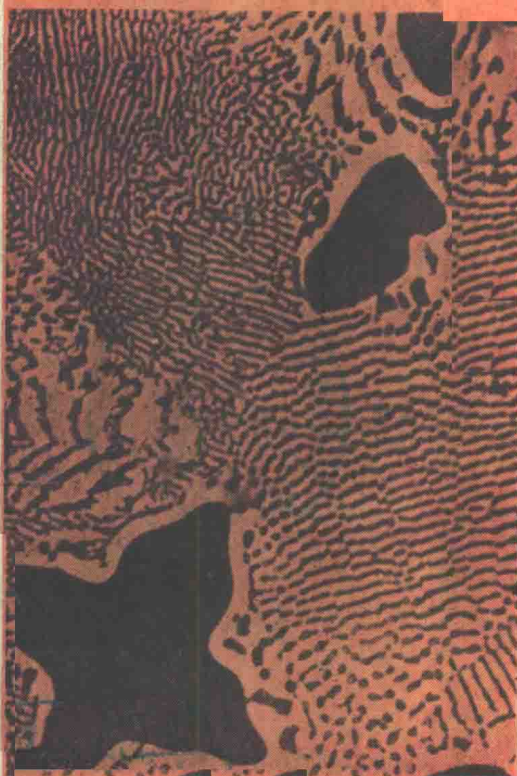


凝固与铸造

[英] G. J. 戴维斯



机械工业出版社

凝固与铸造

〔英〕G. J. 戴维斯

湖南大学陈邦迪 舒震 译



机械工业出版社

凝固与铸造

[英] G. J. 戴维斯

湖南大学陈邦迪 舒 震 译

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $6 \frac{1}{8}$ · 字数 155 千字

1981年1月北京第一版 · 1981年1月北京第一次印刷

印数 0,001—8,000 · 定价 0.77 元

*

统一书号: 15033 · 4891

前 言

金属的结晶与凝固，是铸件形成过程的中心问题，它在很大程度上决定铸件的铸态组织及某些铸造缺陷的形成，从而对铸件质量，特别是铸态机械性能，起着决定性的影响。控制凝固过程以提高铸件质量、获得所要求的组织与性能，是铸造技术的重要内容。因而，深入研究金属与合金的结晶与凝固问题，对于充实铸造过程的基本理论及发展新的铸造技术，具有重大意义。

英国 1973 年出版的“凝固与铸造”（Solidification And Casting）一书，系英国剑桥大学冶金与材料科学系的教材。书中着重讨论了作为铸造过程理论基础之一的金属与合金的凝固问题，包括液体金属的结构、晶核的形成与长大、单相及多相合金的凝固、铸件的组织及偏析等。同时，对各种铸造方法及常见的铸造缺陷，亦作了简要的介绍。作者主要从金属学的角度，比较全面地论述了金属与合金的结晶与凝固理论，基本上概括了当时在结晶与凝固领域内的主要研究成果。因受篇幅限制，对某些问题阐述比较简略，同时，对金属与合金的凝固过程与铸造条件的关系，亦未作深入阐述。

本书是根据 1978 年一机部高等学校对口专业座谈会及铸造专业教材大纲讨论会的计划进行翻译的，可作为大专院校铸造专业学生学习《铸件形成的理论基础》课程时的教学参考书，也可供从事铸造生产与科研工作的人员参考，对热加工类各专业的学生均有一定参考价值。

由于我们水平有限，译文中一定会出现不少缺点和错误，希望读者不吝批评指正。

译者

原 序

近年来,对金属凝固问题似乎研究得相当多,这是与前些年忽视此学科相比而言的。这种忽视是极不恰当的,因为,实际上,除少数能制成粉状而应用的金属外,几乎所有金属在某一阶段,都要经历液-固转变。在许多情况下,晶粒组织、成分及相的分布等特征,都是在凝固过程中形成的,而这些特征,对随后的处理及金属的性能,均有重大影响。

