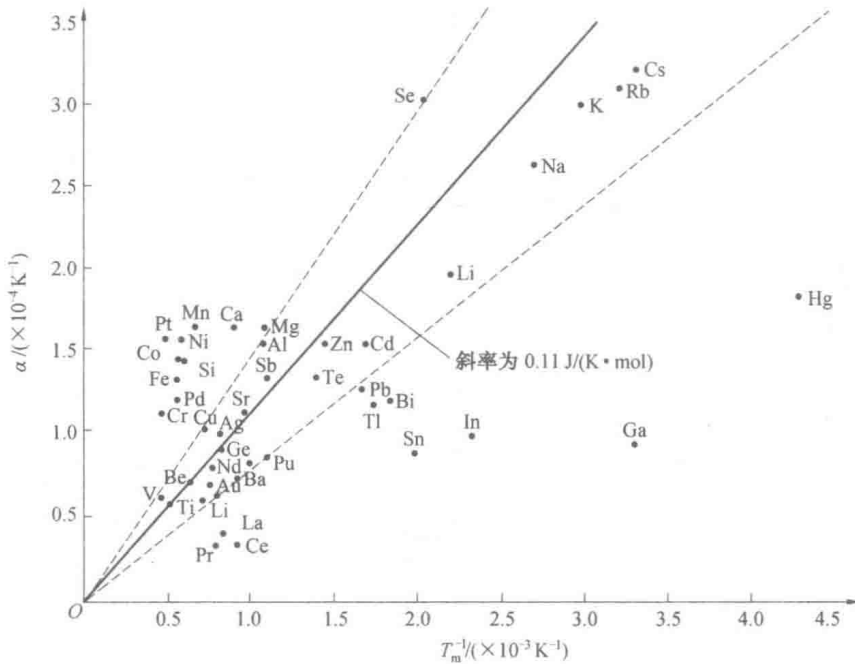


图 1.4 等压热膨胀系数与熔点之间的关系

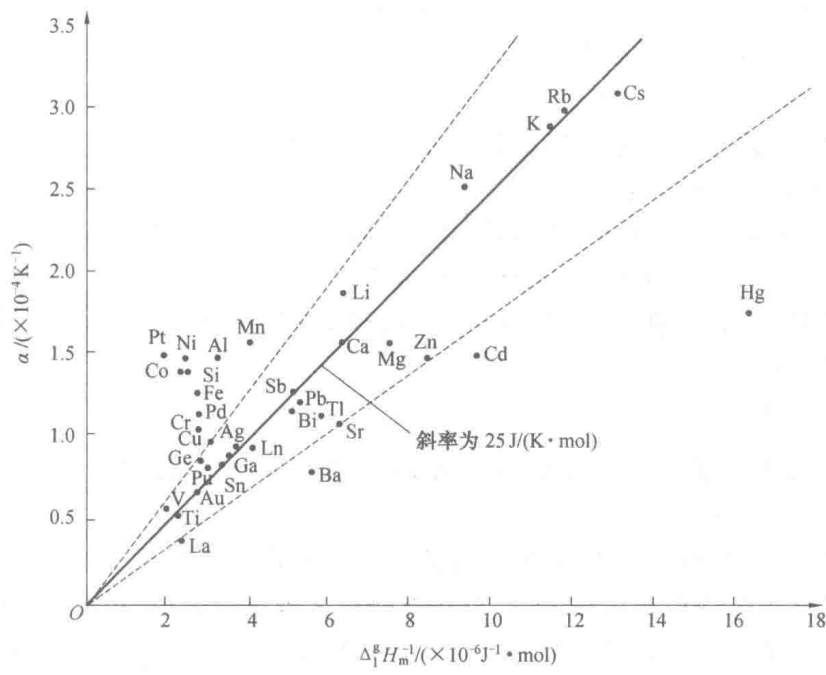


图 1.5 液态金属等压热膨胀系数与蒸发焓之间的关系

1.1.6 热振动频率与固体失稳(Lindemann 熔化定律)

1910 年,Lindemann 在研究熔化机理时指出,从固体晶格点阵失稳的角度来看,熔化过程是晶格失稳的结果。当固体中原子热振动的均方位移达到平均原子间距的某个分数(约为 1/10)时,固体的晶格点阵失稳,固体转变为液体。原子热振动频率的数学模型为

$$\nu = C \left(\frac{T_m}{MV^{2/3}} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.5}$$

