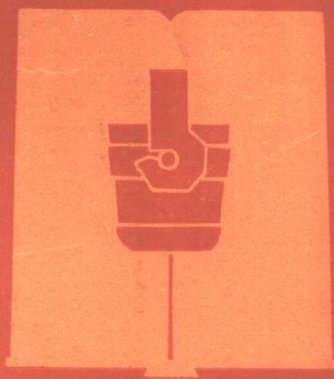


• 高等学校教学用书 •

定向凝固共晶材料

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书
定向凝固共晶材料

W.库兹 P.R.萨姆 著
李新立 译 赵锡霖 校
责任编辑 张 泉

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街高碑店北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行
冶金测绘印刷厂排版
冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张12 字数316千字
1989年11月第一版 1989年11月第一次印刷
印数00,001~1,300册
ISBN 7-5024-0207-1
TG·28 (课) 定价2.85元

原 序

共晶材料很早以铸铁和其他各向同性铸造材料形式问世。近十五年来,定向共晶凝固已在世界各地发展成为一个崭新领域。这种新技术的首批产品已经投入市场。在这方面获得的新知识也已成功地推广应用到传统的铸造技术中。

作者以此为背景做初步总结。本书旨在:

- 1.以手册形式总结当前的研究和开发认识水平,着重阐明这些新材料的应用可能性;

- 2.为提炼出特别重要、但尚不熟悉领域的精髓,并为指出进一步研制方向提供参考;

- 3.为材料科学的学生和其他对此领域感兴趣(他们想深入了解原位复合材料的凝固和性能)的人们,如铸造车间的工程技术人员提供一部教科书。

为达上述目标,在理论阐述方面,选择定性阐述方法,并尽量采用空间推理和物理论证以说明问题的本质。同时,也不忽视当前的理论状况。此外,强调理论知识的实际应用可能性。但整个领域发展如此迅速,以致难以提供最终论断。

本书结构基于如下构思:对结构元件提出的要求决定了所用材料应具备的性能(第8章)。这些性能取决于材料的组织,而其组织又取决于相的类型和形态,也就是取决于合金系(第2章)和相变动力学(第3至6章)。只有采用相应的制造方法,才能得到所需的合金系。

继第1章一般性概述之后,接着第2章总结了测定相图的不常用的计算和实验方法,这是从事合金研制的材料科学工程技术人员所关心的问题。第3章试图一般性地讨论对共晶颇为重要的相界面。本章和第4章(形核)、第5章(晶体长大)以及第6章(组织稳定性)有许多联系,因此把这几章放在前面。第4章先叙述晶体长大

过程，并深入阐述共晶合金的形核问题。形核现象的讨论比较简短（因为在定向凝固时起次要作用）；而第5章则深入论述原位复合材料的长大及其组织。第6章阐述共晶组织的稳定性，侧重论及高温性能和高温用途，并阐述这种材料的析出硬化问题。第7章论述制造方法，虽以第5章的论述为重要依据，但仍可作为实验工作的指南；重点放在对凝固颇为重要的对流问题。在论述性能和用途的第8章中，针对每一类性能，简述了可专门用于原位复合材料的理论关系之后，介绍了结果并将其与应用进行了比较。本章述及尚未深入研究的领域，因此带有讨论性质。第9章展望了未来一些重要的研究方向。

附录中内容丰富的附表可供快速查阅现有已知的定向凝固共晶系（包括300多种定向凝固的共晶）。书后附有各章有关领域的参考文献，以便于更全面地了解该章的情况。

对本书做出有益贡献的有下列各界人士：许多构思过程得益于与在洛桑瑞士联邦工业大学讲学的E.R. Thompson博士以及J.D. Livingston博士的共同讨论。提供宝贵意见的有：G.A. Cooper博士、P. Döme博士，W. Köster教授、博士，M. Lorenz博士以及B. Lux博士。提供未发表研究结果的有：W. Albers博士，H. Gleiter教授、博士，E.E. Laufer博士，F.D. Lemkey博士，J.D. Livingston博士和E.R. Thompson博士。积极参与各章工作的有洛桑瑞士联邦工业大学材料科学系的下列同事：D.J. Fisher, R. Glardon, P. Henriques和G. Zambelli。Brown Boveri研究所的领导，尤其是V. Schnörr教授、博士，A.P. Speiser教授、博士和F. Groß博士对本书作者之一（P.R. 萨姆）的编写工作给予了大力支持。谨对上述诸位的贡献表示深切谢意。

