

# 金属凝固



冶金工业出版社

# 金 属 凝 固

胡汉起 编著

冶金工业出版社

## 内 容 简 介

本书阐述了液态金属的结构与性质、晶体生长的热力学与动力学、凝固过程中溶质元素的分布以及铸态组织的形成等基本概念，并尽可能地通过数学运算揭示了一些问题的内在规律。

本书可供铸造、冶金、材料等专业的科技人员及高等学校教师、研究生及高年级学生参考。

2064/02

## 金 属 凝 固

胡汉起 编著

\*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张 10 7/8 字数 285 千字

1985年3月第一版 1985年3月第一次印刷

印数00,001~0,000册

统一书号：15002·4195 定价2.25元

## 前 言

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,对金属凝固的内部微观过程了解甚少。近二十年来,借助冶金物理化学、金属学和高等数学,从传热、传质和固-液界面动力学三个方面进行的研究,使金属的凝固理论得到了较大的发展。它涉及到晶粒的形核与长大、偏析的产生与特征、各相的形式与分布、枝晶间距的大小以及疏松、夹杂、气孔的形成等许多问题。这些问题的解决无不需要从显微尺度(对于固-液界面的推进甚至需要从原子的尺度)来认识凝固过程。但是,对于高温金属来说,要解决这些问题是很困难的,通常都是用低温凝固液体如氯化铵水溶液、樟脑等进行模拟演示。近年来研究用X射线荧光电视观察高熔点金属在铸型中的浇注与凝固过程,从而为进一步充实凝固理论的研究创造了极为有利的条件。此外,金属凝固时间、枝晶间距以及溶质元素分布等数学模型的建立和电子计算机的应用为凝固金属质量的控制及加速凝固理论研究的进程奠定了基础。

凝固学科的发展促进了铸造工艺的变革及凝固金属质量的控制。细化晶粒的经典理论是向液体金属中加入孕育剂,目前生产中采用的加入大量金属粉末的悬浮浇注是这一理论的发展。枝晶熔断、游离以细化晶粒的倍生形核理论出现之后,机械振动、电磁搅拌等工艺的应用得到发展,特别是近年来新出现的半固态铸造,为黑色金属压铸和一些新的复合材料的生产开辟了广阔的前途。液体金属在超高速冷却( $10^6 \sim 10^9$  °C/S)条件下,可以获得成分均匀、极细的粒状晶甚至非晶质的金属玻璃,这种新材料具有极高的强度、硬度和耐腐蚀性能。最近的研究发现,影响金属机械性能的决定因素不在于晶粒的大小,而在于晶粒内枝晶的细化程度和孔眼、夹杂及显微偏析的分布;人们已经建立了冷却速

度和枝晶间距以及枝晶间距和机械性能之间的数学模型，从而为通过控制铸造工艺参数来控制机械性能创造了条件。此外，定向凝固技术的发展，除获得定向复合材料外，目前已能获得没有偏析和缺陷的单晶体部件，从而使性能得到进一步的提高。固-液界面的形态影响界面上原子的排列结构，从而决定了晶体的最终形式，如向液体合金中加入某些第三组元可以改变非金属相固有的结晶形貌，从而使机械性能成倍地提高（如球墨铸铁）。对于这种复杂问题目前在机理上还没有得到满意的解决。其它像二次夹杂、热裂、大型铸锭中的偏析问题都是需要继续努力给予认真对待的问题。为此，必须深入开展凝固理论的研究，把外部的工艺条件与凝固的微观过程结合起来，才能使金属质量和性能推向更高的水平。

为了适应凝固理论发展及提高我国凝固理论研究水平的需要，本书从我国实际情况出发，在加强基本概念和基础理论的前提下，掌握适当的深度和广度，尽可能反映了国内外在凝固理论方面的最新研究成果。在编写过程中对一些数学模型进行了必要的推导。作者认为，这样做使读者便于对数学模型本身的物理意义和存在条件加深理解，同时也有益于从物理模型上升到数学模型的能力的培养，这对于逐步达到定量地控制铸件及铸锭质量无疑是有帮助的。