- 式中 ν ——原子的平均振动频率;
- M ——原子质量;
- V ——固体原子的体积;
- C ——常数,在 SI 单位制中,对大多数金属, $C \approx 9.0 \times 10^8$ 。

Singh, Sharma 和 Shapiro 用点阵动力学研究了 Lindemann 的熔化理论,指出 C 的值取决于点阵类型。

1.2 液态金属的密度

液态金属的温度不同,其处理密度的方法也不同。一般可以采用实验、测量及计算方法来获得液态金属的密度。

1.2.1 液体金属密度的实验及测量方法

有多种不同的方法可以测量液态金属或合金的密度:

- ① Archimedean 法。
- ② 密度计法 (Pycnometric Method)。
- ③ 膨胀计法 (Dilatometric Method)。
- ④ 最大气泡压力法 (Maximun Bubble Pressure Method)。
- ⑤ 压力计法 (Manometric Method)。
- ⑥ 液滴法 (包括座滴法和悬滴法) (Sessile Drop Method, Levitation Method)。
- ⑦ γ 射线法 (Gamma Radiation Attenuation Method)。

上述方法各有特点,需要根据液态金属或合金的特性选取适合的方法,才能准确地获得不同液态金属或合金的密度。

1. Archimedean 法

Archimedean 法基于著名的 Archimedean 原理,分为直接法和间接法。

(1) 直接 Archimedean 方法。

将一个已知质量(真空或空气中)的重锤用细丝系住,悬挂于天平上,如图 1.6(a)所示,这时从天平上可以读出重锤的质量是 W_1 。再将重锤浸入液态金属中,从天平上可以读取重锤新的质量为 W_2 ,质量差为 $\Delta W = W_1 - W_2$,该质量差与液态金属对重锤的浮力有关,因此液态金属的密度计算式为

$$\rho = \frac{\Delta W + s}{(V + v)g} \quad (1.6)$$

式中 g ——重力加速度;

V ——重锤的体积;

v ——悬丝的体积;

s ——由液体的表面张力引起的悬丝附加力, $s = 2\pi r \sigma \cos \theta$ 。

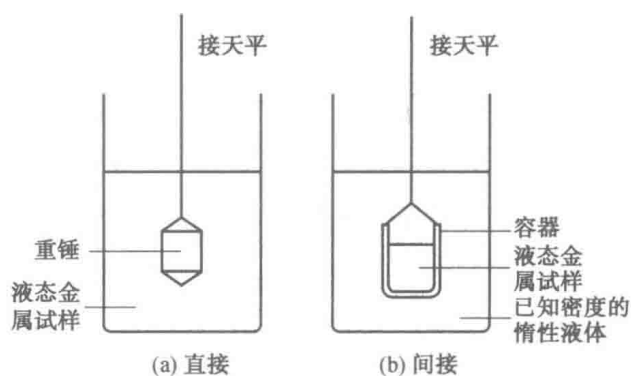


图 1.6 Archimedean 方法示意图

重锤和悬丝的体积可以在室温下标定,为了获得精确的密度数据,要考虑热膨胀对重锤和悬丝体积的影响。

(2) 间接 Archimedean 方法。

间接 Archimedean 方法是將液态金属放入一个容器中,然后把它浸在一个已知密度的惰性液体中进行测量,如图 1.6(b)所示。

间接 Archimedean 方法的优点是可以精确地测量出熔化时体积的变化;缺点是需要预先精确地知道在给定温度下所使用的惰性液体(油或熔盐)的各种物理性能及密度。

2. 密度计法

采用密度计法测量液态金属的密度的装置如图 1.7 所示,在一个已知体积的容器中装满液态金属,冷却至室温,然后称其质量。再根据密度的定义,用上述数据计算获得液态金属的密度。密度计法的特点是可以获得液态金属的绝对密度。

3. 膨胀计法

膨胀计法是将一种已经精确测定质量的液态金属或合金吸入一个细长的毛细管内,如图 1.8 所示,液态金属或合金的体积随温度的变化可以通过毛细管中液面的高度测定。毛细管的体积可以用已知密度的液体(如 Hg 等)对膨胀计进行标定。这种方法的优点在于可以连续地进行测量,因此被广泛采用;缺点是由于表面张力的作用,很难精确地读出液态金属或合金在毛细管中的高度。因此必须对表面张力带来的影响进行修正。

