

# 金属和合金在 压力下结晶

[苏] 阿·依·巴迪舍夫 著

张锦升 罗守靖 译

何绍元 校



哈尔滨工业大学出版社

TG, 249, 2

357561

5 0 3

# 金属和合金在压力下结晶

〔苏〕阿·依·巴迪舍夫 著

张锦升 罗守靖 译

何绍元 校



哈尔滨工业大学出版社

## 内 容 简 介

本书系统地阐述了压力对一些金属和合金的临界点、相平衡、结晶参数的影响，以及压力对气体收缩过程的影响；书中并阐述了在各向气体和机械压力作用下，金属和合金的结晶凝固特性、收缩过程和组织结构的形成；书中还介绍了一些常用的压力结晶的方法和设备。

本书适用于从事提高和改善铸件质量的工程技术人员，也可供高等院校铸造、锻压、金相热处理、冶金等专业师生参考。

IV 39/30

## 金属和合金在压力下的结晶

[苏]阿·依·巴迪舍夫 著

张鹤升 罗守德 译

周鹤元 校

哈尔滨工业大学出版社出版

新华书店 首都发行所发行

哈尔滨工业大学印刷厂印刷

\*

开本 850×1168 1/32 印张4.625 字数120,000

1987年3月第1版 1987年3月第1次印刷

印数 1—3,000

书号 15341·42 定价 1.05元

# 目 录

引言.....	(1)
<b>第一章 压力对金属和合金结晶的影响及同结晶有关的过程</b>	
1. 压力对金属和合金的某些物理性质的影响.....	(5)
2. 在高压下合金中的相平衡.....	(11)
3. 压力对结晶参数的影响.....	(15)
4. 压力下结晶的金属和合金的组织变化.....	(22)
5. 在压力作用下合金的石墨化.....	(25)
<b>第二章 金属和合金中的气体收缩过程</b>	
1. 压力对气体分离过程的影响.....	(33)
2. 金属和合金中压力对收缩过程的影响.....	(37)
<b>第三章 在各向气体压力下金属和合金的结晶</b>	
1. 压热室.....	(40)
2. 在各向气体压力作用下金属和合金的凝固.....	(41)
3. 合金和铸造毛坯中的收缩过程.....	(49)
4. 合金的热脆性.....	(55)
5. 合金的组织与性能.....	(56)
<b>第四章 在机械压力作用下金属和合金的结晶</b>	
1. 挤压设备.....	(66)
2. 压模.....	(69)
3. 铸锭和铸件成形.....	(73)
4. 金属和合金在压力下的凝固.....	(80)
5. 在活塞挤压下自行凝固的坯料中的压力变化特性 .....	(85)
6. 合金和铸件中的收缩过程.....	(87)
7. 铸锭和铸件组织的构成.....	(100)

8. 压力对有色金属和以它为基的合金的组织与性能的影响.....	(110)
9. 压力对铁基合金的组织和性能的影响.....	(121)
10. 压力和振动的组合对金属和合金组织与性能的影响.....	(129)
11. 采用数学—统计方法研究机械压力下的结晶过程.....	(132)
<b>参考文献</b> .....	(135)

## 引　　言

在苏共第二十五次代表大会的文件中，特别注意改善金属和金属制品的质量问题，并且指出，仅就改善质量而言，到1980年应在国民经济中节省5～6百万吨的金属。解决这一问题的途径之一，就是金属在压力下结晶。

铸造金属的组织与性能，在很大程度上取决于结晶规范，这个规范的调节范围很宽。为了改善铸件的质量，影响金属和合金结晶过程所使用最基本方法是调节冷却速度和变形处理。近年来，在生产黑色金属及有色金属铸件和铸锭中，铸造和压力、铸造和振动等组合工艺越来越得到广泛的应用。

Д.К.契尔诺夫 (Чернов)、А.Г.斯帕斯基 (Спасский)、  
А.А.波契瓦尔 (Бочвар)、П.Н.比都里 (Бидуль)、Н.Н.  
洛乌别索夫 (Велоусов) В.М.帕良茨基 (Пляцкий) 和其他研究人员，在研究各种金属和合金结晶过程中采用施加压力的理论基础和工艺基础方面，都做出了巨大贡献。