W.库兹●和P.R.萨姆●

1974年冬于洛桑和海得堡

● W.库兹博士：洛桑，瑞士联邦工业大学材料科学系教授；

● P.R.萨姆博士、工程师：Brown Boveri & Cie公司海得堡中心研究实验室材料科学研究室主任

校 者 序 言

材料科学为现代高科技重要支柱，对我国国民经济的发展有重要战略意义。近年各国大力开展材料科学的基础理论、数学模拟以及生产方法研究。随金属材料、非金属材料、陶瓷材料以及高分子、生物仿生、无定形，光电、超导、半导体、纤维、特殊功能材料的交叉发展，复合材料别具特色，有着广阔的发展前途。

本书著者为欧洲共同体联合开发新材料研究机构的成员。该书的出版，颇受好评，对促进复合材料组织、性能、共晶系列、定向凝固方法的系统研究，作出了贡献。

我国近十年来在材料科学领域的研究和新材料开发及生产，取得了很大成绩。为促进我国复合材料的蓬勃发展，更多地培养复合材料人材，超赶世界先进水平，特译此书，奉献给我国对复合材料感兴趣的广大读者。本书较系统地论述了晶体形核、长大以及相变动力学、热力学，特别善于理论结合实际生产，提供了许多共晶复合材料，定向凝固的相应制造方法及其原理。本书可作大专院校材料科学和金属学专业的教科书或教学参考书，以及从事复合材料科研工作者的参考书。

赵锡霖

北京科技大学材料科学与工程系教授
(原北洋大学冶金系，清华大学化工系教授)

目 录

第1章 概论	1
1—1 用作复合材料的定向凝固共晶	1
1—2 历史	4
第2章 相图	7
2—1 共晶平衡	7
2—1—1 共晶及有关反应	7
2—1—2 合金的热力学	12
2—2 复杂相图的测定	21
2—2—1 共晶点的估算	22
2—2—2 统计学方法	27
2—2—3 多元系的准确测定	28
第3章 界面	32
3—1 共晶中界面的作用	32
3—2 界面模型概述	34
3—2—1 界面的热力学	34
3—2—2 对界面能的某些重要作用	38
3—3 固—液相界的结构	47
3—4 共晶中的 $\alpha - \beta$ 界面	52
第4章 形核	64
4—1 共晶相的均匀形核	65
4—2 共晶相的不均匀形核	69
4—3 共晶体合金的无形核凝固	77
第5章 长大	80
5—1 共晶长大的原理	80
5—1—1 固—液相界的原子过程	80
5—1—2 扩散决定的长大	84

5—2 共晶组织及其影响	99
5—2—1 相的形态学	103
5—2—2 共晶长大的耦合度	106
5—2—3 成分过冷	117
5—2—4 一般的稳定性问题	124
5—2—5 组织的完整性	129
5—3 近共晶和非共晶复合材料的长大	130
5—3—1 等温反应	132
5—3—2 部分等温反应	142
5—3—3 非等温反应	144
5—3—4 其他反应	146
第6章 高温下的组织稳定性	147
6—1 利用溶解度的变化对组织进行变性处理	149
6—2 由界面决定的熟化过程	153
第7章 定向凝固方法	160
7—1 方法的原理	164
7—1—1 坩埚材料和坩埚形状	164
7—1—2 热流方向	165
7—1—3 凝固速度和温度梯度	168
7—1—4 熔体中的对流	173
7—2 定向凝固的方法	184
7—2—1 正常的定向凝固(布里奇曼-施托克布格尔法)	186
7—2—2 区域熔炼	187
7—2—3 丘克拉斯基方法	189
7—2—4 连续和半连续方法	191
7—2—5 精密铸造	193
7—2—6 局部定向凝固	197
7—2—7 薄膜长大	197
7—2—8 定向固体转变	199
第8章 性能和应用	200

