

边秀房 刘相法 马家骥 著

铸 造 金 属 遗 传 学

山东科学技术出版社

铸造金属遗传学

边秀房 刘相法 马家骥 著

*

山东科学技术出版社出版
(济南市玉函路16号 邮政编码250002)

山东科学技术出版社发行
(济南市玉函路16号 电话2014651)

寿光市印刷厂印刷

*

787mm×1092mm 1/16 开本 10.75 印张 4 插页 230 千字

1999 年 2 月第 1 版 1999 年 2 月第 1 次印刷

印数 1—1 000

ISBN 7—5331—2354—9

TG·8 定价 23.00 元

内 容 简 介

论述了铸造过程中遗传现象的基本概念,揭示了金属遗传性的物理化学基础及工艺影响因素。以 AlTiB、AlSr 等中间合金为例,阐明了细化和变质过程中的遗传现象;分析了铸造缺陷的遗传规律,介绍了利用金属的遗传性改进的铸造新工艺。

本书可供冶金、材料学、材料加工工程等专业的工程技术人员、科技工作者及高等院校师生和研究生参考。

74/31.50

序

在科学技术迅猛发展、新材料不断涌现的今天,传统的金属材料由于其较成熟的生产工艺、优越的综合性能、丰富的地矿资源等优势,一直久盛不衰。利用先进的凝固技术、复合加工技术等开发金属基新材料已取得了辉煌成就。但深入研究传统材料的形成规律,继续挖掘现有金属材料的内在潜力,仍具有广阔的发展前景。

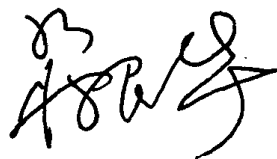
与生物体系类似,“遗传与变异”也是金属铸造加工过程中普遍存在的客观现象。《铸造金属遗传学》的作者锲而不舍地长期从事金属遗传现象研究,经过艰苦的探索,持之以恒的实践,发现金属的组织结构、力学性能、铸造缺陷等在液固转变过程中都具有遗传特性,并在本书中进行了归纳和分析,同时深入系统地研究了用作铝合金晶粒细化的中间合金 AlTiB 的组织遗传效应,给出了大幅度提高该中间合金细化效果的途径;创造性地揭示了变质过程中的遗传性,开辟了利用变形和激冷手段提高变质效果的新途径。

在本书中,作者不仅从物理化学角度揭示了铸造过程中金属遗传的内在机制,探讨了影响遗传性的诸多工艺因素,而且从液态金属的微观结构入手,研究了金属遗传的实质;既总结和概述了前人的研究现状,又系统展示了作者多年的研究成果,发展了金属遗传性的研究工作,不失为一本具有开创性的、有价值的学术专著。

我欣喜地看到本书的出版,并祝愿作者再接再厉,继续在这一重要而饶有兴趣的领域取得更大的成果。

中国科学院院士

山东大学教授



1998年10月1日于济南

编者的话

遗传学(genetics)本是研究生物的遗传及其变异的科学。生物界对遗传与变异的定义是指生物的亲代与子代之间相似和不相似的现象。人们对生物中存在的遗传现象及其规律的研究已取得了巨大的成就,现已发展出许多学科分支,如植物遗传学、动物遗传学、人类遗传学、微生物遗传学等。目前,生物遗传学的研究仍突飞猛进。这对于探索生命的本质、生物的进化、动植物品种改良、人类的优生优育、各类顽症的防治,发挥着越来越大的作用。

在非生命体系,特别是在金属材料中,类似于生命体系的遗传与变异规律是客观存在的。我们相信,对金属材料遗传性的深入研究必将对材料的缺陷防治、材质改性、新材料开发及深入揭示液固转变机制等起到积极作用。利用特殊手段及复合技术等制备新材料曾引起国内外材料界高度重视,然而各种材料特别是对金属材料本身内在规律的认识和基础性研究仍旧潜力无穷。

本书根据我们多年的研究成果及国内外最新研究和应用进展,首先从液态金属的结构对固体组织遗传作用方面论述了铸造过程中遗传现象的基本概念,进而揭示了金属遗传性的物理化学基础及工艺影响因素;并以 AlTiB、AlSr 等中间合金为例,阐明了细化和变质过程中的遗传现象。在分析了铸造缺陷的遗传规律后,介绍了利用金属的遗传性改进的铸造新工艺。

著名材料科学家蒋民华院士为本书作序,并给予很高评价和热情鼓励;国家自然科学基金委员会对本专著项目给予资助(项目名称:Al-Fe 合金熔体的热速处理及其结构遗传效应,项目号 59671046)。在此一并表示衷心感谢。

