



全国工程硕士专业学位教育指导委员会推荐教材

毛卫民 主编

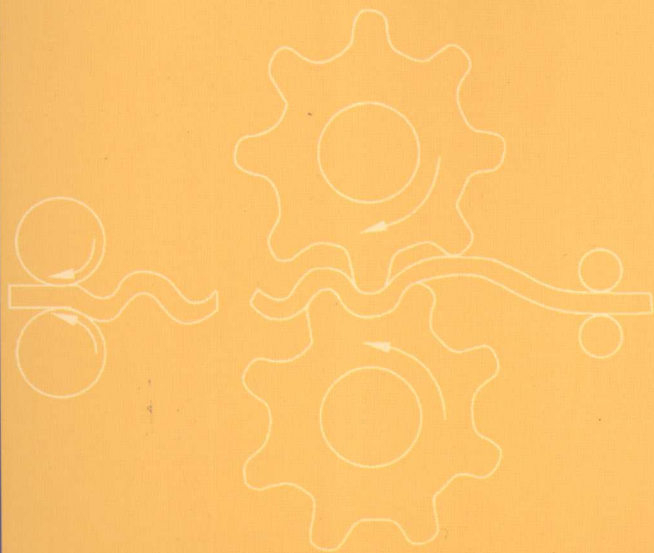
Mao Weimin

任学平 张建勋 魏艳红 邸宏双 副主编

Ren Xueping Zhang Jianxun Wei Yanhong Di Hongshuang

金属材料成形与加工

Forming and Processing of Metallic Materials



<http://www.tup.com.cn>

清华大学出版社

全国工程硕士专业学位教育指导委员会推荐教材

毛卫民 主编

Mao Weimin

任学平 张建勋 魏艳红 邸宏双 副主编

Ren Xueping Zhang Jianxun Wei Yanhong Di Hongshuang

金属材料成形与加工

Forming and Processing of Metallic Materials

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是全国工程硕士研究生教育核心教材,主要用于相关专业工程硕士的专业基础课程教学,以便承接后续专业课。全书较为系统地介绍了与金属材料成形与加工有关的知识,如金属的凝固、塑性变形及连接,除了传统的金属材料,对其他现代材料如超塑性材料、粉末材料、陶瓷材料等也有所涉及。本教材适用于金属材料、材料加工、冶金工程等工程硕士专业,也适合用作相关专业普通硕士生、本科生,乃至相关工程技术人员的专业参考书。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

金属材料成形与加工/毛卫民主编. —北京:清华大学出版社,2008.12

(全国工程硕士专业学位教育指导委员会推荐教材)

ISBN 978-7-302-17902-3

I. 金… II. 毛… III. 金属材料—成型—加工—研究生—教材 IV. TG39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 090807 号

责任编辑:宋成斌 赵从棉

责任校对:赵丽敏

责任印制:何 芊

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:北京季蜂印刷有限公司

装 订 者:三河市新茂装订有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185×230 印 张:35.75 字 数:780 千字

版 次:2008 年 12 月第 1 版 印 次:2008 年 12 月第 1 次印刷

印 数:1~4000

定 价:60.00 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:016793-01

前言

随着我国经济发展、社会进步、国防建设以及参与国际竞争的需要,金属材料生产行业和机器制造行业需求大量的高层次专门人才。为了满足这种人才的需求,除了高等学校的全日制普通硕士的正常培养外,我国许多高等学校相继开始了材料工程领域的工程硕士培养,以作为材料工程领域高层次专门人才的重要补充。但材料工程领域的工程硕士培养一直缺乏必要的适用教材,工程硕士的培养质量受到一定的影响。2004年,在全国工程硕士专业学位教育指导委员会的要求和组织下,开始为全国编写一批材料领域的工程硕士研究生培养的核心教材,《金属材料成形与加工》就是其中的一本核心教材。

