

金属材料与铸造

——唐多光论文及工作文稿选

唐多光 著

上海大学出版社

· 上海 ·

书 名：金属材料和铸造——唐多光论文及工作文稿选

作 者： 唐多光

出 版 社：上海大学出版社

出版时间：2003年1月第1版 2003年1月第1次印刷

ISBN：7-81058-323-9/TG14-53

定 价：45.00

序

唐多光是我国铸造界一位很有才华的学者、专家。他热爱铸造事业,在材料科学与工程领域辛勤耕耘,在教学与科研的诸多方面造诣很深,成绩显著,他是一位重视理论与实际结合的学者,也是一位受工厂企业欢迎的专家。他毕生精力献给了铸造事业,对发展我国铸造事业做出了重要贡献。

唐多光于 1965 年以优异的成绩毕业于哈尔滨工业大学铸造专业,曾在北京航空材料研究所、青海山川机床铸造厂、上海大学(原称上海工业大学)工作。1978 年他以专业最高考分及 38 岁年龄进入哈工大铸造专业攻读硕士研究生,论文题目是《铝铜合金在定向凝固条件下的界面形态、枝晶结构及溶质分配》。他的论文被评为优秀硕士论文,其研究成果曾发表在《哈尔滨工业大学学报》、《现代铸造》、第 103 届日本铸造学会全国讲演大会、第一届全国凝固理论研讨会。在定向凝固条件下界面形态由平面向胞晶转变的研究成果,于 1980 年编入铸造专业全国通用教材《铸件形成理论基础》相关章节。到上海大学工作后,他善于学习、钻研,勤于实践、总结,写下了许多论文和工作文稿,发表在《特种铸造及有色合金》、《金属科学与工艺》、《钢铁》、《材料科学与工艺》、《稀土与应用》、《上海大学学报》、《中国有色金属学报》等杂志上,他的多篇论文在国际压铸会议,中国压铸、挤压铸造、半固态加工学术年会等专业会议上宣读,获会议优秀论文称号。他为企业所作的咨询服务、技术服务,多数取得科研成果和经济效益,其文稿有的已整理成论文发表,有的正待深入研究和进行实践、总结、提高。

本书汇编了唐多光生前大部分著作与文稿,包括已发表在专业杂志、学报上的论文;他的硕士论文;《有色合金和熔炼》备课笔记;盐湖中提取锂及锂合金的可行性报告;国家自然科学基金申请书;在 KSB 泵公司、商多公司、昆山易通汽配厂任职时的技术咨询和技术服务的工作文稿等。

本书展示了唐多光勤学精研、实干创新的风貌,同时给我们的同行许多启示、参考和教益。这本书还可以作为教学、培训、咨询等工作的参考书。

唐多光是一位勤奋努力、思路敏捷、探索广泛的人。他生前最后几年参加的摩托车铝合金轮毂研究与开发、稀土用于铝合金变质和精炼的研究与开发、汽车空调压缩机关键零件制造等项目,都达到了预期的目标并应用于生产,取得了显著的经济效益和社会效益。

唐多光还提出了低压铸造、绿色集约铸造和挤压铸造中一些新课题。这些课题也都取得了积极的进展。由于他思累过度,过早地离开了我们,我们铸造界同行无不感到惋惜。他的离去是学术界和工程界的一个损失,让我们用本书来纪念他对我国铸造事业所作的贡献吧。

哈尔滨工业大学 教授

2003 年 4 月 6 日



唐多光生平简介

唐多光副研究员,男,1940年8月出生在湖南衡阳,祖籍江苏镇江。幼年丧母,从小家境困难,入学不易,但他刻苦好学、勤劳自立,依靠假期中勤工俭学读完了中小学。他天资聪颖,刻苦努力,且志存高远。数理化总在班上名列前茅。成绩虽然优秀,但从不自大,尤乐于助人。有什么问题找他,总是尽其所知详细讲解。他一贯谦和、诚恳待人,所以有许多初中、高中、大学的同学和他相处极好并保持长期联系。

1960年,他以优异的成绩考取哈尔滨工业大学铸造专业。大学期间正值我国三年困难时期,食不饱,缺营养;加之北国天寒地冻,从小生活在南方的他受到各种严峻考验。但他克服了所有困难,出色地、勤奋地学习,最终以哈工大少有的全优生(30多门功课考核成绩都是优秀)荣誉毕业。

1965年他大学毕业后,到北京航空部六院六所工作。虽然是文革大乱时期,参加四清、开展批斗,很少有人能安心工作。但他仍是做了二年镁合金砂型铸造研究和近三年铝合金石膏型真空精密吸铸研究。在工作时,他虚心好学、认真负责,几乎所有的工艺过程都是自己动手,故学得了扎实的研究分析和实际操作的技能。

1970年,为了支持妻子支援三线建设,他毅然主动申请从条件优越的北京调到青海山川机床铸造厂工作。先是在厂技术科当工艺员,继而又下到有色(铜炉小组)任技术员,主管有色铸造工艺,从事铜合金铸造,主要是锡青铜和铝铁青铜。他的动手能力极强,无论是模型修理、工装制作、设备调试、新工艺新铸件试验和完善,甚至炉前操作都能亲自参预、指导、示范,使工厂新起步的有色铸造有了飞速进展。他还很关心青年工人的成长,帮助他们学习技术(特别是补充专业基础知识)、端正专业思想(了解铸造业的重要性和知识内涵),培养他们成为生产骨干。(至今,不少人还在工作中感受到‘铸造行家’的荣耀和价值。)1975年,山川厂办起了“七·二一”工人大学,他调到厂教育科任教。先后担任了机械制图、金属学基础、英语、有色金属及铸造工艺、铸造工艺基础等课程,不仅备课认真、教学课堂效果良好,而且注重实践教学,将生产实际有需的课题,通过从设计制图,到加工、装配、试机,全过程让来自生产实际的工人学生亲自负责组织‘工程实践’以提高从策划、实施到检验、鉴定的各个环节的实践能力,学生们深感受益匪浅。他自己则始终不放弃英语和专业知识的不断学习、实践和提高,为完成各项工作打下了扎实的基础。

除了繁忙的工作外,还承担了沉重的家务。但他始终踏踏实实,一丝不苟地工作,得到了领导和同事的好评,他38岁时,以惊人的毅力取得专业考分第一,考取了哈尔滨工业大学硕士研究生,导师是铸造行业的专家李庆春教授,学业成绩依然是非常优秀。1981年毕业获硕士学位后一直就职于上海工业大学/上海大学。

在改革开放初期的80年代,出国之风刮遍神州大地,就在此时,他的岳父母盛情邀请他和爱人一起到加拿大定居。而他想到的是祖国培养了他,栽培了他,他要以满腔的热忱报效祖国。强烈的爱国心使他坚定了为祖国和人民服务的信念,他不仅自己留了下来,还说服了