由于著者水平所限,书中难免有缺点甚至于错误,我们诚恳地欢迎广大读者给予批评指正。

著者

山东工业大学

1998.5

目 录

第一章 铸造过程中遗传现象的基本概念	(1)
1.1 金属遗传现象研究发展过程	(1)
1.2 共晶铸铁的液体结构对固体组织的遗传作用	(4)
1.3 铝基合金的液体结构对固体组织的遗传作用	(6)
1.4 Pb - Sb 合金液相转变对固体组织的遗传作用	(8)
1.5 Sn - Pb 合金熔体中的微观不均匀现象	(12)
第二章 金属遗传性的物理化学基础	(15)
2.1 元素的性质和浓度对合金性能的遗传影响	(16)
2.2 一些元素的浓度对合金性能的遗传影响	(17)
2.3 遗传性的热力学分析	(19)
2.4 金属遗传机制研究	(23)
第三章 炉料组织遗传的工艺条件	(33)
3.1 炉料储存时间	(33)
3.2 熔化速度	(34)
3.3 熔体保温温度及时间	(38)
3.4 浇注和结晶条件	(40)
3.5 炉料加入顺序	(41)
第四章 AlTiB 中间合金的遗传性	(47)
4.1 熔炼条件对 AlTiB 中间合金组织的遗传影响	(47)
4.2 原料与 AlTiB 中间合金组织间遗传规律的研究	(57)
4.3 AlTiB 中间合金组织的遗传与变异及变形处理	(69)
4.4 AlTiB 中间合金细化效果的组织遗传效应	(79)
4.5 TiAl ₃ 在铝熔体中结构遗传的动力学研究	(95)
第五章 铝合金变质过程的组织遗传效应	(106)
5.1 AlSr 中间合金变形组织的遗传效应	(106)
5.2 AlSr 中间合金激冷组织的遗传效应	(111)

第六章 铸造缺陷的遗传性	(120)
6.1 铝硅合金中气孔的遗传性	(120)
6.2 铸铁缩松的遗传性	(126)
第七章 液态金属的热速处理理论及其应用	(129)
7.1 热速处理的理论依据	(130)
7.2 液体金属热速处理的工艺条件	(131)
7.3 热速处理在有色合金熔制中的应用	(134)
7.4 热速处理工艺在其它合金材料中的应用	(156)

第一章 铸造过程中遗传现象的基本概念

1.1 金属遗传现象研究发展过程

早在 20 年代, 法国学者 Levi^[1] 首次提出了金属的遗传性问题, 在他发表的题为“Heredity in Cast Iron”(铸铁的遗传性)的论文中指出: 在化学成分及铸造条件完全相同的情况下, 铸铁的机械性能有很大差异, 这种现象只能用铸铁中存在遗传性这一概念来解释。当时他提出这样一种假设, 即原料生铁中粗大的片状石墨在某种条件下保留至铁液中, 没有足够的时间充分溶解, 长时间维持其凝固状态, 最后仍以大的颗粒存在于已凝固的固体中。而细小的石墨虽易于溶解, 但即使重复熔炼, 仍以细小颗粒存在。

30 年代初, 随着机械制造行业的发展, 前苏联的研究者们对金属的遗传性研究倍感兴趣。鲁勃卓夫等研究者^[2,3]认为: 铸铁的组织特性经受重熔后能在铸件中重现是铸铁遗传性的表现。那时人们便推荐根据石墨析出物的种类和数量评价锭块状铸铁质量, 并认为: 锭块状铸铁原料中的粗大直片状石墨在通常熔化条件下仍保留在以后的铸件中。当时的冶金学家及高炉工作者曾力图使锭块状铸铁在冷却时得到对铸造来说最适宜的组织。他们建议考虑铸铁炉料的热历史, 考虑遗传性和最大限度地利用这些性质。经试验证明: 由在液态时经受过热处理的高炉铸铁可以得到高质量的铸件。

在 20 世纪 30~50 年代, 关于液态钢和液态金属与已凝固金属性能间的联系的学说已开始冶金学家和铸造工作者们的一些著作中形成^[4,5,6], 曾研究了当细晶粒废钢在酸性电炉中重熔时, 这些细颗粒性的保持效应或称结晶记忆。当时这些学术著作中的有关有色合金中遗传性的信息非常少。这种状况的主要原因是铝基和镁基材料的开发掌握较晚。这一时期熔化铝不主张加热到高于熔化温度很多。文献^[7]认为: 以硼处理过的铝合金, 当重熔和过热到 1000℃ 以及往烧得通红的粘土铸型中浇注时, 不会改变其晶粒的大小这一事实是遗传性的具体表现。研究者曾认为: 在原锭料中呈锭状凝固的具有细晶粒组织的金属, 在一些条件下再次熔化和凝固后仍可得到细晶粒的结构, 但是这样的遗传性对于每种金属来说, 只有当过热不超过一定的温度时才观察到。铝中的遗传性当过热 8~10℃ 时便消失^[8]; 铋中的遗传性当过热 20~25℃ 时便消失; 锡中的遗传性当过热 10~15℃ 时便消失^[9]。

同时, 曾把记忆或遗传性现象与一些不溶夹杂物的活化作用联系起来。为了细化铸锭的组织, 曾往熔体中加入铝粉和固态金属块(杆条、带条)。后来有的研究者发现, 合金的过热和反复加热, 对过共晶铝硅合金和变形合金的铸件及铸锭组织会产生有利影响^[10,11]。通过重熔和熔体过热至 900~1000℃ 使铝硅合金组织变质的不同效应, 曾以硅的固态质点的保留或破坏以及该因素对金属结晶的影响来进行解释。

60年代,许多前苏联学者开始了有色合金组织遗传性方面的研究^[12]。

70年代,法国冶金学家 Margerie 在名叫 Sevres 的实验铸造厂中发现,在成分 C、Si、Mn、S、P 相同的条件下,使用不同的原材料,如平炉生铁、工业纯铁、其他类型的生铁配制的合金铸铁,组织和机械性能差别很大。他指出:将铸件的某些性能与加入熔炉内的原材料联系起来,这就是所谓的“遗传效应”,并发现铸铁铸造生产中的某些缺陷,如白口、热裂与收缩倾向、气孔等都具有遗传性^[13]。

