



普通高等教育材料成型及控制工程
系列规划教材

金属液态成型原理

张金山 主编



化学工业出版社



普通高等教育材料成型及控制工程
系列规划教材

金属液态成型原理

张金山 主编



化学工业出版社

·北京·

本书共 10 章，书中系统阐述了材料热加工过程中金属液态成形的基本原理。第 1 章是液态金属的结构和性质，第 2 章是金属凝固过程的传热，第 3 章是液态金属凝固热力学及动力学，第 4 章是单相及多相合金的结晶，第 5 章是金属凝固组织的控制，第 6 章是凝固新技术，第 7 章是合金中的成分偏析，第 8 章是气孔与夹杂，第 9 章是缩孔与缩松，第 10 章是铸造应力、变形及裂纹。

本书是普通高等学校“材料成形与控制工程专业”液态成形（铸造）方向本科生用的教材，同时也可作为材料加工液态成形方向研究生的参考书，还可作为金属材料工程、热加工以及机械等工程专业师生和工程技术人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

金属液态成型原理/张金山主编. —北京: 化学工业出版社, 2011. 1
普通高等教育材料成型及控制工程系列规划教材
ISBN 978-7-122-09930-3

I. 金… II. 张… III. 液态金属充型-高等学校-教材 IV. TG21

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 224952 号

责任编辑: 彭喜英

装帧设计: 周 遥

责任校对: 宋 夏

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15½ 字数 376 千字 2011 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.80 元

版权所有 违者必究

序

材料成型及控制工程专业是 1998 年国家教育部进行专业调整时，在原铸造专业、焊接专业、锻压专业及热处理专业基础上新设立的一个专业，其目的是为了改变原来老专业口径过窄、适应性不强的状况。新专业强调“厚基础、宽专业”，以拓宽专业面，加强学科基础，培养出适合经济快速发展需要的人才。

但是由于各院校原有的专业基础、专业定位、培养目标不同，也导致在人才培养模式上存在较大差异。例如，一些研究型大学担负着精英教育的责任，以培养科学研究型和科学研究与工程技术复合型人才为主，学生毕业以后大部分攻读研究生，继续深造，因此大多是以通识教育为主。而大多数教学研究型和教学型大学担负着大众化教育的责任，以培养工程技术型、应用复合型人才为主，学生毕业以后大部分走向工作岗位，因此大多数是进行通识与专业并重的教育。而且目前我国社会和工厂企业的专业人才培养体系没有完全建立起来；从人才市场来看，许多工厂企业仍按照行业特征来招聘人才。如果学生在校期间的专业学得少，而毕业后又不能接受继续教育，就很难承担用人单位的工作。因此许多学校在拓宽了专业面的同时也设置了专业方向。

针对上述情况，教育部高等学校材料成型及控制工程专业教学指导分委员会于 2008 年制定了《材料成型及控制工程专业分类指导性培养计划》，共分四个大类。其中第三类为按照材料成型及控制工程专业分专业方向的培养计划，按这种人才培养模式培养学生的学校占被调查学校的大多数。其目标是培养掌握材料成形及控制工程领域的基础理论和专业基础知识，具备解决材料成形及控制工程问题的实践能力和一定的科学研究能力，具有创新精神，能在铸造、焊接、模具或塑性成形领域从事设计、制造、技术开发、科学研究和管理等工作，综合素质高的应用型高级工程技术人才。其突出特色是设置专业方向，强化专业基础，具有较鲜明的行业特色。

由化学工业出版社组织编写和出版的这套“材料成型及控制工程系列规划教材”，针对第三类培养方案，按照焊接、铸造、塑性成形、模具四个方向来组织教材内容和编写方向。教材内容与时俱进，在传统知识的基础上，注重新知识、新理论、新技术、新工艺、新成果的补充。根据教学内容、学时、教学大纲的要求，突出重点、难点，力争在教材中体现工程实践思想。体现建设“立体化”精品教材的宗旨，提倡为主干课程配套电子教案、学习指导、习题解答的指导。

希望本套教材的出版能够为培养理论基础和专业知识扎实、工程实践能力和创新能力强、综合素质高的材料成形及加工的专业性人才提供重要的教学支持。

教育部高等学校材料成型及控制工程专业教学指导分委员会主任

李春峰

2010 年 4 月

前 言

《金属液态成形原理》是根据教育部面向 21 世纪高等教育教学内容和课程体系改革的总体要求，以及教育部“21 世纪中国高等学校应用型人才培养体系的创新与实践”教改项目的具体规划和要求，结合目前我国高等院校专业和课程设置特点，在吸收相关同类教材内容精华、前沿知识内容以及先进液态成形技术的基础上编写而成的。本书主要从培养学生宽口径、厚基础的目标出发，内容翔实、科学系统、叙述具体，深浅适度，突出重点、注重实用。

本书既可作为普通高等学校“材料成形与控制工程专业”液态成形方向本科学生的教材，也可作为液态成形（铸造）专业方向研究生的参考书，还可作为金属材料工程、热加工以及机械等工程专业师生和工程技术人员的参考用书。

全书共 10 章，着重介绍液态金属的性质，液态金属成形过程及冷却结晶凝固过程的组织及其伴生现象，叙述液态成形凝固组织的性能特点和质量控制。

本书绪论、第 4 章由太原理工大学张金山教授编写，第 1 章、第 6 章由太原科技大学郝维新副教授编写，第 2 章、第 10 章由中北大学程眉副教授编写，第 3 章、第 7 章、第 8 章由太原理工大学樊建峰副教授编写，第 5 章、第 9 章由东北大学秦皇岛分校林小娉教授编写。全书由张金山教授任主编并统稿，本书在编写过程中参考了同行专家、学者的研究成果或著作，在此一并表示感谢。