目前,学科之间相互交叉、相互渗透,材料工程技术不同程度地渗透着各种专业领域的技术。如果按照我国原来的三级材料专业培养工程硕士,已经不能满足材料工程领域发展的需要。因此,为了培养具有开拓创新能力和综合解决问题能力的材料工程领域的工程硕士,以加强基础、拓宽专业和培养综合素质高、知识结构合理的高级工程技术人员为出发点来编写本教材。《金属材料成形与加工》打破了原来的铸造、焊接、塑性成形等单一课程体系,将金属材料成形与加工过程看成一个完整的系统过程,讲述该系统过程所涉及的共性的基本原理,同时又能反映金属材料成形与加工领域发展的前沿技术。通过本课程的学习,可使工程硕士研究生的有关金属材料加工专业理论知识的基础得到进一步的提高,也可使工程硕士研究生的有关金属材料加工领域发展的视野得到进一步的拓宽,为其随后的学位论文研究工作和毕业后的工程技术研究工作,或生产管理或经营管理工作奠定坚实的专业理论基础,同时还可进一步提高工程硕士研究生分析问题和解决问题的能力。

全书共分6章,由毛卫民任主编,任学平、张建勋、魏艳红、邸宏双任副主编。第1章讲授金属的凝固,第2章讲授金属的塑性变形,第3章讲授金属的焊接,第4章讲授现代金属凝固技术,第5章讲授现代金属塑性成形技术,第6章讲授现代金属连接技术。第1章由北京科技大学毛卫民教授执笔,2.1、2.2、2.3节由昆明理工大学史庆南教授执笔,2.4、2.5、2.6节由东北大学邸宏双教授执笔,2.7节由辽宁科技大学李胜利教授执笔,3.1、3.2、3.3节由北京工业大学王智慧教授级高工执笔,3.4节由哈尔滨工业大学闫久春教授执笔,3.5节由哈尔滨工业大学刘爱国副教授执笔,3.6节由哈尔滨工业大学魏艳红教授执笔,4.1、4.2、4.4节由北京科技大学毛卫民教授执笔,4.3节由北京科技大学谢建新、周成教授执笔,

Foreword

4.5 节由北京科技大学吴春京教授执笔,4.6 节由北京科技大学包燕平教授、崔衡博士、刘建华教授执笔,5.1、5.2、5.3 节由北京科技大学任学平教授执笔,5.4、5.5、5.6 节由太原理工大学池成忠、许树勤教授执笔,6.1、6.3、6.4 节由西安交通大学张贵锋副教授执笔,6.2、6.5 节由西安交通大学张建勋教授执笔。

本教材得到清华大学出版社的资助,在此表示感谢。

本书可作为材料领域的工程硕士研究生教材,也可作为材料领域的普通硕士研究生的参考书,也可作为相关专业的工程技术人员参考书。

本教材的体系和具体内容需要在今后的使用过程中不断改进和完善,恳切希望广大教师、学生和其他读者提出宝贵意见。

北京科技大学 毛卫民

2008 年 5 月于北京

目 录

第 1 章 金属的凝固

/1

1.1 凝固的热力学	1
1.1.1 凝固的热力学条件	1
1.1.2 曲率对平衡熔点的影响	2
1.2 凝固的动力学	3
1.2.1 均匀形核	3
1.2.2 非均匀形核	5
1.2.3 晶核的长大	7
1.3 单相合金的凝固	15
1.3.1 凝固过程的溶质再分配	15
1.3.2 凝固界面的稳定性	23
1.3.3 胞晶与枝晶组织	31
1.4 多相合金的凝固	37
1.4.1 共晶合金的凝固	37
1.4.2 包晶合金的凝固	49
1.4.3 偏晶合金的凝固	52
参考文献	54

第 2 章 金属的塑性变形

/56

2.1 金属材料的强韧化	56
2.1.1 金属材料的强度	56
2.1.2 金属材料的强化	59
2.1.3 金属材料的韧性	66
2.1.4 金属材料的韧化	69
2.1.5 金属材料强韧化的组织结构因素与技术途径	72