目前,人们开始对这一问题给予了高度的重视。前苏联自 1981 年以来,每隔 2~3 年召开一次关于铸造合金遗传性的学术研讨会,1987 年 5 月在俄罗斯的斯维尔特洛夫斯克市召开的“液态金属与固态金属的相互联系”和 1987 年 9 月在俄罗斯的古比雪夫市召开的“铸造合金遗传性”两次学术研讨会上,与会专家们一致提出:要把铸件的使用性能再提高 10%~30%,金属耗用量降低 10%~20%。而这一技术指标只能依靠在液体金属结构方面取得新的研究成果,利用金属的组织遗传性和对熔体有影响作用的各种方法的运用等手段来实现^[14]。1993 年 5 月在俄罗斯沙玛拉市召开的第五次“铸造合金的遗传性”学术研讨会上,共发表了 100 篇论文。会议论文涉及到液态黑色和有色合金的结构理论、炉料和熔体的组织遗传性问题;介绍了有关“固—液—固”系统中组织遗传的规律、机理及应用方面的新成果;提出了有关“CBC”(自蔓延高温合成法)冶金方面的报告。部分论文还涉及到液体和固体材料的物性研究以及变质处理、结晶和质量控制技术等等。

在国际上,每隔 3 年召开一次液态金属专题会议,在国外较有影响的杂志上辟有液态金属、合金遗传性研究专栏,及时报道该领域的最新进展;在国内,中国科学院物理研究所和金属研究所、哈尔滨工业大学、西北工业大学、北京科技大学和郑州工学院等单位也曾相继开展了这方面的研究工作。

在广义上可把金属的遗传性理解为在结构上或者在物性方面,由原始炉料(始态)通过熔体阶段(过渡态)向铸造合金(终态)的信息传递。在研究“固—液—固”系统中的结构遗传时,涉及到如何认识熔化机制的问题,目前主要存在两种不同的观点^[15]。

第一种观点认为,固态金属向熔体转变是通过原子分离的途径来实现的,用数学关系式可表达为

$$a_n \Leftrightarrow a_{n-1} + a_1$$

其中 a_1 —— 单独一个原子
 a_n —— n 个原子的集合

如果这种假设成立的话,那么在熔化过程中,晶体首先分裂成单独的原子,凝固过程中这些原子再重新组合成组织结构类似于原始组织的类晶体。由此可以进一步推论出,这种类晶体与原始组织无遗传联系。

第二种观点认为,晶体的熔化机制是以原子集团为单位,采取逐渐分裂的方式进行的,可表示为

$$a_{in} \Leftrightarrow a_{(i-1)n} + a_n$$

其中 a_n —— 含有 n 个原子的集团

a_{in} ——聚集了 i 个原子集团的集合体

在实际的熔化过程中,不排除两种方式并存的可能性,但是从能量最小值原则可以判断,采取第二种方式为多数。

根据第二种观点可以解释结构遗传的机理:在熔化过程中,原子集团由大到小逐渐分裂,当外部条件使分离终止并保留一部分较小的原子集团时,原始炉料中的一些结构信息就有可能被保留下来,并传递给后来的晶体。对熔体而言则存在着微观不均匀性,熔体是由成分和结构不同的游动的有序原子集团与它们之间的各种组元原子呈紊乱分布的无序带所组成;在集团的内部,原子的排列和结合与原有固体相似;原子集团和无序带均是熔体的独立组成物,它们由于热能的起伏不断局部地相互退化和重生;熔体温度越高,原子集团的尺寸越小,无序区便扩大。

半个世纪前,前苏联科学院院士 A. A. 拜科夫就曾经指出:“只有在获得可靠的液态结构和性质的情况下,冶金学才能由技艺转变成一门科学”。他把对金属熔体的结构和性质的研究看成是冶金学的重要问题^[16]。在分析和研究熔点附近的液态金属的结构和性质时,Я. И. 弗伦克尔认为^[17]:在液态金属中原子的配位数及分布与固态相似。用这个理论模型可以很好地解释结构遗传性及其与液态结构有关的物理性质。

为了提高铝合金铸件的机械性能,В. И. 尼基金提出了合金遗传系数的概念^[18],遗传系数 K_H 可表示为

$$K_H = \frac{\text{特殊处理合金炉料重熔后的机械性能}}{\text{未处理炉料重熔后的机械性能}} \quad (1-1)$$

在国内,关绍康研究了熔体热历史对快凝铝铁基合金显微结构的影响,他认为在合金过热熔体中同时存在着不可逆类固型原子团簇、可逆类固型原子团簇和可逆类液型原子团簇的不均匀现象^[19];桂满昌^[20]研究了“Al-Si 合金液态若干物性及其与凝固组织的相关性”,提出了 Al-Si 合金熔体结构状态存在三个区域:低温微观不均匀区、中温微观不均匀区向均匀过渡的过渡区和高温微观均匀区。他发现含 7% Si 的亚共晶合金低过热不均匀熔体中的不均匀相为富 Al 型原子集团,12.7% Si 的共晶和过共晶不均匀相主要为 Si-Si 型原子集团。李培杰研究了“铝硅合金熔体的物性及结构遗传”^[21]。

根据数十年来,特别是近些年来,在液态金属结构性质及其遗传性方面的研究成果,可归纳如下:

(1)金属由晶体状态向熔体状态转变不会引起近程有序结构的重组。

(2)熔体是由成分和结构不同的游动的有序原子集团与它们之间的各种组元原子呈紊乱分布的无序带所组成,熔体的有序原子集团结构单元的尺寸和数量影响结晶动力学和铸件的性质。

(3)同固态条件下的同素异构转变相类似,液态金属也存在有晶型结构转变。

(4)通常铸造合金的熔炼工艺,过热温度都不高(高于液相线以上 100~200℃),大大低于液态结构的无序化温度。

另外,В. И. 尼基金还总结了金属遗传的几个规律^[22]:

