

普通高等学校教材

# 金属凝固理论与技术

+ 主编 范晓明



 武汉理工大学出版社  
WUTP Wuhan University of Technology Press

普通高等学校教材

# 金属凝固理论与技术

范晓明 主编

武汉理工大学出版社

TG11.4  
/14

X<sub>2</sub>

## 内 容 简 介

《金属凝固理论与技术》为材料科学与工程专业、材料成型与控制专业等专业的技术基础课教材。本书阐述了材料科学的基础知识、金属凝固的基本原理与凝固技术及其最新成果与进展。全书共九章,内容包括:绪论、材料的结构与性质、相图、金属液态成型基础、液态金属的凝固、合金熔体的净化和变质处理、金属凝固的结晶组织与控制、铸件凝固缺陷及控制、凝固技术。

本书除作为材料科学与工程、材料成型与控制 and 金属材料与工程大学本科专业的通用教材外,也可作为材料加工类专业的本科生、研究生教学参考用书及有关领域科研与工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

金属凝固理论与技术/范晓明主编. —武汉:武汉理工大学出版社,2012. 11

ISBN 978-7-5629-3848-4

I. ①金… II. ①范… III. ①熔融金属—凝固理论—高等学校—教材 IV. ①TG111.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 248794 号

项目负责人:	陈军东	责任编辑:	陈军东
责任校对:	夏冬琴	装帧设计:	董君承
出版发行:	武汉理工大学出版社		
社 址:	武汉市洪山区珞狮路 122 号		
邮 编:	430070		
网 址:	<a href="http://www.techbook.com.cn">http://www.techbook.com.cn</a>		
经 销:	各地新华书店		
印 刷:	武汉理工大印刷厂		
开 本:	787×1092 1/16		
印 张:	21.5		
字 数:	564 千字		
版 次:	2012 年 12 月第 1 版		
印 次:	2012 年 12 月第 1 次印刷		
定 价:	38.50 元		

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。  
本社购书热线电话 027-87785758 87515778 87391631 87165708(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·

# 前 言

金属凝固是一门技术,也是一门科学。它是一个跨学科的工程与科学领域,涵括了从铸件、晶体生长、粉末冶金、材料制备到焊接过程、电磁冶金、连续铸轧、半固态成形诸方面的凝固过程,并且兼有基础科学与工程应用二者的特征,为机械、电子、能源、交通等行业,提供先进产品或构件及有关前沿技术。金属凝固不仅是材料科学和凝聚态物理学中十分活跃的重要研究课题,而且已经成为探索和发展新材料不可替代的先进手段。凝固加工工程作为新材料发展及其加工制备领域的重要组成部分,对科技进步、社会发展、国防建设、人民生活的影响日益凸显,不容忽视,必须给予高度重视。

金属材料在工业生产、国防建设等诸多领域应用十分广泛。金属材料的凝固过程是影响材料质量和经济性最重要的因素之一。众所周知,铸造专业方向与凝固理论及相应的控制技术之间的关系非常密切,因此,金属凝固课程在铸造专业的教学培养计划中十分重要。但是,当今科学技术发展迅猛,学科间互相交叉融合,高校人才培养必须适应现代社会发展的新趋势和新要求。近十多年来各高等院校的学科的专业方向不断调整,铸造专业培养方向已逐渐演变到材料科学与工程或材料成型与控制专业中,因此,从事金属材料及加工工艺的教学及科研人员也要扩大视野,扩展学科领域,不断开拓创新,将金属凝固理论融入到更宽泛的专业领域中。

本书主要为材料科学与工程专业、材料成型与控制专业和金属材料与工程专业的本科生编写。由于“金属凝固理论与技术”课程为专业技术基础课,因此,其内容既包括必需的金属学基础知识,又含有金属凝固理论与技术的新理论、新方法,同时兼顾了液态金属制备铸件的实际工程问题。具体内容包括:1. 绪论;2. 金属的结构与性质;3. 相图;4. 金属液态成型基础;5. 液态金属的凝固;6. 合金熔体的净化和变质处理;7. 金属凝固的结晶组织与控制;8. 铸件凝固缺陷及控制;9. 凝固技术。其中第1、4、5、6、7、8、9章由范晓明编写;第2、3章由文红艳编写。本书可作相关专业的通用教材,亦可作为材料加工类专业的本科生、研究生教学参考用书及相关领域科研与工程技术人员的参考书。

本书由姚三九教授主审,他对本书提出了若干建设性的修改意见,在此谨对姚教授表示衷心的感谢。在本书的编写过程中,研究生刘晨辉做了大量的工作,在此深表谢意。编写本书时参考了大量的专著和教材,编者在此对引用文献的原作者一并致谢。