为改善铸件质量，在熔体结晶过程中，对采用低压、中压和高压的可能性和发展前途，以及用这些铸件制造出来的机器零件和机构，已经发表了很多资料。在制造重要毛坯时为保证稳定的高质量的铸件，在金属和合金结晶过程中，采用较高的压力显示出具有广阔的发展前途。

压力的数值、对正在结晶中的熔体施加压力的方法和压力作用的持续时间及特征，都是金属和合金在压力下结晶过程中非常重要的参数。

根据压力的数值，结晶过程可分为：真空条件下的结晶、大气压力下的结晶和高压下的结晶。

金属和合金在压力下结晶方法的分类如图1所示。

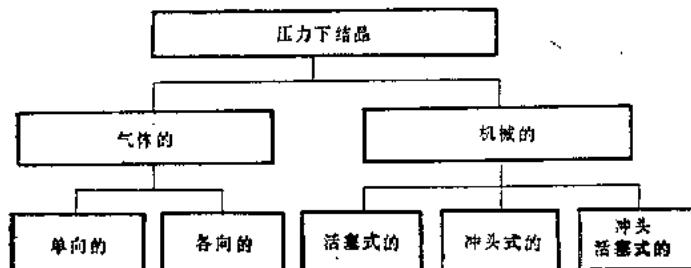


图 1 金属和合金在压力下结晶方法的分类

在各向气体压力下的结晶是在压热器内实现的。气体（氩、氮、氯、空气）是按给定的压力值供给，这个压力只能在铸件凝固过程结束后才去除。

单向气体压力下的结晶是靠将压缩空气供入封闭冒口的型腔实现的，以改善铸造或成形铸件，就是对低压铸造来说也是如此。在后一种情况下，在炉中作用在熔体表面上的压力，驱使熔体沿金属导面向上升，并充满铸型的工作型腔。压力一直作用到铸件凝固以后。应当指出，低压铸造下铸件在凝固时的反向压力是各向的，其值约为  $0.2\sim0.4\text{MN/m}^2$ （单位为兆牛顿/米<sup>2</sup>——译者注）。

机械压力下的结晶最好是在液压机上进行。通常，人们把这种结晶方法称之为静压下的结晶，但这个名称未能完全确切地反映出结晶过程的本质。诚然，在挤压开始后的最初时期，当硬壳还很薄的时候，压力的作用犹如静压，是各向的；但是在后来，当硬壳渐渐地增厚，压力作用便是单向的，或者是双向的，这同压力作用方式有关。

采用上述方法，是将熔体注入固定在液压机工作台上的凹模中，然后用冲头进行挤压。根据作用的性质，压力可能是单向的和双向的（用两个相互作用的凸凹模）。根据铸件的外形和它的形成条件，亦即冲头（活塞）挤压部分的外形，结晶过程可分为三类（见图 1）。

施加压力的开始时间可以是各不相同的。采用压热器时，不论是从熔炼开始，还是将熔体注入铸型以后，压力是一直在增加，即在整个工艺过程中——熔炼、浇注、成形和结晶都是在压力下完成的。

当在液压机上工作时，由于同加压时间有关联，可分为下述几种工艺方案：当把熔体注入凹模以后，冲头立即向熔体施加压力，金属在凝固过程中受压；当凹模中的金属几乎接近凝固时才施加压力，相当于固态金属受压；已经凝固的金属受压。对后一种工艺方案，在毛坯受压前不必另外加热〔1〕。

上述金属和合金在压力下结晶的方法，早在契尔诺夫时代就为人们所熟知〔2〕。

在1935年，波契瓦尔与斯帕斯基采用了各向气体压力下结晶的方法制造了铝合金铸件，以后，这种方法被一些工厂用在大批量生产中。采用 $0.5\text{MN}/\text{m}^2$  的压力下结晶，可以完全消除有弥散气孔的废品。