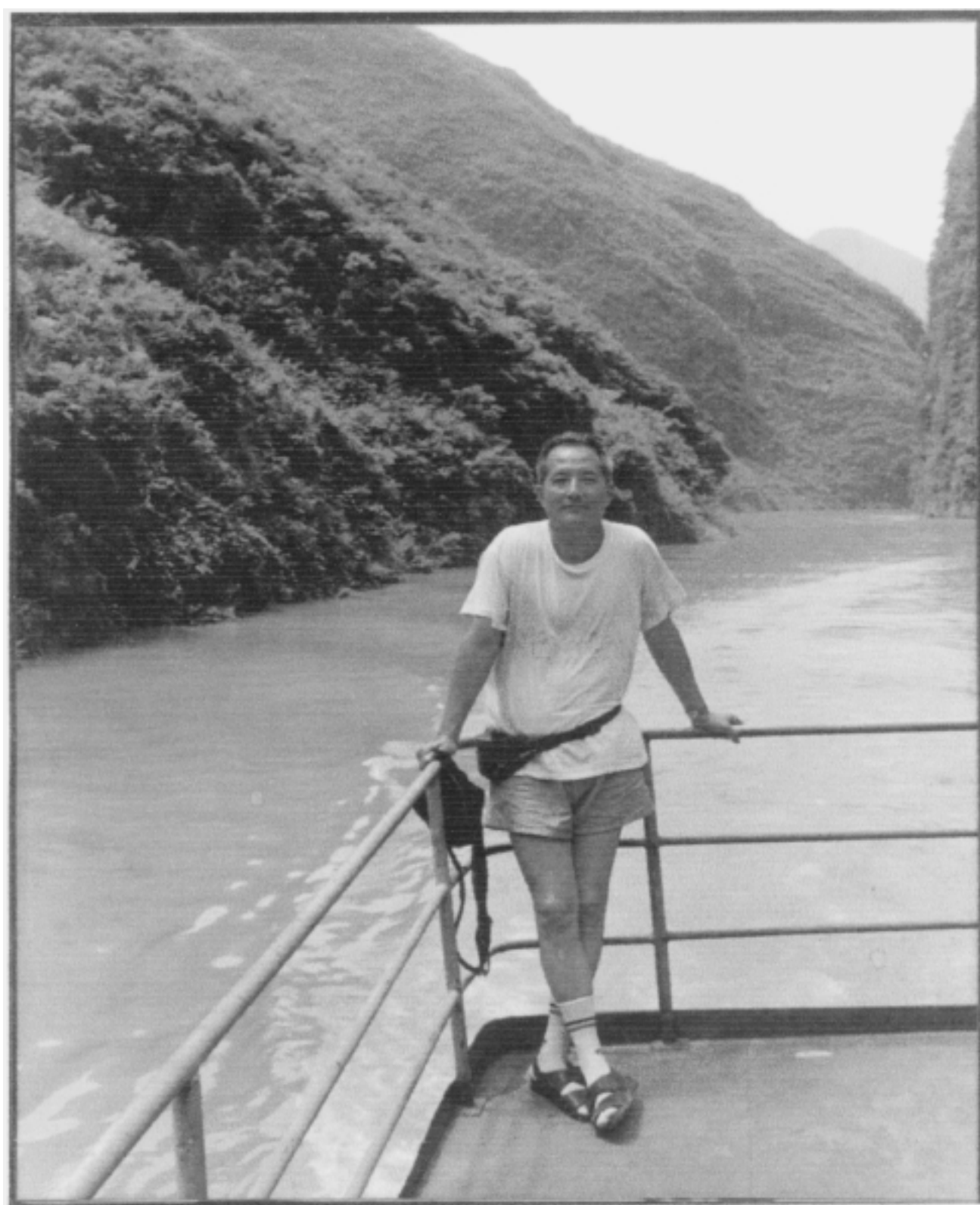
爱人与他一道留在国内工作。

唐多光一生光明磊落,作风正派,热爱祖国,事业心强,工作热情高,不怕苦、不怕累,脚踏实地地做好本职工作。他知识面广,动手能力强,擅长理论联系实际,实干巧干,工作效率高。他先后主持和参与了贮氢材料、低铜导电合金、仿金材料、双相钢、摩托车铝合金轮毂、铝合金精炼和变质的稀土合金材料及汽车空调压缩机铝合金零件的生产工艺等项目。由于在科研中取得的优异成绩,曾两度荣获上海市科技进步三等奖,两次获校立功奖励。并于1985年光荣地加入了中国共产党,1990年被评为副研究员。唐多光同志获国家发明专利4项,发表论文几十篇。他是上海经济区铸造协会有色组副秘书长,1997年后任中国铸造学会有色金属专业委员、全国铸造学会压铸委员会常务理事及“特种铸造与有色合金”杂志编委。

唐多光始终坚定自己的信仰,走自己的路,表现了一个新时代共产党员的精神风貌。他学术上不畏权威,敢于提出自己的看法;事业上富有创新精神,坚持走自己的路。从90年代起他为我国的摩托车铝合金轮毂事业作出了他应有的贡献,在稀土合金用于共晶和过共晶铝合金精炼和变质方面提出了独到的见解,为此获两项发明专利,并成功地应用在实际生产中。退休以后他仍不忘一个铸造工作者的职责,在与某汽配厂合作期间,为该厂解决了许多关键技术难题,创造了可观的经济效益。他为我国的挤压铸造事业和汽车空调压缩机关键零件的制造作出了不可磨灭的贡献。

唐多光不仅在工作中兢兢业业,而且在生活中乐观、豁达,待人热情,特别关心年轻同志,尤其是处于逆境中同志的成长。他一生俭朴,严于律己。对待子女,严格要求,对家人的关怀更是无微不至。工作之余,时常津津乐道于他喜欢的花草树木,图画书籍。他真是一位亦师亦友的师长、同事和朋友。

根据他生前的遗愿,家人替他向希望工程捐赠了一万元人民币,遗体无偿地捐献给医学科学事业,作了最后的贡献!