8—1 高温材料	201
8—1—1 强度	210
8—1—2 断裂功	223
8—1—3 交变应力疲劳强度	233
8—1—4 阻尼性能	242
8—1—5 蠕变强度极限	244
8—1—6 超塑性	251
8—1—7 化学表面稳定性	255
8—2 电工材料	263
8—2—1 半导体	264
8—2—2 普通导体	266
8—2—3 超导体	267
8—2—4 电子发射	273
8—3 磁性材料	275
8—3—1 永磁材料	275
8—3—2 软磁材料	279
8—4 光学材料	280
8—5 叠加性能 (Synergetische Eigenschaften)	
和用途	285
8—5—1 热电效应	285
8—5—2 电磁效应	286
8—5—3 热磁效应	291
8—5—4 叠加效应的其它示例	291
8—6 其它潜在用途	293
第9章 展望	296
参考文献	300
附 录	324
I. 定向凝固共晶体一览表	324
二元金属共晶	325
伪二元共晶	348

单变度共晶.....	353
三元金属共晶.....	357
四元共晶.....	360
二元, 伪二元和三元盐共晶体.....	360
陶瓷—金属共晶.....	363
陶瓷—陶瓷共晶.....	366
有机共晶.....	369
II. 常用量	371

第 1 章 概 论

1 - 1 用作复合材料的定向凝固共晶

复合材料往往具有常用合金所不能满足的性能。这些材料中总有两相或多相并存,因此,可以最好地发挥各相性能相互补充的作用。

一种材料,只有在组织成分的尺寸小于工件尺寸、而晶格中的相互作用并不突出时,才称为复合材料(或称为复合体)。按此定义,电镀金属板或集成电路以及析出硬化合金均不属于复合材料范畴。

复合材料类别中的一重要区分标志是性能的各向同性或各向异性。各向异性复合材料,在相的形状和排列方面自由度最大,因此可以实现极不同的性能组合。这就是过去十年为什么纤维增强材料如此受重视的原因。

对钢筋混凝土、碳纤维增强的铝等的行为往往可按理想混合物(相互补强作用)概念加以描述,但对“原位复合物”[●]这一大类材料(其中包括定向凝固共晶),就行不通了。由于原位复合材料组织成分微细($0.1 < \lambda < 100 \mu m$),故只有同时用宏观的(混合物)和微观的(相互作用)方法加以探讨才能了解其性能。因此,本书论述的各向异性共晶复合材料,介于所谓人造复合物和多相合金之间。这种论断清楚地表明,定向凝固的共晶,作为新的一类材料对于发展特殊性能和用途具有重大意义。这也说明近几年来这类材料日趋重要。

原位制造方法,尤其是定向凝固是一种比较易于控制、又能获得所需性能的简单方法。由于主要和产生各向异性组织的定向凝固

● 原位制造方法可理解为复合物的所有相都由原来基体中析出,例如,共晶凝固或共析合金的转变时就是这样(图1-1,参见表5-1)。

有关，故称为共晶复合材料。但本书一些章节也提到各向同性的共晶材料。

在多相材料这一类中，共晶是一特殊情况。人造复合材料由多种组元组成，而共晶合金则要满足下列平衡条件：

$$\text{熔体 } S = \alpha \text{ 相} + \beta \text{ 相}$$

换句话说，两个各自相区别的相一起由熔体结晶。这既是共晶的优点，也是其缺点：优点在于复合物的组织成分接近热力学平衡，且相界面结合较强（低能量）；缺点在于体积分量和合金成分不能任意选择。