由于编者水平有限,书中可能有不少缺点和不妥之处,还望广大读者批评指正。

编 者

2011年12月20日

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	(1)
1.1 金属材料的地位 .....	(1)
1.2 凝固科学的形成及凝固科学技术与材料发展 .....	(2)
1.2.1 凝固科学的形成 .....	(2)
1.2.2 凝固理论的发展 .....	(2)
1.2.3 凝固科学技术与材料发展 .....	(3)
1.3 凝固科学技术发展展望 .....	(4)
1.4 金属凝固过程的研究方法和基本问题 .....	(4)
1.5 本课程的性质和任务 .....	(5)
<b>2 金属的结构与性质</b> .....	(6)
2.1 原子间的键合 .....	(6)
2.1.1 键合的类型 .....	(6)
2.1.2 键合的本质及其性能 .....	(11)
2.2 晶体学基础 .....	(13)
2.2.1 空间点阵和晶胞 .....	(13)
2.2.2 晶系和布拉维点阵 .....	(14)
2.2.3 晶向指数和晶面指数 .....	(17)
2.3 金属的晶体结构 .....	(19)
2.3.1 典型金属的晶体结构 .....	(19)
2.3.2 合金的相结构 .....	(25)
2.4 晶体缺陷 .....	(32)
2.4.1 缺陷分类 .....	(32)
2.4.2 点缺陷 .....	(33)
2.4.3 线缺陷 .....	(35)
2.4.4 面缺陷 .....	(43)
<b>3 相图</b> .....	(48)
3.1 相图基本知识 .....	(48)
3.1.1 相和组元 .....	(48)
3.1.2 相平衡与相律 .....	(48)
3.1.3 杠杆定律 .....	(51)
3.2 二元相图及其类型 .....	(52)
3.2.1 二元相图的表示方法及其建立 .....	(52)

3.2.2	二元相图的基本类型	(54)
3.2.3	复杂二元相图的分析方法	(64)
3.2.4	二元相图实例分析——铁碳合金相图	(65)
3.3	三元系统及其类型	(71)
3.3.1	三元相图基本知识	(71)
3.3.2	三元匀晶相图和三元共晶相图	(77)
3.3.3	三元相图实例分析	(83)
<b>4</b>	<b>金属液态成型基础</b>	(90)
4.1	液态金属的结构和性质	(90)
4.1.1	固体金属的加热、膨胀及熔化	(90)
4.1.2	液态金属的结构	(92)
4.1.3	液态金属的性质	(97)
4.2	液态金属的充型能力及其影响因素	(106)
4.2.1	基本概念	(106)
4.2.2	液态金属的停止流动机理	(108)
4.2.3	液态金属的充型能力的计算	(110)
4.2.4	影响充型能力的因素	(113)
4.3	金属凝固过程中的传热	(116)
4.3.1	铸件的温度场及计算	(116)
4.3.2	铸件温度场的测定及凝固动态曲线	(118)
4.3.3	影响金属凝固温度场的因素	(121)
4.3.4	不同界面热阻条件下的温度场	(123)
4.4	铸件的凝固方式	(125)
4.4.1	凝固区域及其结构	(125)
4.4.2	铸件的凝固方式和控制铸件凝固的工艺原则	(126)
4.4.3	铸件的凝固方式与铸件质量的关系	(129)
4.5	铸件的凝固时间	(129)
4.5.1	凝固时间的理论计算	(129)
4.5.2	经验算法	(130)
4.6	液体金属的流动	(131)
4.6.1	自然对流	(132)
4.6.2	强迫对流	(133)
4.6.3	对流对凝固前沿的影响	(133)
<b>5</b>	<b>液态金属的凝固</b>	(135)
5.1	液态金属结晶过程的热力学条件	(135)
5.1.1	结晶过程的热力学条件	(135)
5.1.2	液态金属凝固过程中的能量变化	(136)
5.2	液态金属的形核过程	(137)

5.2.1	均质形核 .....	(137)
5.2.2	异质形核 .....	(140)
5.2.3	动力生核 .....	(143)
5.3	晶体的生长 .....	(143)
5.3.1	晶体生长界面动力学过程 .....	(144)
5.3.2	温度梯度对晶体生长的影响 .....	(149)
5.4	凝固过程中的溶质再分配现象 .....	(151)
5.4.1	溶质再分配与平衡分配系数 .....	(151)
5.4.2	非平衡凝固时的溶质再分配 .....	(153)
5.5	单相合金的凝固 .....	(159)
5.5.1	固-液界面前方熔体的过冷状态 .....	(159)
5.5.2	界面前方过冷状态对结晶过程的影响 .....	(162)
5.6	多相合金的凝固 .....	(168)
5.6.1	共晶合金的凝固 .....	(168)
5.6.2	偏晶合金的凝固 .....	(176)
5.6.3	包晶合金的凝固 .....	(177)
6	合金熔体的净化和变质处理 .....	(179)
6.1	合金熔体的净化 .....	(179)
6.1.1	合金熔体的除气过程的热力学和动力学分析 .....	(179)
6.1.2	合金熔体的净化方法 .....	(183)
6.2	合金熔体的变质处理 .....	(193)
6.2.1	变质剂的种类与效果 .....	(193)
6.2.2	变质处理工艺 .....	(194)
6.2.3	铝硅合金中共晶硅的变质处理 .....	(195)
6.2.4	铸铁中石墨的球化 .....	(198)
6.2.5	其他变质方法 .....	(204)
7	金属凝固的结晶组织与控制 .....	(209)
7.1	铸件宏观结晶组织的形成及其影响因素 .....	(209)
7.1.1	铸件的宏观组织 .....	(209)
7.1.2	铸件结晶中的晶粒游离 .....	(210)
7.1.3	铸件宏观组织的形成机理 .....	(214)
7.1.4	影响铸件宏观结晶组织形成的因素 .....	(217)
7.2	铸件组织对性能的影响及获得和细化等轴晶的措施 .....	(218)
7.2.1	铸件结晶组织对铸件性能的影响 .....	(218)
7.2.2	等轴晶组织的获得和细化 .....	(219)
8	铸件凝固缺陷及控制 .....	(226)
8.1	化学成分的不均匀性 .....	(226)
8.1.1	概述 .....	(226)

