



“十三五”高等学校专业教材建设工程

金属凝固原理与控制技术

JINSHU NINGGU YUANLI YU KONGZHI JISHU

主 编 常国威 陈淑英



東北大學出版社
Northeastern University Press



“十三五”高等学校专业教材建设工程

金属凝固原理与控制技术

主编 常国威 陈淑英

东北大学出版社

· 沈 阳 ·

© 常国威 陈淑英 2018

图书在版编目 (CIP) 数据

金属凝固原理与控制技术 / 常国威, 陈淑英主编

— 沈阳 : 东北大学出版社, 2018. 7

ISBN 978-7-5517-1932-2

I. ①金… II. ①常… ②陈… III. ①熔融金属—凝固理论—研究 IV. ①TG111.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 172942 号

出版者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路三号巷 11 号

邮编: 110819

电话: 024-83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024-83680180 (市场部) 83687332 (社务室)

网址: <http://www.neupress.com>

E-mail: neuph@neupress.com

印刷者: 沈阳市第二市政建设工程公司印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 185mm × 260mm

印 张: 11.5

字 数: 283 千字

出版时间: 2018 年 7 月第 1 版

印刷时间: 2018 年 7 月第 1 次印刷

策划编辑: 王兆元

责任编辑: 李 佳

责任校对: 刘 泉

封面设计: 潘正一

责任出版: 唐敏志



ISBN 978-7-5517-1932-2

定 价: 28.00 元

前 言

本书由辽宁工业大学教材出版基金资助。

近年来,有关金属凝固理论与控制技术的教材及专著陆续出版,对于金属凝固理论与控制技术的发展起到了重要的推动作用,并已成为材料加工工程专业研究生的重要学位课程之一。研究生在学习这门课程时主要存在以下两方面问题:一是内容不易理解;二是对相关理论不知如何应用。针对上述问题,并结合硕士研究生对本门课程应该掌握的程度,我们编写了本教材。编写时,对基本理论问题的阐述力求通俗易懂,同时增加了近年来的最新研究成果及相关理论应用等方面的内容。

本教材第1章重点介绍了液态金属结构、检测方法与控制技术;第2章重点阐述合金凝固热力学以及溶质平衡分配系数;第3章重点阐述形核过程与控制技术;第4章重点阐述凝固过程中固液界面结构、晶体生长方式与生长速度;第5章重点介绍固液界面形态稳定性理论及相关研究进展;第6章主要阐述胞晶与枝晶生长及其相关理论的应用;第7章主要介绍多相合金的凝固过程及研究进展;第8章主要阐述偏析的形成及其相关理论的应用;第9章主要介绍凝固过程中晶体生长的控制方法。

本教材第1,5,7,9章由常国威编写,第4,6,8章由陈淑英编写,第2章由李青春编写;第3章由岳旭东编写。全书由常国威统稿定稿。

本教材适用于研究生使用,也可作为材料科学与工程相关专业的本科高年级学生及相关科研人员的参考书。

由于编者水平有限,书中不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2017年11月

| | |
|--------------------------------|-----------|
| <h1>目 录</h1> | |
| 第 1 章 液态金属结构与控制方法 | 1 |
| 1.1 液态金属结构 | 1 |
| 1.1.1 “刚性球”模型 | 1 |
| 1.1.2 “原子对”模型 | 2 |
| 1.2 影响液态金属结构的因素 | 2 |
| 1.2.1 温度的影响 | 3 |
| 1.2.2 合金元素的影响 | 3 |
| 1.2.3 外场的影响 | 3 |
| 1.2.4 液态金属结构的检测方法 | 4 |
| 1.3 控制液态金属结构技术 | 5 |
| 1.3.1 液态金属过热处理 | 5 |
| 1.3.2 电脉冲场处理 | 7 |
| 1.3.3 熔体超声波处理 | 8 |
| 第 2 章 凝固热力学 | 11 |
| 2.1 相平衡 | 11 |
| 2.1.1 凝固驱动力 | 11 |
| 2.1.2 压力和固液界面曲率对凝固温度的影响 | 15 |
| 2.2 液质分配系数 | 17 |
| 2.2.1 平衡分配系数 | 17 |
| 2.2.2 固液界面溶质分配系数 | 21 |
| 第 3 章 形核过程与控制技术 | 23 |
| 3.1 自发形核 | 23 |
| 3.1.1 自发形核过程与条件 | 23 |