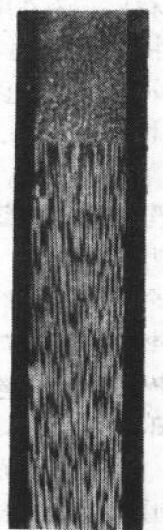
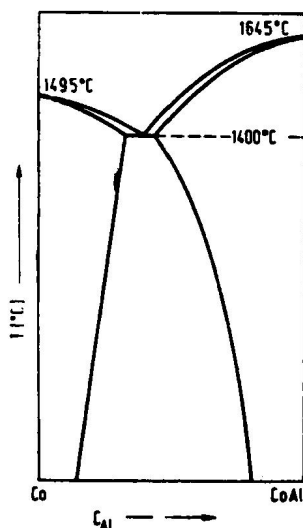


图 1 - 1 具有定向组织的 Co - CoAl 共晶

在各类材料中都出现共晶复合材料（表 1 - 1）。表面看来可能认为，共晶合金发展的局限性很大，因为每种系统只有少数共晶合金可供利用。但假如周期表中以 70 种金属计算，并假定每一个二元组合有 1.6 个共晶，则 70 种金属的所有可能发生的组合数为 3860。如果将三元或多元系中的准二元共晶、具有单变度共晶反应的多元合金、三元共晶和导致类似复合物的许多非共晶反应也补算在内，

表 1-1 具有共晶反应的各类材料

组 合	例
M—M	Cr—Ni
M—IM	Co—Sm ₂ Co ₁₇
M—HI	Au—Si
M—O	W—MgO
M—IV	Mn—MnCl ₂
IM—IM	Ni ₃ Al—Ni ₃ Nb
IM—HI	NiAs—Cd ₃ As ₂
HI—HI	SnSe—SnSe ₂
O—O	ThO ₂ —Al ₂ O ₃
OV—OV	CBr ₄ —C ₂ Cl ₆
OV—IV	CBr ₄ —GeBr ₄
IV—IV	NaCl—NaF

表中：M = 金属；IM = 金属间化合物；HI = 半导体；O = 氧化物；
OV = 有机化合物；IV = 离子化合物。

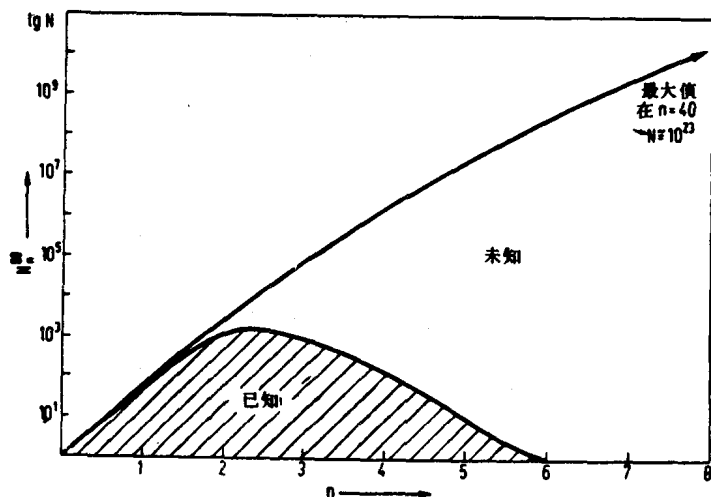


图 1-2 可能存在的合金系数目N与80种元素组合数n的关系
则合金选择可能性就大大增加（参见附录中包括300余合金系的

附表)。如图 1-2 所示 (Petzow 和 Lukas, 1970), 对复杂 (多元) 合金系我们还了解甚少。准二元系和单变度共晶特别重要 (见 2-2-1 节)。将来它们无疑必将提供许多新材料。