如果冶金师和工程师要对金属凝固后的组织和成分进行适当控制的话,则了解凝固过程的基本理论,是必不可少的。必须承认,在许多情况下,凝固机理的全部细节,仍然是不清楚的。尽管如此,现有知识仍足以有一定把握地作出一些预测。

本书旨在从发展的观点,系统而连贯地阐述凝固过程的有关知识。

开篇,将讨论液体金属的结构,然后,讨论晶核的形成及晶体的长大,进而认识影响凝固过程与凝固的溶质分布情况的一些重要参数。至此,讨论着重于原子级的或微观的过程。随后,才转入讨论凝固过程的宏观研究,包括多相凝固、偏析以及决定铸件组织的诸因素等。对控制组织的途径,将特别着重地加以讨论。

对于学习冶金学和工程学的大学生以及从事现场工作的技术人员来说,从宏观角度讨论的这些问题,可能是最重要的。不过,如果认为,可以只讨论这些工艺问题,而用不着讨论前面的凝固过程的基本理论,则是没有道理的。

接着,将阐述现有铸造方法及其步骤,并讨论铸造缺陷的特征及其形成原因与防止方法。

本书主要是为大专院校学习冶金学、材料科学以及工程学的大学生而编写的。不过,希望对于想要在凝固与铸造方面,获得

新的知识或更新原有知识的现场冶金师和工程师，本书也能提供有用的基础知识。

在本书编写中，力求处理好内容深广度与叙述简洁之间的矛盾。为了便于阅读与精简次要材料，尽量减少了对枝节问题的阐述，而使各章节的篇幅保持在恰当的范围。为了弥补不足，每章都详尽地列出了参考文献，以便一旦需要时，读者知道从何处查阅更详细的资料。此外，在附录中，还列出了参考资料目录，以指导读者查阅凝固与铸造的理论与实践两方面的原始资料。

谨对本系同事们在编写过程中所给予的帮助，特别是约翰·加兰博士的建设性意见以及多琳·罗林森女士为原稿打字，表示感谢。对于允许采用其图表的人士，也须致谢。英国铸造师学会的 G. C. 梅先生，对第八、九两章的编写，给予了不少帮助，在此表示最衷心的感谢。

〔英〕剑桥大学冶金与材料科学系

G. J. 戴维斯

目 录

前 言 原 序

第一章 液态金属	1
1.1 实验依据	2
1.1.1 熔化时的体积变化	2
1.1.2 熔化潜热	2
1.1.3 熔化熵	4
1.1.4 液体结构的衍射研究	4
1.1.5 迁移性能	6
1.2 液体结构理论	7
1.2.1 凝聚理论	7
1.2.2 点阵理论	7
1.2.3 几何理论	8
第二章 晶核的形成	11
2.1 热力学有关概念	11
2.2 均质成核	13
2.2.1 成核所需的能量	13
2.2.2 成核率	15
2.3 非均质成核	19
2.3.1 理论	19
2.3.2 成核剂	22
2.4 动态成核	24
第三章 晶体的长大	27
3.1 界面的结构	27
3.2 界面的长大	31
3.2.1 正常长大	31
3.2.2 借表面成核而长大	31
3.2.3 在缺陷处长大	32

3.2.4 通用速度方程式	32
3.3 晶体长大的缺陷	34
第四章 单相金属及合金的凝固	36
4.1 专业术语	36
4.2 纯金属的凝固	38
4.2.1 界面形态	38
4.2.2 结构效应	40
4.3 合金中的溶质重新分布效应	41
4.3.1 溶质借扩散而重新分布	42
4.3.2 在液体中完全混合	44
4.3.3 在液体中部分混合	45
4.3.4 改变长大速度的影响	46
4.3.5 实际意义	47
4.4 合金中的成分过冷	47
4.5 合金中因溶质重新分布而引起的结构效应	50
4.6 树枝状结构	58
第五章 多相金属及合金的凝固	62
5.1 共晶体	62
5.1.1 二元共晶体	62
5.1.2 三元共晶体	71
5.1.3 共晶体的变质处理	71
5.1.4 其他共晶系	73
5.2 包晶体	76
5.3 偏晶体	77
5.4 熔体中的微粒及夹杂物	80
5.5 熔体中的气体	81
第六章 铸件的组织	86
6.1 宏观组织	86
6.2 激冷区	89
6.3 柱状晶区	90
6.4 等轴晶区	93
6.5 等轴晶区的形成理论	94

