

快速 凝固技术与 新型合金

RAPID SOLIDIFICATION
TECHNOLOGY AND
ADVANCED MATERIALS

程天 — 章守华 编著

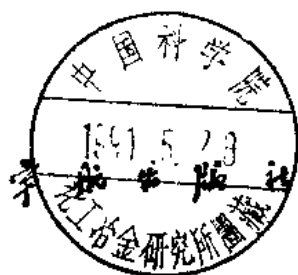
宇航出版社

76.11.15
1.4
1.2

快速凝固技术与新型合金

程天一 章守华 编著

1402/62



内 容 简 介

快速凝固技术是近年来正在迅速发展的一种研制新型合金材料的技术，快速凝固技术和快速凝固合金的研究与应用在理论上和新材料的研制中都具有重要意义。

本书回顾了快速凝固技术的产生过程，系统介绍了各种快速凝固技术的工艺方法及设备，简要阐述了作为快速凝固技术基础的快速凝固理论，并详细介绍和分析了各种快速凝固晶态、非晶态和准晶态合金的微观组织结构、性能与应用，最后对快速凝固技术的发展前景作了展望。

本书可供从事金属材料及热处理、铸造等与材料有关的专业研究、制造及应用工作的科技人员和高等学校中相应专业的教师、研究生和高年级学生阅读参考。

快速凝固技术与新型合金

程天一 章守华 编著

责任编辑：张秉 邢润泽

*

宇航出版社出版

北京和平里滨河路1号

邮政编码：100013

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经销

707印刷厂印刷

*

开本：850×1168 1/32 印张：11.125 字数：299 千字

1990年11月第1版第1次印刷 印数：1—2000册

ISBN 7-80034-334-0/TG·005 定价：6.90元

序 言

自从美国 Duwez 成功地通过快速凝固使金属与合金得到非晶态结构以来,为新型材料的发展开辟了一个新的途径,也为固体物理的研究开辟了一个新的领域,所以,30年来各工业先进国家的科学家和工程技术人员对金属的快速凝固技术都给予了充分的重视,并取得了令人瞩目的成就,有些已在工业中得到应用,如非晶态磁性材料等。我国科技工作者对金属的快凝技术也很重视,早在70年代初,在一些科研单位建立了溅射与冷凝轧辊技术,进入80年代又有不少单位建立了超声喷雾及激光快冷装置等,利用这些装置,发展出了多种非晶态材料和微米级与纳米级的微晶与超微晶材料,使我国在新材料的研究方面进入国际先进行列。另一方面,利用快速凝固技术,中国科学院金属研究所的科学工作者几乎与国外科学家同时在不同合金体系中发现了5次对称的准晶态,从而使我国在这方面的研究工作处于世界先进行列。

我国在快凝技术方面虽然取得了不少成就,但是我们还没有一本与此有关的专著,程天一和章守华两同志所编著的“快速凝固技术与新型合金”一书填补了这方面的空白。本书共分八章,描述了有关快速凝固的各个方面,从快速凝固技术的产生到快速凝固目前正在流行的装置和技术;从快速凝固理论到利用快速凝固技术所形成的材料的结构与特性;其中特别描述了非晶态合金与准晶态合金近年来所取得的成就,可使读者对通过快冷技术所取得的理论成果有一个概括的认识。最后,作者们还提出了本领域今后的动态和展望。当然,快速凝固技术既然是正在发展中的一类新技术,不论从技术本身还是通过快冷技术所取得的材料或

样品，都还存在大量要解决的问题，这就要求科学家们和工程技术人员们发挥自己的创造才能，辛勤地劳动，才能在科学上有所发现，在国民经济中产生更大的作用。希望本书能产生积极的效果。