如前言所述, 共晶复合材料的价值与其应用可能性和现实性直接有关。表 1-2 列出共晶中特别典型的结构特征, 并说明其实际性能和应用的关系。

表 1-2 结构参数及由此产生的性能和可能的用途

典 型 结 构 特 征			性能—可能的用途
空 间 排 列	分 布	具有较小相间距 λ 的结构周期性 性是宏观均匀性的主要原因 $(10^{-5} < \lambda < 10^{-2} \text{ cm})$	极化, 折射, 电磁波滤波 高机械强度, $\sigma = \sigma_0 + k\lambda^{-0.5}$ 高韧性
	尺 寸	纤维 (或薄片) 密度高 $(10^{-4} \text{—} 10^{10} \text{ 纤维/cm}^2)$	冷阴极 与位错和布洛赫壁的交变作用
		垂直于长大方向的相尺寸小 $(10^{-5} < d_n < 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm})$	单相质点 (磁性) 纤维 = 晶须 ($\sigma \approx 0.05E$) 多孔材料 (过滤器)
相, 晶体结构		性能各向异性	凝固方向上具有高强度电导 率或热导率, 磁阻各向异性
相 界 面		界 面 能 低	高温下具有较大的结构稳定性 相间结合良好
性能的组合		性能 $\times$ 不同的相的组合	高弹性模量和低密度 低电阻和高机械强度, 温度系数 $dX/dT = 0$ 产品性能

1-2 历史

自然界中许多材料都是复合材料。例如, 木质组织是由空心强化纤维素纤维构成的, 骨骼组织是由坚硬磷灰石骨骼和弹性胶质纤维结缔组织构成的 (图 1-3)。随着时间的推移, 骨骼形成其各向

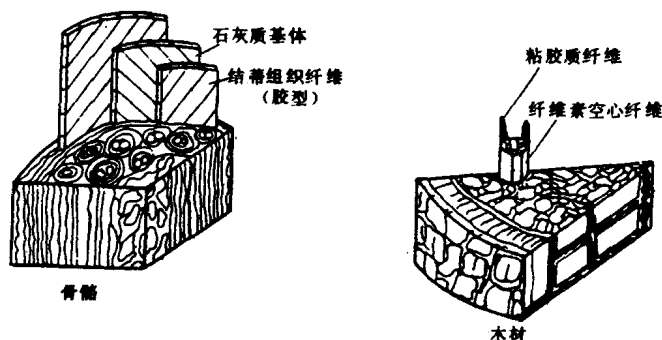


图 1-3 天然复合材料

异性的力学性质，因其组织随躯体成长而形成，并通过机械负荷引起的压力差控制其成长。

人类早已使用复合材料。首先应提及现代复合材料的前驱。例如，用木材或草支衬的茅屋，在某种意义上可以说是现代钢筋混凝土的前驱。早在公元前 500 年前后，中国人已经用共晶合金制成铸铁祭神。罗马人在公元前 100 年前后（伊特卢利阿人可能比他们更早）就用 Pb-Sn 共晶焊接铅制水管。中欧人从 14 世纪以来就制造铸铁炮管。当然，他们当时并不是有意识地使用这些显微复合材料的。

Rüdorff (1864) 用 $H_2O-NaCl$ 混合物进行实验时发现，两种材料在一定比例时将出现最低熔点。但当时一般认为，这种特异性和整数原子比有关。这种情况同化合物类似。共晶这个词后来才有，其历史可追溯到 Guthrie (1864) ^①。他根据亚里斯多德观点把整个一类低熔点混合物命名为“Eutexia”——这是一个近义词，虽然他本人宁愿取名为“半石质合金”。

1908 年 Tamann 提出一种匹配 (Flipp-Flopp) 机制，用来

① 他也曾首次发表 Bi-Pb-Cd-Sn 四元共晶的成分和熔点。

说明共晶长大。这种假说直到最近还被引用，但证明是错误的（参见 5 - 1 - 2 节）。1912年 Vogel 首次对耦合长大提出了正确解释。应当指出，1935年 Straumanis 和 Brakss 定向凝固了第一批共晶。Kerr 和 Winegard (1966) 对历史发展做了总结。目前许多高等院校和工厂实验室正致力于充分利用这类材料的研究工作 (AGARD, 1973)。既研究有关力学、电学、磁学和光学应用的性能，也研究新工艺。除许多新合金外，对已知的和以非定向形式广泛应用的合金，如 Fe - C (铸铁)、Al - Si (硅铝明) 和 Pb - Sn (钎焊锡) 等也在继续研究和改进。