(1)通过一些特殊方法将组织信息储存在炉料中,就可奠定组织遗传基因和控制合金

的遗传性。

(2)合金遗传的倾向性大小取决于合金基体与合金组元之间的物理—化学作用特点。

(3)在“炉料—熔体—铸件”系统中,整体遗传效应不等于诸元素遗传效应之和。这可以解释弱遗传效应的情况。

(4)熔体中的弥散质点是炉料金属组织信息的遗传因子(或载体)。

(5)从炉料遗传下来的弥散质点是潜在的结晶核心,在合金制备过程中利用这些规律可有目的地控制合金的遗传性。

熔融金属是铸件质量的基础,因为它的性能在很大程度上决定了充填铸型的过程和结晶时的物理—化学过程。固体组织来源于液体结构,根据金属在液态时的结构、物理和热力学特性与固体组织之间的密切关系,可以认为,不对熔体进行全面研究,取得具有最优性能和最低成本的优质铸件是不可能的。

冶金工作者已注意到,液相中应当有接近于熔化前那样的原子间的相互作用^[23]。成分的不均匀性和能量的分配易于在熔体中形成对固体状态来说所特有的原子的集团起伏现象^[24]。在形成足够尺寸的这样的集团结构并稳定存在时,便创造了液体结晶的条件。

1.2 共晶铸铁的液体结构对固体组织的遗传作用

近半个世纪以来,冶金工作者注意到只有将铸铁过热到一定的温度才能保证铸件的质量,但对具体的过热温度及其对铸件内在质量的影响机制一直是一个学术争论焦点。E. E. Третьякова^[25]系统研究了共晶成分铸铁的液体结构、物理性质及其与固体组织、实用性能之间的联系,揭示了铸铁遗传性的本质。

图 1.1 为共晶铸铁加热和冷却过程中熔体表面张力随温度的变化。由图 1.1 可见,在加热过程中,当熔体温度超过 1400℃ (t_1)时,表面张力随温度变化曲线出现转折, $d\sigma/dt$ 是正值。当温度超过 $t_2 = 1530^\circ\text{C}$ 时, $d\sigma/dt$ 为负值。在液相线以上至 t_1 温度范围内的加热过程中,可以观察到类似于石墨板片的针状质点的溶解现象。作者认为,从液相温度到 t_1 的温度范围内,液体铸铁是一个多相系统。在这个系统中,存在有未被溶解的石墨质点。在温度高于 t_1 时,熔体是均匀的,但在微观上仍是不均匀的。其中存在一些复杂的微观集团及活性夹杂物原子。随着温度的增加,这些微观集团逐渐受到破坏,活性逐渐降低,表面张力仍呈上升趋势,熔体结构逐渐均匀。当温度达到 t_2 时,熔体物理性质发生突变。当熔体温度大于 t_1 , 小于 t_2 保温 30 分钟,进行 X 射线衍射实验研究。之后,再将熔体加热到 1550℃ (高于 t_2), 保温 30 分钟,然后冷到 1350℃ 进行 X 射线衍射实验研究。结果表明,当熔体过热高于 t_2 , 便产生结构因子的最大点向衍射角较小的方向移动,标志着原子间距增大。

当熔体加热至 t_2 温度,熔体物理性质发生突变是与近程有序结构的转变有关。铸铁熔体中存在一些强碳化物形成元素,如 Fe、Cr、Si、Ti 等。原始炉料熔体结构的微观不均匀性,与这些元素的碳化物集团有密切联系。当熔体从 t_1 加热到 t_2 时,便伴随产生这些集团的瓦解破坏。这也是该温度范围内随温度的增加,表面张力增加的原因。温度达 t_2 时,这些碳化物集团的瓦解破坏过程结束。

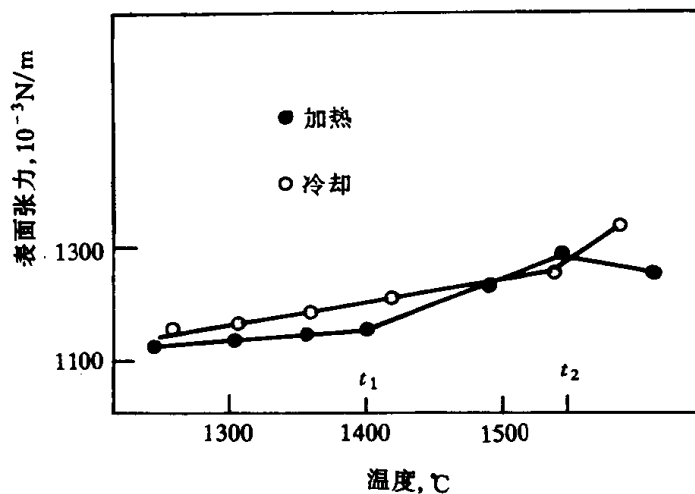


图 1.1 共晶铸铁熔体表面张力随温度的变化

加热至高温的熔体在随后的冷却过程中,在碳原子周围形成一些微观集团,因而造成局部浓度起伏,从而引起表面张力随温度变化曲线上出现转折,如图 1.1 所示。不排除这样的情况,即在熔体中不再发生石墨和碳化物集团的完全恢复,而是碳原子仅溶入铁原子集团中。