在别洛乌索夫领导下进行了全面的研究工作〔3—9〕，其中，也研究了完善这种方法的途径：不仅在金属凝固过程中加压；而且在两个预备过程中也加压，即在熔体准备浇注前和充满型腔时加压。

苏联早在 1937 年就用大量的直径为 40~90mm、由特种青铜和黄铜制造的圆柱形坯料，进行在机械压力下的金属和合金结晶的实验。这些材料是热模锻所需的材料，也可供制造小的、形状复杂的机械加工件。上述铸锭，最初是在液压机上，以 $0.1\text{MN}$  的较低值的压力 ( $15\sim20\text{MN}/\text{m}^2$ ) 制造的，继而在ГП—3型专用压力机上加  $0.2\text{MN}$  的力制造。

近来，用机械压力下的结晶方法来制造直径小于 600mm 的各种有色金属及其合金的铸锭和小于 160kg 重的成形铸件。这些都是在不同的液压机上完成的。

钢在较大的机械压力下结晶的实验，是 И.И.巴波洛夫

Бобров) 根据И.П.巴尔金(Бардин)院士的建议进行的。四十年代末期，这些实验是在比都里领导下，在莫斯科冶金学院夜大学和一些企业中进行的。这项工作一直延续了多年，目标集中在寻求某一压力下结晶的物理条件，在这个条件下，挤压钢的成形铸件能得到稳定的强度和密度[10—13]。

在结晶时对钢进行挤压的更广泛的研究工作，也在苏联的其它研究所中进行[14—20]。必须指出，在沃罗涅日斯基(Воронежский)矿山机器厂中，已经建立起生产工段，并掌握了用压力下结晶方法生产重达80kg钢毛坯工艺[21]。

在国外，对有关金属和合金在机械压力下结晶的研究是很有大兴趣的[22、23、84、85、78]。

人们对在机械压力下结晶方法感兴趣并不是偶然的。这种方法的经济效益是非常显著的，因为可以获得高密度和高强度的、尺寸精确的毛坯，以及所得到的制品具有较高可靠性和寿命，并且可以节省大量金属，材料利用率可达95%。

# 第一章 压力对金属和合金结晶的影响及同结晶有关的过程

## 1. 压力对金属和合金的某些物理性质的影响

施加于正在结晶的熔体上的压力，对铸造毛坯的主要热物理参数值是有影响的，如对熔化温度、导热系数、比热、结晶潜热、密度等。

提高金属和合金的熔化温度，相应压力改变 $0.1\text{MN/m}^2$ 时，可按克拉乌吉乌斯——克拉依别龙（Клаузнус——Клайперон）公式计算

$$dT/dP = T_{\text{пл}}(V_2 - V_1)/Q_{\text{пл}} \quad (1)$$

式中  $dT$ ——相应改变  $dP$  值的熔化温度的变化值；

$T_{\text{пл}}$ ——熔化温度；

$V_1, V_2$ ——相应的 1 公斤固相和液相的体积；

$Q_{\text{пл}}$ ——熔化潜热（结晶潜热）。

为了计算在施加压力时的提高金属熔化的温度，亦可利用西蒙（Симон）、德瑞里瓦里（Джильвари）等人的经验公式[24]。

除了利用计算方法外，还可以利用实验方法研究压力对金属和合金溶化温度的影响。为此，采用专门的高压装置。熔体的质量，亦即试验试件的尺寸，此时只限于几克，因为随着它的增加，测量压力的精度则降低，这是由于系统的严重过热所致。

有两种获得高压的基本方法——压缩气体或液体和压缩可塑固体的物质。第一种方法的静压力可达到 $2500\sim3000\text{MN/m}^2$ ，第二种方法可达到 $5000\text{MN/m}^2$ 或更高。但在第二种情况下，压力不是严格处于静压状态，这是由于存在切向分量的应力，其值是同采用仪器的具体形式有关。

