

材料变态

• 开发新材料入门 •

[日] 中江秀雄 著

吴炳荣 徐君文 潘振华 译



上海科学技术文献出版社

材 料 变 态

——开发新材料入门——

中 江 秀 雄 著

吴炳荣 徐君文 潘振华 译

上海科学技术文献出版社

(沪)新登字301号

DL35/06

材料变态

——开发新材料入门——

中江秀雄 著

吴炳荣 徐君文 潘振华 译

*

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海武康路2号 邮政编码 200031)

全国新华书店经销

上海科技文献出版社昆山联营厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 5.5 字数 139,000

1994年7月第1版 1994年7月第1次印刷

印数: 1—1,000

ISBN 7-5439-0409-8/T·312

定价: 6.25元

〈科技新书目〉 311-248

8250142

译者序

当今，在材料领域内，新材料的开发正在蓬勃发展，这可从复合材料、陶瓷材料、电子材料及功能材料方面不断出现的新成果看到。我们长期从事于教学、科研工作，深切感到为适应科技发展形势，必须努力培养和提高这方面的人才，以促进新材料的开发。

最近，在获得日本早稻田大学中江秀雄教授的著作《凝固工学——新材料开发的路》以后，感到本书在理论及实践两方面对我们非常有用，全书从理论上阐明了材料开发研究中的基本问题，从实践上讨论分析了作用于形成过程的相关因素。论述条理清楚、重点明确、深入浅出、前后呼应，读后很有启发。

中江秀雄教授曾在日立制作所长期从事材料开发工作，在英国剑桥大学担任过客座研究员，不仅在学术上有很高造诣，而且在实践上有丰富经验，不仅开发了许多新材料，而且建立了自己的理论。他曾在我国进行讲学和座谈，其学术观点给参加者留下了很深印象。他领导的研究室是当前世界上研究材料界面的三大研究中心之一。此外，他还担任着日本铸物协会的《铸物》杂志主编及其他学术职务。

我们鉴于当前材料发展和应用方面的客观需要和尽快掌握近代研究成果的愿望。共同将本书翻译出版，希望能对有关材料科学及工程的科技人员，广大专业教师和学生有所帮助。

前 言

当今的时代可说是一个新材料的时代，新材料的开发仍然是一种潮流，说它关系到企业的存亡也决不过份。如同过去的超导材料高潮那样，当前充满活力的是精细陶瓷。对从事这类新材料开发的人来说，学习凝固学作为材料学的基础是极为重要的。这是因为这些材料的制造过程不能回避的是与凝固密切相关。不理解本质的东西就去搞材料开发就好象不带罗盘到大海里去航行一样。

在处理金属材料时，不少人常说凝固是最后的精炼，几乎是所有的金属材料，在经过精炼后，再经过溶解-凝固过程，加工成最后成品供实际使用。但是凝固学并不是仅适用于金属材料的学问，现在的凝固学以Si等单晶体的制造，氧化物、碳化物等陶瓷的制造开始，正向着 $G.A.$ 及 Nb_3Sn 为代表的金属间化合物，以单向凝固制成的In Situ复合材料及用快速冷却技术得到非晶态合金或粉末冶金用急冷材料等新领域的发展中。

对学习材料的人来说，理解凝固的概念是极为重要的，但是通常由于都是以金属材料为工作对象，所以凝固的概念被误解的地方似乎也不少。其实，冷藏库中制冰， $G.A.$ 单晶体的制造、铸件的制造等都同属于凝固的范畴。

作者在企业的研究所从事研究开发工作有12年，4年前转到大学担任凝固学讲座。考虑到对有志于学习新材料的大学生、研究生以及社会上再次想从基础开始学习材料知识的人们能有所帮助，从而写成本书。

本书的出版得到了我的研究室的各位学生、毕业生从提供珍贵的金属组织照片、图版到进行有益讨论的多方协助，没有他们的帮助本书是不可能写成的，同时，本书是经过(株)日立制作所中央研究所的北田正弘博士的介绍，而由(株)アグネ出版社出版的，在此表示感谢。此外，在本书的计划和出版时，得到アグネ编辑部武田英太郎先生的全面支持，他对杂乱的原稿和内容细节给予了详细的指点，在此表示衷心的感谢。

中 江 秀 雄

1987年9月

序论

对学习以金属为主的各种材料知识的人来说，相变的知识是极为重要的。例如学习钢的热处理和金属的凝固，CVD, PVD等均是以相变知识为基础的。在这些领域中，凝固学就是关于从液体到固体相变的知识，反过来固体到液体就是溶解。冷藏库中制冰， $GaAs$ 和Si单晶体的制造、非晶态金属的制造、钢的连续铸造等都是凝固现象，都从属于同一个学术领域。