第 2 章 相 图

相图展示广义上处于稳定或亚稳定平衡状态的各个共存相。确切地说，相图只是真实情况远为简化的图示，此时只考虑在恒压下（1 atm）温度与成分的变化关系。这种简化证明十分有用，因为一眼就可看出所探讨材料的基本情况。当代合金的复杂性越来越要求了解多元系，为此做实验时要耗费很多时间和费用，故越来越多地转为计算相图。

非实验（计算）方法只能提供有关所需平衡的粗略数据（由于模型简单，现有测值不准，因此非实验方法所得结果的精度受到限制。）可以在计算方法基础上得到定性或半定性数据，而补充采用非常规实验方法（例如区域熔炼）可较简便、迅速地改善实验结果。这些方法通常只用于三元或多元系。只有用非常规方法获得结果时，用常规方法进一步研究多元系的令人感兴趣的部分才有意义。今后的方向看来在于补充和重复进行可用计算方法验证的关键实验。

2-1 共晶平衡

2-1-1 共晶及有关反应

共晶是一种不变的平衡：在给定压力下，系统的温度和成分已经明确确定。吉布斯相律要求，具有 n 组元和不变平衡的系统含有 $n+1$ 个相。

二元共晶决定于下列反应：

$$S = \alpha + \beta$$

也就是说，凝固时由熔体 S 产生 $\alpha + \beta$ 两种固溶体。已知有多种和共晶相关的不变平衡（图 2-1）：

偏晶反应： $S_1 = \alpha + S_2$

类晶反应（Metatektikum）， $\beta = \alpha + S$

共析反应： $\beta = \alpha + \gamma$

单析反应: $\beta_1 = \alpha + \beta_2$

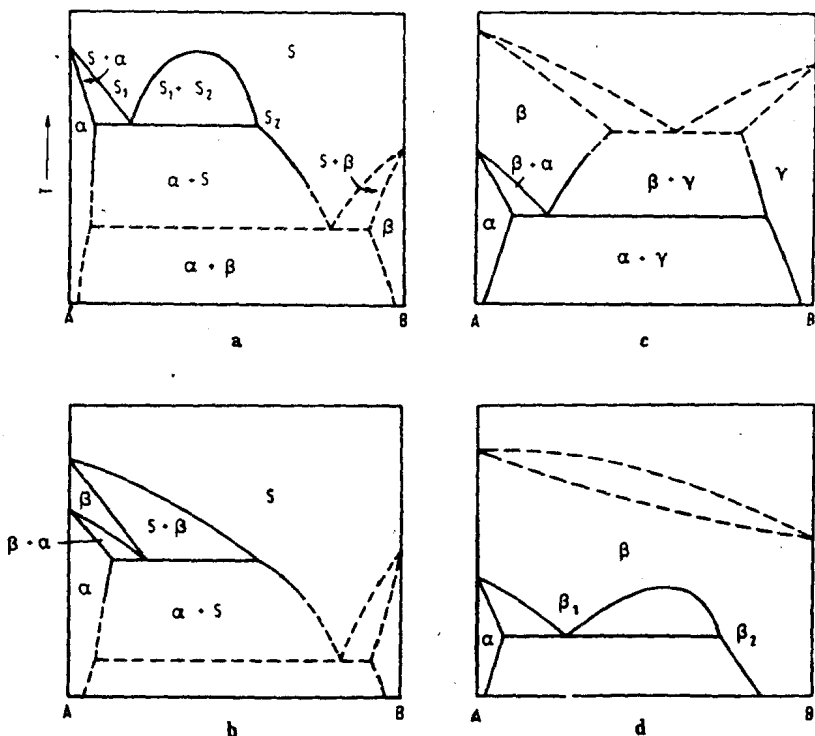


图 2 - 1 各种和共晶相关的平衡:

a—偏晶反应; b—包晶反应; c—共析反应; d—单析反应

正如 5 - 3 节所指出的, 可用这些反应制出和共晶类似的复合材料。

但在一般情况下, 工业应用却要求采用比二元更复杂的合金, 以满足对材料常常是相互矛盾的要求。因此, 研制原位复合材料需要深入了解多元系。