师名谱

1989年8月4日于北京

前 言

快速凝固技术是1960年才开始出现的一种研制新型合金材料的技术，由于应用这一技术不仅可以显著改善现有牌号合金的微观组织结构和提高其性能，还可以研制在常规铸造生产条件下无法得到的、具有优异性能的新型合金，所以近十几年来有了十分迅速的发展，快速凝固技术和快速凝固合金的研究已经成为材料科学的一个重要分支，快速凝固技术和快速凝固合金也正在许多部门的实际生产中得到广泛应用，并且有着十分广阔的应用前景。

有关快速凝固技术和快速凝固合金的外文文献虽然很多，但是到目前为止有关的专著还很少，国内虽然已经有不少单位开展了这方面的研究工作，但是至今也还没有一本专门介绍快速凝固技术和快速凝固合金的专著。为了从理论、技术和实际应用方面比较系统和全面地总结这一领域的研究成果，从而推动快速凝固技术和快速凝固合金的研究在我国进一步发展，在快速凝固技术诞生30周年之际，我们根据几年来进行的有关研究结果，并参考了大量文献，编著了这本“快速凝固技术与新型合金”。

本书在内容上希望达到新颖、系统以及理论和技术相结合、研究和应用相结合的目的。为此，第一章简要回顾了与快速凝固技术和快速凝固合金有关的凝固理论、金属的常规铸造过程以及快速凝固技术的发展历程。第二章主要叙述了快速凝固技术的各种具体工艺方法、设备和产品特点。第三章扼要阐述了与快速凝固过程有关的理论问题。第四、五章分别介绍了快速凝固晶态合金的微观组织结构和性能的一般特点和各种不同类型的快速凝固晶态合金。第六、七章则分别简要介绍了快速凝固非晶合金和准

晶合金。第八章总结了快速凝固技术和快速凝固合金发展的最新动态和存在的问题，展望了今后的发展趋势。由于本书所涉及的领域很宽，所以全书侧重介绍了快速凝固技术的工艺特点和主要作为结构材料的快速凝固晶态合金，分析了微观组织结构和性能改善的机制、新型合金的合金化特点和说明了它们的应用情况，希望能对从事这一领域研究的读者有所帮助。同时本书介绍的内容也可供从事与材料有关的各专业工作的读者和大学生、研究生参考。

国家自然科学基金委员会副主任、中国科学院技术学部主任、学部委员师昌绪教授在百忙中抽出时间为本书作序；北京科技大学材料系杨国斌教授曾阅过本书第三章，并提出了宝贵意见，在此我们表示衷心的感谢。

由于我们的水平、篇幅和时间的限制，书中难免有不当或错误之处，敬请读者提出批评和指正。

目 录

第一章 金属的一般凝固过程和快速凝固技术的产生	(1)
1.1 金属的一般凝固过程.....	(1)
1.1.1 形核.....	(2)
1.1.2 长大.....	(5)
1.1.3 晶粒尺寸、形貌和溶质分配.....	(7)
1.2 常规铸造工艺及其存在的问题.....	(15)
1.3 快速凝固技术的产生与发展.....	(18)
参考文献.....	(22)
第二章 快速凝固技术与设备	(24)
2.1 快速凝固技术的基本原理和分类.....	(24)
2.2 模冷技术.....	(30)
2.2.1 “枪”法.....	(30)
2.2.2 双活塞法.....	(31)
2.2.3 熔体旋转法.....	(31)
2.2.4 平面流铸造法.....	(36)
2.2.5 电子束急冷淬火法.....	(37)
2.2.6 熔体提取法.....	(38)
2.2.7 急冷模法.....	(39)
2.3 雾化技术.....	(40)
2.3.1 双流雾化法.....	(41)
2.3.2 离心雾化法.....	(43)
2.3.3 机械雾化和其它雾化法.....	(45)
2.4 表面熔化与沉积技术.....	(47)
2.4.1 表面熔化法.....	(49)
2.4.2 表面喷涂沉积法.....	(52)
2.5 固结成型技术.....	(55)