| | | |
|------------|-----------------------------|-----------|
| 3.1.2 | 自发形核形核率 | 26 |
| 3.2 | 非自发形核 | 26 |
| 3.2.1 | 非自发形核过程 | 26 |
| 3.2.2 | 非自发形核的形核率 | 28 |
| 3.2.3 | 形核剂的条件 | 29 |
| 3.3 | 控制形核技术 | 30 |
| 3.3.1 | 孕育处理技术 | 30 |
| 3.3.2 | 振动与半固态搅拌技术 | 31 |
| 3.3.3 | 外场处理技术 | 32 |
| 第4章 | 晶体生长 | 34 |
| 4.1 | 固液界面结构 | 35 |
| 4.1.1 | 小平面 | 35 |
| 4.1.2 | 非小平面 | 35 |
| 4.1.3 | 固液界面自由能 | 35 |
| 4.2 | 晶体的生长方式与形态 | 37 |
| 4.2.1 | 生长方式 | 37 |
| 4.2.2 | 晶体形态 | 39 |
| 4.3 | 晶体的生长速度 | 42 |
| 4.3.1 | 连续式生长速度 | 42 |
| 4.3.2 | 二维晶核与螺型位错式生长速度 | 45 |
| 第5章 | 固液界面形态稳定性 | 48 |
| 5.1 | 成分过冷理论 | 48 |
| 5.1.1 | 固液界面前沿溶质原子的富集 | 49 |
| 5.1.2 | 成分过冷 | 54 |
| 5.1.3 | 成分过冷判别式 | 56 |
| 5.1.4 | 成分过冷度 | 56 |
| 5.1.5 | 成分过冷与晶体生长形态的关系 | 56 |
| 5.2 | 固液界面形态稳定性动力学理论(M-S理论) | 58 |
| 5.2.1 | 固液界面前沿的溶质浓度分布 | 60 |
| 5.2.2 | 固液界面上温度与浓度的匹配 | 61 |
| 5.2.3 | 界面稳定性的分析 | 62 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 5.2.4 固液界面从稳定到不稳定变化的实验观察 | 63 |
| 5.3 界面形态稳定性动力学研究实例 | 64 |
| 5.3.1 液相中圆柱形固体界面形态稳定性动力学 | 64 |
| 5.3.2 电流对固液界面形态稳定性的影响 | 73 |
| 第6章 胞晶与枝晶生长 | 83 |
| 6.1 枝晶的生长过程 | 83 |
| 6.1.1 热流与凝固组织 | 83 |
| 6.1.2 枝晶形态与晶体学的关系 | 84 |
| 6.2 枝晶的生长条件和稳定性判据 | 86 |
| 6.2.1 枝晶的生长条件 | 86 |
| 6.2.2 枝晶稳定性判据 | 88 |
| 6.3 枝晶尖端曲率半径与枝晶间距 | 91 |
| 6.3.1 枝晶尖端曲率半径 | 91 |
| 6.3.2 枝晶间距 | 94 |
| 6.4 枝晶的二次臂间距 | 111 |
| 第7章 多相合金中的晶体生长 | 117 |
| 7.1 共晶生长 | 117 |
| 7.1.1 共晶组织形态 | 117 |
| 7.1.2 共晶生长过程 | 119 |
| 7.2 包晶相变 | 134 |
| 7.2.1 包晶反应 | 135 |
| 7.2.2 包晶转变 | 136 |
| 7.2.3 第二相的一次介稳定析出 | 139 |
| 7.2.4 包晶反应产物侧向生长速度 | 140 |
| 第8章 偏析 | 148 |
| 8.1 微观偏析 | 148 |
| 8.2 宏观偏析 | 150 |
| 8.2.1 宏观偏析的判别式 | 151 |
| 8.2.2 流动速度与方向对宏观偏析的影响 | 153 |
| 8.2.3 减小宏观偏析的措施 | 155 |

第1章 液态金属结构与控制方法

金属凝固是液态到固态的相变过程，液态金属的性质会直接影响到凝固过程，并对凝固过程的影响而影响到凝固组织，从而对金属材料的性能产生影响。为此，在研究凝固过程之前有必要了解液态金属的性质与特性，以便更好地理解金属凝固过程。液态金属的许多性质与特性都与金属凝固过程直接相关，更直接的是液态金属结构，所以这里只对液态金属的结构与控制方法加以介绍。

日本的下地光雄^[1]、山东大学的边秀房教授等^[2]对液态金属研究的进展都专门进行过比较系统的总结，北京科技大学的胡汉起教授^[3]在金属凝固原理的教材中也做过讲解，如果想对液态金属进行深入研究，可参考上述的著作、教材或相关的文献。

1.1 液态金属结构

所谓液态金属结构，是指液态金属内原子的排列或堆砌方式。金属由固态转变成液态后，变成了更加复杂的状态。为了便于对液态金属结构的认识与研究，最初将组成液态金属的原子简化成刚性的球，然后随着研究的不断深入，逐渐发展到进入核外电子相互作用的层面来认识液态金属结构。