靜以修身，儉以養德，
非澹泊無以明志，
非寧靜無以致遠。

目 录

一、论 文 篇

铝铜合金在定向凝固条件下的固液界面形态、枝晶结构和溶质再分布	3
铝铜合金在定向凝固条件下的固液界面形态	47
铝铜合金凝固过程的微观偏析	57
Al - Cu 合金在定向凝固条件下的枝晶结构	66
低铜导电合金及其在手工电焊钳上的应用	75
贮氢材料的研究和发展	85
Ti - Fe 系贮氢合金金相组织形貌的研究	95
Ti - Fe 基合金贮氢性能的计算预报	101
抗变色仿金合金的研究	108
低压铸造铝合金摩托车轮毂	114
载重汽车大梁用热轧双相钢板	118
热轧双相钢回火后的显微组织研究	124
低压铸造铝合金摩托车轮圈缺陷分析	130
低压铸造铝合金车圈若干技术问题的讨论	135
21 世纪低压铸造技术的展望	140
A New Approach to Refining and Modifying Cast Aluminum Alloys with Rare Earth Alloys	145
附: Rare Earth Alloy — A Superior Choice for Refining and Modifying Cast Alum- inum Alloys 稀土合金——铸造铝合金精炼变质途径的新探讨	152
铸造铝合金精炼变质的好材料——稀土合金	153
铸造铝合金绿色清洁集约化生产的探索	159
消除铝合金压铸件中硬质点的有效方法——稀土变质	165
绿色铝合金稀土复合精炼变质处理工艺的环境负荷评估	169
铝合金挤压铸造若干技术问题的讨论	177
一种过共晶铝硅合金的绿色长效变质剂	182
挤压铸造原理及缺陷分析	185

二、教 材 篇

有色合金及熔炼——备课笔记	191
---------------------	-----

三、工 作 文 稿 篇

新型贮氢材料研究及应用·····	263
抗蚀金色稀土一号合金·····	265
水冷铜瓦生产技术难题的解决·····	267
金色耐蚀铜基合金·····	271
为开发青海献策——有关盐湖中提取金属锂的文稿·····	272
锡磷青铜铸件缺陷的克服·····	289
关于焊接结构件估价审价的规定·····	290
关于提高水泵铸件质量若干问题的思考·····	291
关于导叶体铸件裂纹的讨论·····	294
采购人员培训大纲·····	297
关于解决转向器壳体热裂的攻关·····	299
铝合金产品质量攻关·····	304
关于铸钢阀体铸造生产方案·····	312
汽车空调压缩机铝铸件无污染复合精变处理工艺开发研究·····	314
稀土在铸铝精炼变质处理中行为的热力学动力学机制研究·····	316
关于××铸业发展和总体规划的几点意见·····	320
关于绿色复合精变处理工艺中若干技术问题的说明·····	322
ADC12 铝合金绿色无污染复合精变处理工艺开发研究的研制报告 ·····	324
低碳不锈钢熔炼工艺·····	329
过共晶 R14 铝合金绿色熔炼工艺规程 ·····	331
绿色无污染铝合金复合精变处理工艺·····	332
稀土在铸造铝合金绿色集约化生产工艺中的应用·····	333
过共晶铝硅合金双重复合变质精炼方法·····	337
技术服务合同(草)·····	341
三铸件挤压工艺简要说明·····	342
液态挤压成型技术生产高品质铝合金汽车零件的研究·····	344
鞋模铸造工艺规范·····	348
附录：铸造工艺、铸件检测标准,国内外金属材料标准的目录 ·····	351
后记·····	358

一、论 文 篇

工学硕士学位论文

铝铜合金在定向凝固条件下的固液界面 形态、枝晶结构和溶质再分布

1 前言

凝固首先是发生在从液体金属中生长出来的金属晶体的固液界面上,因此有关固液界面的详尽知识将可以说明凝固过程是如何进行,以及固体的结构。因此研究固液界面的结构和形态就成为结晶学中一个最重要的内容。

关于已凝固的金属和它的液相之间的界面的确切情况,目前还不够清楚。关于从液相中生长的机理几乎都是一些设想和推理。这是由于金属的物理性质妨碍了人们能够直接观察固液界面。目前对固液界面的研究,除理论推导以外,最基本的方法是从实验现象加以分析。这种实验就是将未凝固的金属从已经凝固的金属表面倾泼出去(decanting),使之暴露出固相界面,然后仔细地观察暴露的界面。虽然在这层界面上总是附有一层约 $10\text{ }\mu$ 左右的液膜,但这并不破坏凝固时固液界面形态的真实性,因此用这种方法可以增加我们对金属和合金凝固时界面形态的理解。

本论文第一部分的任务是研究 Al-Cu 合金在定向凝固条件下,由于溶质含量,平衡分配系数,及各种凝固条件作用对固液界面形态的影响。由于这些因素的影响,平面的(planar)凝固界面变得不稳定了,而出现一系列过渡性亚结构,最后以转变到胞状(Cellular)结构为一个阶段。这种形态的变化早在 30 年代就为人们所发现,但只有 J. W. Rutter 和 B. Chalmers 在 1953 年,不但在实验中发现了这些过渡性形态^[1],而且根据杂质元素造成的成分过冷理论作了解释^[2]。他们是应用 99.986% 的 Sn 作水平定向凝固,然后在一定时候将未凝固的金属倾泼出去,可以看到凝固表面的波纹成六角形。这些亚结构只有在很低的生长速度和很陡的温度梯度下才能得到。J. W. Rutter 等人^[2]提出已凝固的固相要吐出溶质(rejecting solute)元素,而堆积在向前生长的固液界面前面,邻近固液界面前液相中,平衡凝固温度高于实际温度场的温度,这样就存在一个由于溶质成分再分布而形成的过冷带,称之为成分过冷带(Constitutional Super-Cooling zone)。

以后许多学者作了大量研究工作,如 W. A. Tiller 和 J. W. Rutter 用含 Sn, Ag, Au 的 Pb 合金^[3]; D. Walton 等人用含 Pb 的 Sn 合金^[4]; T. S. Plaskett 和 W. C. Winegard 用含 Pb, Bi, Sb 的 Sn 合金^[5]; G. S. Cole 和 W. C. Winegard 用 Sn-Pb-Sb 三元合金^[6]作了大量成分过冷的实验。但以上实验都只局限在低熔点金属和合金范围内。近几年来日本学者高桥恒夫等人^[7, 8]对 Al, Al-Mn, Al-Zn, Al-Cr, Al-Fe 和 Al-Ti 合金的界面形态作了研究。中野耕作等人^[9]对铜基合金固液界面形态作了研究,然而在这方面的论文和著作还是比较少的。

本文的第一部分内容是用 Al-Cu 合金来作界面形态的研究,以丰富和补充在 Al-Cu 系合金中各种因素对界面形态的影响。

在比较陡的温度梯度和极慢的生长速度条件下出现从平面界面到胞状界面的过渡,而在比较小的温度梯度和较快的生长速度下就出现从胞状界面到树枝晶(dendrite)的过渡。前面一种过渡中生长方向与热流平行,不存在择优生长的问题。在后一种过渡中由于温度梯度小或(和)生长速度快,或(和)溶质含量多,则明显具有结晶学的择优生长。这表现为胞状树枝和树枝状生长出现。定向凝固的枝晶具有晶体长,断面薄,带有整齐的分枝的特点。枝晶主干是沿着热流方向几乎平行的柱状晶纵轴延伸的。在立方系结构的材料里第一次分枝是与生长方向垂直的横截面上形成的。已经看到有两种间距(Arm Spacing),一种是主干之间间距,称之为一次轴间距或初晶间距(Primary Arm Spacing),另一种是第一次分枝间距称为二次枝晶间距(Second Arm Spacing)。这两种枝晶间距是衡量柱状晶枝晶粗细及研究枝晶结构的主要参数。