铸造工业是巧妙地利用凝固现象，使素材获得各种形状的系列技术工作。世界上压延和焊接的金属加工技术，在日本昭和初期前还没有现在这样发达，所以船用发动机、和大型工业机械部件、大炮等的制造不得不依赖铸造。铸造在当时被称为高技术工业。就是在今天，以汽车气缸体为首的很多工业部件都是用铸造方法制造的，所以铸造是基础工业的一个支柱是不用说的了。从中国的青铜器和日本的货币、吊钟来看就可以知道铸造技术的古老程度了，它至少持续了数千年以上，对人们说，称它为最古老的金属加工技术是不会过份的。

凝固学是从铸造技术发展起来的吗？很遗憾，回答似乎是否定的。相对于铸造领域中以铸造方案为标志的制造健全铸件的技术发展，今日的凝固学应该说是从1900年初，金属物理学家以制造电子材料为目的，因而研究结晶生长和生核开始发展起来的，是B. Chalmers¹⁾等首先综合归纳的。例如 G. Tanmänn

(1925年)²⁾只不过作为状态图的一部分谈到凝固问题、E. Piw-
owsky的《高级铸铁》(1929年)³⁾中也几乎是同样情况。H. A.
Schwartz也只是把凝固作了热力学分析而未从物理现象予以讨
论⁴⁾。可以认为初次把凝固理论引入铸造领域的是被称为铸造
名著的R. A. Flinn的著作(1963)⁵⁾。不过,铸件和铸锭制造中
的凝固问题还与传热和相关理论有关,在这方面众所周知的有
N. Chvorinov(1938)的著名论文⁶⁾。有日本大谷孝吉的著作⁷⁾。

今日的凝固学奠基人是谁?这是很难回答的问题。B. Chal-
mers的名著:《Principles of Solidification》(1964年)¹⁾以前
出版的、有关凝固的著作有:W. G. Pfann的《Zone Melting》
(1958年)⁸⁾,《Liquid Metals and Solidification》(1958年)⁹⁾,
H. E. Bridgers等的《Transistar Technology》(1958年)¹⁰⁾及J.
P. Hirth等的《Condensation and Evaporation》(1963年)¹¹⁾等。
可以说这些名著的大多数是引用了物理学家的著作而写成的。
区域熔炼和提拉单晶作为研究电子用高纯材料而发足的学问,
似乎可以说是今日凝固学发展的产物。

目 录

译者序

前 言

序 论

第1章 从液相到固相相变的凝固问题	1
第2章 固体、液体、气体的理论	7
2.1 固体与液体	7
2.2 固体与液体的能量	12
2.3 作为液体原子团集合体的液体理论	15
第3章 固体与液体的平衡	17
3.1 固体与液体的平衡	17
3.2 熔点下降	25
第4章 纯金属的凝固	31
4.1 固体-液体的界面	31
4.2 界面的微观形状	34
4.3 纯金属的凝固	41
4.4 合金的凝固	46
4.5 结晶生长(凝固)的速度	48
4.6 缺陷的生成与消灭	50
第5章 均质核的形成	54
5.1 过冷液体的稳定性与过冷液体原子团	54

5.2	通过弯曲界面的平衡	55
5.3	均质核的大小	58
5.4	形核的速度	63
第6章	非均质核的形成	65
6.1	非均质核的大小	65
6.2	润湿角	68
6.3	非均质形核物质	71
6.4	动态形核	73
6.5	溶解的形核	74
第7章	热流与凝固	76
7.1	固液界面的温度梯度与凝固	76
7.2	树枝状结晶的成长	78
7.3	结晶的自由凝固	87
7.4	凝固和冷却曲线	91
第8章	合金的凝固	95
8.1	分配系数	95
8.2	凝固模型	97
8.3	共晶凝固	107
8.4	区域熔融法	117
第9章	凝固条件和组织	120
9.1	成分过冷	120
9.2	成分过冷和凝固组织	126
9.3	过冷合金溶液的凝固	129
第10章	凝固热力学	132
10.1	二元合金系	132
10.2	二元合金系的准稳定相	134
10.3	过冷固-液界面的组成	136

第11章	凝固(铸造)组织的观察方法	141
11.1	凝固组织不一定观察得到	141
11.2	自形和他形	143
11.3	第二相的形状和界面能	144
第12章	单晶的制造	147
12.1	概论	147
12.2	Tammann-Bridgeman 法	148
12.3	Czochralski法	150
12.4	Zone Melting法	152
第13章	陶瓷的凝固	155

