

0

高等学校金属热加工工艺与设备专业教材

# 金属热加工原理

下 册

郝石坚 主编

陕西人民教育出版社

638831

高等学校金属热加工工艺与设备专业教材

# 金属热加工原理

下 册

郝石坚 主编

## 限期还书卡

江苏工业学院图书馆  
藏书章



## 内 容 提 要

本书是根据高校金属热加工工艺与设备专业全国协作组制订的现行教学大纲编写的高等学校教材，全书共十二章，分上、下两册出版。上册内容包括：金属晶体结构与缺陷，金属中的扩散现象，金属结晶的基本规律，合金相图，铁碳合金及其相图。下册内容包括：金属凝固过程及铸件形成基础理论，金属固态相变及钢的固态相变，金属塑性变形及塑性力学基础。

本书可作为高等学校金属热加工工艺与设备专业教材，也可作为业余大学、中等专业学校师生以及从事铸造、焊接、热处理、锻压工作的工程技术人员扩大知识面用的参考书。

## 金属热加工原理（下）

郝 石 坚 主编

陕西人民教育出版社出版

（西安长安南路吴家坟）

西安光明印刷厂印刷

787×1092毫米1/16开      1\*印张      493千字

1989年2月第1版      1989年2月第1次印刷

印数：1—2000

ISBN 7—5419—0725—1/G·646      定价：5.50元

# 前 言

本书是高等学校金属热加工工艺与设备专业全国协作组组织有关院校教师为高等学校金属热加工工艺与设备专业编写的成套专业教材之一。这套教材包括《金属热加工原理》、《金属热加工工艺》、《金属热加工设备》、《金属材料学》。

这本教材的编写提纲是根据1985年10月在湖北汽车工业学院召开的金属热加工工艺与设备专业教学大纲讨论会上确定的教学大纲制订的。1986年6月在西安公路学院召开的协作组组长单位扩大会议上又对本书编写提纲进行了讨论,并作了进一步的补充和修改。会议认为这本教材的编写与使用是一次有益的探索与尝试。编写者力求体现本教材应具备的特点:

(1) 以金属学为主线,有机溶合铸造、压力加工、焊接、热处理等专业基础理论。(2) 兼顾理论知识的系统性和学科间的内在联系,知识复盖面宽。(3) 贯彻循序渐进、突出重点的原则,着重阐述基础理论,尽可能联系实际问题。(4) 反映本专业范围内的近代科学技术成果。

全书共十二章,分上、下册出版。上册包括第一至第六章内容,下册包括第七至第十二章内容。第一、二章阐述金属及合金的晶体结构和晶体缺陷。第三章介绍扩散现象。第四、五章讨论金属结晶基本规律及合金相图。第六章专门阐述工业上应用最广泛的铁碳合金及其相图。第七章介绍与铸造及焊接过程密切相关的内容:金属凝固过程及其控制。第八章讨论有关铸件形成的基础理论。第九、十两章分别阐述固态相变理论及钢的固态相变,这部分内容是金属材料热处理工艺的理论基础。第十一章讨论金属塑性变形与再结晶。第十二章阐述塑性加工力学基础。从整体上看,第十二章的内容仅涉及金属塑性变形的宏观力学性能,几乎未与金属微观结构及金属行为相联系。但考虑到这部分内容是认识金属压力加工工艺过程的重要基础,而在本专业的教学大纲中未设置专门课程,在本教材中扼要加以介绍还是有必要的。这样的内容编排是否合适还有待于在教学实践中作出回答。

参加本教材编写的有吉林工学院郭占田(第一章)、刘中青(第四章)、吴伟(第五章第九节至第十三节)、史宝田(第十一章第一节至第五节)、郭久柱(第十一章第六节至第十二节);西安公路学院马涛(第二章)、李正川(第三章)、郝石坚(第七章、第九章)、裘国仁(第八章)、王庆祝(第十章第一节)、太原重型机械学院蔡琼尔(第五章第一节至第八节)、付元(第十二章)、太原工业大学苏永安(第六章、第十章第二节);湖北汽车工业学院詹俊仪(第十章第三、四节);阜新矿业学院李智超(第十章第五节)。全书由西安公路学院郝石坚主编。

承蒙吉林工学院卢光照教授担任本书主审。第十二章的编写得到了太原重型机械学院董仕琛教授的指导与帮助。柏斯森、邸斌、黄大文、陈敏学、袁荣春、程德元、徐忠华、栾珣、蒋百灵等同志在制订教学大纲及本书编写提纲方面或组织教材编写方面都付出了辛勤的劳动。西安公路学院朱明、郝建民老师参加了部分章节统稿工作,并对教材内容提出过一些有益的建议。