Contents

2.2	变形过程中材料的组织变化及组织细化	75
2.2.1	冷变形后材料的组织变化	75
2.2.2	热变形过程中金属组织结构的变化	90
2.2.3	深度塑性变形细化晶粒	96
2.3	变形过程中微合金元素的溶解和析出	103
2.3.1	微量元素的溶解、析出规律——微合金化的原理	103
2.3.2	成分及微量合金元素的作用	104
2.3.3	微合金元素在热加工过程中的溶解	106
2.3.4	控制轧制过程中微量元素碳氮化物的析出	108
2.4	变形力学方程	119
2.4.1	静力方程与几何方程	119
2.4.2	屈服准则	120
2.4.3	等效应力、等效应变和等效应变速率方程	121
2.4.4	变形抗力模型	122
2.4.5	本构关系	123
2.5	塑性变分原理	132
2.5.1	材料成形力学边值问题的提法	132
2.5.2	虚功(率)原理	135
2.5.3	刚-塑性材料的变分原理	141
2.5.4	刚-粘塑性材料变分原理	146
2.5.5	弹-塑性硬化材料的变分原理	148
2.5.6	单位体积塑性变形功率	150
2.6	工程法和能量法	151
2.6.1	工程法	151
2.6.2	能量法	153
2.7	塑性成形过程的模拟分析方法	169
2.7.1	塑性成形模拟方法概述	170
2.7.2	刚-塑性有限元法求解轧制问题的途径	171
2.7.3	刚-塑性有限元的基本公式	175
2.7.4	有限元模拟分析软件	184
	参考文献	184

第3章 金属的焊接

/187

3.1	焊接冶金反应与凝固组织	187
3.1.1	焊接化学冶金过程的特点	187

3.1.2	熔池凝固	201
3.2	焊缝金属的固态转变及强韧化	211
3.2.1	焊缝金属冷却时的相变	211
3.2.2	焊缝金属的强韧化	217
3.3	焊缝金属与母材的匹配	225
3.3.1	焊接接头韧性评价指标	226
3.3.2	焊缝与母材的匹配关系	228
3.4	焊接热影响区组织转变及其性能变化	232
3.4.1	焊接热循环与焊接热影响区	232
3.4.2	焊接热循环中热影响区组织转变特点	233
3.4.3	焊接热影响区的组成	234
3.4.4	焊接热影响区的硬度分布	236
3.4.5	焊接热影响区的力学性能变化	237
3.4.6	焊接热影响区的脆化	238
3.4.7	焊接热影响区的软化	240
3.5	金属焊接性及其实验方法	242
3.5.1	金属焊接性的定义及其影响因素	242
3.5.2	焊接性试验及其分类	243
3.5.3	常用焊接性直接试验方法	244
3.5.4	常用焊接性间接试验方法	249
3.6	焊接热过程的数值模拟	252
3.6.1	研究历程及发展现状	252
3.6.2	传热基础	254
3.6.3	典型焊接热源模型	257
3.6.4	焊接温度场模拟实例	261
	参考文献	279

第4章 现代金属凝固技术 /281

4.1	定向凝固技术	281
4.1.1	定向凝固技术的控制基础	281
4.1.2	间歇式定向凝固工艺	282
4.1.3	连续式定向凝固工艺	293
4.1.4	定向凝固技术的应用	296
4.2	压力下金属的结晶技术	299
4.2.1	压力对金属熔点的影响	299

4.2.2	压力对金属其他物性参数的影响	301
4.2.3	压力对金属状态图的影响	302
4.2.4	压力对金属结晶参数的影响	305
4.2.5	压力对金属或合金结晶组织的影响	310
4.2.6	压力对金属或合金气体析出的影响	312
4.2.7	压力结晶技术的应用	315
4.3	快速凝固技术	317
4.3.1	概述	317
4.3.2	快速凝固实现的条件	320
4.3.3	线材快速凝固成形	322
4.3.4	带材快速凝固成形	328
4.3.5	体材料快速凝固成形	336
4.4	半固态金属成形技术	344
4.4.1	半固态金属浆料或坯料的制备工艺	344
4.4.2	半固态金属的触变成形	349
4.4.3	半固态金属的流变成形	353
4.4.4	半固态金属成形的优势与应用	357
4.5	复合连续铸造技术	359
4.5.1	水平电磁法复合钢坯连铸工艺	359
4.5.2	包覆层连续铸造工艺	360
4.5.3	电渣外层金属液连铸工艺	362
4.5.4	反向凝固连铸工艺	363
4.5.5	复合线材的铸拉工艺	364
4.5.6	梯度材料的连续铸造制备工艺	364
4.5.7	双结晶器连铸双金属工艺	365
4.5.8	充芯连铸法连铸工艺	367
4.6	钢的连续铸造技术	369
4.6.1	凝固与传热	369
4.6.2	连铸设备与连铸工艺控制	375
4.6.3	铸坯质量控制技术	378
	参考文献	379