M .C .Flemings 在一九六四年提出^[10] 定向凝固合金中柱状晶内一次轴间距正比于局部凝固时间(Local solidification time)。P .K .Rohatgi 和 C .M .Adams 在 1967 年提出^[11] Al-Cu 合金的初晶间距反比于凝固速度的平方根,且随溶质含量增加而线性增加。B .Chalmers 在 1964 年给出^[12] 枝晶间距的数学表达式

$$S = A \cdot \exp(B \ln R + C \cdot M)$$

式中, S —枝晶间距;

R —冷却速度;

M —溶质分子含量;

A, B, C —各为常数。

本文第二部分研究目的在于探讨 Al-Cu 合金在定向凝固条件下冷却速度和溶质含量对初晶间距和二次枝晶间距的影响作用。

晶内偏析是由于凝固过程中溶质再分布及扩散不完全引起的。在这方面 W .A .Tiller 等人^[2] 1953 年发表各种条件下溶质分布的理论公式。M .C .Flemings 等人^[25] 于 1966 年发表了胞状生长中溶质再分布的理论公式。近年来由于电子探针显微分析(EPMA)的发展,在许多学者的实验中完全证明他们有关溶质分布的理论的正确性。

本文的第三部分内容是在 W .A .Tiller 和 M .C .Flemings 等人的理论指导下,运用电子探针显微分析技术对 Al-Cu 合金固液界面前的溶质再分配和已凝固的固相的胞状偏析(Cellular Segregation)和树枝晶内偏析(Dendritic Segregation)作初步探讨。

2 理论综述

2.1 界面的形式和结构

K .A .Jackson^[13] 根据在光滑平面上单原子层内任意增添原子,然后计算这一表面自由能增量 ΔF_s , 其公式如下:

$$\Delta F_s / N \cdot K \cdot T_m = \alpha \cdot x(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)$$

式中, N —表面上可能填充的位置数;

K —波尔兹曼常数;

T_m —平衡熔化温度;

X —被占位置分数;

$\alpha = L_m \cdot \xi / K \cdot T_m$;

L_m —凝固潜热;

ξ —结晶学系数,一般 $\xi < 1$, 且在晶体密排面上等于 $1/2$, 它决定于晶体固态结构, 晶体表面越稀松, ξ 值越小。

将上式作图, 如图 2-1-1 所示。

由于实际上界面是多原子层, 大量实验结果表明, $\xi = 1$, 故 $\alpha = L_m / K \cdot T_m$ 。

从图 2-1-1 可知, 当 $\alpha \leq 2$ 时, 这种界面当有 50% 位置被占领或 50% 位置空缺时, 界面有着最低的自由能, 界面处于最稳定。

当 $\alpha \geq 5$ 时, 这种界面只有当界面上有少数几个位置被占领或少数几个位置空缺时界面能才处于最低, 界面才能处于稳定状态。

根据这种计算和以后实验, 界面结构可分为两种, 即粗糙界面(rough info face)和光滑界面(Smooth)。

2.1.1 粗糙界面 绝大多数金属 $\alpha \leq 2$, 它们的界面是粗糙的, 一般这种界面有几个原子层那么厚。如图 2-1-2(b) 所示。从原子尺寸这个数量级的角度上看界面是高低不平的, 是粗糙的。

2.1.2 光滑界面(或称多面体界面 faceted) 绝大多数有机盐类液体 $\alpha \geq 5$, 这种界面分段光滑如小刻面一般。从原子尺寸角度看界面是比较光滑的如图 2-1-2(a) 所示。

而 Si, Bi 等一些元素 $\alpha = 2 \sim 5$, 它们处于中间状态, 其界面结构是比较复杂的, 常常兼有两种界面结构。

2-1-2(a)、(b) 两种结构的界面, 如果用透明的有机物作凝固试验, 可以在凝固生长的过程中清楚地看到界面形态, 如图 2-1-3 所示。

图 2-1-3 中界面上稍微陷下的地方表明是晶粒边界位置。从低倍上看这种粗糙界面有着平面形态, 对于纯金属只要在正温度梯度下生长, 总是可以得到的。如果在负温度梯度下, 这种结构的界面就不是平面形态, 但仍然保持非多面体型(non-faceted), 或者说仍然属于“粗糙的”界面结构。(笔者注: 所谓粗糙的, 光滑的是从超微观角度, 即从几个原子尺寸角度看界面结构分类的。)

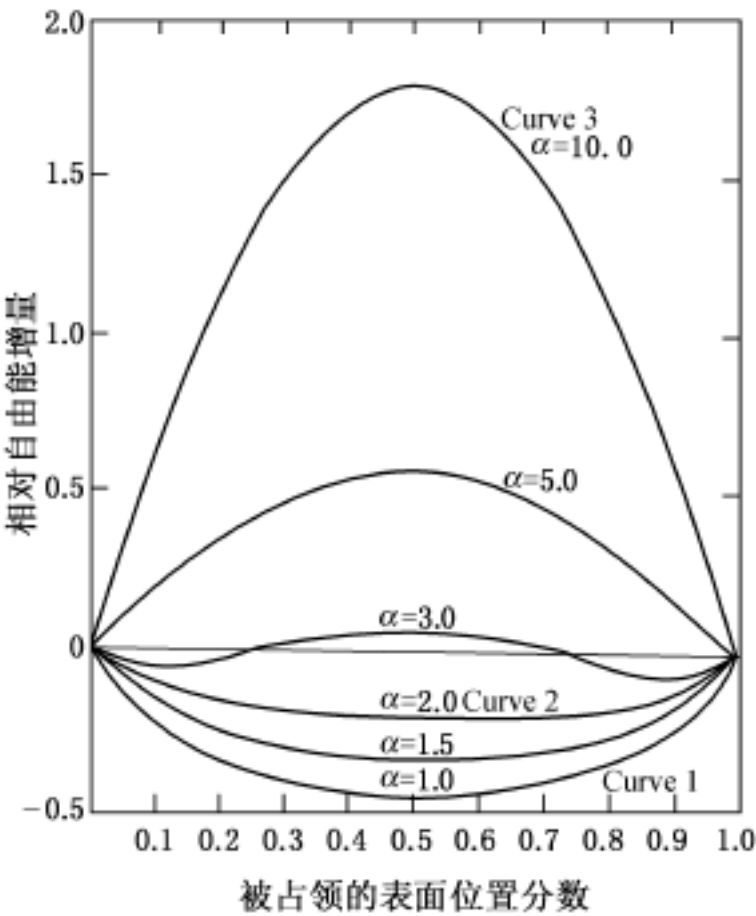


图 2-1-1 表面相对自由能增量与被占领的表面位置分数的关系曲线 (Jackson^[13])