诚恳希望读者对本教材提出改进意见。

编 者 1988年6月



# 目 录

|                                   |                               |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| 第七章 金属凝固过程..... 1                 | 七、晶界偏析..... 29                |
| 第一节 凝固过程中的溶质再分布..... 1            | 第七节 凝固组织的控制..... 30           |
| 一、非平衡凝固..... 1                    | 一、促进等轴晶粒生成的措施..... 30         |
| 二、单相合金平衡分配系数..... 2               | 二、孕育处理..... 31                |
| 三、溶质再分布的三种情况..... 3               | 三、振动处理细化晶粒..... 33            |
| 四、溶质仅通过扩散而在液相中再分布..... 3          | 四、加入变质剂改变晶体形态..... 33         |
| 五、溶质借助熔液流动而分布于整个液相..... 5         | 五、改变合金的组成相..... 33            |
| 六、液相中部分混合时的溶质再分布规律..... 6         | 第八节 焊缝的凝固..... 35             |
| 七、区域提纯——合金中溶质再分布的应用..... 7        | 一、焊缝凝固的特点..... 36             |
| 第二节 单相合金的非平衡凝固..... 8             | 二、焊缝金属的溶质偏析..... 38           |
| 一、成分过冷..... 8                     | 三、熔合区的组织..... 39              |
| 二、凝固界面的稳定性..... 11                | 第九节 焊缝凝固组织的控制..... 40         |
| 三、胞状生长..... 12                    | 一、调整焊接工艺..... 40              |
| 四、胞状树枝晶..... 13                   | 二、采用晶粒细化剂..... 41             |
| 五、等轴树枝晶..... 15                   | 三、焊缝金属在振动下凝固..... 41          |
| 六、枝晶间距..... 16                    | 复习思考题..... 42                 |
| 第三节 多相合金的非平衡凝固..... 18            | 第八章 铸件形成技术基础..... 43          |
| 一、共晶合金的非平衡凝固..... 18              | 第一节 液态金属的充型..... 43           |
| 二、包晶合金的非平衡凝固..... 21              | 一、液态金属充型能力..... 43            |
| 第四节 凝固过程中的熔液流动..... 21            | 二、液态金属的充型特点和对铸件质量的影响..... 45  |
| 一、浇注时熔液运动引起的动量对流..... 21          | 三、液态金属停止流动的机理..... 46         |
| 二、温差引起熔液流动..... 21                | 四、影响充型能力的因素及提高充型能力的措施..... 46 |
| 三、局部密度变化引起熔液对流..... 22            | 第二节 铸造凝固过程的表示方法..... 52       |
| 四、收缩力及静压力引起熔液流动..... 22           | 一、铸件凝固过程的研究方法..... 52         |
| 五、外力引起熔液流动..... 22                | 二、铸件凝固过程的表示方法..... 54         |
| 第五节 铸件的宏观组织..... 23               | 第三节 铸件凝固过程中的热传导..... 56       |
| 一、典型的铸件宏观组织..... 23               | 一、铸件和铸型的热交换形式..... 56         |
| 二、等轴晶粒的形成..... 23                 | 二、铸件和铸型的温度场..... 57           |
| 三、铸锭内三个区域的形成..... 25              | 三、铸件凝固时间的计算..... 62           |
| 第六节 溶质偏析..... 26                  | 四、铸件内的温度梯度及其影响因素..... 65      |
| 一、正常偏析..... 26                    | 第四节 铸件的凝固方式..... 67           |
| 二、反偏析..... 26                     | 一、铸件凝固区域及其结构..... 67          |
| 三、比重偏析..... 27                    | 二、铸件的凝固方式及其影响因素..... 69       |
| 四、V形偏析和 $\Delta$ 形(倒V形)偏析..... 27 | 三、结晶温度范围对铸件凝固过程的影响..... 72    |
| 五、带状偏析..... 28                    | 四、灰铸铁和球墨铸铁的凝固..... 74         |
| 六、枝晶偏析..... 28                    | 复习思考题..... 77                 |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| <b>第九章 固态相变</b> .....               | 78  |
| <b>第一节 金属固态相变的基本特点</b> .....        | 78  |
| 一、界面结构和界面能对固态相变的影响.....             | 78  |
| 二、新相优先在晶体缺陷处形核.....                 | 79  |
| 三、母相中存在惯习面.....                     | 80  |
| 四、固态相变可能在发生原子迁移或不发生原子迁移的情况下进行.....  | 80  |
| <b>第二节 固态形核与固态相变驱动力的热力学分析</b> ..... | 81  |
| 一、固态相变的形核能量条件.....                  | 81  |
| 二、形核速率.....                         | 81  |
| 三、相变驱动力分析.....                      | 82  |
| <b>第三节 新相的生长</b> .....              | 84  |
| 一、控制新相生长的因素.....                    | 84  |
| 二、生长机制.....                         | 86  |
| <b>第四节 固态相变的分类</b> .....            | 87  |
| 一、相变过程中发生原子扩散运动的固态相变.....           | 87  |
| 二、相变过程中原子不发生扩散的固态相变.....            | 88  |
| 三、介于扩散型和非扩散型转变之间的固态相变.....          | 88  |
| <b>第五节 过饱和固溶体的分解</b> .....          | 88  |
| 一、沉淀.....                           | 88  |
| 二、连续沉淀和非连续沉淀.....                   | 91  |
| 三、调幅分解.....                         | 92  |
| <b>第六节 共析转变</b> .....               | 94  |
| <b>第七节 马氏体相变</b> .....              | 95  |
| 一、马氏体形态.....                        | 96  |
| 二、马氏体晶体结构.....                      | 99  |
| 三、马氏体相变的主要特征.....                   | 100 |
| 四、马氏体的形成.....                       | 102 |
| 五、马氏体形成的晶体学理论.....                  | 103 |
| 六、马氏体中两种亚结构的形成.....                 | 106 |
| <b>第八节 块状转变</b> .....               | 107 |
| 复习思考题.....                          | 108 |
| <b>第十章 钢的固态相变</b> .....             | 109 |
| <b>第一节 钢在加热和冷却时的组织转变</b> .....      | 109 |
| 一、奥氏体及其形成过程.....                    | 109 |
| 二、奥氏体等温形成动力学.....                   | 112 |
| 三、连续加热时奥氏体的形成.....                  | 116 |
| 四、奥氏体晶粒的长大与组织遗传.....                | 118 |
| 五、过冷奥氏体的等温转变.....                   | 121 |
| 六、过冷奥氏体的连续冷却转变.....                 | 127 |
| <b>第二节 过冷奥氏体的珠光体转变</b> .....        | 132 |
| 一、珠光体的组织形态、结构与性能.....               | 132 |
| 二、珠光体的形成过程.....                     | 137 |
| 三、珠光体转变动力学.....                     | 141 |
| 四、亚(过)共析钢先共析相的形成.....               | 145 |
| <b>第三节 马氏体转变</b> .....              | 150 |
| 一、钢中马氏体的晶体结构.....                   | 150 |
| 二、钢中马氏体转变的主要特点.....                 | 152 |
| 三、钢中马氏体形态及其结构.....                  | 153 |
| 四、影响钢中马氏体转变开始温度( $M_s$ )的主要因素.....  | 154 |
| 五、高碳马氏体内的微裂纹.....                   | 157 |
| 六、马氏体的机械性能.....                     | 160 |
| 七、奥氏体的稳定化.....                      | 162 |
| 八、残余奥氏体.....                        | 164 |
| <b>第四节 过冷奥氏体的贝氏体转变</b> .....        | 165 |
| 一、贝氏体转变特点和晶体结构.....                 | 165 |
| 二、贝氏体形态.....                        | 166 |
| 三、贝氏体形成过程.....                      | 169 |
| 四、贝氏体转变动力学.....                     | 171 |
| 五、影响贝氏体转变动力学的因素.....                | 172 |
| 六、贝氏体的机械性能.....                     | 175 |
| <b>第五节 淬火的回火转变</b> .....            | 177 |
| 一、淬火钢回火时的组织转变.....                  | 177 |
| 二、回火组织与性能.....                      | 181 |
| 三、合金元素对回火过程的影响.....                 | 183 |
| 四、回火脆性.....                         | 185 |
| 复习思考题.....                          | 187 |
| <b>第十一章 金属塑性变形与再结晶</b> .....        | 188 |
| <b>第一节 单晶体的塑性变形</b> .....           | 188 |
| 一、滑移.....                           | 188 |
| 二、滑移系.....                          | 189 |
| 三、滑移的临界剪应力及其影响因素.....               | 190 |
| 四、孪生.....                           | 193 |
| 五、曲折.....                           | 196 |
| 六、单晶体塑性变形时的应力和应变.....               | 197 |