第5章 现代金属塑性成形技术 /383

5.1	超塑性成形技术	383
5.1.1	超塑性成形的特点及适用范围	383

5.1.2	超塑性现象	387
5.1.3	微细晶粒超塑性材料的制备	390
5.1.4	超塑性成形工艺	395
5.1.5	超塑性成形产品缺陷及预防措施	402
5.2	粉末塑性成形技术	404
5.2.1	粉末锻造的特点及适用范围	404
5.2.2	粉末锻造时原料粉末的选择	407
5.2.3	预成形坯的设计与制备	410
5.2.4	粉末塑性变形与致密	415
5.2.5	粉末锻造技术	423
5.3	塑性加工复合技术	426
5.3.1	概述	426
5.3.2	轧制复合钢板的制造	427
5.3.3	真空轧制复合板	440
5.3.4	利用液相结合原理制备钛合金轧制复合板	444
5.3.5	展望	446
5.4	复合材料成形技术	447
5.4.1	金属基复合材料	447
5.4.2	金属基复合材料的制备与制坯工艺	448
5.4.3	热压扩散成形法	448
5.4.4	金属基复合材料坯料的热挤压成形	450
5.4.5	热挤压模具结构	451
5.5	控制轧制与控制冷却技术	453
5.5.1	控制轧制与控制冷却技术概述	454
5.5.2	控制轧制与控制冷却的发展历程	456
5.5.3	控制轧制-控制冷却的理论基础	457
5.5.4	控制轧制-控制冷却工艺的研究实例	460
5.6	高能率成形技术	468
5.6.1	概述	468
5.6.2	爆炸成形	469
5.6.3	电液成形	471
5.6.4	电磁成形	473
	参考文献	476

第6章 现代金属连接技术

/477

6.1	现代金属材料的连接技术	477
-----	-------------	-----

6.1.1	传统电弧焊及其局限性	477
6.1.2	固相扩散焊	478
6.1.3	过渡液相扩散焊技术	487
6.1.4	激光焊	489
6.2	功能材料的连接技术	496
6.2.1	形状记忆合金的连接技术	496
6.2.2	超导材料的连接技术	502
6.3	复合材料的连接技术	510
6.3.1	金属基复合材料	510
6.3.2	铝基复合材料的焊接性及焊接方法	516
6.4	陶瓷材料的连接技术	524
6.4.1	陶瓷材料成分、组织、性能及制备概述	524
6.4.2	陶瓷材料的焊接性分析	528
6.4.3	陶瓷材料的活性钎焊	533
6.4.4	固相扩散焊	539
6.4.5	部分过渡液相扩散焊技术	541
6.4.6	陶瓷材料焊接界面的结构与接合实质	545
6.5	计算机辅助焊接技术	545
6.5.1	焊接专家系统研究	545
6.5.2	焊接工艺评定专家系统	550
6.5.3	焊接生产网络化和智能化	556
	参考文献	559

第1章

金属的凝固

一般物质的凝固过程就是液体在冷却过程中转变为晶态固体的过程。凝固是一种很普遍的自然现象,如冬天水的结冰、冬天窗户玻璃上的冰花、较低温度下冰醋酸的冷凝、火山喷射熔岩的冷凝等都是某种凝固现象。