由于编者的水平有限，加之时间仓促，书中难免存在不妥之处，敬请读者不吝指教。

编 者
2010 年 10 月

目 录

0 绪论	1	1.4.1.1 充型能力的定义及其他 相关名词	21
0.1 金属的液态成形与凝固的关系	1	1.4.1.2 液态金属流动性测试方法	22
0.2 凝固过程研究的对象	1	1.4.2 液态金属停止流动的机理与充型 能力	22
0.3 凝固理论的研究进展	2	1.4.2.1 液态金属停止流动的机理	22
第1章 液态金属的结构和性质	4	1.4.2.2 液态金属的充型能力	24
1.1 固体金属的加热、熔化	4	1.4.3 影响充型能力的因素	27
1.1.1 晶体的定义与结构	4	1.4.3.1 金属性质方面的因素	27
1.1.2 金属的加热膨胀	4	1.4.3.2 铸型性质方面的因素	29
1.1.3 金属的熔化	6	1.4.3.3 浇注条件方面的因素	30
1.2 液态金属的结构	6	1.4.3.4 铸件结构方面的因素	31
1.2.1 液态金属的热物理性质	7	1.5 液体金属中的流动	31
1.2.1.1 体积和焓值的变化	7	1.5.1 自然对流和强迫对流	31
1.2.1.2 熔化潜热与汽化潜热	7	1.5.2 凝固过程液相区液态金属的 流动	32
1.2.2 X射线结构分析	7	1.5.3 液态金属对流对凝固组织的 影响	33
1.2.3 液态金属的结构	8	习题与思考题	34
1.2.3.1 纯金属液态结构	8	第2章 金属凝固过程的传热	35
1.2.3.2 实际金属液态结构	9	2.1 概述	35
1.2.4 液态金属理论结构模型-钢球模型 与P-Y理论	10	2.1.1 热量传递的基本方式	35
1.3 液态金属的性质	12	2.1.2 铸造过程中的热交换	35
1.3.1 液态金属的黏滞性	12	2.2 导热基本定律	36
1.3.1.1 液态金属黏滞性的基本 概念	13	2.2.1 温度场	36
1.3.1.2 黏滞性(黏度)在材料成形 过程中的意义	14	2.2.1.1 概念	36
1.3.2 液态金属的表面张力	15	2.2.1.2 等温面及等温线	36
1.3.2.1 表面张力的基本概念和 实质	15	2.2.2 傅里叶定律	36
1.3.2.2 影响表面张力的因素	17	2.2.3 导热微分方程	37
1.3.2.3 毛细现象及表面张力引起的 附加压力	19	2.3 凝固温度场的求解方法	39
1.3.2.4 表面张力在材料成形中的 意义	20	2.3.1 方法介绍	39
1.4 液态金属的充型能力	21	2.3.2 铸件凝固温度场的解析解法	39
1.4.1 液态金属充型能力的基本概念	21	2.3.3 半无限大物体的非稳态导热解 析法	41
		2.3.4 测温法	43

2.3.5 影响铸件温度场的因素	43	3.2.3 自发形核形核率	62
2.3.5.1 金属性质的影响	43	3.3 非自发形核过程	64
2.3.5.2 铸型性质的影响	43	3.3.1 非自发形核形核功	64
2.3.5.3 浇注条件 $t_{\text{浇}}$	44	3.3.2 非自发形核的形核条件	66
2.3.5.4 铸件结构的影响	44	3.4 晶核的生长	67
2.4 不同界面热阻条件下温度场	46	3.4.1 液-固界面的结构及其影响	68
2.4.1 概述	46	因素	68
2.4.1.1 热阻	46	3.4.2 粗糙界面与光滑界面	69
2.4.1.2 多层板的热阻	46	3.5 晶体的生长方式及生长速度	70
2.4.2 铸件在非金属型中凝固	48	3.5.1 晶体的生长方式	70
2.4.3 金属型铸造凝固	48	3.5.2 晶体的生长速度	70
2.5 铸件的凝固方式及其对铸件		3.5.2.1 连续生长	71
质量的影响	49	3.5.2.2 二维生长	72
2.5.1 凝固动态曲线	49	3.5.2.3 沿螺旋位错生长	72
2.5.2 凝固区域及其结构	49	3.5.3 晶体的生长方向和生长表面	73
2.5.3 铸件的凝固方式及其影响因素	51	习题与思考题	74
2.5.3.1 凝固方式	51	第4章 单相及多相合金的结晶	75
2.5.3.2 影响凝固方式的因素	52	4.1 凝固过程中的质量传输	75
2.6 合金凝固方式与铸件质量的		4.1.1 溶质分配方程	75
关系	52	4.1.1.1 扩散第一定律	75
2.6.1 窄结晶温度范围的合金	52	4.1.1.2 扩散第二定律	75
2.6.2 宽结晶温度范围的合金	53	4.1.2 凝固传质过程的有关物理量	76
2.6.3 中等结晶温度范围的合金	54	4.1.2.1 扩散系数 D	76
2.7 无限大平板铸件的凝固时间		4.1.2.2 溶质平衡分配系数 k_0	76
计算	54	4.1.2.3 液相线斜率 m_L	77
2.7.1 理论计算法	54	4.1.2.4 液相温度梯度 G_L	77
2.7.2 经验公式法	55	4.1.3 稳态态扩散(溶质传输)过程的	
习题与思考题	56	一般性质	77
第3章 液态金属凝固热力学及动		4.1.3.1 稳态态定向凝固特征微分	
力学	57	方程的通解	78
3.1 凝固热力学	57	4.1.3.2 固液界面处的溶质平衡	78
3.1.1 液固相变驱动力	57	4.1.3.3 远离固-液界面的液体	
3.1.2 曲率、压力对金属平衡结晶温度		成分	78
的影响	59	4.2 单相合金的凝固	79
3.1.2.1 曲率对金属平衡结晶温度的		4.2.1 溶质再分配现象的产生	79
影响	59	4.2.2 平衡凝固时的溶质再分配	80
3.1.2.2 压力对物质熔点的影响	59	4.2.3 非平衡凝固时的溶质再分配	81
3.2 自发形核过程	60	4.2.3.1 固相无扩散,液相充分扩散	
3.2.1 液态金属的结晶过程	60	时的溶质再分配	81
3.2.2 自发形核形核功	61	4.2.3.2 固相无扩散,液相只有有限	