2.6 大过冷快速凝固技术·····	(65)
参考文献·····	(69)
第三章 快速凝固理论 ·····	(74)
3.1 快速凝固过程的热传输·····	(74)
3.1.1 模冷快速凝固过程中的热流·····	(75)
3.1.2 雾化快速凝固过程中的热流·····	(85)
3.1.3 表面熔化快速凝固过程中的热流·····	(88)
3.1.4 快速凝固过程中热传输的数值分析·····	(92)
3.2 快速凝固参数的确定·····	(95)
3.2.1 冷速·····	(95)
3.2.2 凝固速度和固液界面前沿温度梯度·····	(100)
3.2.3 传热系数和过冷度·····	(102)
3.3 溶质分配·····	(104)
3.3.1 非平衡溶质分配·····	(105)
3.3.2 无溶质分配凝固·····	(109)
3.4 固液界面稳定性·····	(113)
参考文献·····	(121)
第四章 快速凝固晶态合金的一般特点 ·····	(125)
4.1 微观组织结构的主要特点·····	(125)
4.1.1 细化微观组织·····	(125)
4.1.2 成分均匀化·····	(128)
4.1.3 增加缺陷密度·····	(130)
4.1.4 形成新的亚稳相·····	(131)
4.1.5 在固态冷却过程中微观组织结构的变化·····	(144)
4.2 主要性能特点·····	(148)
参考文献·····	(153)
第五章 快速凝固晶态合金材料 ·····	(157)
5.1 快速凝固高温合金·····	(157)
5.1.1 镍基高温合金·····	(158)
5.1.2 以金属间化合物为基的高温合金·····	(175)

5.1.3 钴基高温合金	(192)
5.2 快速凝固铝合金	(194)
5.2.1 高强度铝合金	(194)
5.2.2 高温铝合金	(197)
5.2.3 低密度高模量铝合金	(208)
5.3 快速凝固铁基合金	(208)
5.3.1 工具钢	(208)
5.3.2 不锈钢	(211)
5.3.3 其它铁基合金	(216)
5.4 快速凝固钛合金	(218)
5.4.1 发展概况	(219)
5.4.2 高温钛合金	(220)
5.4.3 以 Ti_3Al 和 $TiAl$ 为基的钛合金	(223)
5.4.4 高强度钛合金	(226)
5.5 快速凝固镍合金	(227)
5.6 其它快速凝固合金	(232)
5.6.1 铜基合金	(232)
5.6.2 形状记忆合金	(235)
5.6.3 其它合金	(236)
参考文献	(236)
第六章 非晶态合金	(248)
6.1 非晶合金的形成和分类	(249)
6.2 非晶合金的微观结构和稳定性	(262)
6.3 非晶合金的主要性能	(275)
6.4 非晶合金的主要应用	(283)
6.4.1 磁性材料	(284)
6.4.2 结构材料	(285)
6.4.3 钎焊材料和其它材料	(287)
参考文献	(288)
第七章 准晶态合金	(294)

7.1 准晶的分类和形成.....	(295)
7.2 准晶的形貌、成分和衍射特征.....	(300)
7.3 准晶的结构.....	(309)
7.4 准晶的性能.....	(314)
7.5 准晶的稳定性和相变.....	(318)
参考文献.....	(322)
第八章 动态与展望	(327)
8.1 发展动态.....	(327)
8.2 问题与展望.....	(337)
参考文献.....	(344)