金属的凝固则是:在冷却过程中,金属熔体由液态转变为晶态固体的过程。

金属凝固也是很普遍的人为的自然现象,如钢锭的冷凝、铸件的冷凝、连续铸造、高温合金的定向结晶、金属焊缝的冷凝都与凝固密切相关。因此,金属凝固过程在冶金生产、铸件生产、金属的连接和材料研制中具有十分重要的作用。

本章将论述金属凝固的热力学和动力学条件、单相合金的凝固、多相合金的凝固的基本原理。

1.1 凝固的热力学

1.1.1 凝固的热力学条件

当一个液态金属体系向晶态固体金属转变时,该体系的吉布斯自由能将会发生变化,而且该体系必须具有足够的凝固驱动力,凝固才可能发生。以纯金属或单一熔点合金为例,若从金属液中形成晶态固体时,单位体积的吉布斯自由能变化应该满足下式:

$$\Delta G_V = G_S - G_L = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) = \Delta H - T\Delta S \quad (1-1)$$

式中, ΔG_V 为单位体积金属的固液自由能差; G_S 为单位体积金属的固相自由能; G_L 为单位体积金属的液相自由能; H_S 为单位体积金属的固相热焓; H_L 为单位体积金属的液相热焓; S_S 为单位体积金属的固相熵; S_L 为单位体积金属的液相熵; T 为金属熔体的绝对温度。

如果忽略 H 、 S 随金属熔体温度而发生的变化,同时假设纯金属或单一熔点合金的晶态

固体表面为平面,当 $T=T_m$ 时,下式成立:

$$\Delta G_V = 0 \quad (1-2)$$

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

式中, T_m 为纯金属或单一熔点合金的平衡熔点温度; ΔH_m 为纯金属或单一熔点合金的平衡熔点时的熔化潜热。

将式(1-3)代入式(1-1),得

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_m(T_m - T)}{T_m} = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \quad (1-4)$$

式中, ΔT 为金属液体的过冷度,等于 $T_m - T$ 。

下面简单分析式(1-4)。

因为 $\Delta H_m < 0$, 因此当 $\Delta T < 0$ 时, 即 $T > T_m$ 时, $\Delta G_V > 0$, 即单位体积金属的固液自由能差大于零, 这时金属液无法发生凝固, 凝固缺乏驱动力。

当 $\Delta T = 0$, 即 $T = T_m$ 时, $\Delta G_V = 0$, 即单位体积金属的固液自由能差等于零, 这时金属液处于平衡凝固状态, 实际的凝固也无法进行, 凝固缺乏足够的驱动力。

当 $\Delta T > 0$, 即 $T < T_m$ 时, $\Delta G_V < 0$, 即当金属熔体的温度低于其平衡熔点温度时, 单位体积金属的固液自由能差才小于零, 即凝固才有足够的驱动力, 这就是金属液凝固的热力学条件。

1.1.2 曲率对平衡熔点的影响

实际凝固中的晶态固体表面不是平面, 而是具有一定曲率的曲面。在表面张力的作用下, 曲面两侧会产生一定的压力差, 这部分压力使固体具有较高的吉布斯自由能, 降低了液相的熔点。

表面张力对固体金属产生的附加压力大小为

$$\Delta p = \frac{\sigma}{r} \quad (1-5)$$

式中, r 为固体金属的表面曲率半径; σ 为表面张力。

对于任意一个微元曲面, 若它的主曲率半径为 r_1, r_2 时, 表面张力所引起的附加压力为

$$\begin{cases} \Delta p = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sigma = k\sigma \\ k = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \end{cases} \quad (1-6)$$

式中, k 为曲面的平均曲率。

在表面张力作用下, 固体金属的摩尔吉布斯自由能的增加量 $\Delta G'$ 为

$$\Delta G' = V_s \Delta p = V_s \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sigma = 2k\sigma V_s \quad (1-7)$$