扩散的溶质再分配	83	5.1.5 内部等轴晶区的形成	116
4.2.3.3 固相无扩散、液相存在部分 混合时的溶质再分配	85	5.1.5.1 关于等轴晶晶核的来源	116
4.3 成分过冷的产生	87	5.1.5.2 关于等轴晶区的形成 过程	116
4.3.1 溶质富集引起界面前方熔体凝固 温度的变化	87	5.2 铸件宏观凝固组织的控制	117
4.3.2 热过冷与成分过冷	88	5.2.1 铸件凝固组织对铸件质量和性能 的影响	117
4.3.3 成分过冷判据	88	5.2.2 等轴晶组织的获得和细化	118
4.4 界面前方过冷状态对凝固过程 的影响	90	5.2.2.1 合理控制热学条件	118
4.4.1 热过冷对纯金属结晶过程的 影响	90	5.2.2.2 孕育处理与变质处理	120
4.4.2 成分过冷对一般单相合金结晶 过程的影响	91	5.2.2.3 动态晶粒细化	124
4.4.3 凝固参数和微观组织形态之间的 关系	96	5.2.2.4 等轴晶枝晶间距的控制	125
4.5 多相合金的凝固	97	习题与思考题	125
4.5.1 共晶合金的凝固	97	第6章 凝固新技术	126
4.5.1.1 共晶组织的分类与特点	97	6.1 定向凝固	126
4.5.1.2 规则共晶的凝固	99	6.1.1 定向凝固的理论基础	126
4.5.1.3 非小平面-小平面共晶合金的 结晶	102	6.1.1.1 定向凝固技术的工艺 参数	126
4.5.1.4 离异生长及离异共晶	105	6.1.1.2 成分过冷理论与界面稳定性 理论	127
4.5.2 偏晶合金的凝固	106	6.1.2 非平衡条件下的定向凝固	128
4.5.2.1 偏晶合金大体积的凝固	106	6.1.2.1 非平衡凝固时的溶质分配 系数	128
4.5.2.2 偏晶合金的单向凝固	106	6.1.2.2 非平衡定向凝固的界 面形态选择	128
4.5.3 包晶合金的凝固	107	6.1.3 定向凝固技术及其应用	130
4.5.3.1 平衡凝固	107	6.1.3.1 传统的定向凝固技术	130
4.5.3.2 非平衡凝固	107	6.1.3.2 新型定向凝固技术	132
习题与思考题	109	6.1.3.3 定向凝固技术的应用	133
第5章 金属凝固组织的形成与控制	111	5.2 快速凝固	135
5.1 铸件宏观凝固组织的形成及其 影响因素	111	6.2.1 快速凝固技术简介	135
5.1.1 铸件宏观凝固组织的特征	111	6.2.1.1 急冷凝固技术	136
5.1.2 晶粒游离的产生	111	6.2.1.2 深过冷法	137
5.1.2.1 液态金属流动对结晶中晶粒 游离过程的作用	111	6.2.2 快速凝固方法	137
5.1.2.2 铸件结晶中的晶粒游离	112	6.2.2.1 急冷快速凝固方法	137
5.1.3 表面细晶粒区的形成	114	6.2.2.2 深过冷快速凝固方法	138
5.1.4 柱状晶区的形成	115	6.2.2.3 表面快速熔凝技术	140
		6.2.2.4 喷射成型技术	141
		6.2.2.5 表面沉积技术	141
		6.2.3 快速凝固显微组织	141