|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 第二节 多晶体的塑性变形            | 197 |
| 一、多晶体塑性变形的特点            | 197 |
| 二、多晶体塑性变形的应力和应变         | 198 |
| 第三节 影响金属塑性和形变抗力的因素      | 199 |
| 一、合金元素的影响               | 199 |
| 二、形变温度的影响               | 199 |
| 三、形变速率的影响               | 200 |
| 四、应力状态的影响               | 202 |
| 五、其他因素的影响               | 203 |
| 第四节 金属塑性变形后的组织与性能       | 203 |
| 一、塑性变形引起金属组织结构的变化       | 203 |
| 二、冷塑性变形对金属物理化学性能的影响     | 205 |
| 三、冷塑性变形后出现内应力           | 206 |
| 第五节 合金的塑性变形             | 207 |
| 一、单相固溶体合金的塑性变形          | 207 |
| 二、多相合金的塑性变形             | 208 |
| 第六节 冷塑性变形金属加热时的组织变化与储藏能 | 209 |
| 第七节 回复                  | 212 |
| 一、回复的机制                 | 212 |
| 二、回复动力学                 | 213 |
| 第八节 再结晶                 | 215 |
| 一、再结晶的形核过程和形核机制         | 215 |
| 二、再结晶动力学                | 218 |
| 三、与再结晶有关的几个特殊问题         | 221 |
| 第九节 晶粒长大                | 225 |
| 一、正常晶粒长大                | 225 |
| 二、影响晶粒长大的因素             | 225 |
| 三、异常晶粒长大(二次再结晶)         | 228 |
| 第十节 动态回复与动态再结晶          | 230 |
| 一、动态回复与动态再结晶            | 230 |
| 二、高温变形对金属材料室温机械性能的影响    | 232 |
| 第十一节 合金的热变形加工           | 232 |
| 一、热变形加工与冷变形加工           | 232 |
| 二、热变形加工时金属材料的组织和性能变化    | 233 |
| 三、超塑性                   | 234 |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 复习思考题                             | 238 |
| 第十二章 塑性加工力学基础                     | 239 |
| 第一节 应力分析                          | 239 |
| 一、点的应力状态                          | 239 |
| 二、一点附近的微分平衡方程式                    | 242 |
| 三、空间应力分析                          | 243 |
| 第二节 应变分析                          | 251 |
| 一、变形的基本概念                         | 251 |
| 二、小应变及应变速度                        | 252 |
| 三、对数应变或自然应变                       | 260 |
| 四、平面变形及轴对称问题的几何方程                 | 261 |
| 第三节 屈服准则                          | 262 |
| 一、概述                              | 262 |
| 二、屈雷斯加(Tresca)屈服准则和密席斯(Mises)屈服准则 | 263 |
| 三、各向同性的理想塑性材料的屈服表面和屈服轨迹           | 264 |
| 四、中间主应力的影响                        | 266 |
| 五、平面问题和轴对称问题中屈服准则的简化              | 267 |
| 六、屈服准则的实验校核                       | 267 |
| 七、各向同性应变硬化材料的后继屈服轨迹               | 268 |
| 第四节 塑性应力—应变关系                     | 269 |
| 一、真实应力—应变曲线                       | 269 |
| 二、弹性应力应变关系——广义虎克定律及弹性变形能          | 274 |
| 三、塑性应力应变关系的特点                     | 275 |
| 四、塑性应力应变关系                        | 276 |
| 五、塑性应力应变关系的实验验证                   | 280 |
| 第五节 锻压变形力的工程计算                    | 281 |
| 一、概述                              | 281 |
| 二、滑移线法                            | 283 |
| 三、主应力法(切块法)                       | 295 |
| 四、上限法                             | 299 |
| 第六节 金属塑性成形的摩擦                     | 303 |
| 一、金属塑性成形时摩擦的特点                    | 303 |
| 二、摩擦定律及其应用                        | 304 |
| 三、摩擦系数的测定和选用                      | 305 |
| 复习思考题                             | 306 |

## 第七章 金属凝固过程

### 第一节 凝固过程中的溶质再分布

第四章已经讨论了金属结晶过程的基本规律，第五章又介绍了合金系统的相图。至此，我们对合金结晶过程及液固相变现象已经有了基本的了解。但是这些讨论都主要是基于热力学的观点，很少涉及其它影响液—固相变的因素，如溶质迁移、界面稳定性、传热条件等。这些因素对凝固组织的生成以及相分布、形态都有很大影响。本章将着重前两方面来讨论金属凝固组织的形成及控制方法。

#### 一、非平衡凝固

合金相图是研究合金相变规律的基础。前面所讨论的相图都是在溶质有充分机会在液相和固相中进行扩散的条件下获得的。它预示的只是在相当缓慢的冷却条件下，合金成分、温度与存在相的关系。但是在生产条件下，实际铸件和焊缝的冷却速率总是超过能使溶质进行充分扩散所需的冷却速率，液相及固相中的溶质来不及充分扩散，以致凝固体的相变过程和相变产物偏离平衡相图预示的过程和产物。生成相的形貌也发生很大的变化。这种液—固相变过程叫做“非平衡凝固”。

溶质在液态金属中的扩散速度一般大于在固相中的扩散速度，两者相差可达几个数量级。因此，讨论非平衡凝固问题时，对以下两种情况应予以区别：（一）溶质在液相中能够进行扩散，但在固相中的扩散速度很小，可以忽略不计；（二）在液相和固相中都不能充分进行溶质扩散。

下面首先讨论上述的第一种情况。图7-1表示含Cu30%的Ni—Cu合金的非平衡凝固过程。合金温度稍低于液相线温度，熔液中即有含Cu约20%（B点）的Ni—Cu固溶体晶核出现，并有Cu原子富集于固—液界面。如果冷却时间足够，富集在界面前沿的Cu原子得以充分扩散而使液相成分均匀化，液相成分将沿液相线变化。温度继续下降到 $t_2$ 时，应析出成分D的固相，但由于溶质在固相中几乎不能扩散，先析出的固相几乎不能改变成分，此时固相中的平均成分将是B点与D点之间的成分C。当合金冷却到固相线温度时，如果是平衡凝固，则此凝固过程即告完成。但非平衡凝固时，此温度下仍有液相存在。合金需要降到E点温度（ $t_3$ ），凝固过程才能完成，此时固体平均成分与母液相同，即含Cu30%。

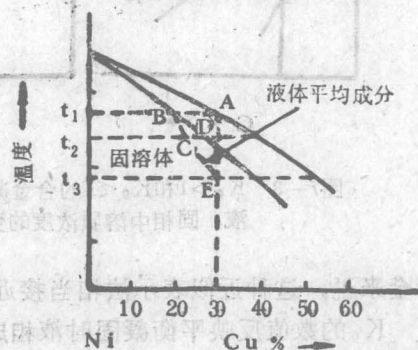


图7-1 含Cu30%的Cu—Ni合金非平衡凝固

固相平均成分线位于平衡固相线下方。凝固进行得越快，溶质扩散越不完全，平均



成分线偏离平衡固相线的程度越大。

由此可见，在非平衡凝固条件下，每一个晶粒内的成分是不均匀的，晶粒心部含高熔点组元Ni的成分较高，晶粒表面部分含Ni较低。这种发生在晶粒内部的成分不均匀现象称为“晶内偏析”。

冷却速率更高时，可能发生溶质在液相和固相中都不能充分扩散的现象。此时，液相中平均成分连接线与固相中平均成分连接线不同程度地分别偏离液相线和固相线（图7—2），但由于液相中溶质扩散较充分，其偏离程度较小。