在制成的各种不同的装置中，最有实际意义的圆筒——活塞

装置、橡胶织物器具（Бельт-аппарат）、多冲头系统和布利得明（Бриджмен）铁砧[25、26]。这里不准备泛泛地探讨金属熔化温度和合金相变的研究和研究方法，而是侧重其中的两种研究方法：热分析法和电阻法。

我们所研究的金属制造的试验用的试样放在室形装置内。在该装置中的工作部分的高压是由液压机产生的。室形装置的标定、测量要按照铋或其它元素的相转变点利用液压机压力表的指示来完成。当室内压力达到必要值后，接通试样的电加热系统，在接近静压的压力下进行加热、熔化和结晶。

为了在超高压下研究金属相变，苏联科学院结晶学研究所研制成有支承的圆筒——活塞装置、传递介质为气体（氮、氩）的

设备。在这个设备里的高压锥型室装有可提供压缩气体的压力达到 $200\text{MN/m}^2$ 的装置，然后并能把工作室的空间和气体管路切断。

在高压室内安放试件和测量装置的简图如图2所示。为了使坩埚和加热器同室壁绝热，除了活塞移动的上部外，所有的工作空间均充满了细小的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末。上述的装置是用来研究压力对铝、铜和某些其它金属熔化温度的影响。在这里，如[27]所确定的，99.999%的纯铝和99.995%的纯铜随着压力增加到 $180\text{MN/m}^2$ ，它们的熔化温度是呈线性提高的，测量精度为 $\pm 10\text{MN/m}^2$ 和 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

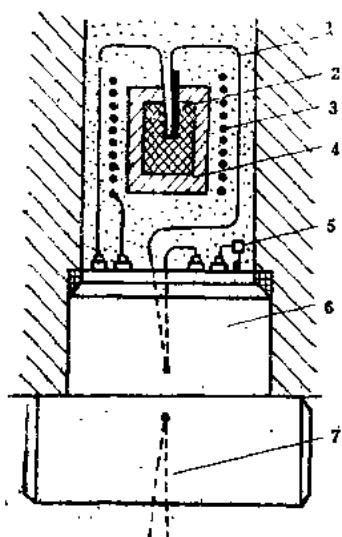


图2 在高压室内安放试件和测量装置的简图

- 1—差动热电偶；2—盖；  
3—加热元件；4—坩埚；  
5—压力表；6—电极；  
7—热电偶

在苏联科学院冶金研究所里,为了研究金属和合金的相变,采用装有高压室带有凹槽的砧子型装置,传递压力的介质是叶腊石——非常柔软的物质,容易使机械加工达到必须的尺寸。叶腊石颗粒非常均匀,同卡特列尼特(一种绝缘体——校者注)相比是很好的电和热绝缘体。按电阻的跃变来确定所研究的金属和合金的临界点。

试件在室内的安放和在高压时利用加热的电流确定试件端部的电位差来测量电阻的简图如图3所示。契尔诺夫和A.Y.舍涅耶夫(Шиняев)提出的方法是把试件放在起加热作用的两个

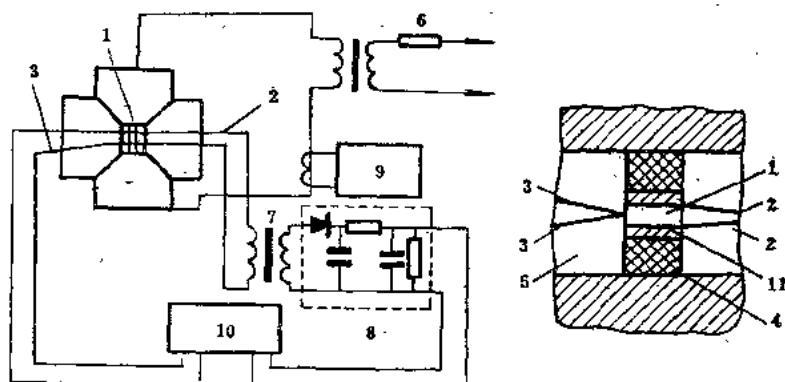


图3 试件在室内的安放和测量电阻的简图

- 1—试件；2—导线；3—引出线；4—石墨加热器；5—叶腊石；
- 6—加热和冷却速度的定值器；7—分离变压器；8—整流器和滤波器；
- 9—记录电流的仪器；10—双坐标自动记录仪；11—垫