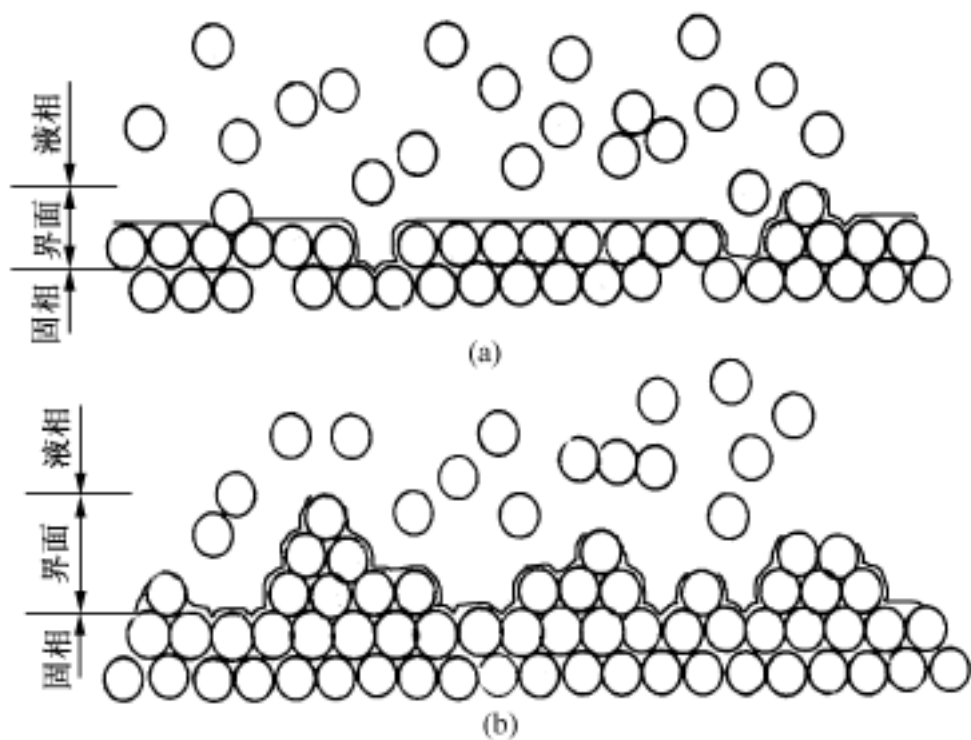


图 2-1-2 固液界面的微观形貌

(a) 光滑的 (Smooth)

(b) 粗糙的 (Rough)

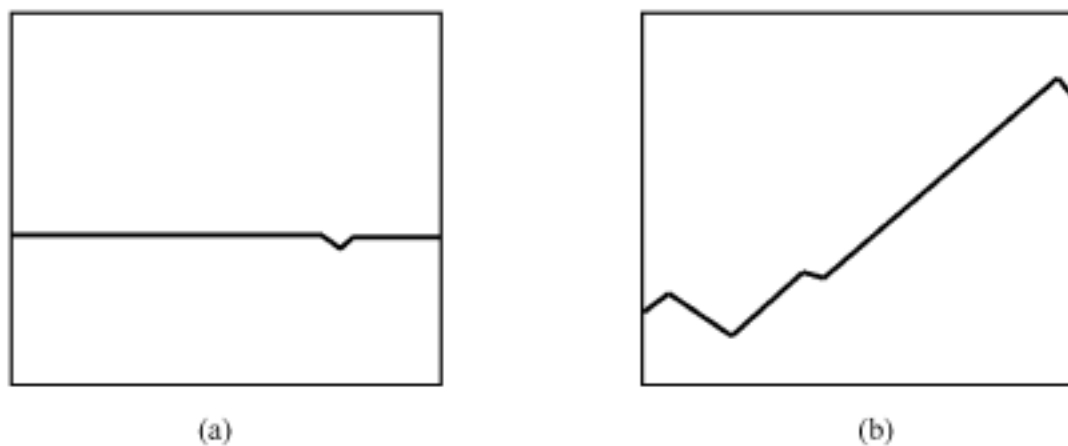


图 2-1-3 固液界面结构典型例照

(a) 平面的粗糙界面, 四溴化碳 $\alpha = 0.8$ (b) 光滑的(多面体)界面, 叔丁醇 $\alpha = 2.6$ [from Jackson and Hunt^[14]]

图 2-1-3(b)是光滑的(或称多面体型),它是在正温度梯度下得到的,宏观上看界面是非平面的和非等温的。

金属虽然是不透明的,不能在生长中直接观察,但是通过铸态组织可以间接看到界面形态。枝晶一般就是粗糙的非多面体的界面的象征,而多面体型界面一般是有尖锐棱角的。如图 2-1-4 所示。[from G .A. Chadwick]

扩散对于这两种界面形式的界面形态影响是不同的。如粗糙界面用 CBr_4 作实验, $\alpha = 0.8$, 它的界面属于“粗糙的”。很纯的 CBr_4 的生长是各向同性的,如图 2-1-3(a)所示,界面是平行于等温面的。当添加微量杂质(salol 赛璐路)引起等温平面界面的不稳定如图 2-1-5 所示。[from Jackson and Hunt]

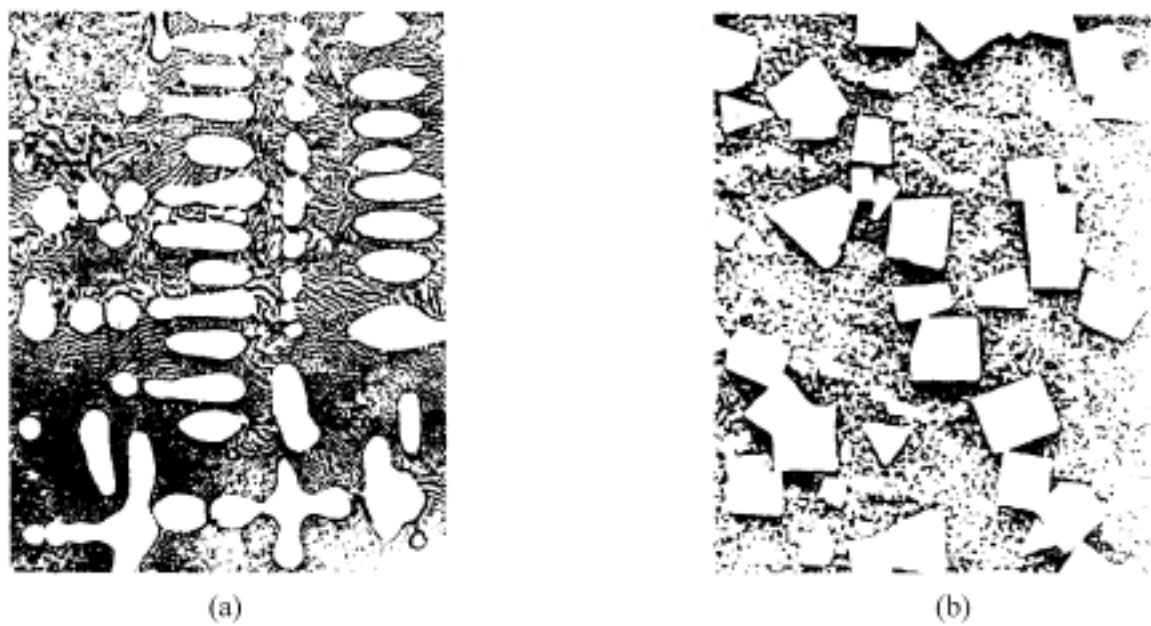


图 2-1-4 金属系的固液界面结构

(a) Cu - Ag 共晶系合金中非多面体枝晶 ($\times 300$)
(b) Sn 基合金中 β -SnSb 化合物的多面体立方体 ($\times 100$)
[from G .A .Chadwick]