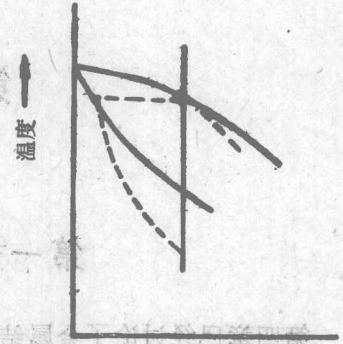


图7—2 平均成分偏离液—固相线

## 二、单相合金平衡分配系数

液态金属中存在大量空位，因此它溶解溶质元素的能力远远超过固相。由液相到固相的转变中，由于溶解能力突然改变而必然发生从固相中排出部分原子的现象。这些排出的原子开始时富集于液—固界面（凝固界面），然后逐渐向液相中扩散。可以说在凝固过程中，溶质原子与溶剂原子始终处于相对运动之中。溶质在凝固过程中的这种从聚集到分散的运动现象，称为溶质再分布。

各种合金凝固时溶质再分布的情况均不相同。在研究这一过程时，需要有一个参数来表示溶质再分布的程度。

固相和液相共存时，固相溶质浓度（一般以 $C_s$ 表示）与液相溶质浓度（一般以 $C_L$ 表示）达到平衡时的比值称为溶质平衡分配系数（一般以 $K_0$ 表示），即：

$$K_0 = \frac{C_s}{C_L} \quad (7-1)$$

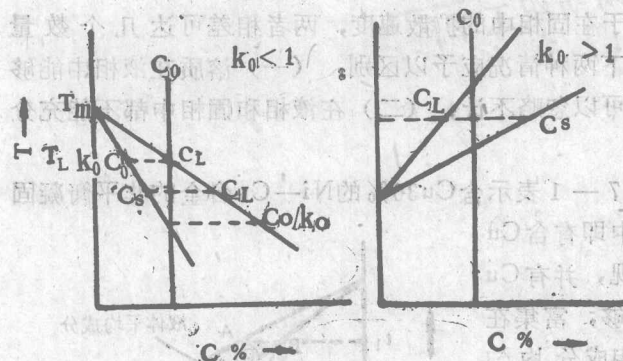


图7—3  $K_0 > 1$ 和 $K_0 < 1$ 的合金凝固时液、固相中溶质浓度的变化

一般而言，合金中溶质浓度的变化会引起液相线温度的变化。浓度增加导致液相线温度降低的溶质的平衡分配系数 $K_0 < 1$ ，即液相中溶质浓度大于所析出的固相中的溶质浓度。当 $K_0 > 1$ 时，析出的固相中具有较高的溶质浓度，此时，随着凝固的进行，溶液中的溶质贫化。这两种情况可由图7—3表明。

图中液相线和固相线均以直线近似地表示。在溶质浓度低的情况下，对于许多

合金来说，这种近似表示法相当接近实际情况。

$K_0$ 的数值反映平衡凝固时液相成分与固相成分的差别程度。 $K_0 < 1$ 时， $K_0$ 越小 $C_s$ 与 $C_L$ 的差别越大； $K_0 > 1$ 时， $K_0$ 越大 $C_s$ 与 $C_L$ 的差值也越大。

由图7—3还可以看出，成分为 $C_0$ 的合金，首先析出的固相成分为 $K_0 C_0$ ，凝固终了时的液相成分为 $C_0 / K_0$ ，两者的成分比值是 $\frac{K_0 C_0}{C_0 / K_0} = K_0^2$ 。

### 三、溶质再分布的三种情况

在凝固过程中，溶质原子是如何运动、迁移而进行再分布呢？一般来说，溶质原子可通过自身扩散或借助熔液流动而迁移。当然也存在既有扩散也借助液流而迁移的情况。因此，在研究溶质再分布问题时，应按以下三种情况来讨论：

(一) 溶质仅通过扩散进行再分布；

(二) 熔液中有对流，局部增多的溶质借助熔体流动而达到在大体积液相中均匀分布；

(三) 溶质既通过扩散，也借助液体流动而进行再分布。这是以上两种情况的中间情况。

实际铸件凝固时的溶质再分布大体属于这种情况。

为了使所讨论的问题简化，一般总是首先研究具有平面界面、界面定向推移的凝固过程。这种凝固过程可在定向凝固装置中实现。图7—4示意地表明了置于石墨舟中的合金在定向传热、传热速度可以控制的条件下实现定向凝固的装置。并假定溶质在固相中扩散速度可以忽略不计。

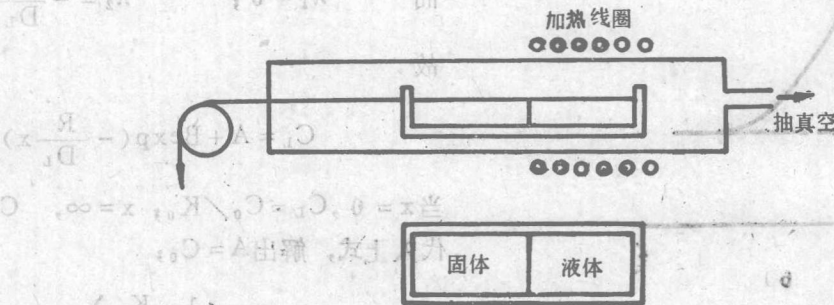


图7—4 定向凝固装置示意图

### 四、溶质仅通过扩散而在液相中再分布

有一溶质成分为 $C_0$ 的合金熔液降温到 $T_L$ 开始凝固（图7—5a）。首先析出成分为 $K_0C_0$ 的固相；相继生成的固相中溶质浓度逐渐增加。溶质因在液相中尚未能充分扩散，将在界面前富集，其浓度将大于 $C_0$ 。（图7—5b）。凝固继续进行，界面向液体推移，当界面前沿液体中溶质成分达到 $C_0/K_0$ 时，溶质再分布将处于稳定状态，即由固相析出而富集于界面上的溶质原子数量，等于溶质原子通过扩散离开界面的数量，这时固相成分为 $C_0$ 。由于液—固相间处于平衡状态，界面的处液体成分为 $C_0/K_0$ 。（图7—5c）。

现在来研究在稳定状态下，凝固界面前溶液中溶质分布的状况。设溶质在液体内的扩散系数为 $D_L$ ，界面推移速度（晶体生长速度）为 $R$ 。现以界面为原点，距界面的距离为 $x$ ，由于液体是在稳定状态下凝固，界面前液体中的任一点溶质浓度（ $C_L$ ）都是相对恒定的，即 $dC_L/dt=0$ 。

$dC_L/dt=0$ 这一情况，实际上包含溶质通过扩散向外排出和界面推移向内挤入两个因素。前者由菲克第二定律所决定，溶质浓度向外扩散而导致的溶质浓度变化率为 $D_L \frac{d^2 C_L}{dx^2}$ ；