1.1.1 “刚性球”模型

如果将组成液态金属的原子简化成刚性的球，液态金属由纯液态原子和团簇组成，如图1-1所示。图中的纯液态原子是指原子之间的距离接近固态且远小于气态的原子，原子

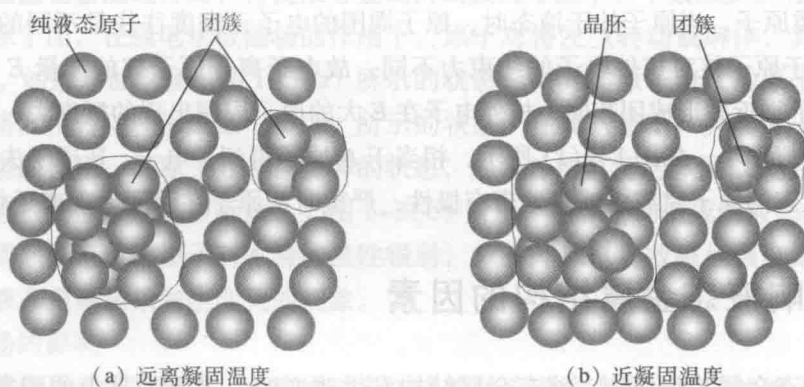


图1-1 液态金属结构“刚性球”模型示意图

之间的作用力很小，在重力作用下就能够产生变形。图中的团簇是指少量的原子组成的原子团，这种原子团内部原子的排列基本上无规律，处于混乱的堆积状态。当温度一定时，团簇的尺寸与数量基本不变，但每个团簇都处于时聚时散的动态变化过程之中。在降温过程中，团簇内原子的排列状态逐渐向有序化转变，当温度接近凝固温度时，较大尺寸的团簇转变成晶胚，如图 1-1(b) 所示，此时液态金属结构才真正地变成了“短程有序”的状态。

1.1.2 “原子对”模型

“刚性球”模型没有考虑到核外电子的作用。实际上液态金属中的原子靠近后，原子的电子轨道会重叠，核外电子对两个或多个原子的连接发挥作用。考虑到核外电子作用时液态金属的结构如图 1-2 所示。

对于同类原子，其核外电子云的密度相同，当两个原子靠近并形成团簇时，两原子周围的电子云密度仍然一致，在两个原子之间会出现共用电子，即两个原子之间电子云密度较大，如图 1-2(b) 所示。当两个原子进一步靠近时，原子的排列状态更加具有规律性，直至形成晶体，则两原子之间形成键，如图 1-2(c) 所示。由此可以确定，同类原子从纯液态到变成晶体的过程中，各个原子周围的电子云密度相同。

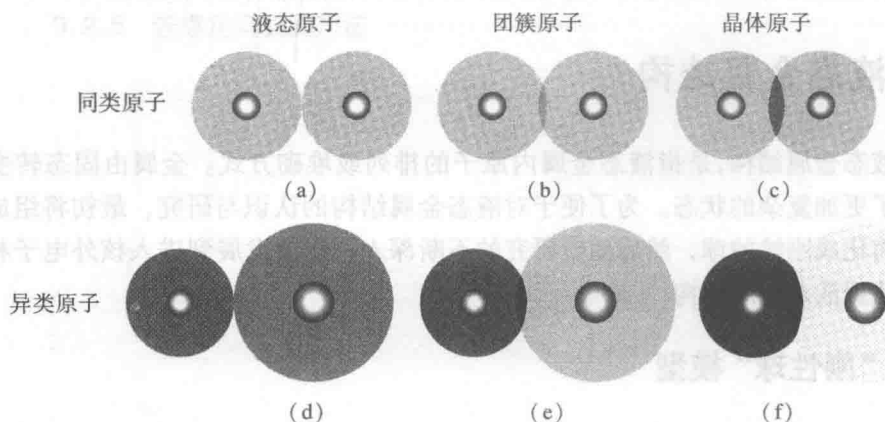


图 1-2 液态金属结构“原子对”模型示意图

对于异类原子，当原子处于液态时，原子周围的电子云密度往往是不同的，如图 1-2(e) 所示。由于原子核对核外电子的约束力不同，故电子离开原子核的能量 E 也不同。当 A、B 两个原子靠近并形成团簇时，核外电子在 E 大的原子周围出现的概率大，在 E 小的原子周围出现的概率小，如图 1-2(f) 所示，相当于 A 原子得到了电子、B 原子失去了电子的状态，这种状态的原子对或多或少地带有极性，严重时两原子在瞬间呈现离子状态。

1.2 影响液态金属结构的因素

由上述液态金属结构可知，液态金属结构发生改变时，主要是其中的团簇发生改变，包括团簇的尺寸、个数和种类。

1.2.1 温度的影响

温度越高,液态金属内每个原子的能量越高,原子就越不容易靠近,即使是已经形成团簇,团簇上的原子也容易离开团簇而变成纯液态原子。即温度越高,纯液态原子的数量越多,团簇的尺寸越小、个数越少。为此,要想得到无团簇的液态金属,需要加热到很高的温度,甚至接近汽化温度才行。相反,温度越低,团簇的尺寸越大、个数越多。