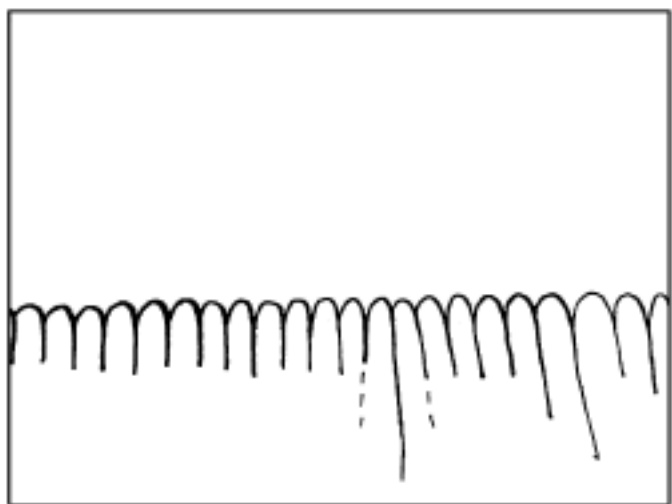


图 2-1-5

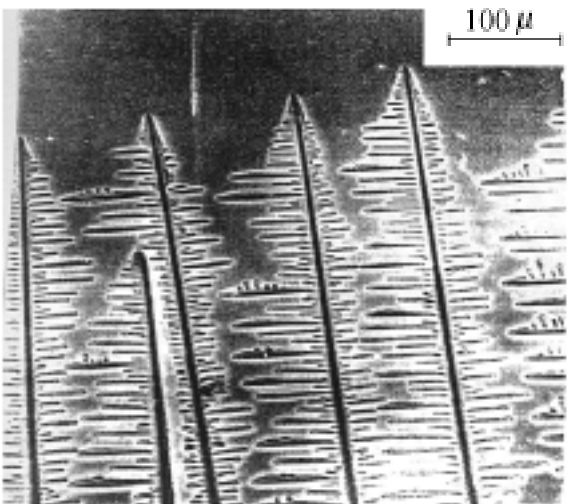


图 2-1-6

图 2-1-5 与图 2-1-3(a)相同条件,但由于含有微量杂质出现胞状生长($\times 75$)。
杂质聚集在胞状晶边界上,这种胞状生长在金属中已进行了广泛的研究。如果杂质含量达到百分之几则产生,如图 2-1-6 的树状晶生长。

图 2-1-6 与图 2-1-3(a)条件相同,但由于含有百分之几杂质出现树枝晶生长。 [from Jackson]

图 2-1-3(a)是在温度梯度下生长,生长方向与热流平行。
图 2-1-5 是由于溶质扩散在界面前微小尺寸范围内起到重要作用而形成胞状界面。
图 2-1-6 的树枝晶生长则完全是由于溶质扩散作用的结果。
用叔丁醇(t-butyl alcohol)作实验, $\alpha = 2.6$, 它的界面属于光滑形,当很纯时,如图 2-1-7(a)所示,但加入百分之几的杂质后就出现伪枝晶生长形式。如图 2-1-7(b)所示。
[From T J .Hungeland and G .F .Bolling]

图 2-1-7(b)多面体类生长界面, (a)与图 2-1-3(b)相同条件, (b)加入百分之几杂质后出现伪枝晶生长($\times 50$) [from T J .Hughel 和 G .F .Bolling^[15]]。

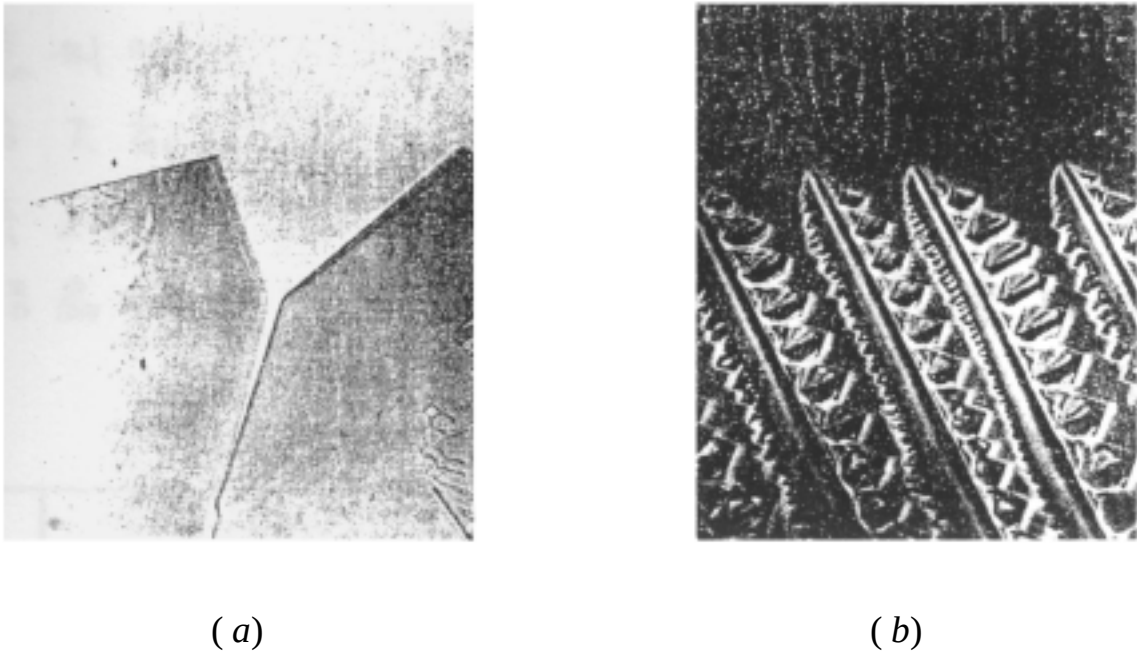


图 2-1-7

这里扩散过程对固液界面形态仍然有所影响,但各向异性的生长速度是很明显的。

一般说,低熵值变化量的材料($\alpha = L_m / K \cdot T_m = \Delta S_m / R$, ΔS_m —熔化熵)生长是各向同性的,扩散过程对界面形态起决定作用。高熵值变化量的材料生长速度是各向异性的,扩散过程对界面形态仅有很小的作用。换言之,扩散过程对“粗糙的”界面形态起很大的作用,它可以使界面形态由平面变为胞状,变为树枝状,出现各种形态。而对“光滑的”界面形态影响不大,不论扩散如何,结晶的界面前沿大都保持多面体形态(见图 2-1-7(a)、(b))。对照表 2.1,可知,这就是为什么我们在研究金属结晶时对扩散作用给予重视的原因。