6.2.4 金属玻璃	146	6.5.3.1 半固态金属原料的制备 ...	162
6.2.4.1 金属玻璃的基本概念	146	6.5.3.2 半固态金属铸造的特点及	
6.2.4.2 容易形成金属玻璃的合		方法	163
金系	147	习题与思考题	165
6.2.4.3 金属玻璃的性能特点	147	第7章 合金中的成分偏析	166
6.3 超常凝固	147	7.1 微观偏析	166
6.3.1 微重力下的凝固	148	7.1.1 晶内偏析	167
6.3.2 微重力实验环境的获得	148	7.1.1.1 晶内偏析的影响因素	167
6.3.3 声悬浮下的凝固	149	7.1.1.2 晶内偏析的预防与消除 ...	169
6.3.3.1 声悬浮技术简介	150	7.1.2 晶界偏析	170
6.3.3.2 声悬浮理论	151	7.2 宏观偏析	171
6.3.3.3 声悬浮凝固组织	152	7.2.1 正常偏析	172
6.3.4 高压凝固	153	7.2.2 逆偏析	173
6.3.4.1 压力对凝固参数的影响 ...	153	7.2.3 V型和逆V型偏析	173
6.3.4.2 高压下的非晶形成	155	7.2.4 带状偏析	174
6.3.4.3 高压下的纳米晶的形成 ...	155	7.2.5 重力偏析	174
6.4 物理场作用下的凝固	156	习题与思考题	175
6.4.1 电脉冲作用下的凝固	156	第8章 气孔和夹杂	176
6.4.1.1 液相线以上电脉冲处理		8.1 气孔	176
机理	156	8.1.1 金属中气体的来源及种类	176
6.4.1.2 液固两相区内电脉冲处理		8.1.1.1 金属中气体的来源	176
机理探讨	156	8.1.1.2 铁和钢中的气体	177
6.4.1.3 电脉冲作用下的凝固		8.1.1.3 铝及铝合金中的气体	177
组织	157	8.1.1.4 镁及镁合金中的气体	177
6.4.2 电场作用下的凝固	157	8.1.1.5 铜及铜合金中的气体	177
6.4.2.1 连续电流作用下合金熔体凝		8.1.2 铸件中气孔的分类及特征	177
固组织研究结果	157	8.1.2.1 反应性气孔	177
6.4.2.2 连续电流对凝固组织的作用		8.1.2.2 侵入性气孔	178
机制	158	8.1.2.3 析出性气孔	178
6.4.3 超声波作用下的凝固	159	8.1.3 气孔的形成过程	179
6.4.3.1 超声波对液体的作用		8.1.3.1 经典形核理论	179
机理	159	8.1.3.2 非经典形核理论	182
6.4.3.2 超声波对金属凝固组织		8.1.4 防止气孔形成的措施	186
的作用	160	8.1.4.1 防止侵入气孔的措施	186
6.5 半固态金属的凝固	161	8.1.4.2 防止析出气孔的措施	186
6.5.1 半固态凝固技术简介	161	8.1.4.3 防止反应气孔的措施	187
6.5.2 半固态金属的特性及形成		8.1.4.4 防止卷入气孔的措施	187
机理	161	8.2 夹杂	187
6.5.2.1 半固态金属的特性	161	8.2.1 夹杂物的来源及分类	188
6.5.2.2 半固态金属的形成机理 ...	162	8.2.1.1 夹杂物的来源	188
6.5.3 半固态铸造	162		

8.2.1.2 夹杂物的分类	188	9.3.1.2 同时凝固	219
8.2.2 非金属夹杂物的形成过程	189	9.3.2 浇注系统的引入位置及浇注 工艺	220
8.2.2.1 非金属夹杂物形成的热力学 条件	189	9.3.3 冒口、补贴和冷铁的应用	221
8.2.2.2 初生夹杂物的形成过程	191	9.3.4 加压补缩	221
8.2.2.3 二次氧化夹杂物的形成 过程	196	习题与思考题	221
8.2.2.4 次生夹杂物的形成过程	197	第10章 铸造应力、变形和裂纹	222
8.2.3 非金属夹杂物的去除	197	10.1 概述	222
8.2.3.1 气体搅拌	197	10.2 铸造应力	223
8.2.3.2 电磁净化	198	10.2.1 铸造应力的分类	223
8.2.3.3 氯盐精炼法	199	10.2.2 应力的形成	223
8.2.3.4 熔剂净化法	199	10.2.2.1 热应力的形成	223
8.2.3.5 化学法	199	10.2.2.2 相变应力的形成	224
8.2.3.6 过滤器	199	10.2.2.3 机械阻碍应力的形成	225
习题与思考题	199	10.2.3 控制应力的措施	225
第9章 缩孔和缩松	200	10.2.3.1 形成铸造应力的影响 因素	225
9.1 金属收缩的概念	200	10.2.3.2 减小应力的途径	225
9.1.1 液态收缩	201	10.2.3.3 消除残余应力的方法	226
9.1.2 凝固收缩	201	10.3 变形	226
9.1.3 固态收缩	203	10.3.1 变形的种类	227
9.1.4 铸件的收缩	205	10.3.2 控制变形的措施	227
9.2 缩孔与缩松的形成机理	206	10.4 铸造中的裂纹	228
9.2.1 缩孔	207	10.4.1 铸造中的热裂纹的形成与 控制	228
9.2.1.1 缩孔的形成	207	10.4.1.1 热裂纹的分类及特征	228
9.2.1.2 缩孔的容积	207	10.4.1.2 热裂纹的形成机理	228
9.2.1.3 缩孔位置的确定	209	10.4.1.3 热裂纹的影响因素	231
9.2.2 缩松	210	10.4.1.4 合金因素的影响	231
9.2.2.1 缩松的形成	211	10.4.1.5 工艺因素对热裂纹的 影响	232
9.2.2.2 缩孔和缩松的相互转化	214	10.4.1.6 防止热裂纹的措施	232
9.2.3 灰铸铁和球墨铸铁铸件的缩孔 和缩松	215	10.4.2 冷裂纹	232
9.3 防止铸件产生缩孔和缩松的 途径	217	习题与思考题	234
9.3.1 顺序凝固和同时凝固	217	参考文献	235
9.3.1.1 顺序凝固	217		

0 绪 论

0.1 金属的液态成形与凝固的关系

金属的液态成形又称为铸造，是将固态金属加热到液态，使其符合一定的化学成分要求，并具有一定的流动能力，然后浇入到铸型中，在重力场或外力场的作用下冷却、结晶凝固后获得具有一定形状和性能要求的铸件或铸锭的一种热加工方法。