石墨垫中间。这可以最大限度地减小试件内的温度梯度,因为在这种情况下,垫片实际上具有与试件同样的温度。电路图由三个回路组成:加热、测量试片上的电位降和热电偶。这种方法的高灵敏度是靠全部利用提供测量电阻的加热电流来保证的。为了消除沿试件长度方向的电压降,从外部电源引来的导线应接到试件的两端。采用直接引到试件上的热电偶来测量温度。如果热电偶同试件能够相互作用,则用陶瓷垫保护它。在研究能够同石墨垫

的碳起反应的材料时，在电源线和试件之间放上难熔金属制成的垫，例如钽、铌或钨。垫片厚度是这样选择的，即在实验时，碳不能由石墨扩散到试件内[26]。

利用上述装置，可获得在不同压力下的电阻和温度的关系。由于金属的熔化会引起电阻跃变，利用这种电阻跃变可以确定相变温度。

目前，已经积累了许多有关压力对不同金属和合金的熔化温度影响的计算和试验的数据。

根据不同研究者的资料[24, 26~28]，图4给出某些金属和Al—Si 及 Fe—C 系统合金的熔化温度的变化曲线。可以看出，当压力增大时，铁、镍、铜、铝、锌、铅和锡的熔化温度提高，

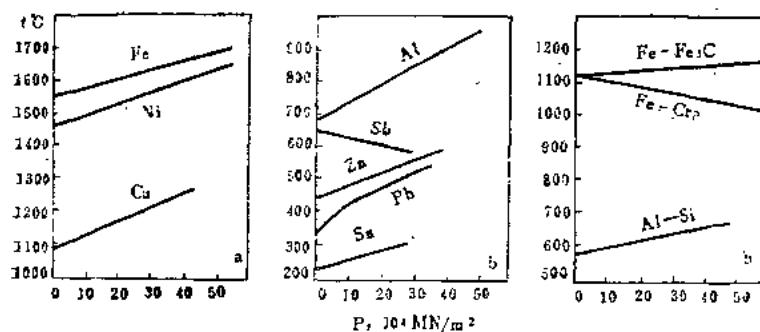


图 4 压力对金属(a、b) 和共晶合金(c) 熔化温度的影响

而锑的熔化温度则降低。应当指出，当初始率  $dT/dP$  具有不同数值时，这一关系有着特殊的线性性质。

某些金属的熔化温度和在施压时它的变化，以及在凝固时体积的变化（负号表示减少，正号表示增加）如下所示：

	Al	Fe	Mg	Cu	Ni	Sn
熔化温度 °C	660	1539	650	1083	1455	232
$dT/dP, 10^{-2}, ^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{MN}$	5.5	2.7	6.3	3.3	2.6	3.2
计算						

实验	6.4	3.0	7.5	4.2	3.7	4.3
结晶时体积的改变, % [29]	-6.0	-2.2	-5.1	-4.1	—	-2. <sup>8</sup>
	Pb	Zn	Bi	Sb	Si	
熔化温度℃	327	419	271	630	1430	
$dT/dP, 10^{-2}, ^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{MN}$	,	,	,	,	,	
计算	8.3	3.7	-3.6	-2.8	-5.9	
实验	11.0	4.5	-0.38	-0.5	—	
结晶时体积的改变, % [29]	-3.5	-4.2	+3.3	+0.95	—	

从给出的数据看出, 熔化时体积增大的某些金属(Al、Fe、Mg、Cu、Sn、Ni、Pb、Zn)在施压时的熔化温度增高; 而熔化时体积减小的某些金属(Bi、Sb)在施压时的熔化温度降低。这是因为, 压力的作用促使形成比容较小的相。在多数情况下, 金属和它的合金在凝固时收缩, 所以固态比液态密度大。因此, 施压引起熔化温度提高。一些金属, 如铋和锑, 在凝固时膨胀, 则压力引起熔化温度降低。