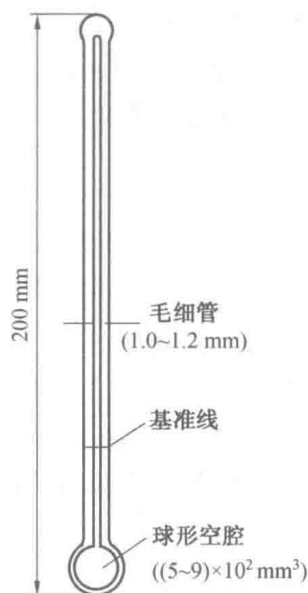
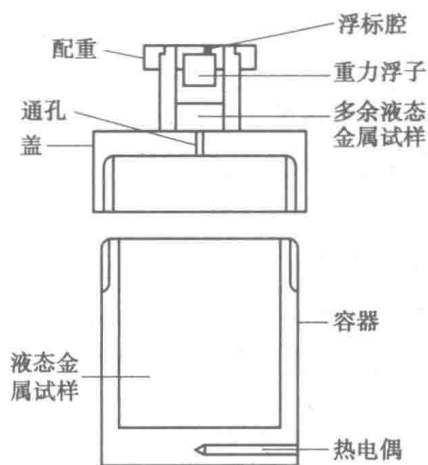


图 1.7 采用密度计法测量液态金属的密度的装置 图 1.8 带有细长毛细管的膨胀计

4. 最大气泡压力法

最大气泡压力法是向浸入液体一定深度的毛细管内吹入惰性气体时,在浸入液体一端的毛细管的尖端将产生一个一定尺寸的气泡,通过测量新产生气泡所需的气体压力,间接地计算出液态金属的密度,如图 1.9 所示。

在液体深度为 h 处,产生的最大气泡的压应力等于平衡液体压力和气泡表面所需的压力之和,即

$$P_m = \rho gh + \frac{2\sigma}{r} \quad (1.7)$$

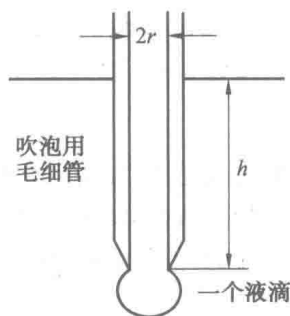


图 1.9 吹泡用毛细管的圆锥形端部示意图

式中 σ ——表面张力；
 r ——毛细管的半径；
 P_m ——液体在 h 深度处的压强；
 h ——液体的深度。

假定产生的气泡为球形。通过插入不同深度测量最大气泡压可以消去式(1.7)中等号右侧的第二项，即表面张力的影响。这时再测定不同深度 h_1 和 h_2 时的最大气泡压 P_{m1} 和 P_{m2} ，由下式计算液体的密度：

$$\rho = \frac{P_{m1} - P_{m2}}{(h_1 - h_2)g} \quad (1.8)$$

最大气泡压力法的优点是允许测量温度很高，温度范围也很宽，因此大量用于测定液态金属的密度；缺点是由于精确测定在技术上很困难，该方法的精度不如密度计法。

5. 压力计法

压力计法采用 U 形管压力计，当 U 形管两侧压力不同时，用测定 U 形管两侧液态金属柱的高度差来计算出液态金属的密度。U 形管两侧的压力差由另一压力计来测定。

压力计法具有最大气泡法和膨胀计法两种方法的特点，因此误差的来源也与上述两种方法相似。

6. 液滴法

液滴法是用摄影的方法来精确测定液滴的外形尺寸，然后计算出液滴的体积，并在凝固后称重，最后计算出液态金属的密度。

制造稳定的测量液滴的方法有两种，即座滴法和悬滴法。这两种方法都可以用于高达 2 300 K 的高温。

7. γ 射线法

γ 射线法是基于 γ 射线穿过物质时的吸收效应。 γ 射线衍射仪示意图如图 1.10 所示。 γ 射线由放射源产生，中间是加热炉及液态金属，左侧为 γ 射线探测系统。当 γ 射线穿过厚度为 x 的试样后，透射强度由下式确定：

$$I = I_0 \exp(-\alpha \rho x) \quad (1.9)$$

式中 α ——单位质量的吸收系数。

可以用已知密度的固体金属测定 α 的值。