图 1.2 给出共晶铸铁差热分析结果,一方面证实了液体铸铁的多相性,一方面可以看出,当温度达 t_1 时,这些质点便开始分解。

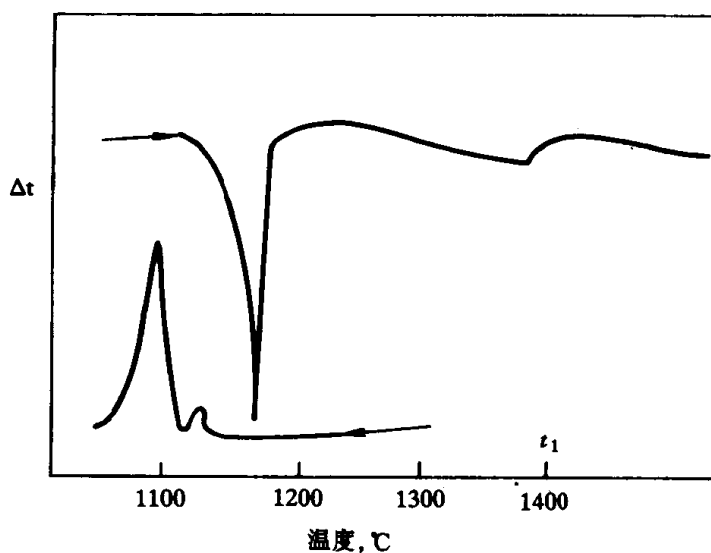


图 1.2 共晶铸铁差热分析

由以上结果可以看出,在 t_1 温度以下,铸铁熔体由微观多相结构组成。在 t_1 到 t_2 温度范围内,熔体的表面张力随温度的提高而增大,说明在该阶段熔体微观不均匀性结构的存在和均匀性程度的不断提高。在 t_2 温度,熔体结构发生明显变化,这与熔体碳化物的

破坏有密切联系。这种熔体的结构、表面张力随热历史的变化可简要的用图 1.3 表示出来。当制取高强度铸铁时,根据图 1.3,应将铸铁熔体加热到高于 t_2 。在此情况下,熔体在结晶前的状态最均匀,便于获得最大过冷度。

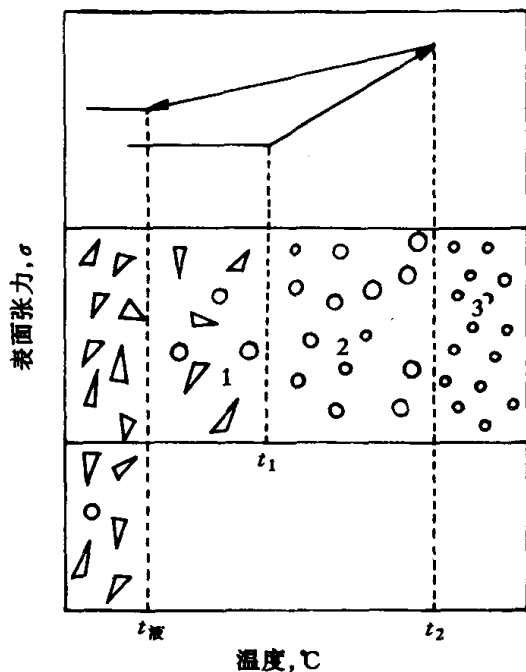


图 1.3 熔体结构、表面张力随熔体热历史的变化示意图

- 1——以碳化物形式存在的碳
- 2——以 $Fe_x - C_y - Mn_z$ 形式存在的原子集团
- 3——以理想溶液形式存在的碳

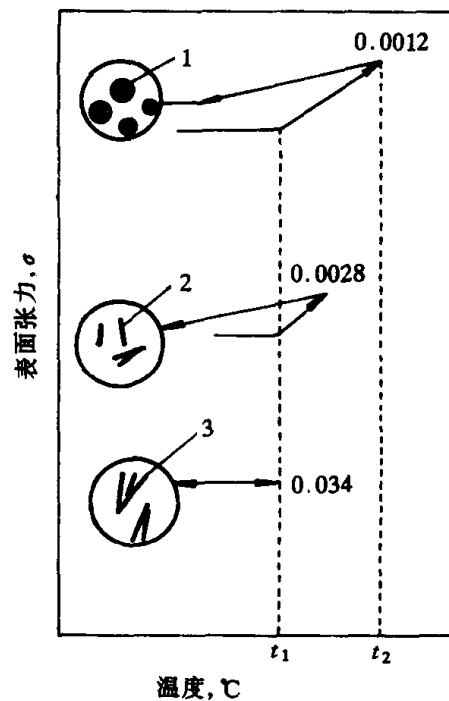


图 1.4 铸铁熔体加热温度与石墨形态
曲线旁的数字为试验后试样中氧的浓度(wt %)

- 1——球状和蠕虫状石墨
- 2——细小弥散的板片状石墨
- 3——粗大板片状石墨

图 1.4 为铸铁熔体加热温度与石墨形态的关系。结合图 1.4 和图 1.3 可以看出:温度超过 t_2 时,铸铁熔体具有较强的脱碳作用,这就是熔炼温度与石墨形态的关系以及铸铁遗传性的实质。

1.3 铝基合金的液体结构对固体组织的遗传作用

按照 П. С. Попель^[26] 的观点,当合金熔化接近液相线温度时,熔体呈现显微分层现象。这种显微分层可视为亚稳定乳化或一种组元富集的胶状悬浮粒子。这种胶状粒子有时是稳定的,因为它有过剩的界面能,过热到液相线温度之上才发生不可逆性破坏。

这种亚稳定胶状粒子保存原料的组织特征,成为冶金组织遗传性的载体。它与原料的组织异相程度或组元混合机制有关。而这些显微胶状集合体所占的体积比及其大小、弥散性与熔体过热温度、电磁搅拌、超声波处理等有关。因此,这些处理条件对冶金组织