后者由界面推移速度 $R$ 和溶质浓度随距离的

变化量 $dC_L/dx$ 的乘积 $R \cdot \frac{dC_L}{dx}$ 表示。在

稳定状态下:

$$\frac{dC_L}{dt} = D_L \frac{d^2 C_L}{dx^2} + R \frac{dC_L}{dx} = 0$$

上式系常数二阶齐次微分方程, 其特征方程为:

$$\lambda^2 + \frac{R}{D_L} \lambda = 0$$

此方程通解为

$$y = C_1 \cdot \exp(\lambda_1 x) + C_2 \cdot \exp(\lambda_2 x)$$

而  $\lambda_1 = 0$ ;  $\lambda_2 = -\frac{R}{D_L}$

故

$$C_L = A + B \exp\left(-\frac{R}{D_L} x\right)$$

当 $x = 0, C_L = C_0/K_0$ ;  $x = \infty, C_L = C_0$ ;  
代入上式, 解出 $A = C_0$ ;

$$B = C_0 \left( \frac{1 - K_0}{K_0} \right)$$

故得

$$C_L = C_0 \left[ 1 + \left( \frac{1 - K_0}{K_0} \right) \exp\left(-\frac{R}{D_L} x\right) \right] \quad (7-2)$$

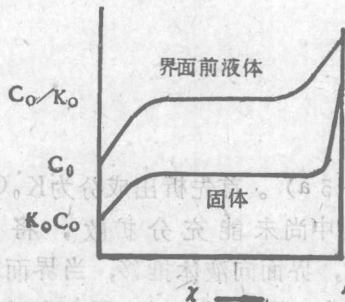
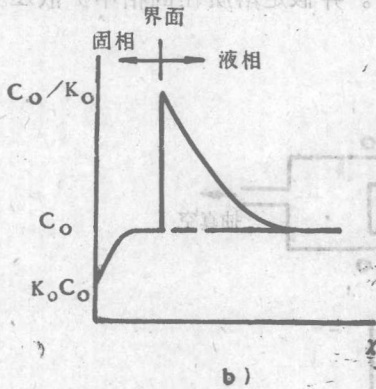
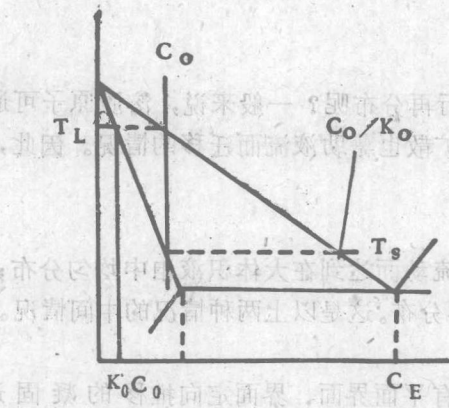


图7-5 溶质通过扩散在液相中再分布

由式(7-2)可见, 稳定状态时, 界面前液相内溶质是按指数方程的规律分布的。如图7-5b所示。

由式(7-2)还可以看出, 固相生长速度 $R$ 、溶质在液体中的扩散系数 $D_L$ 和平衡分配系数 $K_0$ 对溶质在界面前沿的分布状况产生影响。

图7-6表明, 凝固界面以较高速度( $R_1$ )推移时, 界面前液体中溶质分布曲线比较

陡峭。较低推移速度 $R_2$ 所造成的曲线比较平缓，且位于 $R_1$ 曲线上方。说明推移速度不同时，固相析出并聚集于界面前沿的溶质量是不同的，速度加快，溶质聚集量减少，反之则使溶质聚集量增加。聚集量的变化期间内，溶质由固相排至界面前方的速度将不再等于溶质由界面向外扩散的速度，因而暂时偏离了稳定状态。析出的固相中，会出现局部溶质浓度波动(图7—7)。例如：生长速度突然增加时，可能在固相中形成溶质富集层，界面继续向前移动，经过一定时间后，又出现在较高生长速度下的稳定状态。只是在这种条件下，界面前沿的溶质分布曲线变得更加陡峭。相反，如果生长速度突然降低，则会在固相中形成溶质贫化层。总之，生长速度的突然变化，会使凝固体中产生与界面平行的偏析层带，在这一偏析区中成分和组织有相应的变化。

扩散系数的高低可决定溶质原子在液体

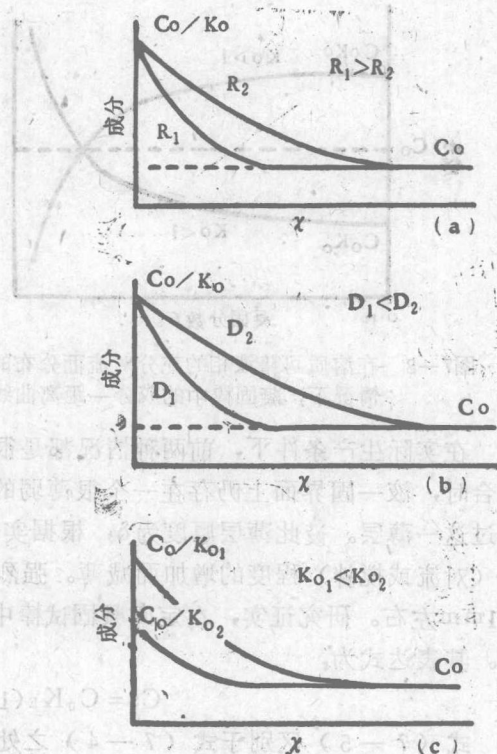


图7—6 固相生长速度、溶质在液相中的扩散系数、平衡分配系数对界面前溶质分布状况的影响

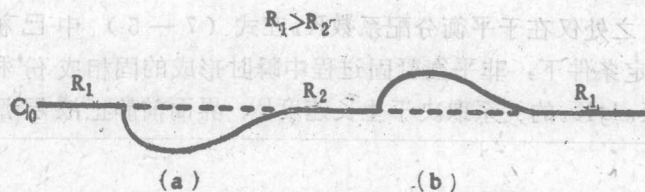


图7—7 生长速度变化对固相中局部溶质分布情况的影响  
(a) 生长速度降低 (b) 生长速度提高

中运动的速度。扩散系数大则溶质分布曲线比较平缓。

当 $K_0 < 1$ 时， $K_0$ 增大， $C_0/K_0$ 值减小，将使界面上溶质最大聚集浓度降低。

生长速度高，溶质扩散系数小，特别是 $K_0$ 很小的合金中，界面附近会产生严重的溶质聚集现象。

## 五、溶质借助熔液流动而分布于整个液相

与第一种情况一样，这也是一种极端的情况。这种情况假定：凝固时由固相排出的溶质原子迅即分布于整个液相中，使液相不出现浓度梯度。但在固相中则无溶质扩散。

当 $K_0 < 1$ 的合金凝固开始时，固相分数 $f$ ，相对很小，液相中溶质浓度变化很小。但当固相分数显著增加后，溶质浓度的变化便变得比较明显了。图7—8表明定向凝固的断面均一的棒体中，液相里溶质浓度随固相分数 $f$ 的增加而逐渐富集(当 $K_0 > 1$ 时，溶质贫化)的情况。