式中, V_s 为固相的摩尔体积。

纯金属或单一熔点合金固液两相平衡时, 固液两相的吉布斯自由能差为零, 即

$$\Delta H - T\Delta S + 2kV_s\sigma = 0 \quad (1-8)$$

当温度和平衡熔点相差不大时, 可以认为 $\Delta S = \Delta S_m$ 以及 $\Delta H = \Delta H_m$ 。同时利用式(1-3)得

$$\Delta T_r = T_m - T = -\frac{2kV_s\sigma}{\Delta S_m} = -\frac{2kV_s\sigma T_m}{\Delta H_m} \quad (1-9)$$

由式(1-9)看, 当曲率为正时, ΔT_r 为正, 此时平衡熔点下降。固体金属的曲率半径越小, ΔT_r 值越大, 固体金属的平衡熔点就越低。所以, 为了保证金属凝固的进行, 液体金属必须具有更大的过冷度。

1.2 凝固的动力学

由 1.1 节金属凝固的热力学条件看, 只要冷却到平衡熔点以下, 金属液体就具有了凝固驱动力, 原则上就可以自发地凝固。但实际上, 金属液的凝固还会受到凝固动力学过程的影响, 即受到形核和长大过程的影响。下面分析金属液凝固的动力学过程。

1.2.1 均匀形核

均匀形核是金属液凝固的一种形核方式, 即新固相的晶核在母相中不依附任何外来物质而形成, 也称为均质生核(homogeneous nucleation)。

假定在一定的过冷度 ΔT 下形成固相晶核, 这时金属熔体的能量会出现两方面的变化。一方面, 由于液相向固相转变使体系的吉布斯自由能下降, 液固两相的体积吉布斯自由能之差构成了结晶形核的驱动力; 另一方面, 由于出现新的固-液界面, 引起界面能量的增加, 这部分吉布斯自由能成为结晶形核的阻力。

为了简单起见, 假设形成的固相晶核为半径 r 的小球。出现这样一个小晶核时其体系的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V - 4\pi r^2 \sigma_{LS} \quad (1-10)$$

式中, σ_{LS} 为单位面积的固-液界面能。

由于金属的晶核很小, 相对来说其表面积很大, ΔG 有可能为正。为了便于分析, 将式(1-10)的各个部分与 r 的关系作成图 1-1。由图 1-1 看, 晶核的吉布斯体积自由能差永远都是负值, 与

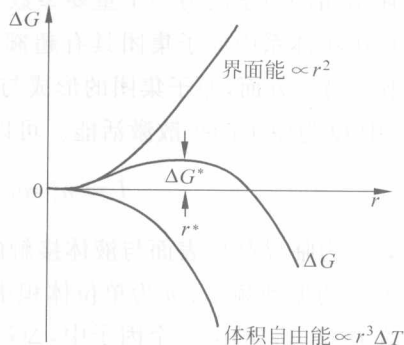


图 1-1 晶核自由能变化与晶核半径的关系

r^3 成正比,而界面能永远都是正值,与 r^2 成正比。将晶核的吉布斯体积自由能差和界面能叠加在一起,其体系自由能的变化存在一个极大值,即当晶核半径小于某一个数值时,体系的自由能随晶核半径的增加而变大,即晶核的成长变得越加困难;只有当晶核半径超过某一个数值时,体系的自由能才随晶核半径的增加而变小,即晶核的成长变得越加容易。

对式(1-10)的体系吉布斯自由能 ΔG 求极大值,该极大值及所对应的晶核半径为

$$r^* = \frac{2\sigma_{LS}T_m}{\Delta H_m\Delta T} \quad (1-11)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{LS}^3}{3\Delta G_V^2} = \frac{16\pi\sigma_{LS}^3T_m^2}{3\Delta H_m^2(\Delta T)^2} \quad (1-12)$$