本书共计七章，重点阐述晶体生长过程中的热力学和动力学；凝固过程中溶质的再分布及与之有关的偏析问题；枝晶的形成和枝晶组织等内容。

# 目 录

第一章 液体金属结构与性质 .....	1
第一节 固体金属的加热、膨胀及熔化 .....	1
一、原子间作用力的电子理论 .....	1
二、金属的加热膨胀 .....	5
1. 原子间作用力的不对称性引起的膨胀 .....	5
2. 空穴的产生 .....	6
三、金属的熔化 .....	8
第二节 液态金属结构 .....	9
一、液体和固体的差别 .....	9
二、X-线衍射对液体结构的研究 .....	12
三、液态金属结构理论 .....	15
1. 晶格理论 .....	15
2. 紊乱排列的密集球堆理论 .....	16
四、实际金属与合金的液体结构 .....	17
第三节 液体合金性质 .....	18
一、液体合金的粘度 .....	18
1. 粘度的实质及影响粘度的因素 .....	18
2. 粘度在铸造生产中的意义 .....	25
二、液体合金的表面张力 .....	29
1. 表面张力的实质及影响表面张力的因素 .....	29
2. 表面张力在铸造过程中的意义 .....	37
三、液体合金的其它性质 .....	52
1. 熔点 .....	52
2. 扩散系数 .....	53
3. 密度 .....	54
第二章 晶体生长的热力学与动力学 .....	56
第一节 晶体生长的热力学 .....	56
一、相变驱动力 .....	56

二、压力、黏率对熔点的影响 .....	59
三、溶质平衡分配系数 .....	62
第二节 均质形核 .....	69
一、均质形核温度的确定 .....	69
二、形核功及临界半径 .....	73
三、形核率 .....	80
第三节 非均质形核 .....	84
一、形核功及形核速率 .....	84
二、形核剂的条件 .....	88
第四节 晶体长大 .....	93
一、固-液界面自由能及晶体长大形式 .....	93
二、晶体的长大速度 .....	101
1. 连续长大 .....	102
2. 二维晶核台阶长大 .....	105
3. 螺型位错长大 .....	109
三、晶体长大中形成的结构缺陷 .....	112
第三章 金属凝固过程中的传输问题 .....	117
第一节 凝固中的传热 .....	117
一、凝固传热中的基本微分方程 .....	117
二、大型平板铸件的凝固传热 .....	119
1. 绝热铸型中的凝固传热 .....	120
2. 金属-铸型界面热阻为主的凝固传热 .....	127
3. 水冷金属型中的凝固传热 .....	131
4. 厚金属型中的凝固传热 .....	134
三、球体和圆柱体的凝固传热 .....	136
第二节 液体金属的流动 .....	141
一、液体金属的对流 .....	141
二、枝晶间液体金属的流动 .....	146
第三节 凝固过程中溶质的分布 .....	149
一、绝对平衡凝固条件下的溶质再分布 .....	149
二、液相中完全混合的溶质再分布 .....	151
三、液相中只有扩散的溶质再分布 .....	154
四、液相中部分混合（有对流作用）的溶质再分布 .....	160

五、区域凝固的溶质分布 .....	168
第四章 单相合金的凝固 .....	172
第一节 金属凝固过程中的“成分过冷” .....	172
一、形成“成分过冷”的条件 .....	172
二、“成分过冷”的过冷度 .....	179
第二节 界面稳定性的动力学理论 .....	180
一、界面稳定性动力学理论的判别式 .....	180
二、界面稳定性动力学理论和“成分过冷” .....	185
第三节 界面稳定性与晶体形态 .....	187
一、纯金属的晶体形态 .....	187
二、“成分过冷”对合金晶体形貌的影响 .....	188
第四节 胞晶组织 .....	192
一、胞晶组织的形成 .....	192
二、胞状树枝晶 .....	194
三、胞晶间距 .....	197
第五节 树枝晶组织 .....	207
一、自由树枝晶 .....	207
二、二次枝晶臂间距 .....	210
第五章 多相合金的凝固 .....	215
第一节 共晶的显微组织 .....	215
一、共晶组织的分类 .....	215
二、非平衡状态下的共晶共生区 .....	219
第二节 金属-金属共晶的凝固 .....	224
一、层片状共晶的生长 .....	224
1. 形核与长大 .....	224
2. 共晶的稳定态长大及固-液界面曲率 .....	225
3. 固-液界面前沿液相成分分布 .....	229
4. 共晶层片间距 .....	238
5. 不纯物的影响 .....	242
二、棒状共晶生长 .....	243
1. 共晶中两相体积分数的影响 .....	243
2. 第三组元对共晶结构的影响 .....	245
第三节 金属-非金属共晶的凝固 .....	247