在这种条件下，固相分数 $f_s$ 与相应的固相中溶质浓度有如下关系（注）：

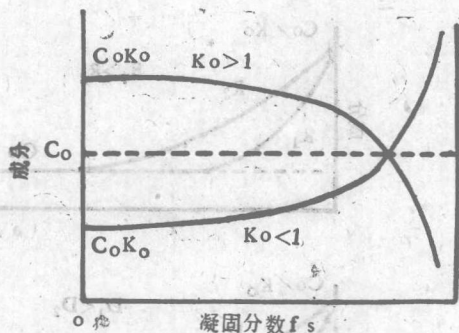


图7—8 在溶质可藉液相的充分对流而分布的情况下，凝固棒中的成分—距离曲线

$$C_s = C_0 K_0 (1 - f_s)^{K_0 - 1} \quad (7-4)$$

当 $k_0 > 1$ 时，溶质浓度分布的规律恰相反，随着 $f_s$ 增大， $C_s$ 减小，如图7—8所示。

在溶质完全混合的条件下，由于固相在界面前排出的溶质能在液相中均匀分布，引起液相成分的变化小，因此，生长速度引起的溶质偏析带不易产生。

## 六、液相中部分混合时的溶质再分布规律

在实际生产条件下，前两种情况都是很少遇到的。例如：强烈搅拌使溶质在液相中完全混合时，液—固界面上仍存在一个很薄弱的静止液体层，界面排出的溶质原子仍需依靠扩散通过这一薄层。设此薄层厚度为 $\delta$ ，根据实验观察，由于机械混合对薄层的破坏， $\delta$ 随机械混合（对流或搅拌）程度的增加而减薄。强烈搅拌时， $\delta$ 约为 $10^{-2}$ mm，自然对流搅拌时， $\delta$ 约为1mm左右。研究证实，在定向凝固试棒中溶质分布曲线与液相完全混合时溶质分布曲线近似。其表达式为：

$$C_s = C_0 K_E (1 - f_s)^{K_E - 1} \quad (7-5)$$

式（7—5）区别于式（7—4）之处仅在于平衡分配系数 $K_0$ 在式（7—5）中已被有效分配系数 $K_E$ 所代替。 $K_E$ 表示在特定条件下，非平衡凝固过程中瞬时形成的固相成份和同一时间内的液相平均成分的比值。 $K_E$ 与 $K_0$ 的关系取决于生长速度 $R$ 、界面前静止液层厚

注：（7—4）式的推导

设 $W$ 为残留于液体中的溶质重量， $W_0$ 为凝固开始前溶质总重量。若定向凝固试棒中固相分数为 $f_s$ 时液体中溶质浓度为 $C$ （单位体积液体中溶质重量），则

$$C = \frac{W}{1 - f_s}$$

由于  $C_s = CK_0$

$$C_s = \frac{K_0 W}{1 - f_s}$$

当定向凝固的平面界面向前推移，固相分数增加 $df_s$ 时，所带入的溶质量为 $dW$ ，则溶质在新增的凝固层中的浓度为：

$$C_s = -\frac{dW}{df_s}$$

因此

$$\frac{-dW}{W} = \frac{K_0 df_s}{1 - f_s}$$

将此式两边由凝固开始积分至 $f_s$ ，得出：

$$W = W_0 (1 - f_s)^{K_0}$$

由此得到

$$C_s = -\frac{dW}{df_s} = W_0 K_0 (1 - f_s)^{K_0 - 1}$$

由于溶质浓度采用单位体积内溶质重量，故：

$$C_0 = W_0$$

即

$$C_s = C_0 K_0 (1 - f_s)^{K_0 - 1}$$

度 $\delta$ 和溶质在液体中的扩散系数 $D$ ，其关系式为：

$$K_E = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp[-(R\delta/D)]}$$

根据以上所述，三种不同方式的溶质迁移在定向凝固过程中所形成的溶质再分配如图7—9所示（溶液中溶质初始浓度为 $C_0$ ， $K_0 < 1$ ）。

## 七、区域提纯——合金中溶质再分布的应用

溶质再分布是研究凝固过程的重要基础。铸造和焊接生产中的许多实际问题，例如：凝固体中的各种偏析现象、最终凝固组织及其形貌，都和溶质再分布的方式有关。这些内容将在本章以后各节中讨论。