8.1.2	微观偏析 .....	(227)
8.1.3	宏观偏析 .....	(228)
8.2	气孔 .....	(236)
8.2.1	概述 .....	(236)
8.2.2	气体在金属中的溶解和析出 .....	(239)
8.2.3	析出性气孔 .....	(243)
8.2.4	侵入性气孔 .....	(245)
8.2.5	反应性气孔 .....	(246)
8.3	夹杂物 .....	(248)
8.3.1	概述 .....	(248)
8.3.2	非金属夹杂物的生成、长大、分布和形状 .....	(251)
8.3.3	减少和排除夹杂物的途径 .....	(256)
8.4	缩孔与缩松 .....	(257)
8.4.1	铸件的收缩 .....	(257)
8.4.2	铸件中的缩孔和缩松 .....	(263)
8.4.3	防止铸件产生缩孔和缩松的途径 .....	(268)
8.5	变形与裂纹 .....	(273)
8.5.1	铸造内应力 .....	(273)
8.5.2	铸件的变形 .....	(277)
8.5.3	铸件的裂纹 .....	(279)
<b>9</b>	<b>凝固技术 .....</b>	<b>(290)</b>
9.1	优质铸件凝固 .....	(291)
9.2	定向凝固 .....	(291)
9.2.1	定向凝固的理论基础 .....	(292)
9.2.2	定向凝固工艺 .....	(292)
9.2.3	定向凝固技术的应用 .....	(300)
9.2.4	定向凝固合金的力学行为 .....	(305)
9.3	快速凝固 .....	(306)
9.3.1	快速凝固的基本原理 .....	(307)
9.3.2	快速凝固方法 .....	(308)
9.3.3	快速凝固的特征 .....	(310)
9.4	电磁凝固 .....	(312)
9.4.1	电场中的凝固技术 .....	(313)
9.4.2	电磁成形 .....	(313)
9.4.3	电磁力驱动熔体流动 .....	(314)
9.4.4	电磁制动 .....	(316)
9.4.5	电磁悬浮 .....	(317)
9.4.6	电磁雾化 .....	(318)
9.5	深过冷凝固 .....	(318)



---

9.6 超常凝固 .....	(320)
9.6.1 微重力下的凝固(失重条件下的凝固) .....	(320)
9.6.2 声悬浮技术 .....	(321)
9.6.3 高压凝固 .....	(321)
9.7 半固态凝固 .....	(322)
9.7.1 半固态金属的特性 .....	(323)
9.7.2 连续搅拌对半固态金属凝固的影响 .....	(323)
9.7.3 半固态铸造 .....	(324)
9.8 连续铸造 .....	(326)
9.8.1 钢锭连铸的基本方法与凝固特性 .....	(327)
9.8.2 钢锭连铸工艺的控制环节 .....	(329)
参考文献 .....	(331)

# 1 绪 论

凝固是物质从液态转变为固态的过程。凝固过程是一种极为普遍的物理现象,它广泛存在于自然界和工程技术领域。从雪花凝结到火山熔岩固化,从铸锭的制造到工农业用铸件及历史文物中各类艺术铸品的生产,以及超细晶、非晶、微晶材料的快速凝固,半导体及各种功能晶体从液相的生长均属凝固过程。几乎一切金属制品在其生产流程中都要经历一次或多次的凝固过程。

凝固科学与工程的内涵极为丰富,其宏观与微观过程极其复杂,与材料的发展相结合更会出现许许多多的新现象和各种各样的组织结构。作为材料科学与工程的基本组成部分,凝固科学技术正在现代科学理论的基础上针对传统材料的改性和新材料的发展需求,以控形、控构、控性为目标开展优质铸件、定向、晶体生长、快凝、深过冷及各种新型和超常领域凝固过程的研究。众所周知,绝大多数金属原材料都是通过冶炼—铸锭—成材过程形成的。从液态到固态的凝固阶段是金属材料生产过程中材料冶金质量控制的关键环节。塑料虽然不像金属一样有明显的固定熔点,但它是通过高聚物的熔融塑化而成,也要经历液态转变为固态的过程。信息产业使用的芯片都是通过由熔体生长出来的单晶制成的。制造碳纤维的聚丙烯腈丝是决定碳纤维质量的重要因素,制备有机纤维的凝固成形是决定其取向度与缺陷的重要阶段,因此对碳化后的碳纤维的质量有决定性影响。凝固过程及其控制是制造业的基本方法和关键技术之一,凝固是新材料研制的重要手段,控制熔化是新材料合成及材料加工的重要手段。因此,凝固科学技术在国民经济与国防建设中具有重要的作用。