一、形核与长大 .....	247
二、第三组元的影响 .....	251
第四节 偏晶合金的凝固 .....	258
一、偏晶合金大体积的凝固 .....	258
二、偏晶合金的定向凝固 .....	259
第五节 定向凝固复合材料 .....	262
一、对定向复合材料的要求 .....	262
二、非共晶成分的复合材料 .....	265
三、定向凝固工艺 .....	269
第六章 铸件的宏观组织 .....	274
第一节 铸件宏观组织的形成 .....	274
一、铸件的宏观组织 .....	274
二、等轴晶的形成机理 .....	279
1. “成分过冷”与等轴晶 .....	279
2. 等轴激冷晶的游离 .....	281
3. 枝晶的熔断 .....	285
第二节 铸体宏观组织的控制 .....	288
一、铸型冷却能力与浇注工艺 .....	288
二、孕育剂的作用 .....	291
1. 非自发晶核作用 .....	291
2. 溶质偏析作用 .....	293
三、振动、搅拌和压力的作用 .....	294
1. 作用机理 .....	294
2. 振动和搅拌对组织的影响 .....	295
3. 压力对组织的影响 .....	300
四、单晶的制作 .....	302
第七章 偏析 .....	307
前言 .....	307
第一节 显微偏析 .....	309
一、以平面晶进行凝固时的显微偏析 .....	309
二、树枝晶的显微偏析 .....	309
1. 液相内无对流时树枝晶内的溶质分布 .....	310
2. 液相内有对流时树枝晶内的溶质分布 .....	318

3. 快速凝固条件下的枝晶偏析.....	324
第二节 宏观偏析 .....	326
一、产生宏观偏析的条件 .....	327
二、凝固收缩和液相密度对宏观偏析的影响 .....	329
三、减少宏观偏析的措施 .....	334
参考文献.....	334

# 第一章 液体金属结构与性质

在物质的固、液、气三态中，关于液体我们知道得最少。结晶固体是由在三维空间周期性排列的原子所组成，这一认识已有几个世纪了。原子在晶体中的位置可以用X-线衍射的方法予以确定。同样；关于气体的本质根据气体热力学理论也早已得到解决。唯独从原子的角度来阐述液体是很困难的，直至今天关于液体结构的本质仍然存在很多不同的说法。但是，大量的事实说明，在高于熔点附近，液体结构的特点与固体基本上是相似的。因此，在研究液体金属结构时，必须具备有关固体物理学的基本知识。

液体金属的性质包括有密度、表面张力、粘度、熔点、结晶潜热、导热率等等，它们在铸件的成型过程中发生着复杂的影响。液体金属在冷却凝固过程中除与铸型发生作用外，还要进行结晶和晶体的长大、成分的迁移、体积的收缩以及热的传导与对流等等。所有的液体金属性质都参与了这些过程，并使过程复杂化。因此，所有影响铸件质量的因素如一次结晶组织、缩孔、气孔、偏析、热裂等等无不直接或间接与液体金属的性质有关。本章仅对表面张力和粘度进行讨论。

## 第一节 固体金属的加热、膨胀及熔化

### 一、原子间作用力的电子理论

众所周知，金属的特点是金属原子的价电子是公用的，这些公用的自由电子在金属中组成所谓的电子云，而带正电的正离子处于电子云的云海中（见图1-1）。在这个系统中，存在着自由电子间的斥力、正离子与自由电子间的吸力以及自由电子高速运动所产生的离心力等等。就两个原子之间的作用力而言，总的表现为由于自由电子与正离子间的吸力所表现的两个原子间的吸力，