式中, r^* 为临界晶核半径; ΔG^* 为形核势垒或形核功。即当晶核半径小于 r^* 时,随着晶核的增大,其系统的自由能不断变大,最大值为 ΔG^* ,而且大于零。由于临界晶核的表面积 $A^* = 4\pi(r^*)^2 = 16\pi\sigma_{LS}^2/\Delta G_V^2$,所以, ΔG^* 又可表示为

$$\Delta G^* = \frac{1}{3}\sigma_{LS}A^* \quad (1-13)$$

因此,均匀形核时,固-液两相体积吉布斯自由能差只能补偿晶核界面能的 $2/3$,余下的 $1/3$ 界面能无法由热力学驱动力克服,只能由液体的能量涨落克服,即如果该临界晶核具有 ΔG^* 的额外能量,这个临界晶核就可以存在下去,从而实现结晶;如果临界晶核不具备 ΔG^* 的额外能量,这个临界晶核就无法存在下去,将会消失。由液体金属的能量涨落来提供 ΔG^* 就是结晶晶核的动力学条件之一。从式(1-12)看,过冷度 ΔT 越大,形核势垒越小,由能量涨落提供形核的额外能量就越小,金属液体的结晶形核就越容易。

形核速率(nucleation rate)定义为单位体积液体金属中单位时间内形成的晶核数目,它是描述结晶动力学的另一个重要参数。形核率受两个因素控制,一是体系的能量涨落,即形核率取决于体系中原子集团具有超额能量 ΔG^* 的几率,这个几率和 $\exp(-\Delta G^*/kT)$ 因子成正比;另一方面,原子集团的形成与原子扩散能力有关,即形核率取决于 $\exp(-Q/kT)$ 因子,其中 Q 为原子的扩散激活能。可以把形核率写成如下的形式:

$$I = n_s^* \epsilon v_L n \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1-14)$$

式中, n_s^* 为临界晶核表面与液体接触的原子数; ϵ 为原子在给定方向跳动的几率; v_L 为液体中原子的振动频率; n 为单位体积中的原子数。

在式(1-14)的第一个因子中, $\Delta G^* \propto 1/(\Delta T)^2$,所以当液体金属降温时(即 ΔT 增大), $\exp(-\Delta G^*/kT)$ 因子不断增大。在式(1-14)的第二个因子中,随着液体金属过冷度的增大,原子的热运动减弱,扩散困难,所以 $\exp(-Q/kT)$ 因子很快减小。在以上两个因子的共

同作用下,使得形核速率在平衡熔点和绝对零度之间的某一温度出现最大值。

实际上,对于纯金属或合金材料来说,晶体结构较简单,从液体到固体的原子重构比较容易实现,结晶倾向十分强烈,其最大自发形核速率处的过冷度约为其熔点温度的0.2倍,如图1-2所示。对于玻璃和高分子化合物,晶体结构复杂,并且扩散激活能 Q 很高,如果冷却速度较快,即使在很大的过冷度下,其液体的形核速率仍然很小,甚至觉察不到。由于黏度随温度的下降不断增加,从而有可能得到固态的过冷液体,即非晶态材料。

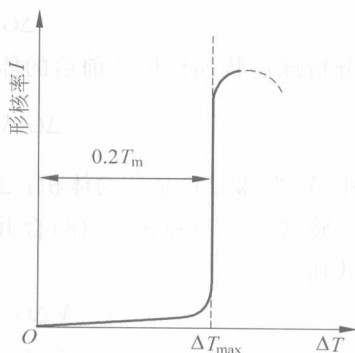


图 1-2 金属凝固的形核速率和过冷度的关系

1.2.2 非均匀形核

在实际液体金属中,总存在大量的外来固态杂质(如悬浮于液体中的夹杂颗粒、金属表面的氧化膜等),而且金属液一般都与一定的铸型或容器壁接触,这些固态杂质、铸型或容器壁都可以作为结晶形核的基底,很难再发生均匀形核,从而出现非均匀形核或非自发形核现象(heterogeneous nucleation)。

假定在夹杂颗粒表面上形成一个球冠状的晶核,如图1-3所示。当达到平衡时,三种界面能 σ_{LS} 、 σ_{LC} 、 σ_{SC} 之间具有以下关系:

$$\sigma_{LC} = \sigma_{SC} + \sigma_{LS} \cos \theta \quad (1-15)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{LC} - \sigma_{SC}}{\sigma_{LS}} \quad (1-16)$$