金属凝固现象涉及范围广泛,从上百吨的普通铸锭、连续铸锭到通常的各种异型铸件;从区熔提纯、自生复合材料及单晶的制取到金属玻璃的获得等,所有这些过程无不伴随有凝固现象。因此,金属凝固的理论与实践已远远超出纯铸造的学科范畴,它已成为材料学科共同关心的课题,并影响着这些学科的发展。

本章将简要介绍凝固科学的形成及凝固科学技术的发展,以及金属材料的地位与金属凝固学的发展,并简要说明本课程的性质和任务。

## 1.1 金属材料的地位

金属材料是目前用量最大、使用范围最广的材料。金属材料主要有两大类:黑色金属和有色金属。黑色金属主要为钢铁材料。除钢铁外,其他的金属材料均称为有色金属。有色金属主要包括铝合金、钛合金、铜合金和镍合金等。

目前,与我国近几年的总体经济增长和行业发展密切相关的钢铁工业仍处于高速发展之中。钢铁材料虽不属高科技的先进材料,但因其具有优良的力学性能、工业性能和低的成本,在21世纪中仍将占有重要地位,其他材料如高分子材料、陶瓷或复合材料可能会少量地代替金属材料,但钢铁材料的应用不可能大幅度衰减。在有色金属中,铝及其合金用得最多,这主

要是因为其质量轻,密度只有钢的 1/3,有好的导热性和导电性及耐大气腐蚀性能。钛合金的高温强度比铝合金好,也是金属材料中迄今发现的最好的耐蚀材料。尽管钛合金的价格比铝合金贵,但钛合金在航空、航天领域,以及特定的化工设备和海洋开发方面愈加得到更为广泛的应用。

## 1.2 凝固科学的形成及凝固科学技术与材料发展

### 1.2.1 凝固科学的形成

凝固在历史上作为冶铸工艺的核心,曾起过划时代的作用。如我国冶铸技术已有 5000 多年的历史,前 3000 年称为青铜器时代,后 2000 年称为铁器时代。凝固实践的长期积累则使凝固逐渐成为现代材料科学与工程中极为活跃的学科领域。

材料凝固加工的特点之一就是工业上采用的凝固过程可有很宽的冷却范围,其冷却速率约涵盖 15~18 个数量级,即从大型铸锭及某些晶体生长的  $10^{-6}$  K/s 的极慢冷却到高能束表面快凝的  $10^{10} \sim 10^{11}$  K/s 的超高速冷却。表 1-1 为某些典型构件凝固过程的冷却速率范围和晶粒尺度。

表 1-1 快速凝固冷却速率范围及其特征

冷却速率范围		特征	特征	特征
限度(K/s)	速率描述	产物处理	极限厚度	枝晶间距
$10^{-6} \sim 10^{-3}$	十分慢	大的砂型铸件和一些人工晶体	$>6$ m	$5 \sim 0.5$ mm
$10^{-3} \sim 10^0$	慢	标准铸件和绞线	$6 \sim 0.2$ m	$500 \sim 50$ $\mu\text{m}$
$10^0 \sim 10^3$	近快速	薄带、压铸和常规原子化	$200 \sim 6$ mm	$50 \sim 5$ $\mu\text{m}$
$10^3 \sim 10^6$	快速	细粉原子化、熔体压铸和吸铸	$6 \sim 0.2$ mm	$5 \sim 0.5$ $\mu\text{m}$
$10^6 \sim 10^9$ 及以上	超快速	喷射沉积,熔体旋转、电子束和激光束上釉	$200 \sim 6$ $\mu\text{m}$	$0.5 \sim 0.05$ $\mu\text{m}$

随着工业及科学技术的发展,通过以科学研究为轴线的实践→理论→再实践的发展、积累与总结,逐渐形成了以现代科学理论为根基的凝固过程研究的科学体系。与此同时,凝固技术也在此基础上伴随社会经济发展需求的推动,取得了长足的进步。这种体系及其进步主要如下:

- (1)从冶铸工艺→常规可控凝固→定向凝固→快速凝固→空间凝固→超常凝固;
- (2)从结构材料→功能材料→结构功能材料;
- (3)从金属(合金)→金属间化合物→金属基复合材料→金属/非金属基复合材料;
- (4)从多晶→单晶→微晶→非晶,形成了一个较为完整的凝固材料体系。

### 1.2.2 凝固理论的发展

在古代,对液态金属的凝固控制只是停留在经验的基础上。最早的关于凝固问题研究的文献记载可以追溯到公元 289 年前,但是,对凝固进行科学的系统研究始于近代。近代凝固理论大致经历了以下几个阶段:20 世纪 60 年代前诞生了经典的凝固理论。该理论认为凝固首先是成核,接着是核心长大直至成为固态。20 世纪 60 年代后的较长一段时间内,研究的重点