团簇内原子之间的结合力的大小与原子的种类有关,相比之下,同类原子组成的团簇内原子之间的结合力小,异类原子组成的团簇内原子之间结合力大,为此,加热时,同类原子组成的团簇先解体,冷却时,异类原子组成的团簇先形成。

如果先提高液态金属的温度,使大尺寸团簇的数量减少,而后再冷却,在冷却过程中形成新的团簇,由于团簇的形成与长大需要一定的时间,这样,可以在液态金属达到凝固点温度之前得到尺寸较小、个数较多的团簇,这个过程类似于快冷能够得到细晶粒的过程。

1.2.2 合金元素的影响

对于纯金属,液态金属内只有同类的液态原子和团簇。对于合金,每增加一个元素,液态金属内就增加一类纯液态原子、一种或几种异类原子组成的团簇。例如,在纯铝内加入硅元素形成 Al-Si 合金,则 Al-Si 合金液态金属内除纯液态原子外将出现 Al-Al, Si-Si, Al-Si 团簇;在 Al-Si 合金内加入 Cu 元素,形成 Al-Si-Cu 合金,则在 Al-Si-Cu 合金液态金属内将出现 Al-Al, Si-Si, Cu-Cu, Al-Si, Al-Cu, Si-Cu, Al-Si-Cu 团簇。

合金元素的种类越多,其液态金属内团簇的种类也就越多。合金元素加入量越多,由该元素形成的团簇的数量也就越多。

1.2.3 外场的影响

(1) 电场与磁场的影响

如果将电场或磁场作用于液态金属,电场或磁场或多或少地将能量传递给液态金属,每个原子的能量也会随之升高,将使液态金属内团簇尺寸减小、个数减少。对于图 1-2(f) 所示的异类原子团,在强电场或磁场的作用下,原子对将发生转动或解体,其变化过程如图 1-3 所示。如果外加电场呈图 1-3(a) 所示的状态,则异类原子组成的原子对在外加电场的作用下将发生转动,形成图 1-3(b) 所示的状态。在此状态下,异类原子组成的原子对受外加电场的作用,两原子处于被拉伸的状态,如果外加电场足够强、作用时间足够长,则异类原子组成的原子对将被拆散,如图 1-3(c) 所示,两原子均变成纯液态原子的状态。