遗传性影响很大,明显改变结晶条件,随之改变了凝固后的铸锭或铸件的组织 and 性能。

图 1.5 给出了 Al-Si、Al-Ge、Al-Mn、Al-Sn 合金二元状态图上胶状粒子的亚稳定温度范围。研究发现,当合金加热到图中虚线温度以上时,在相同的凝固条件下,固体组织发生明显变化。

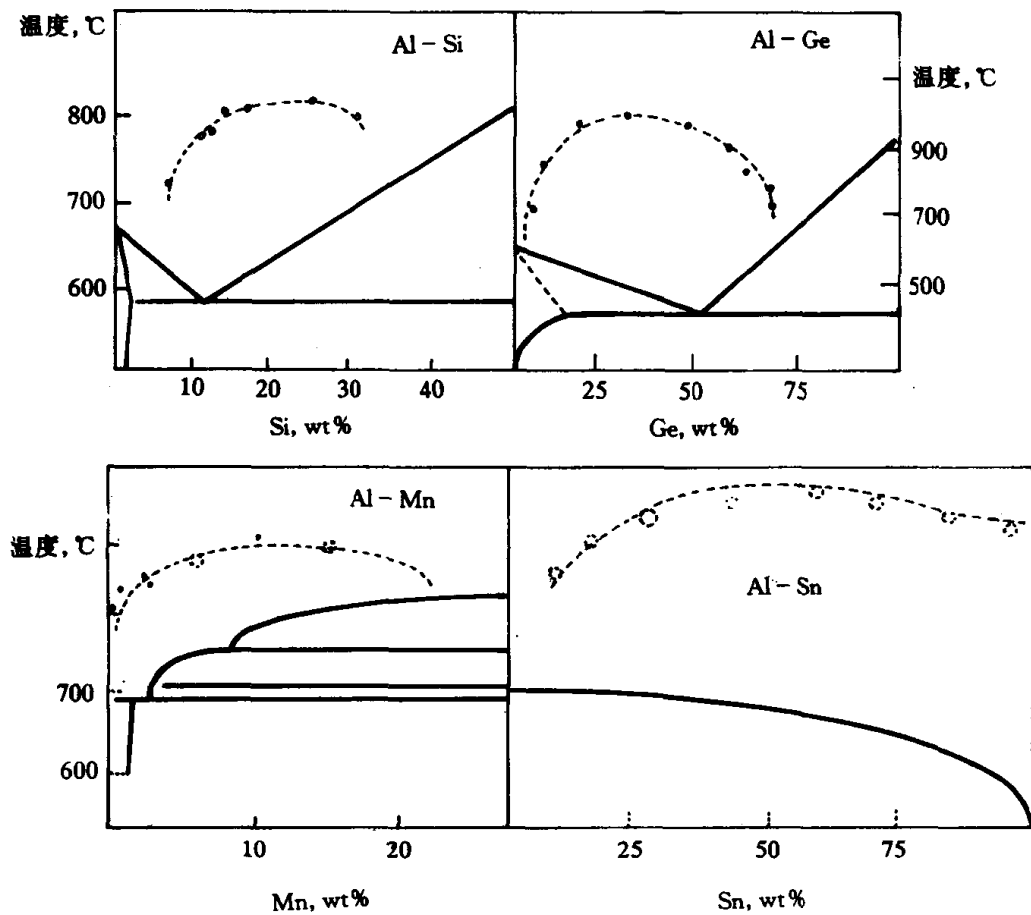


图 1.5 根据实验所得亚稳胶体结构的存在温度范围

○——根据熔体运动粘度、密度、电阻率等物理性质随温度变化的转折点所得

从状态图上看,各种合金于液相线以上都存在一个组织不均匀区域,它的边界就是临界温度。从胶体概念出发,过热到这一临界温度之上,准固态的超结构胶团将从亚稳定状态不可逆地过渡到真正的溶解状态,即理想熔体。自然认为,熔体变成真正熔化状态,组织“遗传”基因遭到破坏,金属的结晶条件也必然要随之改变,其铸锭或铸件的组织与性能也发生变化。对 Al-Zr 合金的研究结果也可以证实,过热温度和结晶速度可以改变共晶体的大小,并使共晶点移动,也改变铝基固溶体的过饱和度。Al-2%(原子)Zr 合金过热到临界温度之上,随后快速冷却将形成新的亚稳定相,有效地改变了铸锭或铸件的金相组织。Al-Si 和 Al-Ge 系合金过热使共晶点向第二组元方向移动,出现粗大的枝状晶,当过热到亚稳定的胶状粒子消失后,共晶体和一次枝状晶被细化,而且也改变了晶粒形状,例如过热使 Al-3%(原子)Si 合金的晶体尺寸减小 1/2,使 Al-17%(重量)Si 合金的

初晶 Si 消失,但按常规处理工艺,则见到针状 Si 晶体。Al-Si 合金胶状组织的热稳定性对固体组织的细化程度影响很大。如果将 Al-Si 熔体加热至 900℃ 以下,共晶硅的尺寸通常大于 7.1 微米。如果熔体温度提高到 1000℃ 左右,在相同的铸造条件下,共晶硅尺寸将减少到 1.9 微米以下。Al-5% (重量)Sn 合金,不过热其针状晶竟长达 20 微米,过热后不超过 5 微米。