6.6 铸造合金晶粒组织的控制	96
6.6.1 成核过程的控 制	
6.6.2 动态晶粒细化	100
6.7 熔焊焊缝的宏观组 织	102
第七章 偏析	107
7.1 显微偏析	108
7.1.1 胞状偏析	108
7.1.2 枝晶偏析	109
7.1.3 晶界偏析	111
7.2 宏观偏析	112
7.2.1 比重偏析	112
7.2.2 陆维-索罗效应	113
7.2.3 正偏析	113
7.2.4 反偏析	114
7.2.5 通道偏析	115
7.2.6 带状偏析	116
7.3 铸锭中的偏析	118
第八章 各种铸造方法及其步骤	122
8.1 基本概念及专业术 语	122
8.2 砂型铸 造	125
8.2.1 型砂	125
8.2.2 芯砂	125
8.2.3 造型方法	125
8.2.4 优缺点	126
8.3 砂型铸造的发展	128
8.3.1 水泥砂造 型	128
8.3.2 水玻璃砂 CO ₂ 硬化法	128
8.3.3 自硬砂法	129
8.4 壳型铸 造	130
8.5 石膏型铸 造	133
8.6 熔模铸 造	133
8.7 永久型铸造 (金属型铸造)	138

X

8.7.1 凝壳铸造	138
8.8 压力铸造	139
8.9 离心铸造	142
8.10 实型铸造	142
8.11 连续铸造	143
8.12 对各种铸造方法的评价	147
第九章 铸造缺陷	151
9.1 气孔	151
9.2 冷隔	157
9.3 收缩裂纹	157
9.4 披缝	161
9.5 氧化物夹杂及夹渣	163
9.6 缩孔	164
9.7 浇不到	167
9.8 小结	168
附录	170
一、非均质成核中界面能与接触角之间的关系	170
二、在液体中完全混合的情况下,凝固后试棒中溶质的分布	171
三、参考书目选择	173
内容索引	175

第一章 液态金属

任何铸造方法的凝固过程，都是从金属或合金的液态开始的。液态金属的结构和性质，在某种程度上，会影响初期的成核过程。因此，学习凝固与铸造问题时，最好从讨论液体金属开始。

科学上对物质液体状态的认识，远远落后于对气体状态和固体状态的认识。由于十八及十九世纪科学的发展，对气体状态已能比较清晰地用数学式来表示。可以认为，理想气体中的原子或分子，基本上象是一些弹性球。在低压及中压下，这些原子或分子运动距离的平均值，与其尺寸相比是很大的，故各原子或分子间的相互作用，大都可以忽略不计，并且气体的所有性质都可由某一有代表性的原子或分子的运动特性与原子或分子总数的乘积来确定，这就是经典气体运动论的实质。在高压下，由于原子间的相互作用已不容忽视，而且各原子或分子本身所占据的体积也不能忽略，因而就遇到了一些困难。对此，曾作过种种探讨，其中最著名的或许是范德瓦尔 (van der Waals') 公式。该经典状态方程

$$pV = RT$$

可改写为

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

两式中， p 是压力， V 是克分子体积， R 是通用气体常数， T 是绝对温度。在第二式中， b 是与原子或分子的体积有关的常数， $\frac{a}{V^2}$ 项系考虑原子或分子间的相互作用。在这种情况下，也可将组元集合体基本的多体问题，作为单体问题来处理，即对许多看来是相同的组元求和，从而克服解多体问题的困难。