下面介绍区域提纯技术，这是溶质再分布规律在工业实践中的应用实例。

图7—10a所示为一杂质呈均匀分布的合金棒，外面套有一个长度很短的感应加热线圈，

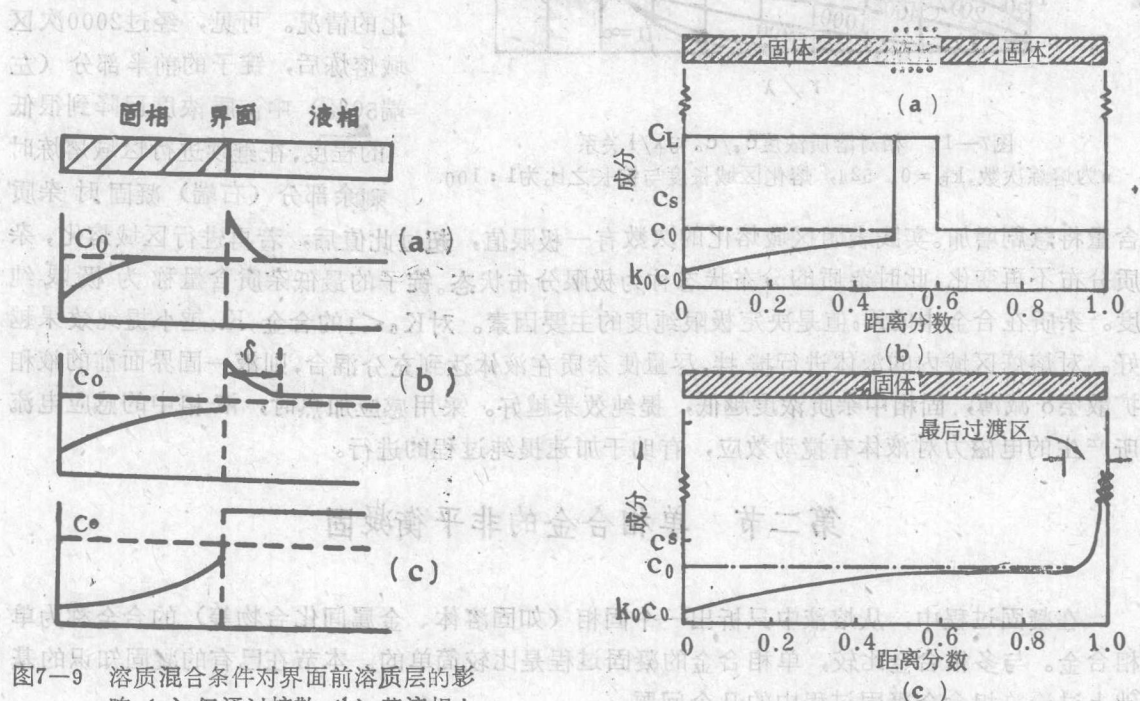


图7—9 溶质混合条件对界面前溶质层的影响 (a) 仅通过扩散 (b) 藉液相中存在的对流而部分混合 (c) 完全混合

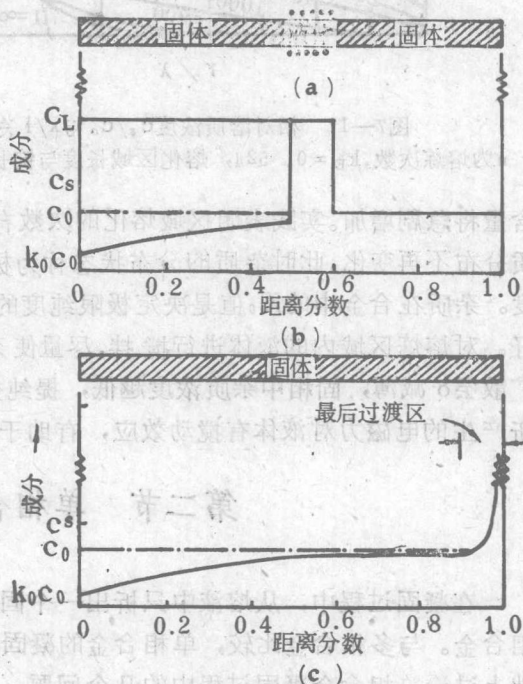


图7—10 区域熔炼中溶质再分布 (a) 合金棒与短线圈 (b) 凝固中杂质分布 (c) 第一次重新凝固后杂质分布

感应电流使合金棒局部熔化，当感应器与合金棒相对移动时，局部熔化区的位置也相应连续移动。如果合金中杂质的分布系数 $K_0 < 1$ ，杂质将在熔化形成的局部溶液中富集。图7—10b显示杂质在进行局部熔炼过程中的分布情况。当感应器由左向右移出合金棒后，第一次重新凝固后的合金棒中杂质分布情况如图7—10c所示。由图可见凝固始端具有 $K_0 C_0$ 成分（ $C_0$ 为合金棒的原始平均成分），然后杂质浓度逐渐增高，在最后过渡区杂质成分陡然上升。如果感应器以相同方向反复地使合金棒局部熔化，合金棒中将多次进行溶质再分布，使较早凝



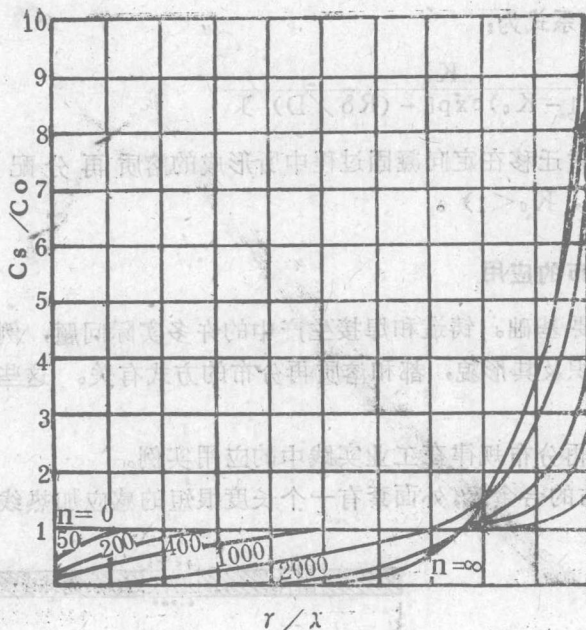


图7-11 相对溶质浓度 $C_s/C_0$ 与 $x/l$ 关系  
 $n$ 为熔炼次数,  $k_E = 0.524$ , 熔化区域长度与锭长之比为1:100

含量将急剧增加。实践表明区域熔化的次数有一极限值, 超过此值后, 若再进行区域熔化, 杂质分布不再变化, 此时杂质的分布状态称为极限分布状态。锭子的最低杂质含量称为极限纯度。杂质在合金中的 $K_0$ 值是决定极限纯度的主要因素。对 $K_0 < 1$ 的合金,  $K_0$ 越小提纯效果越好。对熔炼区域内的液体进行搅拌, 尽量使杂质在液体达到充分混合, 则液—固界面前的液相扩散层 $\delta$ 减薄, 固相中杂质浓度越低, 提纯效果越好。采用感应加热时, 液相中的感应电流所产生的电磁力对液体有搅动效应, 有助于加速提纯过程的进行。

## 第二节 单相合金的非平衡凝固

在凝固过程中, 从熔液中只析出一个固相(如固溶体、金属间化合物等)的合金称为单相合金。与多相合金比较, 单相合金的凝固过程是比较简单的。本节在已有的凝固知识的基础上讨论单相合金凝固过程中的几个问题。

### 一、成分过冷

为了研究的方便, 我们以 $m$ 表示图7-3中液相线的斜率。并规定 $K_0 < 1$ 的液相线斜率为正,  $K_0 > 1$ 的液相线斜率为负(斜率的符号和数学上的规定恰相反)。根据图7-3, 设 $C_0$ 合金的平衡液—固相变温度为 $T_L$ , 则

$$T_L = T_m - mC_L \quad (7-6)$$

式中:  $T_m$ ——不含溶质的纯组元的熔点;

$C_L$ ——处于稳定状态下的液相成分。

显然,  $T_L$ 与溶液中溶质的含量有关, 对于 $K_0 < 1$ 的合金,  $T_L$ 随溶质含量的增加而降低。

处于稳定状态下的 $C_0$ 合金, 凝固界面上液相成分 $C_L$ 应为 $C_0/K_0$ , 相应的界面平衡凝固

固的部分中杂质含量达到很低的水平。这就是“区域提纯”技术。

区域提纯的效果与局部熔化区的长度、提纯次数、平衡分配系数 $K_0$ 、液相搅拌程度有关。局部熔化区较长时, 杂质原子迁移范围较大, 可能使已经发生定向迁移的杂质原子在熔化后再回到杂质成分较低的部分, 因此提纯效果较差。图7-11为 $K_E = 0.9524$ 的单相合金熔化区长度与锭子长度(1为1:100的条件下, 不同提纯次数( $n$ )使杂质在锭子上分布发生变化的情况。可见, 经过2000次区域熔炼后, 锭子的前半部分(左端50%)中溶质浓度已降到很低的程度, 在继续进行区域熔炼时, 剩余部分(右端)凝固时杂质

温度 $T_i$ 与 $T_m$ 应有如下关系:

$$T_i = T_m - mC_0 / K_0 \quad (7-7)$$

现在讨论溶质 ( $K_0 < 1$ ) 在熔液中仅通过扩散而迁移的情况 (如图7—5b所示), 溶质富集在界面前沿的熔液中, 其浓度随离开界面的距离的增加而按指数规律降低。将式 (7—2) 与式 (7—6) 合并得:

$$T_L = T_m - mC_0 \left[ 1 + \frac{1 - K_0}{K_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$

将上式与式 (7—7) 合并得:

$$T_L = T_i + \frac{mC_0(1 - K_0)}{K_0} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \quad (7-8)$$

该式含有界面平衡凝固温度 $T_i$ 项, 并表示在仅有扩散条件下, 由于溶质分布而在界面不同位置处 (溶质含量不同) 形成的不同的平衡液—固相变温度。这种平衡温度的变化情况示于图1—12。可见, 不论 $K_0 < 1$ 或 $K_0 > 1$ 的合金在稳定凝固时, 平衡凝固温度在界面处都是最低的, 并随离开界面距离增加而按指数规律上升。