第一章 金属的一般凝固过程和快速凝固技术的产生

熔体在冷却时转变成固态的过程通常称为凝固。由于钢锭的冷凝、铸件的成型、连续铸造、半导体和光学晶体的单晶长大、高温合金的定向结晶以及焊缝的冷凝等工艺过程都与凝固密切相关，同时，凝固组织和结构对合金的最终性能有重要影响，所以凝固过程在冶金生产和材料研制中起着十分重要的作用。另一方面，凝固作为一种典型的相变过程也在物理冶金和凝聚态物理的理论研究中占有突出的地位。因此，尽管对高温金属熔体凝固过程的研究在实验观察上还存在不少困难，但是近二、三十年来借助高速摄影、差热分析、电子计算机模拟等近代手段，人们对金属凝固过程的了解还是越来越深入，凝固理论与有关的技术已得到较快的发展。由于快速凝固技术和快速凝固合金的微观组织结构及性能都与常规凝固过程有密切的联系，为了深入理解快速凝固过程和快速凝固技术，我们将在这一章中首先简要地介绍晶态金属的一般凝固过程、常规铸造技术存在的问题和快速凝固技术的发展历程。

1.1 金属的一般凝固过程

晶态金属的凝固属于一级相变，从微观角度看，它们的凝固与二级相变过程不同，不是突变，而是包括形核与长大二个阶段的渐变过程。因此我们将简要介绍晶态金属凝固时形核、长大的一般规律、合金凝固时存在的溶质分配现象以及由于溶质分配产

生的成分偏析和成分过冷的有关规律。

1.1.1 形核

从原子排列结构的角度考虑,晶态金属与金属熔体的重要区别在于金属晶体具有长程平移对称性或周期性,而熔体中的原子排列则不具有任何长程序,但也并非完全无序。x射线与中子射线衍射分析的结果都表明熔体中原子的排列存在短程序,即存在着按一定规则排列的原子团。但是这些原子团或通常所称的“晶胚”不仅尺寸很小,一般只含几十个到几百个原子,而且随热涨落而处于不断形成又不断解体的动态变化之中^[1,5]。只有满足一定的热力学与动力学条件,它们才能形成可以稳定长大成为宏观晶态金属的晶核。

形核的热力学条件是指为了使形核过程能持续进行必须具有一定的热力学驱动力。假定形核凝固前后固、液相的吉布斯自由能分别为 G_s 、 G_L ,热焓分别为 H_L 、 H_s 、熵分别为 S_L 、 S_s 、熔体温度为 T ,则凝固前后系统的自由能变化为

$$\Delta G = G_s - G_L = (H_s - H_L) - T(S_s - S_L) = \Delta H - T\Delta S \quad (1-1)$$

通常忽略 H 、 S 随熔体温度发生的变化^[2,3],则当熔体温度 T 等于固相平衡熔点温度 T_m 时, $\Delta G = 0$ 。因此从(1-1)式可得:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (1-2)$$

式中 ΔH_m 是固相在平衡熔点时的熔化潜热。用(1-2)式代入(1-1)式可得:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m(T_m - T)}{T_m} = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \quad (1-3)$$

式中 $\Delta T = T_m - T$ 为熔体的过冷度。从(1-3)式可知,由于熔化潜热 $\Delta H_m < 0$,因此只有当 $\Delta T > 0$,即在熔体温度低于平衡熔点温度时才能有 $\Delta G < 0$,从而使形核过程具有一定的热力学驱

动力。同时，在上述分析中实际上假定了晶核的表面是平面，但由于实际凝固过程中晶核表面通常是曲面，这会使固相的实际熔点低于 $T_m^{[4]}$ ，因此，足够的过冷度对实际形核过程的稳定进行更是不可缺少的。此外，从上述推导过程还可以看出，(1-3) 式的应用是有条件的，即：第一，只能应用于 T 接近 T_m 或过冷度 ΔT 不大的温度范围；第二，只能应用于固、液相成分相同的纯金属或单相合金的形核凝固过程。

满足形核的热力学条件只是为形核过程的进行提供了必要条件或可能性，这种可能性要变成现实还必须同时满足形核的动力学条件，这些条件要通过分析形核的具体过程来导出。

假定在稳定凝固时晶核的形状是最简单的球形，半径为 r ，由于在晶核形成的同时晶核与熔体之间会形成新的固液界面，这将使系统增加固液界面能，因此这时系统中总的能量变化实际上为：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{SL} \quad (1-4)$$