液态成形技术与其他热成形技术相比具有其独特的优点：它的使用范围广，可以生产出各种形状和大小铸件，可达到较高的尺寸精度，并且成本低廉。液态成形是机器制造业的重要组成部分，在国民经济中占有十分重要的地位。

在人类历史上，铸冶工艺技术的应用及发展，曾起过划时代的作用，它把人类推入“铜器时代”与“铁器时代”，成为影响社会生产力发展的关键因素。对金属凝固实践和研究的长期积累就形成了凝固学。凝固学是一门研究从液态到固态转变过程的基本理论，能定性地特别是定量地揭示液-固转变规律和液-固之间的内在联系，以及液-固相变过程中影响金属性能和质量因素的学科。

液态成形过程与凝固过程密不可分。可以说，液态成形过程就是凝固的过程。在工业生产中，大部分的金属制品都必须经过一次金属熔炼和金属的凝固过程。铸件的性能以及铸锭经过塑性加工制成的棒材、板材、线材和各种型材的性能，都受到铸件或铸锭最初凝固组织的影响。此外，铸件或铸锭在冶铸凝固过程中产生的某些铸造缺陷，如偏析、缩孔、气孔、非金属夹杂物和裂纹等都是十分有害的，即使经过锻造、压延等塑性加工，也不能完全消除它们对金属制品性能的影响，这些铸造缺陷将作为塑性加工后的痕迹残留在金属制品中，对金属制品的使用性能具有潜在的危险性。由此可见，研究金属的凝固理论和凝固控制技术对消除铸造缺陷、获得符合服役要求的高质量铸件或铸锭具有十分重要的意义。

人们对材料制备技术和材料性能越来越高的要求推动了凝固学的快速发展。可以预见，凝固学的发展将催生包括液态成形技术在内的材料成形技术和性能更优异的新型材料和产品，而材料成形技术的发展又将反过来推动凝固学不断前行与发展。

0.2 凝固过程研究的对象

凝固过程广泛存在于自然界和工程技术领域，从水的结冰和雪花凝结到火山熔岩固化，物质凡由液态到固态的转变一般都要经历凝固过程，从宏观意义上凝固是指液态向固态转变的相变过程，而从微观意义上是指激烈运动的液相原子回复到规则排列固相的过程。在工程技术领域中，从钢铁生产过程中铸锭的制造到工农业用铸件及历史文物中各类艺术品铸件的生产，以及超细晶、非晶、微晶材料的快速凝固，半导体及各种功能晶液体相的生长，均属凝固过程。几乎一切金属制品在其生产流程中都要经历一次或多次的凝固过程，凝固是一种极为普遍的物理现象。

在金属的凝固过程中，其化学成分是决定凝固组织的首要因素，不同成分的合金具有不

同的凝固特性。人们通过实验和理论分析，获得了大量的相图，根据相图可以对不同成分合金的凝固特性进行预测。在合金成分确定后，凝固组织是由液体的流动、凝固过程的传热和传质所决定的。因而，凝固过程中的液体流动、传热和传质成为凝固理论与凝固技术研究的重点。除此之外，在近液相线附近温度时合金熔体的结构对凝固过程与组织的形成也具有重要影响。因此，对合金熔体的预处理，如过热处理、微合金化处理以及物理外力作用等均可以改变熔体的状态与结构，从而影响最终的凝固组织和力学性能。

尽管凝固过程的研究对象是单一的，即液-固相变过程，但研究对象的尺度变化使得凝固过程的因素和环节具有本质的差异。熔体的冷却速度是反映凝固条件的重要物理量，在不同凝固条件下的冷却速度差异极大。在普通凝固条件下铸件的冷却速度只有 $10^{-3}^{\circ}\text{C}/\text{s} \sim 10^2^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，此时，由于凝固的速度缓慢、凝固时间较长，合金熔体中溶质的扩散和对流就成为影响合金或铸件质量的重要因素，合金元素的宏观偏析也成为凝固过程研究与控制的主要问题；快速凝固时的冷却速度可达 $10^5^{\circ}\text{C}/\text{s} \sim 10^9^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，由于凝固速度快，溶质的扩散和对流作用就可忽略不计，此时热扩散则成为凝固过程的控制性环节。由此可见，在不同的冷却速度范围内，凝固过程的主要矛盾发生了变化，凝固过程的研究内容也随之发生变化。因为凝固过程研究覆盖的范围极其广泛，所以很难找到一个统一的理论模型进行描述，因此，凝固过程的理论研究和工艺过程控制就产生了许多分支，并且都得到了很大的发展。

0.3 凝固理论的研究进展

实现对凝固过程的控制是人们长期追求的目标，社会需求与科学技术进步的牵引，特别是新材料与制备加工技术的需要，推动了凝固技术向更深、更高、更精细和更先进的方向发展，为新材料的发展提供了制备基础，并推动新材料的研究开发。从 20 世纪 40 年代到现在的半个多世纪，随着工业及科学技术的发展，通过以科学研究为轴线的实践—理论—再实践的发展、积累与总结，逐渐形成了以现代科学理论为根基的凝固过程研究的科学框架，与此同时，凝固技术也在此基础上随着社会经济发展需求的推动，形成较为完整的凝固理论体系。在一代大师 Chalmers 引领下，Tiller、Jackson 和 Rutter 于 20 世纪 50 年代初在对金属凝固过程中液-固界面形态的研究，提出了界面稳定性概念和著名的成分过冷理论，并总结出了成分过冷判据，首次将传质和传热因素耦合起来分析凝固过程的组织形态问题。此后，Jackson 和 Hunt 提出了枝晶和共晶合金凝固过程扩散场的理论解，并在此基础上获得了枝晶与共晶间距和凝固条件之间的关系，并通过实验进行了验证。Flemings 等又从工程角度出发，进一步考虑了凝固过程两相区内的液相流动效应，提出局部溶质再分配方程等理论模型，推动了凝固理论的发展。Вейник 从铸造工程的角度，对凝固过程的传热问题进行了系统的研究，为铸造过程控制的科学化提供了理论依据。Chvorinov 又通过对大量铸件凝固冷却曲线的分析，引入铸件模数这一概念，建立了求解铸件凝固层厚度和铸件凝固时间的数学模型，成为著名的平方根定律，至今仍然是人们进行铸造工艺设计的理论依据。