另一方面,直到廿世纪初,衍射技术才清楚确定,在晶体物质的结构中,原子或原子团在空间上是按规则的几何图形排列的。在此之前,要认识固体状态,一直是困难的。显然,在固态下,必须考虑各原子间的相互作用。不过,由于各原子的相对位置是一定的[⊕],所以,某一原子与相邻原子的相互作用力,就可以估算出来。于是,集合体的所有性质,都能用将所有原子性质相加的办法来确定。在此,多体问题再一次看作是单体问题之和而得以解决。

对液体的研究则遇到了困难,因为,实质上这是真正的多体问题。相邻原子间的相互作用,必须予以考虑,但原子的相对位置不能明确规定,因为,通常任一原子其四周的原子排列状况,与别的原子相比,总是有所不同的。研究液体状态的主要途径有二,将液体看作是浓缩的气体或者是较为无序的固体。最近,还有将液体状态看作是原子或分子的某种堆聚物,而从几何概念上加以研究。

在阐述这些理论之前,最好先讨论一些实验结果。因为,各种理论对此都必须尽可能给予解释。

1.1 实验依据

1.1.1 熔化时的体积变化

表 1.1 列出了若干常用金属及其晶体结构、熔点和熔化时的体积变化。可以看出,除少数结构不紧密的金属,熔化时有少量的收缩外,在大多数情况下,都有 3~5% 的膨胀。

1.1.2 熔化潜热

表 1.2 列出了几种常用金属的熔点、沸点、以及相应的熔化潜热、汽化潜热值。根据这些数据,计算出了汽化潜热与熔化潜热的比值。在所有情况下,此比值都很大。以面心立方晶格的铝

⊕ 原子的位置可以简单地认为是原子中心的中间位置。实际上,因为原子通常不断地进行着热振动,所以,就平均而言,这才是正确的。作为严格的论述,必须假定固体处于 0K,而使原子“停止”运动。

表1.1 某些常用金属熔化时的体积变化^a

金属名称	晶体结构	熔点 °C	熔化时的体积变化%
铝	面心立方	660	+6.0
金	面心立方	1063	+5.1
铈	密排六方	420	+4.2
铜	面心立方	1083	+4.15
镁	密排六方	650	+4.1
镉	密排六方	321	+4.0
铁	体心立方/面心立方	1537	+3.0
锡	四方	232	+2.3
锑	三方	631	-0.95
镓	面心斜方	30	-3.2
铋	三方	271	-3.25
锗	金刚石型	937	-5.0

^a 摘自斯奈德 (Schneider) 及海米尔 (Heymer) 的资料¹。

表1.2 若干常用金属的熔化潜热及汽化潜热^a

金属名称	晶体结构	熔点 (°C)	熔化潜热 ^b (L_m)	沸点 (°C)	汽化潜热 ^b (L_b)	$\frac{L_b}{L_m}$
铝	面心立方	660	2.5	2480	69.6	27.8
金	面心立方	1063	3.06	2950	81.8	26.7
铜	面心立方	1083	3.11	2575	72.8	23.4
铁	体心立方/面心立方	1536	3.63	3070	81.3	22.4
铈	密排六方	420	1.72	907	27.5	16.0
镉	密排六方	321	1.53	765	23.8	15.6
镁	密排六方	650	2.08	1103	32.0	15.4

^a 摘自史密塞尔斯 (Smithells) 的资料²。

^b 潜热单位为 kcal mol^{-1} 。

为例，使液体中的原子完全分离而形成汽相所需的能量，大约是固相转变为液相所需能量的 28 倍。

固相中铝原子的配位数是 12，而汽相中则为零。固-汽转变中的潜热是用来破坏 12 个最邻近的键。其中，大约只有半个最邻近的键，是在熔化时消失的。由此可见，熔化时配位数的变化，是很小的。对于结构不紧密的半金属或非金属以及复杂的固体物质，无疑地，情况比较复杂，然而，这一结论仍是合理的。