在大气压力, 金属熔化的温度越高,  $dT/dP$  值越小。因此, 在相同的压力下, 个别金属熔化温度提高的绝对值是不一样的, 同时也影响到结晶时熔体的过冷和组织与性能的形成。

在合金中, 随着压力的提高, 共晶转变温度发生变化(图4b)。这样, Al—Si 合金系的共晶温度, 根据计算的数据, 以初始的斜率  $2.6 \sim 3.0 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{MN}$  随压力按正比提高。

在大气压力下和活塞压力下  $351.5 \text{ MN/m}^2$  探讨了合金 LM6 (Al2型) 制成的直径为 50mm, 高为 76mm 的圆柱毛坯的凝固, 文献[31]中指出, 活塞压力引起共晶凝固温度的提高(图5 曲线2) 和凝固速度的增加。在给定的活塞压力下, 共晶凝固温度约提高  $11 \sim 12^\circ\text{C}$ 。

在 Fe—C 合金系中, 石墨共晶的温度以速度  $1.2 \sim 9.0 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{MN}$  下降[28、32]。用公式(1) 计算出的下降速度是  $2.34 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{MN}$ 。铁碳合金的渗碳体共晶的温度几

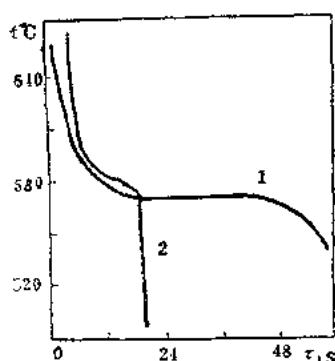


图 5 铝合金LM6在大气压力下  
(1) 和活塞压力 $345\text{ MN/m}^2$ 下  
(2) 的冷却曲线

人[33]研究过事先在高的活塞压力下凝固的锡、铋、镉和锌的熔化温度。熔化温度是在库尔纳科夫(Курнаков)光学高温计上用微分热分析法来确定的。在库尔纳科夫高温计上安有调温装置,这是为了维持热电偶冷端为零度。确定出:预先在压力 $200$ 和 $2000\text{ MN/m}^2$ 下凝固的锌试件的熔化温度,较在大气压下开始结晶的锌的熔化温度相应地提高了 $3^\circ\text{C}$ 和 $6^\circ\text{C}$ 。对于锡和镉记录下的熔化温度的增加是相似的,对于铋记录下的熔化温度是降低的。这说明在高压下完成结晶的金属位错稳定性是很高的。

结晶时施于熔体上的压力,对其他热物理量有影响。

由于结晶金属致密,而使热传导系数 $\lambda$ 有某些提高。然而按照(A.И.Вейник)维尼克[34]的见解,采用合金有的 $\lambda$ 值很大,以致于这个值的某些增长不能明显影响金属的凝固速度。对于固态金属 $\lambda$ 系数明显的增大。如对于在大气压力下凝固的直径为 $70\text{ mm}$ 和高为 $60\text{ mm}$ 的M1牌号的铜质圆柱毛坯,系数 $\lambda$ 在 $380\sim390\text{ W/m°C}$ 范围内,而对于在活塞压力为 $150\text{ MN/m}^2$ 下凝固的试件,相应地在 $410\sim415\text{ W/m°C}$ 范围内。

实际上对于1公斤金属的比热值是与密度无关的。

乎随压力以初始的曲线斜率按 $4 \times 10^{-2}\text{ °C} \cdot \text{m}^2/\text{MN}$ 正比提高。但是对Fe—C合金系,用计算法所获得的数据却不能为实验证实。

在研究压力对金属和合金熔化温度影响的实验里,照例利用在大气压下凝固的试件和配制的原料。如果在高压下凝固的毛坯和试件,重新在大气压下熔化,则它的熔化温度也同样地提高。