从 20 世纪 60 年代以来，人们把研究工作的重点放在经典凝固理论的应用上。以经典凝固理论为指导，通过大量的实验研究，实现了凝固组织和凝固过程的优化和控制，使得大型铸钢锭及铸件的冶金质量得到很大提高。这一时期还诞生了快速凝固技术、定向凝固技术和半固态铸造等先进液态成形工艺和技术。在各种液态成形技术发展的同时，人们积累了大量凝固过程的数据，为凝固理论的进一步发展奠定了基础。日本的大野笃美在总结前人工作的

基础上，通过大量的实验研究，提出了晶粒游离和晶粒增殖理论，使人们从以前用静止的观点发展到用动态的观点来研究和分析凝固过程。

在最近的 20 多年间，对凝固理论的研究进入了新的发展时期。通过更加精确的实验结果的积累，人们逐渐发现经典凝固理论与实际凝固过程的差异，认识到经典凝固理论的局限性，从而开始了新的思考和探究，以期建立更加完善的凝固理论体系。特别近年来，人们在凝固理论研究方面取得了新的发展，具有代表性的是快速凝固理论、凝固过程组织形态选择的时间相关性和历史相关性理论以及枝晶间距选择的允许范围。这些理论的发展丰富了现代凝固理论的内涵，奠定了凝固技术进一步发展的基础。随着现代凝固理论的发展，各种凝固新技术应运而生，在新材料的研制、开发与加工技术中发挥着及其重要的作用，从而又推动了现代凝固理论新的发展。

近年来，我国学者在凝固过程基础理论的研究方面也取得了令人瞩目的成就，西北工业大学凝固技术国家重点实验室通过对类金属透明有机物的模拟研究，发现凝固组织形态选择的时间相关性和历史相关性的现象，证明在一定条件下枝晶生长间距不是唯一的，而是根据其生长历史的不同在一个很宽的区域变化，凝固形态选择具有非平衡自组织花样的特征，并在平界面失稳、胞晶-枝晶转变、对流效应及凝固初始过渡区的溶质再分配规律等方面取得了一系列创新性研究成果。中国科学院沈阳金属研究所快速凝固及非平衡合金国家重点实验室提出了超高压凝固的非晶形成规律，深入研究了电磁力、离心力和重力叠加作用下的凝固行为，发现了一些新的亚稳定相和具有分行结构的自组织。

凝固是一个跨学科的工程与科学领域，我们坚信，随着科学技术的进步和交叉学科的发展，以及检测手段的不断完善和提高，新的凝固技术应运而生，经人们对特定凝固规律的探究，促使凝固科学与技术的创新与发展，必将会进一步丰富凝固科学与技术的内涵。

第 1 章 液态金属的结构和性质

【学习目的和要求】 通过对本章的学习，使学生在熟悉熔化及熔化过程中晶体结构原子变化的基础上，进一步掌握液态金属中原子的近程有序排列及结构起伏、能量起伏和浓度起伏的相关知识，液态金属结构的分析方法；液态金属黏度和表面张力的本质及其影响因素；液态金属停止流动的机理及影响充型能力的因素。了解液态金属的结构、性质、流动性和对流对铸件质量的影响，围绕铸件产品质量问题，利用掌握的知识进行深层次分析，以实现铸件产品质量的控制。

1.1 固体金属的加热、熔化

1.1.1 晶体的定义与结构

为了更好地理解固态金属在加热和熔化过程中的内部微观结构的改变，我们有必要先对金属晶体的一些基本概念和特性进行简要的回顾。

(1) 晶体 晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体；或者说，晶体是具有格子构造的固体。

(2) 金属晶体的结构 按金属的堆积方式，金属的晶体结构可分为：体心结构，如 α -Fe、V、Mo 等；面心结构，如 Au、Ag、Cu、Al、 γ -Fe 等；和密排六方结构，如 Zn、Mg、Li 等；分别见图 1-1~图 1-3。

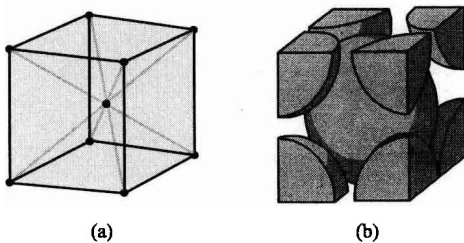


图 1-1 体心结构 (bcc)

(a) 点阵模型；(b) 钢球模型

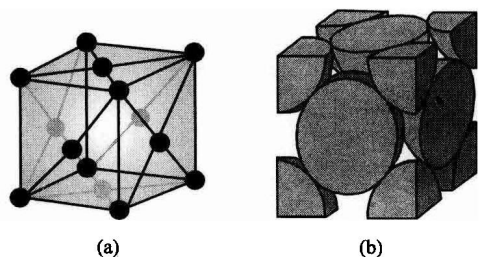


图 1-2 面心结构 (fcc)