将上述铝合金过热到亚稳胶体结构临界温度以上,采用通常的冷却速度,如 $10^{-1} \sim 10^2$ ℃/秒,所得到的固体组织同样发生重大改变。除上述晶体尺寸大小发生改变外,还显著的减少了随后冷却过程中的重力偏析;在不加变质剂的条件下获得变质组织。

从上述事实看出,熔体过热与否主要是改变了熔融状态下的金属结构的不均匀性,即改变了亚稳定胶状粒子的存在状态。这种胶状粒子正是组织遗传“基因”。

1.4 Pb-Sb 合金液相转变对固体组织的遗传作用^[27]

常见的合金状态图中,液相线上方无任何定义的线段。通过大量的差热分析及电阻率测试发现,二元 Pb-Sb 合金状态图液相线上方有两条未定义的曲线(图 1.6)。研究者们称这两条曲线间的区域为“异常区”。合金熔体加热至该异常区温度范围内,存在热效应及电阻率的突变;过共晶 Pb-Sb 合金中初晶 Sb 明显细化,抗拉强度提高 20% 以上。

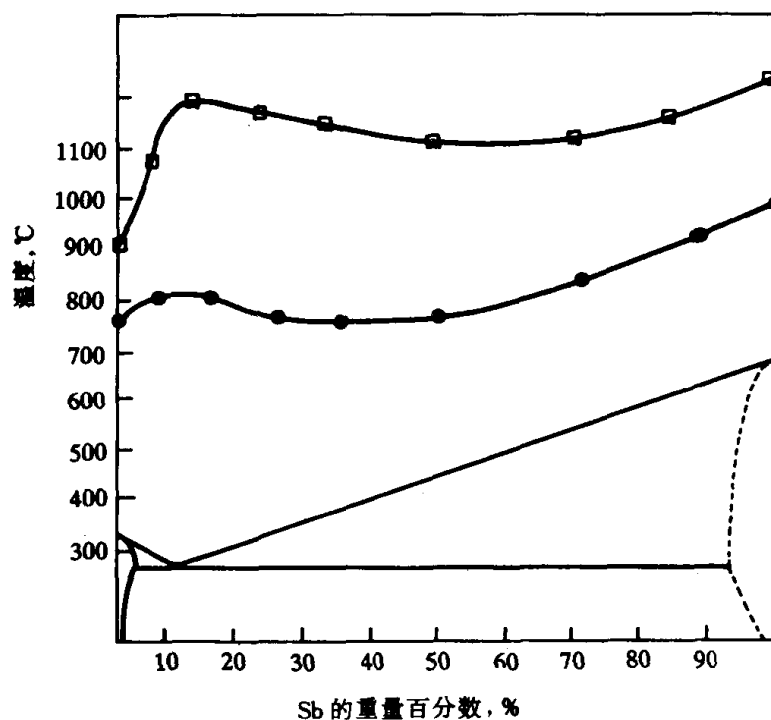


图 1.6 Pb-Sb 二元合金平衡相图上方的异常区

实验用原材料为高纯铅和高纯锑。纯度质量分数分别为 99.994% 和 99.85%。先在 Al_2O_3 坩埚电阻炉内熔制不同含锑量(质量分数)的 Pb-Sb 合金,将熔制好的合金经化学

分析后,分别取 50 毫克左右的合金,加入美国杜邦公司生产的 PETDA-1700 型差热分析仪内进行差热分析。差热分析用坩埚为 Al_2O_3 材料,在氮气保护下,以 $40^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度升温至 1200°C ,然后以 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ 速度降温,记录下 ΔT (试样温度 - Al_2O_3 标样温度)与炉内温度 T 的关系曲线。

电阻率测量是在截面为 $\text{O}5\text{mm}$ 的环型试样上进行。采用四电极测试法。电阻率测试仪分辨率为总变化值的 2.5×10^{-4} 。采样时间间隔为 3 秒。计算机可将采集的数据进行处理并绘制出电阻 R 与温度的关系曲线。

机械性能试验按下述两种工艺制取试样。(1)将 Pb-20% Sb 合金加热至 460°C 即该合金平衡液相线以上 150°C 左右的正常熔炼温度。并在这一温度浇注金属型抗拉试棒。(2)将这种合金加热至本文中所述的异常区内,在强制条件下迅速冷却到 460°C 浇注试棒。两种工艺的浇注温度、铸型条件完全一致。每一数据为 4 根试棒的均值。

表 1.1 为各合金差热分析曲线上的温度再辉(即拐点)起点 T_2 ($^\circ\text{C}$)与终点 T_1 ($^\circ\text{C}$)值。其中 Pb-5% Sb、Pb-11.2% Sb 合金的差热分析曲线如图 1.7 所示。将表 1.1 中各温度再辉的起点和终点绘在 Pb-Sb 二元合金平衡相图上得到两条尚未定义的曲线,如图 1.6 所示。平衡液相线上的 T_1 曲线和 T_2 曲线构成一区域,这一区域为平衡液相线上方的异常区。

表 1.1 Pb-Sb 二元合金平衡液相线上方的差热分析温度再辉点

合金	温度	T_1 ($^\circ\text{C}$)	T_2 ($^\circ\text{C}$)
Pb		760	850
Pb — 5% Sb		790	1180
Pb — 11.2% Sb		820	1100
Pb — 20% Sb		720	1080
Pb — 30% Sb		710	1070
Pb — 40% Sb		720	1080
Pb — 60% Sb		720	1030
Pb — 80% Sb		810	1010
Pb — 90% Sb		830	1030
Sb		850	1030