以及由于电子高速运动产生的离心力所表现的两个原子间的斥力，这种吸力与斥力的综合作用，使得两原子间保持一定的距离，组成一定的晶格形式。

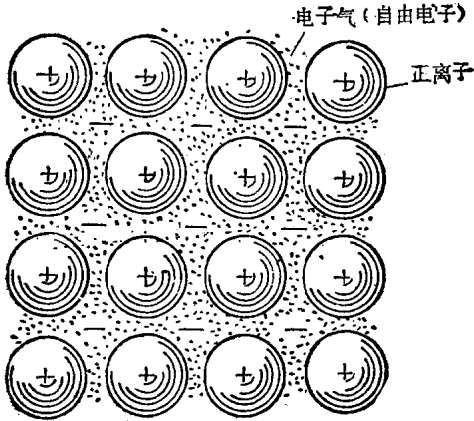


图 1-1 电子云中的金属正离子

自由电子与正离子间的引力为库仑静电力，对于一价原子来说，其值为： $e^2/r^2$ ，故其势能  $u = \frac{e^2}{r^2} \cdot r = \frac{e^2}{r}$ 。自由电子的离心力

为  $mv^2/r$ ，其动能  $E = \frac{1}{2}mv^2$ 。其中  $e$  为电子电荷， $m$  为电子质量， $v$  为电子运动速度， $r$  为电子运动轨道半径。由于系统是平衡的，所以吸力等于斥力，即： $e^2/r^2 = mv^2/r$ ，这样， $mv^2 = e^2/r$ ，故  $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{2r} = \frac{1}{2}u$ 。即动能为势能的一半。所以，平衡时系统的总能为：

$$W = E + u = \frac{1}{2}u - u = -\frac{1}{2}u = -E$$

上式说明在平衡时，系统的能量为引力能的性质，其绝对值与动能相等。这种引力能的性质相当于金属原子四周受到均匀的压

力，使其按最紧密的排列方式进行排列。与此同时，引力能作用在自由电子上使其不致跑出金属之外。

根据近代波动力学或量子力学理论，和电子运动联系在一起的是一种特殊波的传播，这种波的波长与电子运动速度有下列关系：

$$mv = \frac{h}{\lambda} \quad (1-1)$$

式中  $h = 6.55 \times 10^{-27}$  尔格·秒为普朗克常数。

为使电子轨道稳定，轨道的长度  $2\pi r$  应该等于波长的整数倍，即  $2\pi r = n\lambda$ 。其中  $n = 1, 2, 3, \dots$ 。在晶体中  $\lambda = 2R$ 。  $R$  为离子距离。所以：

$$mv = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2R}, \quad v = \frac{h}{2Rm}$$

在多价金属中，电子运动速度是由相邻价电子间的平均距离  $\left(\frac{R}{Z^{1/3}}\right)$  所决定，为此，

$$v = \frac{h}{2m\left(\frac{R}{Z^{1/3}}\right)}$$

故 
$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{h}{2Rm}Z^{1/3}\right)^2$$

或 
$$E = \frac{\beta h^2}{8mR^2}Z^{1/3} = \frac{b}{R^2}$$

式中 
$$b = \frac{\beta h^2}{8m}Z^{1/3};$$

$Z$  —— 原子价；

$\beta$  —— 修正系数。

设势能  $u = \frac{e^2}{R}$ ，在原子价为  $Z$  的金属中， 
$$u = \frac{\alpha(Ze)^2}{R} =$$

$\frac{a}{R}$ ，式中  $a$  为马德隆常数，其数量级为 1。

则总能 
$$W = E - u = \frac{b}{R^N} - \frac{a}{R} = W(R)$$

就一般而言, 
$$W(R) = -\frac{a}{R^M} + \frac{b}{R^N} \quad \text{其中 } N > M \quad (1-2)$$