液相中的实际温度, 一般是与溶质的分布无关的, 它只取决于热传导。在定向凝固的条件下, 液—固界面前方液体中的实际温度分布情况是: 随离开界面距离的增加, 实际温度呈线性上升。这种温度分布状况称为正温度梯度。反之, 随离开界面距离的增加熔液温度下降, 这种温度分布状况称为负温度梯度。若以 $G$ 表示温度梯度, 界面前液相中各个位置处的实际温度 $T$ 可由下式表示:

$$T = T_i + Gx \quad (7-9)$$

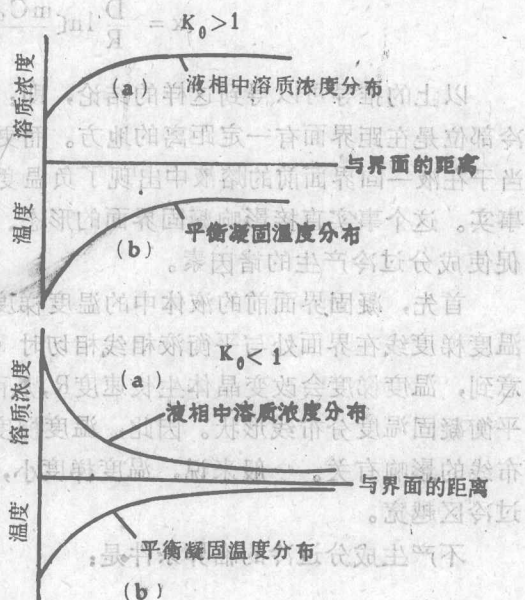


图7—12  $K_0 > 1$ 和 $K_0 < 1$ 的合金在稳定状态下凝固时, 界面前液相中溶质浓度和相应的平衡凝固温度的变化

式中 $x$ 为距界面的距离。

现在可以知道, 液—固界面前方液体中各点的实际温度, 与因溶质存在而出现的平衡凝固温度是有差异的。图7—13中的阴影部分表示这种差异的范围。处于平衡凝固温度线上以及阴影范围内各点的液体, 实际上已处于过冷环境中。这种过冷一般称为“成分过冷”。在界面前方的液体中某一位置处的成分过冷度就是该处平衡凝固温度与该处液体实际温度的差值 ( $\Delta T$ )。很明显, 界面前方液体中各点的成分过冷度是有变化的,

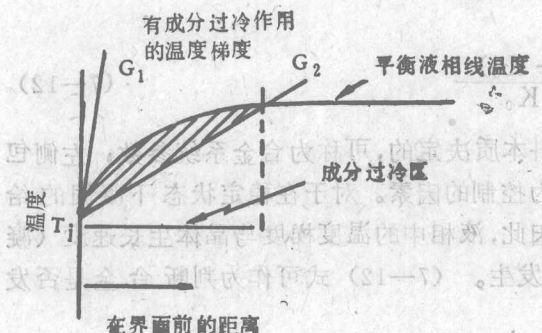


图7—13 界面前的成分过冷



以下作简单分析。

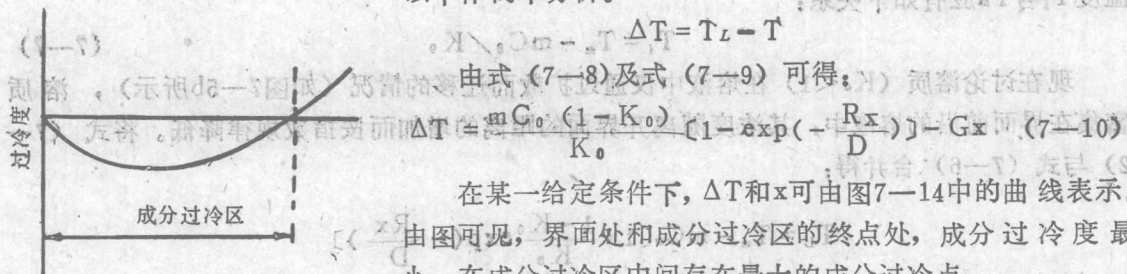


图7-14 存在成分过冷时，  
界面前的过冷度

$$\Delta T = T_L - T$$

由式 (7-8) 及式 (7-9) 可得:

$$\Delta T = \frac{m C_0 (1 - K_0)}{K_0} [1 - \exp(-\frac{R x}{D})] - G x \quad (7-10)$$

在某一给定条件下， $\Delta T$  和  $x$  可由图 7-14 中的曲线表示。由图可见，界面处和成分过冷区的终点处，成分过冷度最小，在成分过冷区中间存在最大的成分过冷点。

令  $\frac{d(\Delta T)}{dx} = 0$ ，可求出出现最大的成分过冷度的位置：

$$x = \frac{D}{R} \ln \left[ \frac{m C_0 (1 - K_0) R}{G D K_0} \right] \quad (7-11)$$

以上的推导可以得到这样的结论，即：在界面前的熔液中，由成分过冷所形成的最大过冷部位是在距界面有一定距离的地方。而更靠近界面的地方，过冷反倒小一些。这种情况相当于在液—固界面前的熔液中出现了负温度梯度。在凝固学的领域里，这是一个十分重要的事实。这个事实直接影响凝固界面的形态、晶体生长方式以及凝固后的组织形貌。下面讨论促使成分过冷产生的诸因素。

首先，凝固界面前的液体中的温度梯度对成分过冷量有主要影响。由图 7-13 可看出，当温度梯度线在界面处与平衡液相线相切时（图中  $G_L$ ），成分过冷现象消失。但是也应当注意到，温度梯度会改变晶体生长速度  $R$ ，从而影响到溶质分布曲线的形状（见图 7-6a）以及平衡凝固温度分布线形状。因此，温度梯度变化对成分过冷量的影响，与冷却速率对溶质分布线的影响有关。一般来说，温度梯度小，有助于产生成分过冷。而且温度梯度越小，成分过冷区越宽。

不产生成分过冷的临界条件是：

$$G \geq \left( \frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0}$$

由式 (7-8)

$$\left( \frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0} = \frac{m C_0 (1 - K_0) R}{K_0 D}$$

改写为：

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m C_0 (1 - K_0)}{D K_0} \quad (7-12)$$

式中右侧各参数均取决于合金本身，是由材料本质决定的，可称为合金系统参数；左侧包括  $G$ 、 $R$  两个与晶体生长有关的参数，是可以人为控制的因素。对于在稳定状态下凝固的给定合金来说，合金系统参数可近似地视为常数。因此，液相中的温度梯度与晶体生长速度（凝固界面推移速度）的关系，将决定成分过冷是否发生。（7-12）式可作为判断合金是否发生成分过冷的判别式。

（7-12）式可以看出，有助于出现成分过冷的条件有：

（1）合金中溶质含量较高，即  $C_0$  值大（曾以不同溶质及其它典型数据代入（7-12）式进行