由于异类原子组成的原子对本身的极性很弱,只有外加电场或磁场强度足够强时,才会发生上述液态金属结果发生变化的现象。

(2) 声场的影响

将超声波作用于液态金属,声波通过振动将能量传递给液态金属内的原子,将促使液态金属内团簇解体。同时,超声波在液态金属内形成空穴,如图 1-4 所示。

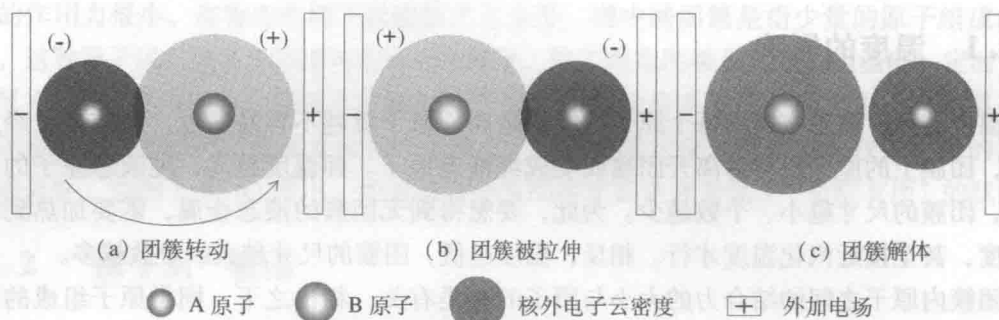


图 1-3 电场改变原子对过程示意图

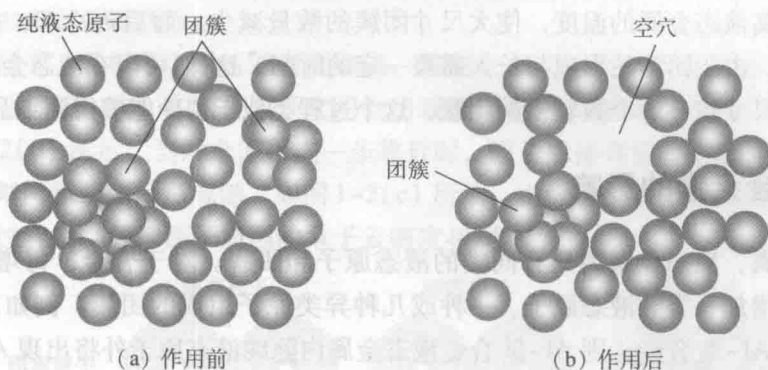


图 1-4 超声波改变液态金属结构示意图

(3) 压力的影响

对金属液体施加高压，在压力的作用下，金属或合金的熔点温度升高，在温度不变的情况下，相当于金属液体的温度更接近凝固温度，液态金属中团簇的尺寸增大、数量增多。在压力的作用下，已经进入团簇的原子就不容易脱落而成为纯液态原子，相反，纯液态原子一旦与团簇相遇，则会成为团簇原子，有利于促进团簇的长大。

1.2.4 液态金属结构的检测方法

人们总是希望确定液态金属结构是否发生了变化，这就涉及检测的问题。常用的方法有两种，一是 X 射线或中子衍射，二是用凝固组织中的信息反推法。

(1) 液态金属 X 射线或中子衍射

液态金属 X 射线或中子衍射方法可以得到液态金属中原子的配位数、原子间距等信息。但是这两种方法检测液态金属结构都比较困难。中子衍射的方法设备复杂，并且需要核反应堆提供中子，实验的难度很大。X 射线衍射方法设备相对简单，但能对液态金属进行 X 射线衍射的设备很少。

关于用 X 射线衍射方法研究液态金属结构，可参考边秀房等编著的《金属熔体结构》一书，书中给出了液态金属 X 射线衍射原理、检测结果的处理方法及多种合金的实验结果。

Kasprzak 等人^[4]在 710 ~ 520℃ 温度区间，对 Al-19% Si 合金进行中子衍射，结果如图

1-5 所示。研究结果显示,在 710℃ 时(此时 Al-19%Si 合金处于液态)就有 α -Al 和 Si 的衍射峰出现,并且随着温度的降低,其峰值逐渐加强,由此得出,对于过共晶铝硅合金液体中至少有 α -Al 和 Si 团簇的存在。

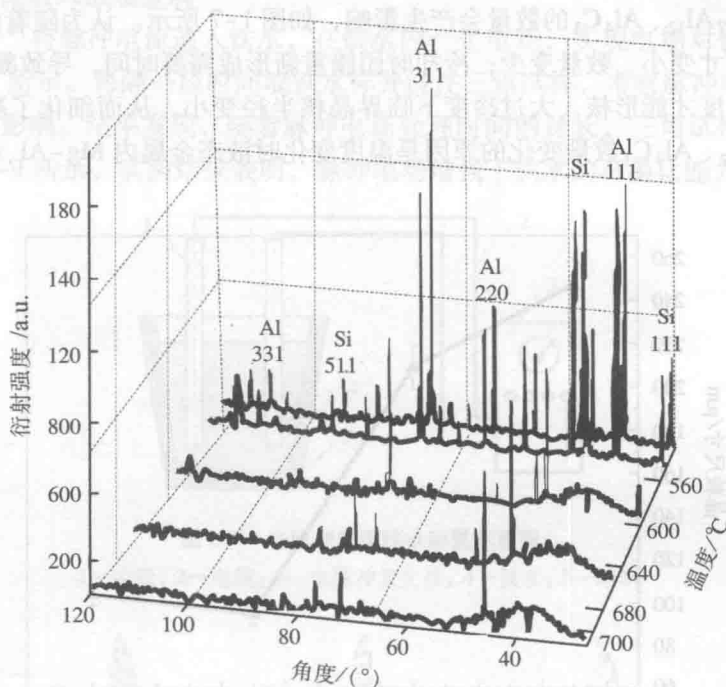


图 1-5 Al-19%Si 合金中子衍射结果

(2) 用凝固组织中的信息反推法

液态金属结构和凝固组织有一个很好的对应关系,即液态金属中团簇尺寸越大、个数越多,凝固组织越细小;异类原子组成的团簇容易形成化合物相,这类团簇越少,凝固组织中化合物相的数量越少。在其他条件不变的条件下,只对液态金属进行处理,根据凝固组织的变化情况可以定性地推断液态金属结果发生了何种变化。例如,铁水中加 Si 后,铁水的石墨化能力增强,其原因为加 Si 后铁水中 Fe-C 原子团簇数量减少, C-C 原子团簇增多,铁水中的碳容易以石墨的形式析出,组织中 Fe_3C 数量减少。尽管这种方法不够精确,但也是常用的方法之一。

1.3 控制液态金属结构技术

通过控制液态金属结构来控制凝固组织的方法逐步引起人们的重视,从而形成了金属熔体过热处理、脉冲电场处理和超声波处理等技术。

1.3.1 液态金属过热处理

人们研究液态金属过热对铝合金、Mg-1.5Si-1Zn 等合金的影响发现^[5,6],液态金属过热处理可以细化铸态组织,故液态金属过热处理已经成为一种简单且比较有效地细化晶粒