(a) 点阵模型；(b) 钢球模型

(3) 晶体的定熔性 指晶体具有固定熔点的性质，对于非晶体来说它就没有这一特点，见图 1-4。

1.1.2 金属的加热膨胀

上节我们回顾了晶体的基本概念，我们可以发现晶体的结构和性能主要取决于组成晶体的原子结构和它们之间的作用力与热运动。晶体不同，表现出的晶体内部原子结合力大小的

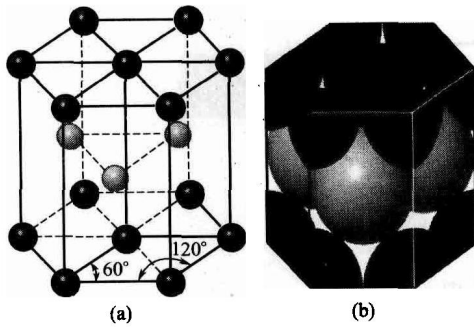


图 1-3 六方密集结构 (hcp)
(a) 点阵模型; (b) 钢球模型

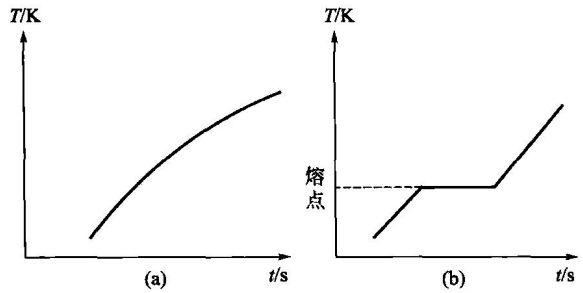


图 1-4 晶体与非晶体加热曲线
(a) 非晶质体的加热曲线; (b) 晶体的加热曲线

不同,但是对于任何晶体而言,晶体内部的原子之间的相互作用力和相互作用势能与它们之间距离的关系是相同的。晶体中的原子并不是固定不动的,它在平衡位置上是不停地振动着。当温度升高时,原子能量增加,振动频率加快,同时振幅加大。当超过原子的激活能时原子处于新的平衡位置,这时晶体的晶格常数发生了改变,晶体比原先的尺寸增大,也就是我们所说的加热膨胀。

如果我们讨论两个原子,它们之间的距离恰好是斥力和引力相平衡(图 1-5),假设左边位于坐标原点的原子被固定,而右边的原子是自由的。当温度升高时,右边自由振动的原子振幅加大,此时,如果该原子以 R_0 为原点向左和向右加大的尺度都是一样的话,其平衡位置仍然是图 1-5 中的 R_0 ,这样就不会出现膨胀。但实际上,离子之间的势能与离子之间距离的关系是极不对称的,向右是水平渐近线,向左是垂直渐近线。这就意味着当温度升高使能量从 W_0 升高到 W_1 、 W_2 、 W_3 乃至 W_4 时,离子间的距离将由 R_0 增大到 R_1 、 R_2 、 R_3 乃至 R_4 。这就是说,离子间的距离将随着温度的升高而增加。

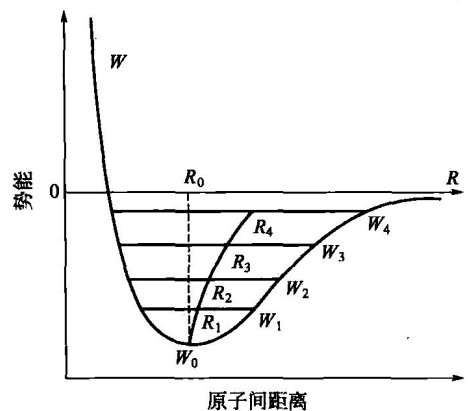


图 1-5 加热时原子距离的变化

从图 1-5 可以看出,造成这种情况的原因是:当离子发生振动,互相靠近时,产生的斥力比远离时产生的引力大,从而使离子相互间易于远离而不易于靠近,结果使离子间平均距离加大。温度越高,离子间势能愈大,上述离子间作用力的不对称也表现得越突出。因此,随着温度的升高,金属就会产生膨胀。

若对晶体进一步加热,由于能量起伏达到激活能的原子数目也在增加,这些原子有可能越过势垒跑到原子之间的间隙中或金属表面。原子离开点阵初始位置后,失去了大量的能量,从而在新的位置上做微小的振动。一旦获得新的能量,又可以跑到新的位置上,形成了整个晶体中的“游动”,这个过程称为内蒸发。留下了自由点阵称为空穴,如图 1-6 所示。空穴的产生,造成了局部地区势垒的减小,临近的原子则可以进入空穴位置,这样就造成了空穴的位移。温度愈高产生的空穴数目就越多,从而使金属膨胀。在熔点附近,空穴数目可达到原子总数的 10%。