表 2.1 各种金属熔化热和熵值^[16]

元 素	热 值	ΔH (卡/ 克分子)	熔 点(0)	ΔS_m (卡/ 克分子 · 度)
Al		2 310	933 .2	2 .5
Sb		4 670	903 .5	5 .7
Pb		1 160	600	1 .9
Cd		1 380	593 .9	2 .3
Fe		2 750	1 812	1 .5
Au		3 170	1 336	2 .4
Cu		2 670	1 356	1 .97
Mg		1 750	923	1 .9
Mn		2 010	1 518	1 .3
Ni		3 790	1 723	2 .2
Pt		5 300	2 046	2 .6
Ag		2 550	1 233 .5	2 .1
Bi		2 380	544	4 .4
Zn		1 700	692 .4	2 .5
Sn		1 700	504 .9	3 .4

注: 当 $\Delta S_m > 4$ 界面为光滑的;当 $\Delta S_m \leq 4$ 界面为粗糙的,因为 $\alpha = \Delta S_m / R$, $R \approx 2$ 。

2.2 成分过冷理论

合金材料在凝固过程中由于出现溶质再分布而复杂化。以图 2-2-1 为例。在已凝固的固相前面液相中富集了大量溶质,最高达到 C_0/K_0 , K_0 = 某温度下固相溶质浓度/ 相同温度下液体中溶质浓度。

图 2-2-1 为平衡相图一角。

K_0 定义为平衡分布系数。

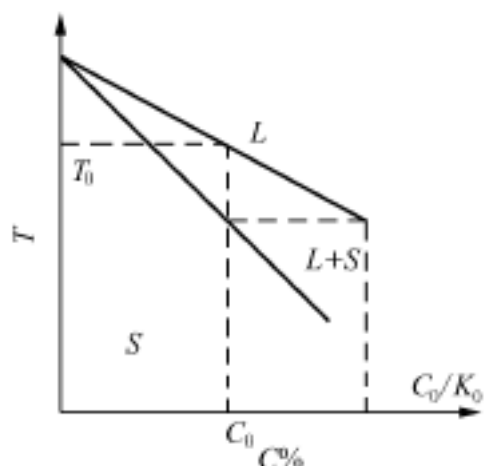


图 2-2-1 平衡相图一角

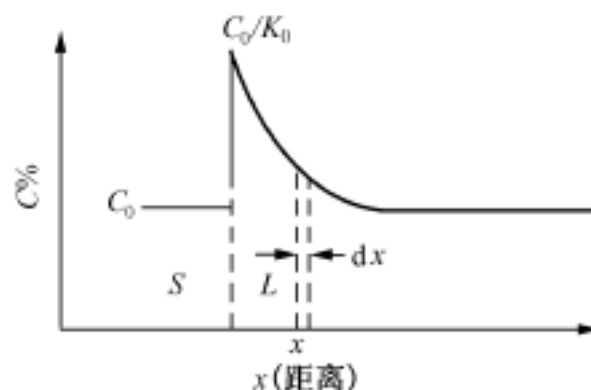


图 2-2-2 稳定生长中溶质的再分布

在非平衡生长中,远离固液界面处溶质浓度仍为 C_0 ,如图 2-2-2 所示。

图 2-2-2 为稳定生长中溶质的再分布,这里假定固相无扩散,液相中只有扩散而无对流。

在扩散作用下,在 x 处单位面积上扩散进去的溶质量为 $D \cdot (dC/dx)_x$,在 $x + dx$ 处单位面积上扩散出去的溶质量为 $D \cdot (dC/dx)_{x+dx}$,因此在此体积元内单位体积中溶质净扩散量为 $D \cdot d^2C/dx^2$,如果这种溶质流动仅靠扩散完成,且凝固在任何一点上均以 R [cm/s] 速度向前生长(稳定态生长),使溶质分布线朝前平行推移,在相同体积元中溶质的净流量为 $R \cdot (dC/dx)$,那么对于稳定态来说, $D \cdot d^2C/dx^2$ 与 $R \cdot dC/dx$ 之和应为零才能保持稳定生长,这就是著名的稳定态扩散微分程的物理意义。

$$D \cdot d^2C/dx^2 + R \cdot dC/dx = 0$$

它的一般解是 $C = A + B \exp(-R \cdot x/D)$ 。稳定生长的边界条件为 $x = 0$ 时 $C = C_0/K_0$; $x = \infty$ 时 $C = C_0$ 。解得液相中溶质分布表达式^[2] 为

$$C(x) = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R \cdot x}{D}\right) \right]$$

固液界面前溶质按上式分布,因此各处熔点也因成分不同而异,

$$T(x) = T_0 - mC_0 \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R \cdot x}{D}\right)$$

式中, m —液相线斜率。

液相中实际温度场的温度分布为

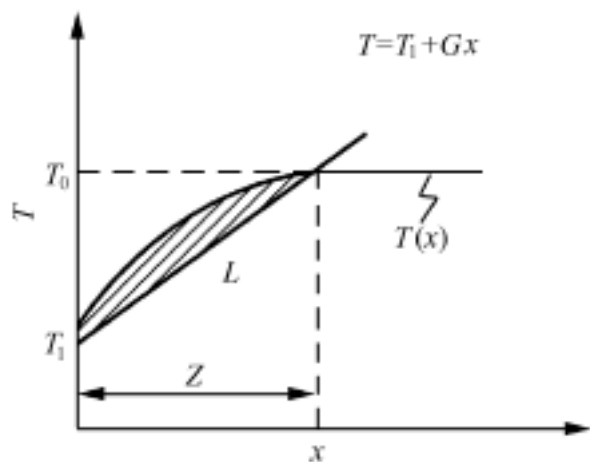


图 2-2-3 成分过冷示意图

$$T = T_1 + Gx$$

式中, G —温度梯度。

因为成分再分布而引起的成分过冷数学表示式为

$$\Delta T_c = T_x - T = mC_0 \frac{1 - k_0}{k_0} \left[1 - e^{\frac{Rx}{D}} \right] - G \cdot x$$

图 2-2-3 为成分过冷示意图。成分过冷程度 ΔT_c 和成分过冷区域宽度 Z 是温度梯度 G , 生长速度 R 和平均溶质含量 C_0 的函数。 R, C_0 越大, G 越小, 成分过冷度越大, 成分过冷区域越宽。