由 
$$F = \frac{dW}{dR} = \frac{d}{dR} \left[ -\frac{a}{R^M} + \frac{b}{R^N} \right] = \frac{d - \left( \frac{a}{R^M} \right)}{dR} + \frac{d \left( \frac{b}{R^N} \right)}{dR}$$

$$= M_a R^{-(M+1)} - N_b R^{-(N+1)} = \frac{M_a}{R^{M+1}} - \frac{N_b}{R^{N+1}} \quad (1-3)$$

式中前项为引力, 后项为斥力。由于  $M < N$ , 所以当  $R$  减小时主要是斥力, 而当  $R$  变大时主要是引力。当引力与斥力相等即  $F = 0$  时, 处于平衡位置。此时

$$F = \frac{M_a}{R^{M+1}} - \frac{N_b}{R^{N+1}} = 0$$

故 
$$R_0 = \left( \frac{N_b}{M_a} \right)^{\frac{1}{N-M}}$$

$$b = R_0^{(N-M)} \cdot \frac{M}{N} a$$

将  $R_0$  及  $b$  值代入公式 1-2 得:

$$W(R_0) = -\frac{a}{R_0^M} \left( 1 - \frac{M}{N} \right) \quad (1-4)$$

可见,  $R = R_0$  时,  $F = 0$ , 即  $dW/dR = 0$ 。此处乃  $W(R)$  最小处, 也即系统最稳定处。不论  $R$  增大或减小都使系统变得不稳定。这些关系可用图 1-2 表示 [1][2]。图中实线表示  $W$ , 虚线表示  $F$ 。由图可知, 当  $R < R_0$  时, 正离子靠近, 产生斥力, 使势能增加。当  $R > R_0$  时, 正离子远离, 产生引力, 也使势能增加。直到  $R =$

$R_1$  时, 此时  $\frac{d^2(W)}{dR^2} = 0$ , 引力增大到最大值, 当  $R > R_1$  时, 引力

开始减小, 势能向最大值转折。因此, 当离子距离足够大时, 系统处于相对稳定状态, 离子之间并不倾向于保持一定的间隔, 而只有在离子距离小于  $R_1$  这一数值之后, 由于引力的关系使系统

变得不稳定，才使离子之间倾向于保持一定的间隔距离，这就是在一定条件下，金属具有一定原子排列的原因。

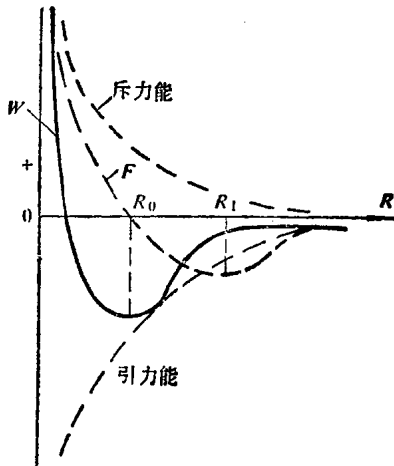


图 1-2 原子能量与原子距离的关系

## 二、金属的加热膨胀

### 1. 原子间作用力的不对称性引起的膨胀

离子在平衡位置上是不停地振动着的，当温度升高时能量增加，振动频率加快，同时振幅加大。如果我们讨论两个原子，它们之间的距离恰好是斥力与引力相平衡，如图1-3所示〔1〕，假设左边位于坐标原点的原子被固定，而右边的原子是自由的。当温度升高时，右边自由振动的原子振幅加大，此时，如果该原子以  $R_0$  为原点向左和向右加大的尺度都是一样的话，则其平衡位置仍然是图中的  $R_0$ ，这样就不会出现膨胀。但实际上，前面已经谈到势能离子间距离的关系曲线是极不对称的，向右是水平渐近线，向左是垂直渐近线。这就意味着当温度升高使能量从  $W_0$  升高到  $W_1, W_2, W_3$  乃至  $W_4$  时，其间的距离将由  $R_0$  增大到  $R_1, R_2, R_3$ ，乃至  $R_4$ 。这就是说，离子间的距离将随着温度的升高而增加。造成这种情况的原因从图1-3可以看出，当离子发生振动，互相靠近时，产生的斥力要比远离时产生的引力大，从而使离子相互间易于远离而不易于靠近，结果使离子间的平均距离加大。温度