的方法。Chen 等人^[7]将 AZ31B 镁合金液体分别加热到 750℃, 800℃, 850℃, 900℃, 然后将其在 $\phi 60\text{mm} \times 110\text{mm}$ 水冷金属型内冷却, 发现处理温度越高, 凝固组织越细, 如图 1-6 所示。由不同温度处理后 AZ31B 镁合金的 XRD 图谱可以确定, 液态金属过热处理温度对凝固组织中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_4C_3 的数量会产生影响, 如图 1-7 所示。认为随着温度的提高, 液态金属中团簇尺寸变小、数量变少; 冷却时团簇重新形成需要时间, 导致凝固点温度下降, 即需要大的过冷度才能形核, 大过冷度下临界晶核半径变小, 从而细化了凝固组织。凝固组织中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_4C_3 数量变化的原因是温度变化时液态金属内 Mg-Al、Al-Cu 团簇发生变化的结果。

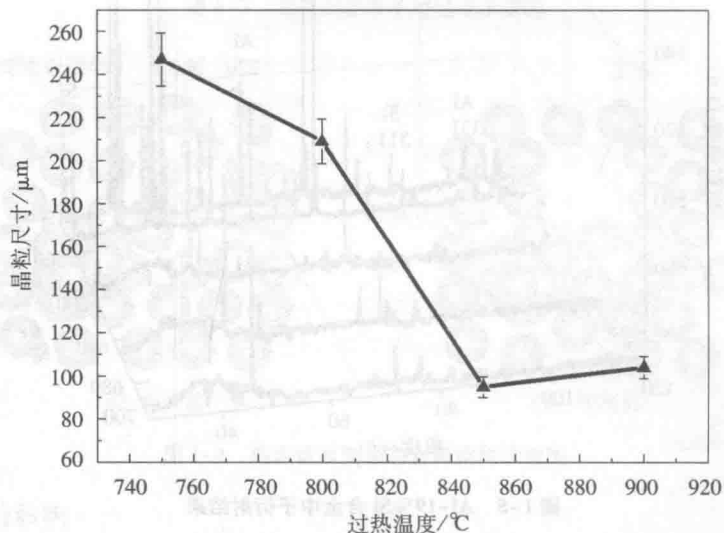


图 1-6 液态金属过热温度对 AZ31B 镁合金晶粒尺寸的影响

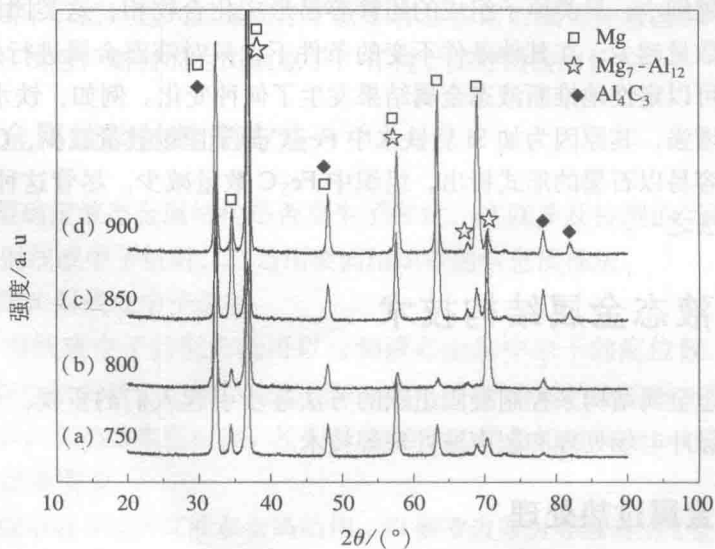


图 1-7 AZ31B 镁合金的 XRD 图谱

1.3.2 电脉冲场处理

(1) 脉冲电流通入液态金属

Chang 等人^[8]将脉冲电流通入铁水,在铁水内产生电场,实现电场对铁水的处理,实验方法如图 1-8 所示。每隔一段时间取铁水样并浇注三角试样,考察脉冲电场处理时间对断口宏观组织的影响。结果发现,随着脉冲电场处理时间的延长,三角试样断口中灰口区域增多,如图 1-9 所示,实验结果表明,脉冲电场增强了铁水的石墨化能力。