1.1.3 熔化熵

表 1.3 所列为上述金属从室温至熔点的熵变以及熔化熵的比较表。这些数值表明，熔化时熵的增加是较大的，还应特别考虑到，配位数的变化很小。这说明，熔化时有序度大为降低，而原子间距或最邻近原子的数目，并没有很大变化。

表 1.3 一些常用金属加热时的熵变^a

金属名称	从 298K 到熔点的熵变 ^b ΔS	熔 化 熵 ΔS_m	$\frac{\Delta S_m}{\Delta S}$
镉	4.53	2.46	0.54
锌	5.45	2.55	0.47
铝	7.51	2.75	0.37
镁	7.54	2.32	0.31
铜	9.79	2.30	0.24
金	9.78	2.21	0.23
铁	15.50	2.00	0.13

a 摘自胡尔特格伦 (Hultgren) 等人的数据³。

b 熵的单位为 $\text{cal mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

1.1.4 液体结构的衍射研究

人们已用 X-射线和中子射线对液体进行了衍射研究 (例如金里希⁴ (Gingrich) 的观察)，测定结果是一致的。我们将只讨论 X-射线衍射法所得的结果。

用单色射线所得到的液体 X-射线照片，是由一系列有点发散的光环所构成。衍射束的强度是 $\sin \theta / \lambda$ 的函数，可用显象密度测定术测得，但更普遍地，是用晶体衍射仪直接测得的 (图 1.1)。

图中, 有两个轮廓相当分明的峰值。应当指出, 此二峰值, 与同一材料用固态粉末照片所获得的衍射线的位置, 在一定程度上, 是相对应的。很可能,

应用一定的分析方法⁷, 并对不相干的散射进行必要的修正⁸, 就可确定出液体金属的径向分布函数 $\rho(r)$ 。径向分布函数表示距某一参考原子的径向距离为 r 处, 单位体积的原子数。图 1.2 是从图 1.1 所得到的径向分布函数。此图同样表明, 几个主峰值与固态晶体的径向密度是相对应的。由于原子间的相互排斥作用, 故直至径向距离将近等于原子半径之处, $\rho(r)$ 皆为零。径向距离很大时, $\rho(r)$ 等于液体的

容积密度。液体的平均配位数, 可从此曲线的积分求得⁹。表 1.4 为液体衍射研究所得的数据及与晶体物质相应数据的对比。大体上可以认为:

(a) 液体中原子的平均间距比固体稍大;

(b) 液体中的配位数比固体要小, 通常在 8~11 的范围内。

这些数据是对液体结构进行直接测试的结果。值得指出的是, 这与前节从热化学数据所得出的结论, 相互有密切的关系。

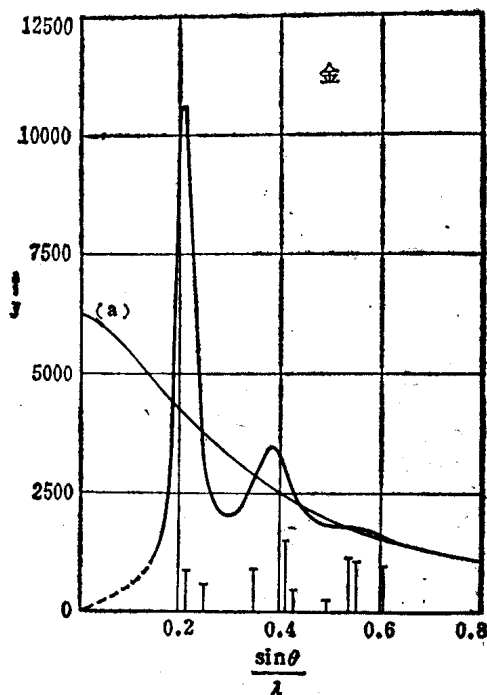


图1.1 1100°C时, 液态金的 X-射线衍射强度
曲线 (a) 是原子结构因数的平方。图中底部
表示出在结晶金的粉纹中的线条 (芬亚德按亨
达斯 (Hendus) 的资料⁹改绘⁹)