放在经典理论的应用上,以提高材料的质量,降低产品的成本,以使用低的消耗获得优质产品。同时,出现了快速凝固、定向凝固、等离子熔化技术、激光表面重熔技术、半固态铸造、扩散铸造、调压铸造等先进的凝固技术和材料成形方法,积累了大量的凝固过程参数,为凝固学的进一步发展奠定了基础。近代,凝固学的发展进入了新的历史时期。其显著的特点是,对凝固过程的认识逐渐从经验主义中摆脱出来,对经典理论的局限性有了进一步的认识。需要特别提到的是,由于计算机和计算技术的发展,能定量地描述液态金属(合金)的凝固过程,可以对凝固过程和凝固缺陷进行预测,以便能合理地控制凝固过程,大幅度节约材料和能源,以较低的投入获得优质产品。在此基础上,出现了许多新的凝固理论和模型。它们将温度场、应力场、流动场耦合起来进行研究,其结果更接近于实际。国内外已出现了许多商品化的凝固模拟软件,它们在科研和生产中发挥着重要作用。

在凝固理论体系的形成中某些研究成果起了奠基性的作用,推动了凝固理论的发展。如:液固相变形核理论、晶体界面生长动力学理论、晶粒游离和晶粒增殖的理论、成分过冷理论、界面稳定性线性动力学理论、共晶生长理论、枝晶生长边缘稳定性理论和快速凝固晶体生长理论等,奠定了现代的凝固理论基础。

### 1.2.3 凝固科学技术与材料发展

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。以现代科学为基础,不断地充实数学、物理、化学及工程科学的新成就,同时又不断从冶金、晶体生长、材料科学、空间科学、化工、机械、电子、信息、计算科学等领域汲取营养,凝固科学与工程体系的发展已初步构筑成一个凝固科学与材料凝固加工技术的应用与研究范围,如图 1-1 所示。其应用目标是以控制组织结构为核心,以尽可能简单、节约、高效的方法获得具有预期凝固组织与性能的优质制品。

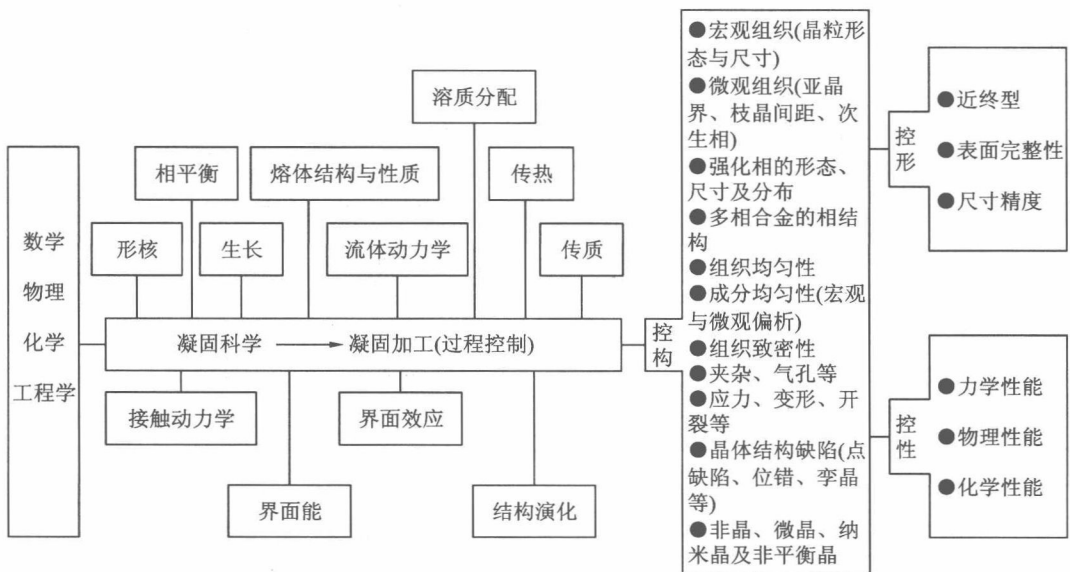


图 1-1 凝固科学与凝固加工的研究内容

同时,随着社会需求与科学技术进步的牵引,特别是新材料制备与加工技术的需要,推动

凝固科技向更深、更高、更精细、先进的、综合性更强、超常规的方向发展；另一方面也为新材料的发展提供制备基础，并直接推动新材料的研究开发。

凝固过程的控制是通过各种传输过程和物理场的控制实现的。可控制的主要传输过程包括传热、传质（溶质扩散）和动量传输（对流）。此外也可通过采用变重力场、电磁场等实现凝固过程的控制。这些过程和场量在凝固过程中的演变规律及交互作用决定着凝固进程、凝固组织形态和成分分布。各种凝固过程控制方法的应用导致一系列凝固新技术的产生，如定向凝固、快速凝固、连续铸造、连铸连轧、半固态铸造、铸造法复合材料制备技术、电磁场控制铸造、微重力凝固等。这些凝固技术不仅使得传统材料性能得到超常的发挥，还推动了各种新材料的研制和发展。