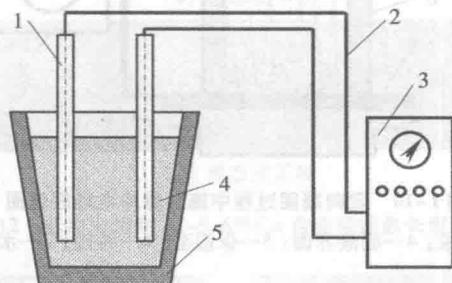


图 1-8 电脉冲处理铁水装置示意图

1—电极; 2—电缆; 3—电脉冲发生器; 4—铁水; 5—坩埚

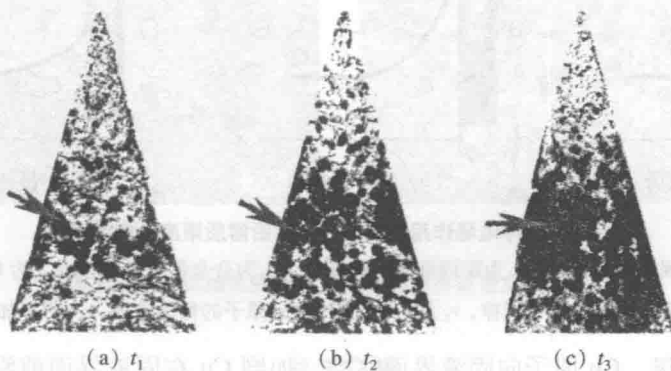


图 1-9 铸铁三角试样宽口宏观组织

($t_1 > t_2 > t_3$, 图中箭头指示区为灰口组织)

铁水由 Fe, C, Si 元素组成,根据前述液态金属结构可知,在铁水内有 Fe-Fe, C-C, Fe-C 团簇存在,在脉冲电场的作用下,其中的 Fe-C 团簇将发生图 1-3 所示的变化,即 Fe-C 团簇被脉冲电场拆散。被释放出的碳原子形成 C-C 团簇,使铁水内 C-C 团簇数量增多,为铁水中的碳转变成石墨提供了条件,从而提高了铁水的石墨化能力。这个结果也验证了前面提到的液态金属结构的“原子对”模型的正确性。

(2) 凝固过程中施加脉冲电场

Chang 等人^[9]在定向凝固过程中施加直流脉冲电场,实验方法如图 1-10 所示。对于 Al-5.6%Cu 合金,液态金属内存在 Al-Cu 团簇。凝固过程中,Cu 原子会在固液界面前沿富集,则在固液界面前沿 Al-Cu 团簇的数量也就相对较多。在电场的作用下,Al-Cu 团簇

将发生图 1-3 所示的变化, 即 Al-Cu 团簇被脉冲电场拆散, 其中的 Cu 原子在拆散力的作用下, 靠着惯性向电场的正极方向移动, 如图 1-11 所示。

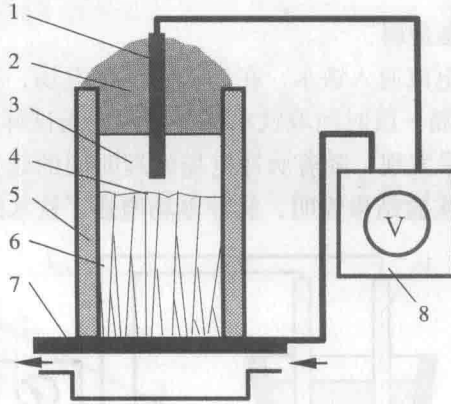


图 1-10 定向凝固过程中施加脉冲电场原理图

1—电极; 2—发热剂; 3—金属液; 4—固液界面; 5—保温套; 6—铸锭; 7—水冷底板; 8—脉冲电场发生器

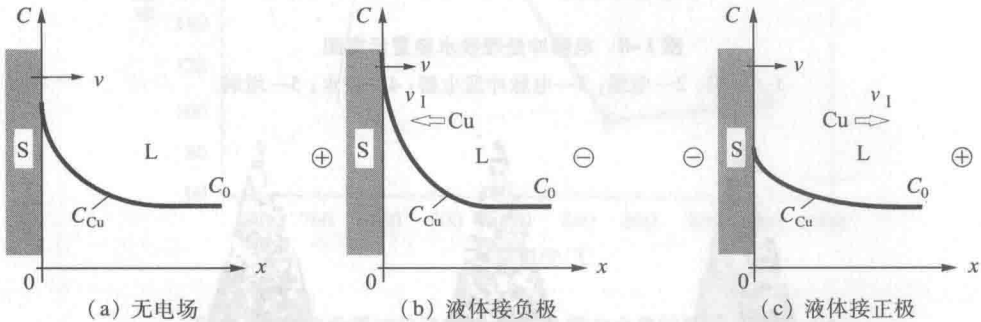


图 1-11 脉冲电场作用下固液界面前沿溶质浓度分布示意图

(v 为固相生长速度, x 为距固液界面的距离, C_0 为合金的原始浓度, C_{Cu} 为 Cu 在固液界面区前沿的分布规律, v_1 为电场引起的 Cu 原子的移动速度, + 为外加电场)