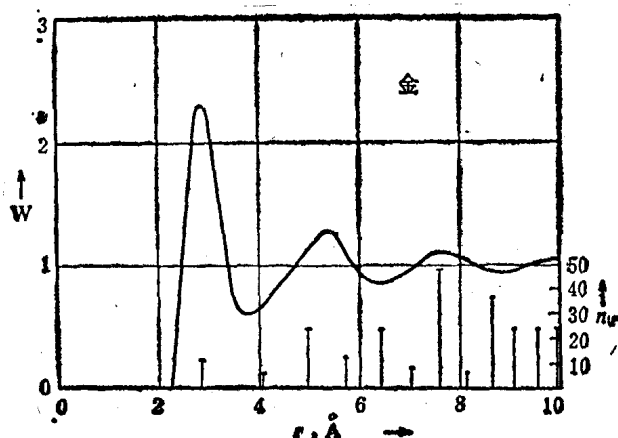


图1.2 液态金的径向密度函数

W 是径向分布函数密度 $\rho(r)$ 对容积密度 ρ_0 的比值。结晶金的径向密度，用图底部的垂线来表示（芬亚德按亨达斯的资料^a改绘^b）

表1.4 用衍射法测得的液体金属及固体金属的结构数据的比较^a

金属名称	液 态		固 态	
	原子间距	配位数	原子间距	配位数
铝	2.96	10~11	2.861	12
锌	2.94	11	2.65 2.94	6 6
镉	3.06	8	2.97 3.30	6 6
金	2.86	11	2.88	12

^a 摘自芬亚德^b (Vineyard) 的数据。

1.1.5 迁移性能

为了完整起见，我们应该讨论液体金属中的迁移现象，特别是它们不能承受剪切应力这一重要性能。当然，任何完善的理论都应能解释这些性能。就讨论凝固过程而言，可以说，主要考虑的是扩散系数和流动性。不过，这些是液体的固有性能，虽然它们也影响凝固过程，但对凝固初期，并不像上述与结构参数有关

的那些因素，影响那样显著。扩散系数，在新相长大时，对溶质的重新分布有相当大的影响。就与铸造过程整体的关系而言，流动性也是重要的。此二因素，在后面的章节中，将更详细地加以讨论。同时，对液体金属迁移性能的全面论述，读者可参考普赖德 (Pryde) 及马奇 (March) 的专著^{10, 11}。

1.2 液体结构理论

前面提到，液体结构理论可以分为：凝聚理论（将液体看作是浓缩气体）、点阵理论（将液体看作是无序固体）及几何理论。

1.2.1 凝聚理论

这类理论都是从气体运动论出发，通过修正后的状态方程式，例如范德瓦尔方程式，力求校正在浓缩气体中原子或分子间的作用力（因各组元极为靠近而产生）的影响。博尔恩 (Born) 及格林¹² (Green) 仿效柯克伍德¹³ (Kirkwood) 的分析方法提出了一组适于描述液体运动论的分子分布函数。不过，这组方程在数学上是复杂的，在实际应用方面也没有多大成效。

1.2.2 点阵理论

这类理论的出发点，都是以不同方式将缺陷引入晶体点阵中。现已探讨了好几种可能的理论，其中最恰当的有：

(a) 晶胞理论^{14, 15} 此理论将熔化视为有序-无序反应。反应中，原子仍被限制在点阵位置附近，但是，可以独自作随机振动。

(b) 孔穴或空洞理论^{16, 17} 这种理论将液体看作是大量空位的一种伪点阵。

(c) 有效结构理论¹⁸ 根据这种理论，液体状态可用似晶组分与似气组分之间的配分关系来表示。

从这些不同的途径，得出了若干有成效的结果。但是，由于这类理论都是在某种程度上以长程有序的点阵构造为基础的，而这种构造在液体中并不存在，这就给它带来了致命的弱点。例如，点阵理论，对于熔化所引起的熵变，总是估计过低，这就是坚