### 1.3 凝固科学技术发展展望

凝固已不局限于铸造和焊接领域。从历史演进，从材料发展，从学科交融，从基础理论以及从凝固本身的内涵与客观需求考虑，凝固应强调它的综合性、基础性、实践性、工程性、前沿性与创新性，从更高、更广阔的角度来要求它，发展它。历史上从未像现在这样涉及这么多材料品种和类型的凝固加工。从传统合金、金属/非金属间化合物，各类复合材料到人工晶体、纳米、超导、非晶及多种功能与结构陶瓷的凝固制备加工，出现了许多伴随该材料特点的凝固技术及相应的物理化学过程。结合具体材料发展探索特定的凝固规律，将极大丰富凝固科学与技术的内涵。随着对新材料的需求增长，新的制备加工技术不断涌现。新兴和超常条件下的凝固加工解决了许多材料制备与开发中的关键技术，但也同时出现了大量新的现象和相应的科学问题，吸引许多材料和基础科学学者的关注。对这些问题的研究可能导致凝固科学与技术的创新。

当前凝固过程控制技术的重点发展方向有：近净（终）型凝固技术；制备具有复杂组织和相变过程的新材料；新的物理和化学方法预处理金属液，控制组织；多物理场耦合，控制组织；新的加热和冷却方法控制凝固过程热平衡；远平衡条件下亚稳相凝固；凝固过程建模与仿真；凝固控制新技术。

先进凝固技术仍需要进一步解决的重要理论问题有：多元多相合金的凝固理论研究；复杂体系合金液态结构与凝固行为的热力学与动力学研究；高性能铸件精确成形原理与技术；半固态成形过程的基本原理研究；多物理场及高能束在凝固过程中的应用及其相关的凝固问题；凝固与其他学科的交叉及其在新领域的应用。

随着凝固学科的发展，将会进一步揭示凝固过程的深层次的自然规律；发展凝固过程的控制技术，促进金属材料制备过程的技术进步；发展成相控制与组织控制一体化新技术，提升制造业的水平；发展非平衡凝固的理论与方法，促进新材料的研制；加强学科的交叉，推动凝固技术在功能材料研制中的应用；加强与信息学科的交叉，进一步推动科学计算及模拟技术在凝固过程中的应用。

### 1.4 金属凝固过程的研究方法和基本问题

凝固是液态向固态转变的相变过程。金属凝固过程研究方法主要有数学解析法、数值计算法和实验方法。得益于冶金物理化学、金属学和高等数学在传热、传质和固-液界面动力学

三个方面所进行的研究,很多过去模糊不清的问题,现在可以通过物理模型和数学模型给以定性和定量的描述,并反过来使人们加深对凝固现象本质的认识。通过电子计算机数值模拟对凝固过程的研究,可以有效地控制凝固过程,使重型铸件的质量得以保证。这方面的工作正向更深更广的领域扩展。通过设计合理的模拟实验方案,可以用较少次数的实验,获得较多的信息。实验法可操作性强;能与实际结果一致。

金属凝固成形过程具体包括铸件、铸造、充填和凝固。在凝固过程中,存在传导、对流和热辐射三种传热方式。凝固过程成形加工中的基本问题为:①凝固组织的形成与控制;②凝固缺陷的防止与控制;③铸件尺寸精度和表面粗糙度控制(近净成型)。

传统的金属材料研究将向更广阔的范围发展。如自生复合材料与人工复合材料及工艺的研究;为获得表面极细组织及非晶结构,提高耐磨、耐蚀性能,对金属表面激光重熔及激光上釉的研究;金属玻璃等新材料的研究等。如果说,早期人们为了改善金属的凝固质量,对凝固过程的研究多偏重于工艺过程等外部因素的话,那么今天则应该把注意力放在凝固的微观过程方面,特别是以原子的尺度观察固-液界面在凝固过程中所发生的现象。

## 1.5 本课程的性质和任务

本课程是一门专业技术基础课,其任务是简述材料的结构及相图的相关基础知识,阐明金属液态成型的基础理论,即以结晶形核及生长为核心,重点阐述凝固过程的热力学及动力学,以及凝固过程中的传热、传质及液体流动问题。在上述原理学习的基础上,进一步阐述铸件的凝固组织的形成及控制方法,以及共晶合金和多相合金的凝固。为扩展知识面,简要介绍合金熔体的控制技术,即特殊条件下的凝固问题,如快速凝固、非重力场凝固分析等凝固过程的基本规律及内在联系,以及从液态到固态转变过程中影响金属性能和铸件质量的一些基本因素。

学完本课程后,学习者应对金属凝固过程的实质有较为深入的理解,并能从理论的高度认识和分析金属凝固过程所产生的一系列实际问题,提出解决的途径。

### 思考与练习

1. 简述凝固科学的形成及凝固技术的发展。
2. 简要说明金属凝固过程的研究方法和基本问题。
3. 铸造的优缺点是什么?以典型铸件为例说明之。
4. 本课程的主要任务是什么?