式中 ΔG_V 是单位体积固、液相自由能之差， σ_{SL} 是单位面积固液界面能。如上所述，形核的热力学条件要求 $\Delta G_V < 0$ ，为形核过程提供驱动力，而 $\sigma_{SL} > 0$ 可以看成形核的动力学阻力。因此从能量变化的角度考虑，(1-4) 式表明形核实际上是热力学驱动力 ΔG_V 与动力学阻力 σ_{SL} 之间互相竞争的过程。从(1-4)式可知， ΔG 是晶核半径 r 的函数，图 1-1 分别示意地表示了 ΔG 、(1-4) 式中体积自由能项和固液界面能项与 r 的关系。

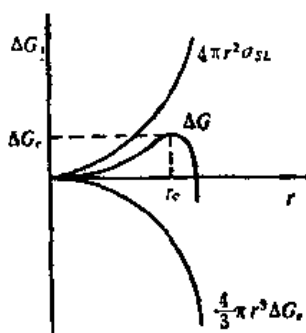


图 1-1 ΔG 、体积自由能变化和固液界面能变化与晶核半径 r 的关系

从图 1-1 可以看出，只有当

$r > r_c$ 后, 晶核继续长大时 ΔG 才会相应减小, 即晶核才能稳定地长大, 所以 r_c 称为临界晶核半径。 r_c 可以从 (1-4) 式用求极值的方法解出, 然后用解出的 r_c 代回 (1-4) 式, 并用 (1-3) 式代入 (1-4) 式, 但其中 ΔH_m 表示单位体积固相的熔化潜热, 从而可以求得相应的 ΔG_c 为:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_m^2}{3\Delta H_m^2 (\Delta T)^2} \quad (1-5)$$

因为上式右端各项均为正值, 所以 $\Delta G_c > 0$, 通常称为形核势垒。因此, 要使晶核能稳定形成, 熔体中还必须有足够大小的能量起伏或涨落以便克服形核势垒 ΔG_c , 对合金的凝固还应该有一定的浓度起伏以满足晶核的成分要求。这些就是稳态形核过程必须的动力学条件。同时从 (1-5) 式可以看出形核势垒 ΔG_c 主要是由固液界面能 σ_{SL} 产生的, 这进一步表明 σ_{SL} 是形核过程中的主要阻力。此外, 从 (1-5) 式还可以知道, 当 $r = r_c$ 时, 在一定成分的熔体中过冷度 ΔT 越大时 ΔG_c 越小, 即在通常凝固条件下, 过冷度越大时熔体越容易形核凝固。

应该说明的是, (1-5) 式实际上是在假定熔体中不存在任何杂质粒子也不与容器壁等形核媒质接触的理想条件下, 即在均匀形核的条件下导出的。在实际凝固过程中, 由于晶胚与形核媒质之间的界面能 σ_{sc} 一般总是小于晶胚与熔体之间的界面能 σ_{SL} , 所以晶胚常常是附着在杂质粒子或容器等形核媒质的表面形核, 这种形核称为非均匀形核。在非均匀形核时形核势垒 $\Delta G_c'$ 与均匀形核势垒 ΔG_c 的关系可以表示为:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_c' &= \Delta G_c \cdot f(\theta) = \Delta G_c \cdot \frac{1}{4} (2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \\ \cos\theta &= \frac{\sigma_{CL} - \sigma_{SC}}{\sigma_{SL}} \end{aligned} \right\} \quad (1-6)$$