愈高，离子的势能愈大，上述离子间作用力的不对称性也就表现得愈突出。为此，随着温度的升高，金属就会产生膨胀。但是，这种膨胀仅只改变离子间的距离，并不改变离子间排列的相对位置。

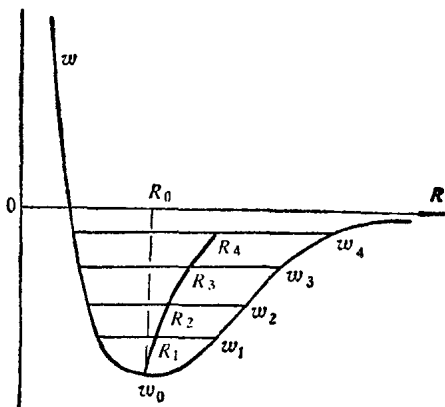


图 1-3 加热时原子距离的变化

## 2. 空穴的产生

除了离子间距离的加大造成膨胀之外，自由点阵——空穴的产生也是造成膨胀的原因。如前所述，在实际晶体中，离子间相互作用的结果（如图1-4所示），将产生一定大小的能垒（ $\Delta u$ ）。能垒的存在限制着原子的活动范围，使其在一定的节点上主要以振动的形式活动。

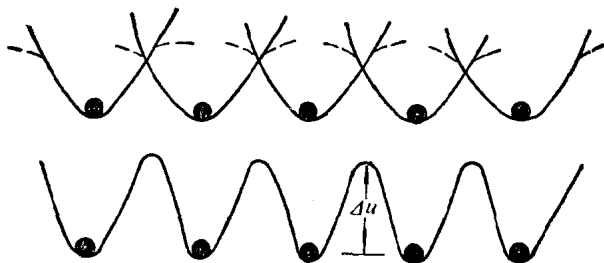


图 1-4 原子间能垒示意图



但是，由于能量起伏，总有一些原子具有比平均能量高的能量，这样它们就可以克服周围原子的能垒跑到新的环境中去，比如跑到金属的表面或原子之间的间隙中去。在这个过程中，它失去了大量的能量，在新的位置上只能作微小的振动，一旦有机会它又获得大的能量时，它又可以跑到别的位置上去。如此下去，它可以在整个金属晶体中旅行，这个过程称为内蒸发。不同金属原子之间的相互扩散就是由于内蒸发造成的。内蒸发过程可能会带来原子排列的破坏；即当结点上的原子跑到间隙中去时，就会把周围的原子挤开一些，从而打乱了排列的规则性，但在较远的地方，原子排列仍旧是规则的。

离位原子如果有足够大的能量，可能会跑到金属的表面，甚至完全跑出金属以外，这样就造成了固态金属的蒸发。

原子离开点阵后，即留下了自由点阵——空穴。空穴的产生，造成局部地区能垒的减少，使得邻近的原子进入空穴位置，这样就造成空穴的位移。这样，在实际晶体中，除按一定点阵排列外，尚有离位原子与空穴。离位原子位于点阵的间隙，形成类似间隙固溶体；而空穴占据点阵位置，形成类似置换固溶体。如图1-5所示。空穴最容易从表面产生，因为在这里离位原子具有较小的能量就可摆脱周围能垒对它的束缚，跑到金属的界面之外。这种原子只离开点阵表面却又不脱离表面的现象称为“不完

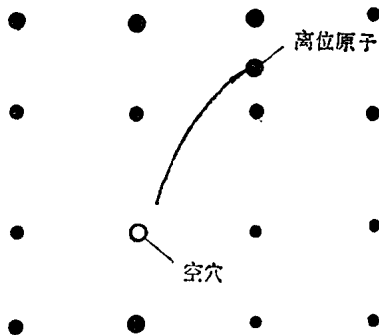


图 1-5 空穴形成示意图