## 2 金属的结构与性质

金属在固态下通常都是晶体。所谓晶体,是指其内部原子(分子或离子)在三维空间作有规则的周期性重复排列的物体。晶体中原子(分子或离子)在空间的具体排列方式称为晶体结构。金属的许多性能都与晶体中原子(分子或离子)的排列方式有关,因此分析金属的晶体结构是研究金属材料的关键,其中包括晶体中原子是如何相互作用并结合起来的、原子的排列方式和规律、各种晶体的特点和差异等。

### 2.1 原子间的键合

当两个或多个原子形成分子或固体时,它们是依靠什么样的结合力聚集在一起的呢?这个问题的答案就是原子间的键合。原子通过结合键可构成分子,原子之间或分子之间也靠结合键聚结成固体状态。

材料的许多性能在很大程度上取决于原子结合键。如金刚石和石墨都是碳的单质,但是,金刚石为无色坚硬的晶体,而石墨则是黑色光滑的片状物。两者性能相差甚远的主要原因就是由于碳原子之间具有不同的键合方式。

根据结合键结合力的强弱可以把结合键分为两大类:一类是结合力较强的主价键(或称一次键),主价键即化学键,它包括离子键、共价键和金属键;另一类是结合力较弱的次价键(或称二次键),次价键即物理键,包括范德瓦尔斯键和氢键。下面对上述概念进行简要介绍。

#### 2.1.1 键合的类型

##### 2.1.1.1 一次键

###### (1)离子键

大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。这种结合的实质是金属原子将自己最外层的价电子给予非金属原子成为正离子,而非金属原子得到价电子后使自己成为负离子,这样,正负离子依靠它们之间的静电引力结合在一起。因此这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。离子键要求正负离子作相间排列,并使异号离子之间吸引力达到最大,而同号离子间的斥力为最小,故离子键无方向性和饱和性。因此,决定离子晶体结构的因素就是正负离子的电荷及几何因素。离子晶体中的离子一般都有较高的配位数。

金属元素特别是 $I_A$ 、 $II_A$ 族金属在满壳层外面有 $1\sim 2$ 个价电子,很容易脱离原子核,而 $VI_A$ 、 $VII_A$ 族的非金属元素原子的外壳层得到 $1\sim 2$ 个电子便可成为稳定的电子结构。当这两类元素结合时,金属元素的外层电子就会转移到非金属元素的外壳层上,使两者都得到稳定的电子结构,从而降低了体系的能量,此时金属元素和非金属元素分别形成正离子和负离子,正负离子之间由于静电引力相互吸引,使原子结合在一起,形成了离子键。

氯化钠是典型的离子键结合,如图 2-1 所示,Na 的最外层电子贡献给 Cl,Na 变为  $\text{Na}^+$ ,而内层电子数为 8,是满层电子数;Cl 接受 1 个电子,变为  $\text{Cl}^-$ ,并使外层电子数为 8,也是满层电子数。故 1 个 Na 原子和 1 个 Cl 原子依靠正负离子间的吸引力而结合在一起。

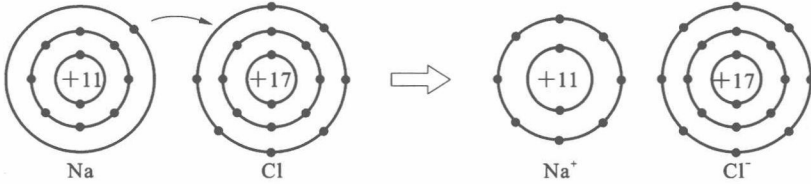


图 2-1 Na 和 Cl 的离子结合

一般离子晶体中正负离子静电引力较强,所以有较高熔点。离子晶体如果发生相对移动,将失去电平衡,使离子键遭到破坏,故以离子键结合的材料是脆性的。此外,由于离子晶体中很难产生可以自由运动的电子,因此,它们都是良好的电绝缘体。

## (2) 共价键

所谓共价键,就是由两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对而形成的化学键。在元素周期表中的  $\text{IV}_A$ 、 $\text{V}_A$  族元素,其价电子数为 4、5,得失电子都较困难,因此不容易实现离子结合。在这种情况下,相邻原子间通过共用电子对来实现稳定的原子结构。根据共用电子对在两成键原子之间是否偏离或偏近某一个原子,共价键又分非极性键和极性键两种。

氢分子中两个氢原子的结合是最典型的共价键(非极性键)。共价键在亚金属(碳、硅、锡、锑等)、聚合物和无机非金属材料中均占有重要地位。图 2-2 为  $\text{SiO}_2$  中硅和氧原子间的共价键示意图。