如果液体接负极, Cu 原子向固液界面移动, 加剧 Cu 在固液界面前沿的富集程度, 将阻碍柱状晶的生长; 如果液体接正极, Cu 原子向远离固液界面的方向移动, 降低 Cu 在固液界面前沿的富集程度, 将促使柱状晶的生长, 实验结果如图 1-12 所示。图 1-12 中柱状晶长度的变化证实了上述固液界面前沿 Cu 原子移动的分析结果, 同时, 再次证明了前面提到的液态金属结构的“原子对”模型的正确性。

1.3.3 熔体超声波处理

Tsunekawa 等人^[10,11]对 Al-18% Si 合金熔体施加超声波振动, 直到凝固结束, 得到初生硅 + α + 少量共晶硅组织, 如图 1-13 所示。他们认为, 超声波振动使液态金属内形成大量的空穴, 这些空穴破裂, 产生 1GPa 以上的压力, 在这个压力的作用下, 部分液态金属转变成 α 相, 但将超声波作用在连铸结晶器顶部熔体时, 组织中的 α 相只是略有增多^[12], 表明超声波在液态金属内形成空穴的数量与超声波能量及作用时间相关。

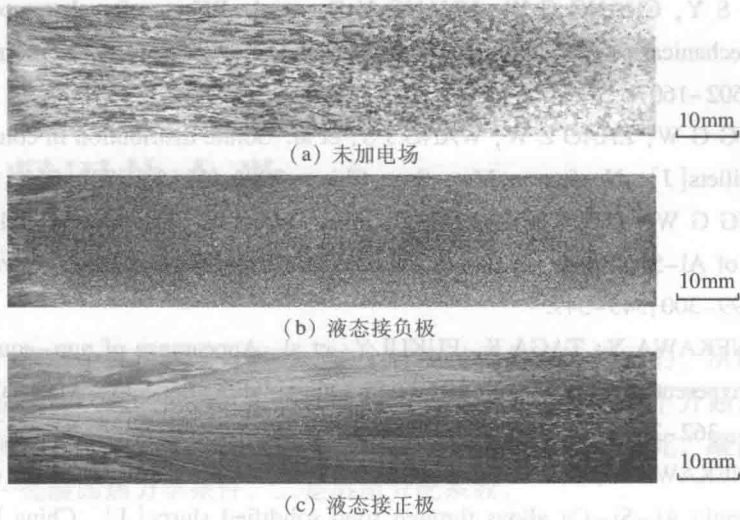


图 1-12 脉冲电场对 Al-5.6%Cu 合金柱状晶长度的影响

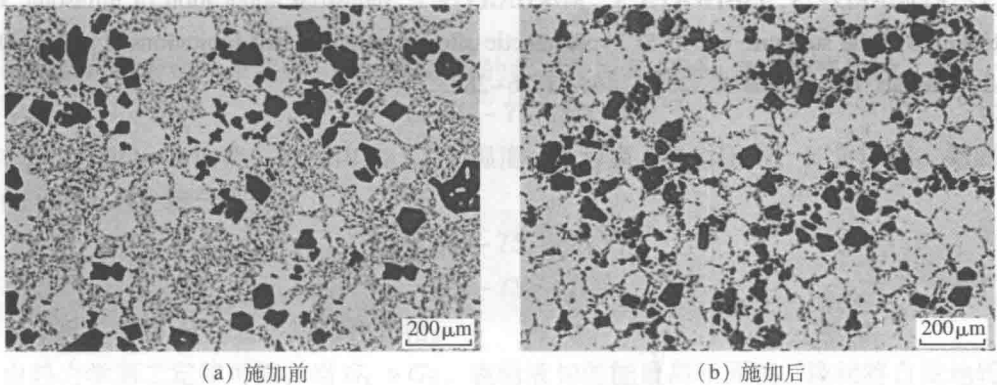


图 1-13 Al-18%Si 合金熔体施加超声波前后凝固组织

参考文献

- [1] 下地光雄. 液态金属[M]. 郭淦钊, 译. 北京: 科学出版社, 1987.
- [2] 边秀房, 王伟民, 李辉, 等. 金属熔体结构[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003.
- [3] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [4] KASPRZAK W, SEDIKO D, WALKER M, et al. Alloy composition and dendrite arm spacing in Al-Si-Cu-Mg-Fe alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42: 1854-1862.
- [5] JIE W Q, CHEN Z W, RREIF W, et al. Superheat treatment of Al-7Si-0.55Mg melt and its influences on the solidification structures and the mechanical properties[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(3): 799-806.
- [6] GU Z H, WANG H Y, ZHENG N, et al. Effect of melt superheating treatment on the cast microstructure of Mg-1.5Si-1Zn alloy[J]. J Mater Sci, 2008, 43: 980-984.