图 1.8(a)为将 Pb-11.2% Sb 合金在乙炔-氧火焰炉中加热时,电阻率 ρ 与温度 T ($^\circ\text{C}$)曲线上出现的异常突变。图 1.8(b)为该合金在电炉内加热,停电冷却过程中 $\rho - T$ ($^\circ\text{C}$)上的异常变化。由图 1.8 可见,不论是在加热还是在冷却中,在图 1.6 所示的异常区温度范围内,电阻率曲线也同样发生异常变化。

图 1.9 为 Pb-20% Sb 合金分别加热至异常区温度范围内和正常熔炼条件下(即加热至 460°C)在 460°C 条件下浇注的金属型金相组织。图 1.9(a)为正常熔炼工艺金相组织,图 1.9(b)为加热至异常区内再迅速冷却至 460°C 浇注的金相组织。

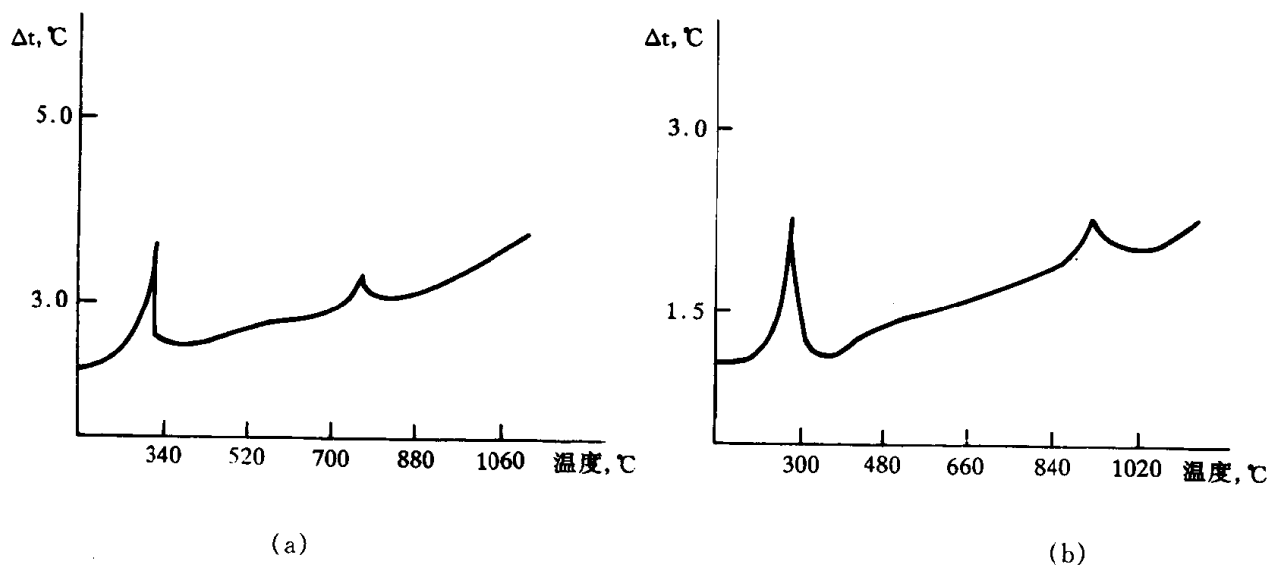


图 1.7 Pb-Sb 合金差热分析
(a) Pb-5% Sb 合金 (b) Pb-11.2% Sb 合金

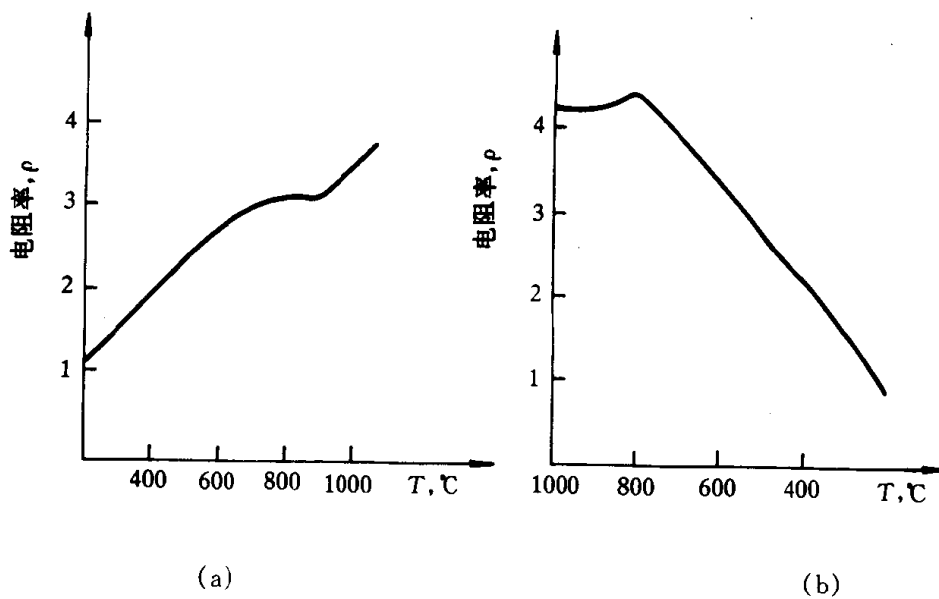


图 1.8 Pb-11.2% Sb 合金电阻率突变
(a) 加热过程 (b) 冷却过程

表 1.2 为 Pb-20% Sb 合金的抗拉强度。由图 1.9 和表 1.2 可见, Pb-20% Sb 合金加热至异常区, 在相同的铸造条件下, 与正常的熔炼条件相比, 初晶 Sb 明显细化, 抗拉强度提高 20% 以上。