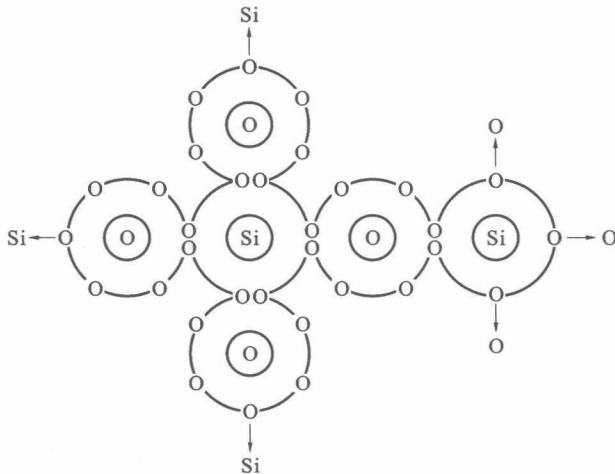


图 2-2  $\text{SiO}_2$  中硅和氧原子间的共价键示意图

共价结合时由于电子对之间的强烈排斥力,使共价键具有明显的方向性。另外,当一个电子和另一个电子配对以后,就不再和第三个电子配对了,成键的共用电子对数目是一定的,这就是共价键的饱和性。

此外,共价键晶体中各个键之间都有确定的方位,配位数比较小,共价键的结合极为牢固,故共价晶体具有结构稳定、强度高、熔点高、质硬脆等特点,受力时要么不变形,要么键被破坏,使材料破坏和断裂。由于束缚在相邻原子间的“共用电子对”不能自由地运动,共价结合形成



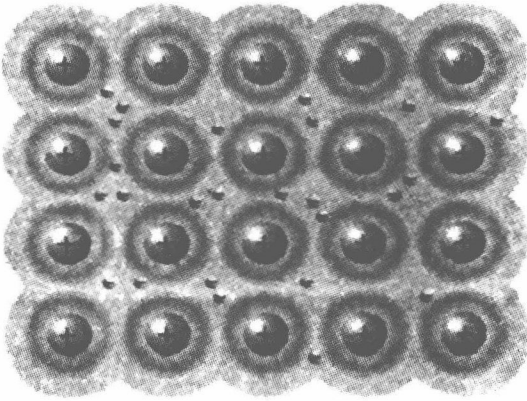


图 2-3 金属键结合示意图

的材料一般是绝缘体,其导电能力差。

### (3) 金属键

金属原子的外层电子少,很容易失去。因此金属原子之间不可能通过电子转移或共用来获得稳定的外层电子结构。当金属原子相互靠近时,其外层电子脱离原子,成为自由电子,而金属原子则成为正离子,自由电子在正离子之间自由运动,为各原子所共有,形成电子云或电子气。金属原子通过正离子和自由电子之间的引力而相互结合,这种结合键称为金属键,如图 2-3 所示。绝大多数金属均以金属键结合,它的基本特点就是电子的共有化。

由于金属键不具有方向性和饱和性,因而每个原子有可能和更多的原子相结合,并趋于形成低能量的密堆结构。当金属受力而改变原子之间的相互位置时不至于破坏金属键,故金属具有良好的延展性。此外,由于自由电子的存在,使得金属具有良好的导电性和导热性,使金属不透明并呈特有的金属光泽。

### 2. 1. 1. 2 二次键

一次键的三种结合方式都是依靠外壳层电子转移或共享以形成稳定的电子壳层,从而使原子间相互结合起来。在另一些情况下,原子或分子本身已具有稳定的电子结构,如惰性气体及  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}$  等分子,分子内部靠共价键结合使单个分子的电子结构十分稳定,分子内部具有很强的内聚力。然而,众多的气体分子仍然可凝聚成液体或固体,显然它们的结合键本质不同于一次键,不是依靠电子的转移或共享,而是借原子之间的偶极吸引力结合而成,这就是二次键。

#### (1) 范德瓦耳斯键

范德瓦耳斯键(分子键)是通过“分子力”而产生的键合(如图 2-4 所示)。许多物质的分子

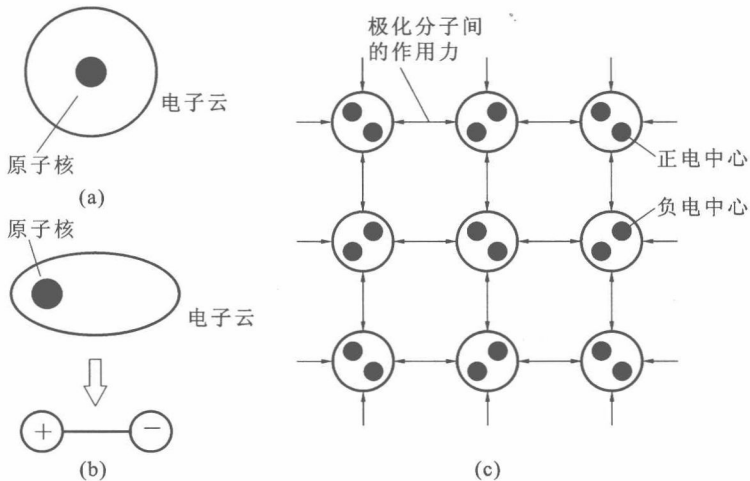


图 2-4 范德瓦耳斯键合的示意图