第1章 从液相到固相相变的凝固问题

对学习材料的人来说，掌握相变知识是非常重要的。相变知识的应用领域很多，在工业方面除凝固以外，有溶解、热处理、气相生长，化工方面有结晶、析出等等。所以凝固知识只是相变知识的一部分而已。按图1.1的相变分类，我们看到所谓的凝固相变可以理解为物质的各种相变中的一种形态。

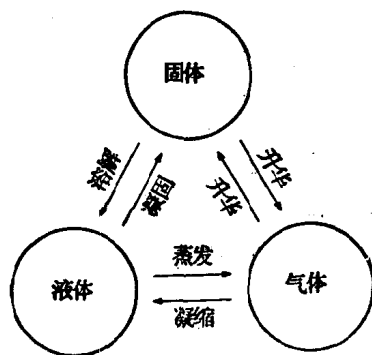


图1.1 物质的相变

相变不仅是液体、固体、气体这三个相之间的相变，也有固相内的相变。常说的同素异构相变就被利用于热处理中，纯铁具有的多种结晶形态也为大家所熟知(图1.2)。恰当地利用固态相变原理的技术有钢的淬火、不锈钢的固溶化处理等。此外，代表陶瓷材料的 Al_2O_3 和 SiO_2 也同样有同素异构相变，例如 SiO_2 ，

结晶系中之一的水晶，众所周知，它被用于钟表的振动子和各种功能元件。

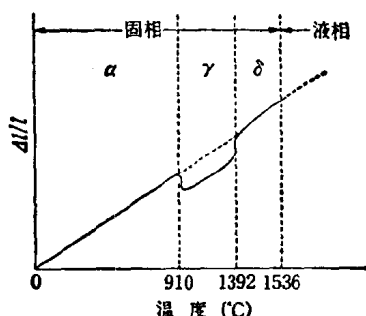


图1.2 纯铁的热膨胀($\Delta l/l$)与温度的关系

图1.1是把气相、液相、固相同等地看待的，但是一般地说，物质是随着温度而发生气相、液相、固相之间的相变的。取决于物质的不同，也有只发生固相、气相之间的相变，而不出现液相的。此外，压力也参与相变过程。

随着技术的进步，有必要讨论压力对相变的影响。例如，人造金刚石的制造和砷化镓($GaAs$)单晶体的获得，在1大气压下是

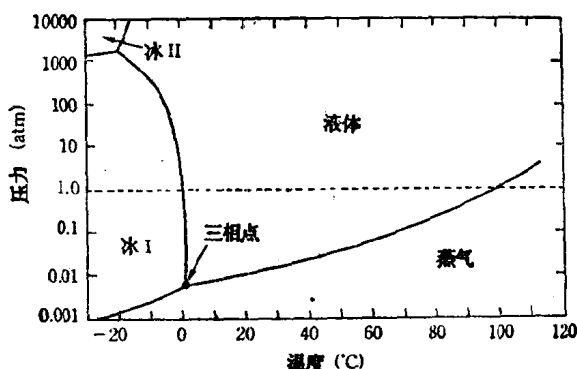


图1.3 H_2O 的压力-温度图¹²⁾

不可能的，日常生活中我们所使用的丙烷气(PROPANE GAS)也是在1大气压下不能存在的物质。下面看一下冰的情况(图1.3)，在1大气压下，水在 0°C 凝固，在 100°C 时蒸发，在1/100大气压以下，称之为水的液相是不能稳定地存在的，而是从冰直接变成水蒸气而发生升华¹²⁾。

现在看一下女性喜爱的金刚石(图1.4)¹³⁾。天然的金刚石据称是炭素在地壳深处，在数十万大气压、数千度温度下的结晶产物，并随地壳变动而移到地球表面层上来的。人造金刚石几乎是同样地在20万大气压、 1500°C 左右的条件下制造出来的。这也可看作工业技术中利用高压下的同素异构变化的一个例子。由于金刚石的原料是炭素，可以预测，在不久的将来它的价格将大幅度降低，从金刚石工具的普及来看，这种征兆已经出现。

对金属来说也与此相同，纯铁的压力-温度图如图1.5所示。从水的压力-温度图来看，水、冰、水蒸气共存的点是三相点，从相律说，这是由自由度为“0”的点(温度、压力均不能改变