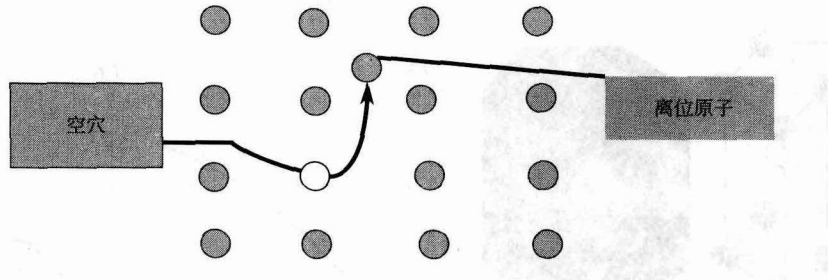


图 1-6 空穴形成示意图

1.1.3 金属的熔化

实验证明，金属的熔化是从晶界开始的。由于晶界上原子排列的相对不规则性，许多原子偏离平衡位置，具有较高的势能。当金属被加热到熔点附近时，离位原子数大大增加，当这些原子达到一定数量时，在晶界处的原子处于激活状态，以致可以脱离晶粒表面向邻近晶粒跳跃，导致原有的晶粒失去固定的形状和尺寸，晶粒间产生相对流动，这种现象称为晶界黏性流动。此时，金属处于熔化状态。金属熔化时，体积膨胀 3%~5%，等于固态金属从热力学温度零度加热到熔点前的总膨胀量。金属的其他性质如电阻、黏性发生突变。在熔点温度的固态转变为同温度的液态时，金属要吸收大量的热量，这个热量称为熔化潜热。我们也可以这样理解金属熔化时，熔化潜热破坏了原子之间的结合键使晶粒瓦解，失去固定的结构，液态金属具有更高的能量，而金属温度并不升高。

金属的加热熔化过程完全符合热力学条件。外界共给的潜热，除使体积膨胀做功外，还增加了系统的内能。在恒压下存在下面的表达式

$$E_q = d(U + pV) = dU + pdV = dH \quad (1-1)$$

式中 E_q ——外界提供的热量；
 U ——内能；
 pdV ——膨胀功；
 dH ——热焓的变化（熔化潜热）。

在等温等压下熵值的变化为

$$dS = \frac{E_q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV) \quad (1-2)$$

熵值的大小，描述了金属由固态变成液态时原子由规则排列变成非规则排列的紊乱程度，或者说熔化就是固态金属由晶质结构突变为液态非晶质结构的过程。

1.2 液态金属的结构

从上面的分析可知，金属熔化后其液态结构是由原子集团、游离原子和空穴组成的。这样的结构与其固态相比，液态金属原子间结合键只破坏了一部分，而对气态金属，原子间的结合键几乎全部破坏。因而，液态金属的结构应接近固体金属。

1.2.1 液态金属的热物理性质

1.2.1.1 体积和熵值的变化

固态向气态转变时，体积无限膨胀。然而，固态向液态转变时其体积增加 3%~5%，即原子平均间距仅增加 1%~1.5%。表 1-1 表示的一些金属的熵值变化，我们可以发现金属由熔点温度的固态变为同温度的液态熵值的变化比其从室温加热到熔点熵值变化要小。由热力学知识我们知道，熵值的变化是系统结构紊乱程度变化的量值，这也就说明了原子在固态时的规则排列到熔化后紊乱程度变化不大，亦即，液态金属的结构应该接近固体金属而远离气态金属。

表 1-1 几种金属熔化热与汽化热的比较

单位: J/mol

金属	25℃到熔点 熵值变化 ΔS	熔点时的 熵变 ΔS_m	ΔS_m / ΔS	金属	25℃到熔点 熵值变化 ΔS	熔点时的 熵变 ΔS_m	ΔS_m / ΔS
Cd	4.53	2.46	0.54	Cu	9.79	2.30	0.24
Zn	5.45	2.55	0.47	Au	9.78	2.21	0.23
Al	7.51	2.75	0.37	Te	15.50	2.00	0.13
Mg	7.54	2.32	0.31				

1.2.1.2 熔化潜热与汽化潜热

表 1-2 为一些金属的熔化潜热和汽化潜热，通过数据比较，可以发现金属的熔化潜热远小于汽化潜热。我们可以换一种方式去理解，如果说汽化潜热是使原子间的结合键完全破坏所需的能量，则熔化潜热只有汽化潜热的 3%~7%，也就是说金属由固相向液相转变时，原子的结合键只破坏了百分之几。亦即，液态金属的结构应该接近固体金属而远离气态金属。

表 1-2 几种金属熔化热与汽化热的比较

单位: J/mol

金属	$Q_{熔}$	$Q_{汽}$	$Q_{熔}/Q_{汽}$	金属	$Q_{熔}$	$Q_{汽}$	$Q_{熔}/Q_{汽}$
Zn	6657	121515	5.5%	Mn	14445	309838	4.7%
Te	14905	393578	3.8%	Al	10467	211443	5.0%
Cr	16955	368456	4.5%	Cu	13025	347521	3.7%

1.2.2 X 射线结构分析

就像我们研究固态金属结构一样我们也可以采用 X 射线来分析金属的液态结构。表征液态金属的结构参数是原子间距和配位数，并以此来验证液态金属的结构。分析方法是首先确定密度函数 $\rho(r)$ ，密度函数 $\rho(r)$ 是表征选定原子为中心，半径为 r 的一系列球体球面上的原子密度，然后计算出厚度为 dr 的一层球壳中的原子数，亦即 $4\pi r^2 \rho dr$ ，最后将计算结果与理想状态下的均匀非晶质液体原子分布密度 $4\pi r^2 \rho_0$ 以及固态原子密度进行比较。当确定了液态结构是近程有序时，我们就可以计算出相应有序结构的原子配位数，即

$$N = \int_0^{r_1} 4\pi r^2 \rho dr \quad (1-3)$$

式中 r ——原子分布曲线上靠近选定原子的第一个峰谷的位置。

图 1-7 为根据衍射资料绘制的 700℃ 时液态 Al 中原子的分布曲线。图中直线和曲线表示