(Т.Н.Липчин) 里普琴等

表 1 结晶时压力对合金密度的影响

合金牌号	铸锭直径 mm	在压力下(MN/m <sup>2</sup> )的密度 (kg/m <sup>3</sup> )			
		大气压	10	40	200
Al2	20	2618	2647	—	—
	80	2570	2657	—	—
Al9	20	2559	2677	—	—
	80	2556	2641	—	—
45Л	110	7740	—	—	7890
15Х1М1ФЛ	110	7824	—	7807	7868

随着压力的增加,结晶潜热有某些提高,密度也有提高。表1中列出的数据是在活塞压力作用下结晶的一些合金铸锭密度的变化。

## 2. 在高压下合金中的相平衡

金属和合金熔化温度的变化是表示压力对相平衡的影响因素之一。因此,不仅在量的方面,而且也在质的方面,使平衡图发生变化。质的变化方面包括:出现新相或者已知相的性质发生改变。

考虑到压力因素来研究平衡图对于制定新的合金和某些已知合金的变性处理是有很大的实际意义。目前,已经研究了压力对 Al—Si、Cu—Al、Fe—C、Ag—Cu、Bi—Sn、Bi—Pb 和其它[35]系统的平衡图变化的影响。

B.B.马尔科夫 (Марков) 和 A.A.雷日科夫 (Рыжиков) [36]对二元系按施列德尔 (Шредер) 对数曲线方程完成了 Al—Si 系平衡图的计算:

$$\begin{aligned} \ln x &= (Q_A/2)(1/T_A - 1/T) \\ \ln(1-x) &= (Q_B/2)(1/T_B - 1/T) \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $x$  和  $(1-x)$  ——A 和 B 成份的克分子浓度;

$Q_A, Q_B$  ——A 和 B 成份的熔化潜热;

$T_A, T_B$ ——A和B成份的熔化温度；

$T$ ——熔化的现时温度。

在进行计算时，纯铝的熔化温度随压力的增加而提高至 $6.3 \times 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{MN}$ ，而纯硅的熔化温度随压力的减小而降低至 $5.8 \times 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{MN}$ 。在完成计算的基础上指出，Al—Si平衡图上的共晶点B(图6a)在 $1\text{MN/m}^2$ 时移动0.03%，这时B点是向硅的方向移动( $B'$ )，也就是共晶体增加了硅。在铝中硅的单相固溶体的存在区域( $\alpha$ 区域)扩大了，这点就给出下述可能性，即在压力作用下结晶时，具有溶质成份高含量的单相合金，它的结构和性质区别于类似在大气压下进行结晶的合金。

契尔诺夫和舍涅也夫[26]也得到了类似的数据。他们不仅检查了Al—Si系相平衡的热力学计算，而且用实验数据补充了计算。在压力下平衡图的计算，采用划分简单的平衡图的方法，即固溶体和具有同等结构组成的共晶体。

符合具有高温(标号I)和低温(符号II)相的相同结构双相系的可调节溶体模型的概括，与平衡温度和处在相平衡浓度的有关的方程式为：

$$RT = \frac{x^2(E_{CM}^I + P\Delta V_{CM}^I) - y^2(E_{CM}^I + P\Delta V_{CM}^I) + (Rq_A T_i + P\Delta V_A)}{q_A - \ln[(1-x)/(1-y)]}$$

$$RT = \frac{(1-x)^2(E_{CM}^I + P\Delta V_{CM}^I) - (1-y)^2(E_{CM}^I + P\Delta V_{CM}^I) + (Rq_B + P\Delta V_B)}{q_B - \ln(x/y)}$$

式中  $E_{CM}$ ——被研究相中的混合能；

$q$ ——( $S^I - S^{II}$ )/R,  $S$ —熵；

$T_i$ ——相变温度；

$\Delta V_A, \Delta V_B$ ——由相II转变到相I时的体积改变；

$x$ ——与相II处于平衡状态下的相I中的B组分浓度；

相II中B组分浓度为 $y$ ；