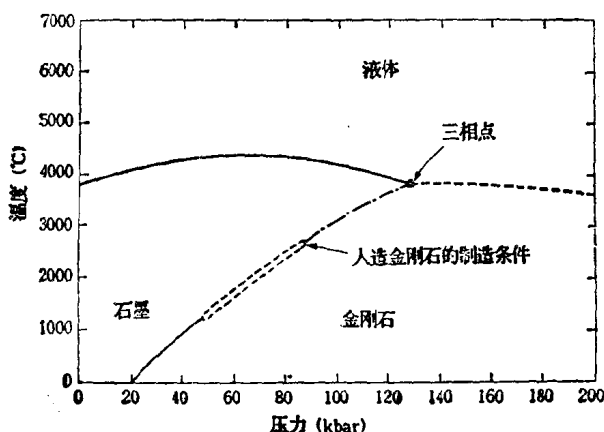


图1.4 炭素的压力-温度图¹³⁾

的点)来决定的。这一点在图1.3中相当于 0°C 、 $1/100$ 大气压。铁的情况与水一样也存在着三相点,即 δ -铁、液相铁与铁蒸气共存的点。由于我们生活的地球上通常是1大气压,所以从图1.3、图1.4、图1.5的1大气压的线上来看,其熔化温度和相变温度是已决定了的。当然,在三相点以下的铁液是不稳定的,它要从固体变成蒸气而升华。

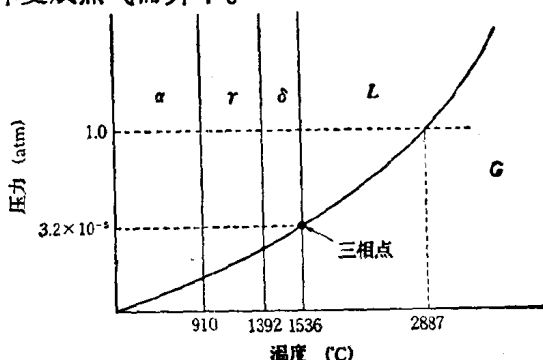


图1.5 纯铁的压力-温度图

同样情况也反映在陶瓷材料中,兹举 SiO_2 作为例子,如图1.6所示。我们称之为水晶的 SiO_2 的晶体是 α -石英的晶体,我们不能使它直接从 SiO_2 的熔液中结晶出来,而只能通过固相的同素异构相变、或在 573°C 以下,使它在溶剂中结晶成长而制造出来。

以上对纯物质的温度、压力和相变的关系作了简要的介绍,现在讨论二元合金系是怎样的情况。最简单的是讨论共晶系(图1.7)。从本质上说,可以从纯金属A、B各自的温度-压力图来推测其二元系。这里假设B金属在高压下,其 γ 相比 β 相更为稳定,即可得到图1.7。

我们从表1.1先看一下液相到固相的凝固和固相到固相的同素异构相变之间有什么不同。两者最大的区别是由于相变而

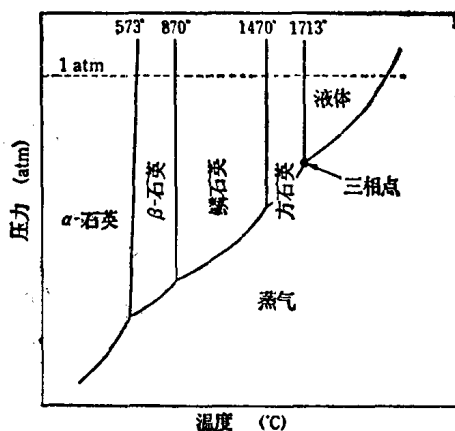


图1.6 SiO_2 的平衡状态图

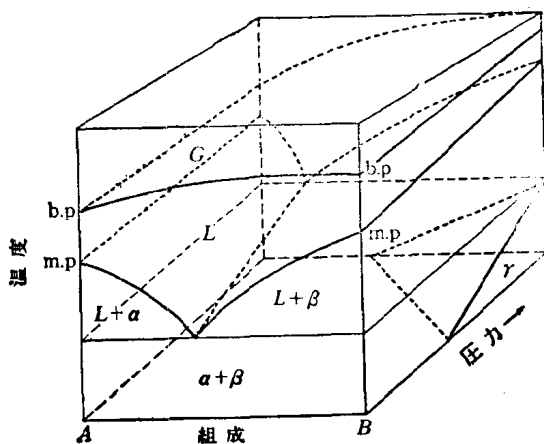


图1.7 简单的二元系状态图与压力的关系

导致体积变化所造成的应力是否存在。在同素异构相变时，这个应力对生核及生长产生影响。但在固相-液相，固相-气相、气相-液相相变时，在气体和液体方面是不会产生应力的，因此

表1.1 凝固与同素异构的比较

	同素异构	凝固(固·液相变)
混 合	不	机械混合 热对流·溶质对流
扩 散	晶界·表面·晶内	体积
应 力	因相变造成体积变化而发生	不发生
生 核	晶界的贡献大 应力的贡献大	均质, 不均质

完全可以忽视对固相生成的应力。严格地说, 在这些相变过程中与应力没有关系, 只是在相变结束的固相中, 随着冷却有热应力产生, 而这种应力的大小与同素异构相变所产生的应力相比则是非常小的。