2.3 成分过冷对结晶过程影响

图 2-3-1 为成分过冷示意图。

2.3.1 单相合金平面界面临界条件及各种界面形态

液相中温度梯度为 G_1 时, G 线在 $x = 0$ 处与 T_x 曲线相切, 此时 G 为

$$G_{x=0} = dT_x / dx \big|_{x=0} = mC_0 (1 - k_0) R / D \cdot k_0$$

上式即为平面界面形成的临界条件。此时若晶体偶尔突进生长, 实出于平面的部分都因为没有过冷而熔化, 使固液界面保持平面。在这个临界条件下没有溶质横向运动。

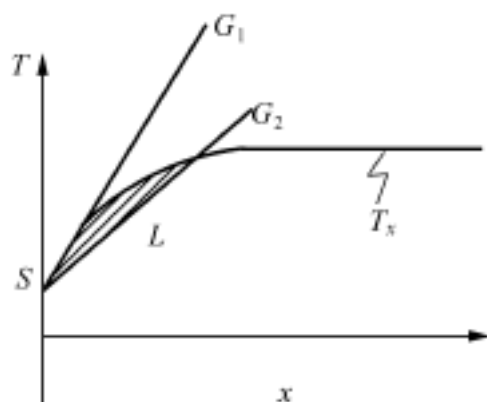


图 2-3-1 成分过冷示意图

如果是几种溶质, 而溶质含量都比较稀, 溶质之间没有反应, 则平面到胞状晶过渡的临界条件^[12] 为

$$G R = \sum \{ C_0^i (1 - K_0^i) \cdot m^i / K_0^i \cdot D \}$$

式中, i 表示第 i 种溶质。

当出现成分过冷时平面界面 (Planar interface) 就不稳定, 在较低过冷时, 平面界面上出现洼坑 (depression), 随过冷度增加, 相继出现不规则胞晶 (irregular cells), 长条状胞晶 (elongated cells) 和密排结构的六角型胞晶 (hexagonal cells)。当过冷度相当大条件下胞状晶也不稳定, 胞晶破裂形成破裂状胞晶 (broken cells) 和胞状树枝 (dendritic cells), 最后发展成典型的树枝晶 (dendrite)。

由平面到胞状过渡, 说明晶体生长时成分过冷逐渐增大。影响成分过冷的因素有两类, 一类是合金本身特性因素如 m, D, K_0, C_0 ; 另一类是外界凝固条件如 G, R 。

如果对于某一个合金系而言, 影响成分过冷的只是 G, R 和 C_0 三个因素。

日本学者高桥恒夫等人^[7, 8] 对于高纯 Al, Al-Zn, Al-Mn, Al-Cr, Al-Fe 和 Al-Ti 的各种界面形态作了细致的研究表明, 从平面过渡到洼坑, 再过渡到不规则胞状, 长条形胞晶和六角形胞晶, 各自存在一个临界条件: $G \cdot R$, 如图 2-3-2 所示, 在 Al-Zn 系合金中 $[G \cdot R]$ 是各系虚线斜率, 这些虚线斜率表示各种形态过渡的临界条件。

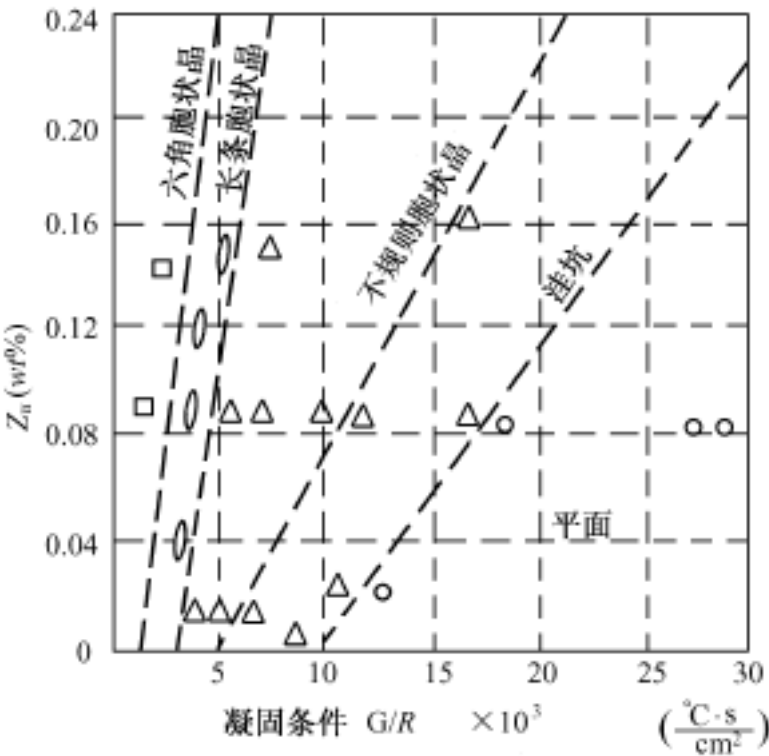


图 2-3-2

图 2-3-2 为在 Al-Mn 合金中凝固条件(G/R)和平均成分(G)对凝固时各种界面形态的作用。

2.3.2 关于洼坑(depression)的认识

东西方学者都认为一旦出现成分过冷,平面的界面就不稳定了。但有些学者如 J.W. Rutter 和 B.Chalmers^[1], D.Walton 等人^[4], J.A.Spittle 等人^[17], F.Wineberg^[18], G.A.Chadwick^[19] 都认为平面界面的破坏不是出现洼坑,而是突出于平面的“POX”,然而日本学者高桥恒夫^[7, 8],西方学者 H.Bilon^[20], D.W.James^[21] 却认为平面界面破坏,出现洼坑,而洼坑的形成是由于固液界面位错交截的结果。洼坑的出现可以缓和附近的成分过冷。

2.3.3 关于胞状界面几何学

B.Chalmers^[6] 认为包括三个方面:

1) 胞状晶尺寸(Size of cell)

胞晶尺寸随生长速度减小而增加,但明显地与温度梯度无关,胞的宽度是当胞向前伸展时,溶质作横向扩散所决定,当向前伸展停止,横向扩展也停止,形成一道胞晶墙 (cell wall),这就是胞的宽度。

2) 胞的生长方向

胞的生长方向并不一定垂直于名义界面(mean interface);从胞晶墙可以看出,它偏离热流方向,倒向最近的一个枝晶化方向(nearest “dendrite” direction)。这个枝晶化方向可以与界面不垂直,这种偏离的程度取决于生长速度,杂质含量和枝晶方向对生长方向的倾斜度。在低的生长速度下,这种偏离值很小。这种生长方向偏离热流方向是由于生长速度的各向异性(择优生长)造成界面不齐,非对称所致。

3) 胞状表面形状

用倾出法可以获得胞状晶表面,但必须要用比重力加速度大几倍的加速度才能倾泼出来未凝固的液体。据 Elbaum^[12] 认为倾出后显露的表面与{100}相差 10°左右,与{111}平面相差 20°左右。