式中 σ_{CL} 是形核媒质与熔体之间的界面能, θ 是晶核与形核媒质之间的接触角。通常 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 。 $f(\theta) < 1$, 所以 $\Delta G_o' < \Delta G_o$ 。一般总可以成立。因此, 在过冷度相同的情况下, 同一固相的非均匀形核比均匀形核更容易发生; 另一方面, 结合(1-5)式可知, 对相同的固、液相, 非均匀形核可以在比均匀形核小得多的过冷度下进行。同时从(1-6)式还可以看出, 对一定的形核媒质, 凝固固相的固液界面能 σ_{SL} 不仅会决定 ΔG_o 的大小还直接影响 $f(\theta)$ 并进一步影响 $\Delta G_o'$ 的大小, 这表明在非均匀形核条件下固液界面能 σ_{SL} 对形核过程起着更重要的作用。

形核过程在满足上述热力学与动力学条件稳定进行后, 形核过程的快慢对凝固晶体的许多性质会产生重要影响, 所以通常用形核速率 I 来定量表示形核过程的快慢, I 的物理意义是表示单位时间内在单位体积的熔体中形成的晶核数目, 即

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G_o + Q}{kT}\right) \quad (1-7)$$

式中 Q 是熔体中原子扩散激活能, k 是玻尔兹曼常数, A 是与固相结构有关的常数。(1-7)式表明形核速率的大小不仅与形核势垒有关还与熔体中原子的扩散有关, 事实上这种扩散在晶胚发展成稳定晶核的过程中起着重要作用。结合(1-5)式与(1-7)式可以知道形核速率 I 直接受到过冷度 ΔT 的影响, 对成分一定的熔体, ΔT 越大时形核速率 I 也越大。

1.1.2 长大

如果说形核是新的固相在熔体中许多微小区域里从无到有的形成过程, 那么长大就是这些晶核的固液界面向熔体中不断推进或熔体原子向晶核逐步扩散沉积的过程。从图 1-1 可知, 当晶核形成即 $r \geq r_c$ 后, 晶核的长大将伴随系统自由能的减小, 因而有可能继续稳定长大。

根据固液界面结构的不同，晶体长大的方式主要有界面向前连续推进面长大和通过固液界面上的原子台阶侧向移动间接向前推进的不连续长大两种类型。由于大多数晶态金属的熔化焓 ΔS_m 均比非金属晶体小 ($<17\text{J/mol}\cdot\text{K}$)^[6]，也就是说这些金属晶体中的原子排列不象非金属晶体与熔体中原子排列的差别那么大，因此大多数金属晶体凝固是以连续长大的方式进行的。从长大的具体过程来看，就是因为这类金属的固液界面在原子尺度上很不光滑，通常约有一半以上的空位，所以熔体原子比较容易沉积到这种固液界面上并使界面连续向前推进。这种固液界面称为“粗糙”界面。与此相反，大多数非金属晶体的固液界面是“光滑”界面，它们的凝固长大多以不连续长大的方式进行。

在晶态金属的连续长大过程中，熔体内实际上存在着两类微观原子运动，第一类是已经提到的某些因涨落面有较高能量的原子跳跃到固液界面上的运动，这类原子运动的宏观表现是固液界面局部瞬时地向前推进；第二类是固液界面上某些原子在做无规运动时又跳回熔体中，这类原子运动的宏观表现是已凝固晶体局部瞬时地熔化。当 $T = T_m$ 时，这两类原子运动处于动态平衡状态，既不进一步长大也不进一步熔化。只有当 $T < T_m$ ，即具有一定的过冷度 ΔT 时，第一类原子运动的效果才能超过第二类原子运动的效果，长大过程才能稳定地连续进行。所需过冷度的大小与熔体系统的传热条件有关，如果系统向周围环境的传热速度很高，能及时传出凝固固体释放的熔化潜热而不使熔体温度升高，连续长大所需的过冷度就很小；反之，当系统的传热速度很低时，就必须有足够大的过冷度抵消熔化潜热释放后引起的熔体温度回升。所以晶体连续长大的速度 R 应等于上述两类原子运动速度之差，可以近似表示成：

$$R = \frac{D_L \Delta H_m \Delta T}{\alpha k N T_m} \quad (1-8)$$