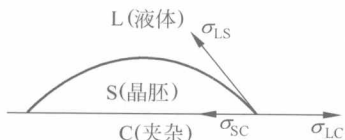


图 1-3 非均匀形核示意图

式中, θ 为润湿角; $\cos \theta$ 为衡量晶核在夹杂颗粒表面上扩展倾向的一个三角函数,该函数对非均匀形核的形核功影响很大。

下面计算形成球冠状晶核前后的界面能变化。在球冠状晶核形成前,液体与夹杂界面相接触,其界面能为

$$\sigma_{LC} A_1 = \sigma_{LC} \pi r^2 \sin^2 \theta$$

球冠状晶核形成后的界面能为

$$\sigma_{LS} A_2 + \sigma_{SC} A_1 = \sigma_{LS} 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) + \sigma_{SC} \pi r^2 \sin^2 \theta$$

式中, A_1 为球冠状晶核与夹杂的接触面积; A_2 为球冠状晶核与液体的接触面积。

因此球冠状晶核形成前后的界面能变化 ΔG_i 为

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= \sigma_{LS} A_2 + \sigma_{SC} A_1 - \sigma_{LC} A_1 \\ &= \sigma_{LS} 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{SC} - \sigma_{LC}) \end{aligned}$$

将式(1-15)代入上式,得

$$\Delta G_i = \pi r^2 \sigma_{LS} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (1-17)$$

再分析球冠状晶核形成前后的体积吉布斯自由能变化,下式成立

$$\Delta G_V V = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \Delta G_V \quad (1-18)$$

式中, V 为球冠状晶核的体积; ΔG_V 为单位体积金属的固液吉布斯自由能差。

将式(1-17)和式(1-18)合并,就可得到球冠状晶核形成时的总吉布斯自由能变化,如下式所示

$$\begin{aligned} \Delta G &= V \Delta G_V + \Delta G_i \\ &= \left[\left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{LS} \right] \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \end{aligned} \quad (1-19)$$

为求非均匀形核的临界半径和形核功,对式(1-19)求导,即令 $d\Delta G/dr=0$,得

$$r^* = \frac{2\sigma_{LS} T_m}{\Delta H_m \Delta T} \quad (1-20)$$

该式与均匀形核的公式(1-11)相同。

非均匀形核的形核功为

$$\begin{aligned} \Delta G_{he}^* &= \frac{16\pi\sigma_{LS}^3}{3\Delta G_V^2} \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \\ &= \Delta G^* f(\theta) \end{aligned} \quad (1-21)$$

式(1-21)即为非均匀形核的形核功公式。非均匀形核功与均匀形核功之比为

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

下面简单分析式(1-21)。

当 $\theta=0^\circ$ 时, $\Delta G_{he}^*=0$, 此时在无过冷的情况下即可结晶形核;

当 $\theta=180^\circ$ 时, $\Delta G_{he}^*=\Delta G^*$, 此时非均匀形核不起作用, 出现均匀形核。

非自发形核功与自发形核功的比值示于图 1-4 中, 这里可以看出润湿角 θ 的大小直接影响着非自发形核的难易程度, 形核功与 θ 成正比。当在夹杂表面形成球冠状晶核时, 在球冠体积一定的情况下, 润湿角愈小, 球面的曲率半径将愈大。这样, 在较小的过冷度下便可出现达到临界半径条件的晶核, 所以, 润湿角愈小, 夹杂界面的形核能力愈高。上述情况建立在几个先决条件之上: 润湿角和温度无关, 夹杂物的基底面积要大于晶核接触所需要的面积, 晶核和夹杂物的接触面为平面。

由于外来固体杂质或铸型及容器壁的存在, 在较小的过冷度下, 当均匀形核的速率还微不足道时, 非均匀形核便大量开始了, 所以在一般凝固条件下, 均匀形核几乎不可能出现。图 1-5 示出了均匀形核与非均匀的形核速率随过冷度的变化。在实际金属凝固的控制中, 只要选择合适的外来形核的固体核心, 式(1-21)右边的三角函数部分总小于 1, 就能促进金属液的结晶形核。