高等学校教材

铸件形成理论

哈尔滨工业大学　安阁英　主编

GAO DENG XUE XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

TG21
9
7

高等学校教材

铸件形成理论

哈尔滨工业大学　安阁英　主编

机械工业出版社

北京图书馆藏书

B 683622

前　言

本书是根据全国高等工业学校铸造专业教材分编审委员会于1983年11月审定的教学大纲、在李庆春教授主编的《铸件形成理论基础》（机械工业出版社1982年版）的基础上编写的。

本书是专业的理论基础教材，着重运用所学的基础理论及专业基础理论知识阐明液态金属的性质、充型能力、凝固过程、一次结晶和收缩过程等的基本规律。学生学完本课程后，应对铸件形成各阶段的实质、特点、内在联系、伴生现象的形成机理及影响因素等有深入的理解，能针对防止各种铸造缺陷的产生、提高铸件质量等问题提出改进工艺途径。

本教材由哈尔滨工业大学安阁英教授主编，西安交通大学周庆德教授主审。参加编写的有合肥工业大学陈其善副教授、哈尔滨工业大学曾松岩副教授。编写分工如下：绪论、第一、二、三、九章安阁英编写，第四、五章陈其善编写，第六、十、十一章曾松岩编写，第七、八章安阁英、曾松岩合编。

本教材编写前，于1984年4月在杭州召开了部分院校任课教师座谈会，他们根据自己的教学经验对新教材提出了宝贵的建议；本教材初稿完成后，于1987年4月在屯溪由主审人周庆德教授主持召开了审稿会，与会同志对本教材又提出了修改意见。在此谨表示衷心感谢。书稿完成后，1987年11月于昆明召开的铸造专业教学指导委员会上经审议定稿。由于我们水平有限，书中难免有不当和错误之处，恳请读者批评指正。

编者

1989年

目　录

绪论 ……1
一、铸造的概念和特点 ……1
二、我国铸造技术的发展 ……2
三、本课程的性质和任务 ……5
四、本课程和其它课程的分工 ……5
参考文献 ……6
第一章　液态金属的结构和性质 ……7
§1-1　金属的膨胀及熔化 ……7
一、晶体中的原子结合 ……7
二、金属的加热膨胀 ……8
三、金属的熔化 ……9
§1-2　液态金属的结构 ……9
一、一些物理性质的变化 ……10
二、X线衍射分析 ……10
三、金属的液态结构 ……11
四、实际金属的液态结构 ……14
§1-3　液态金属的性质 ……15
一、液态金属的粘滞性 ……15
二、液态金属的表面张力 ……19
思考与练习 ……25
参考文献 ……25
第二章　液态金属的充型能力 ……27
§2-1　液态金属充型能力的基本概念 ……27
§2-2　液态金属的停止流动机理及充型能力的计算 ……29
一、液态金属的停止流动机理 ……29
二、液态金属充型能力的计算 ……31
§2-3　影响充型能力的因素及提高充型能力的措施 ……34
一、金属性质方面的因素 ……35
二、铸型性质方面的因素 ……41
三、浇注条件方面的因素 ……43
四、铸件结构方面的因素 ……44
思考与练习 ……44
参考文献 ……45
第三章　铸件的凝固 ……46
§3-1　铸件的温度场 ……46
一、数学解析法 ……46
二、数值模拟法 ……51
三、铸件温度场的测定 ……57
四、影响铸件温度场的因素 ……59
§3-2　铸件的凝固方式 ……62
一、凝固动态曲线 ……62
二、凝固区域及其结构 ……63
三、铸件的凝固方式及其影响因素 ……64
§3-3　金属的凝固方式与铸件质量的关系 ……67
一、窄结晶温度范围的合金 ……67
二、宽结晶温度范围的合金 ……69
三、中等结晶温度范围的合金 ……70
§3-4　铸件的凝固时间 ……70
一、凝固时间的理论计算 ……70
二、经验计算法 ……72
思考与练习 ……76
参考文献 ……77
第四章　液态金属结晶的基本原理 ……79
§4-1　液态金属的结晶过程 ……79
一、液态金属结晶的热力学条件 ……79
二、液态金属的结晶过程 ……80
§4-2　生核过程 ……81
一、均质生核的概念与均质生核的局限性 ……81
二、非均质生核过程 ……82
三、动力生核 ……87
§4-3　晶体生长界面动力学过程 ……88
一、晶体生长中固-液界面处的原子迁移 ……88
二、固-液界面的微观结构 ……89
三、界面的生长机理和生长速度 ……92
四、晶体的生长方向和生长表面 ……96
§4-4　单相合金的结晶 ……97
一、固-液界面前方的局部温度分布 ……97

二、单相合金结晶过程中的溶质再分配……92
三、固-液界面前方熔体的过冷状态……104
四、界面前方过冷状态对结晶过程的影响……107
§4-5 共晶合金的结晶……115
一、共晶组织的特点和共晶合金的分类……115
二、共晶合金的结晶方式……116
三、非小面-非小面共晶合金的结晶……120
四、非小面-小面共晶合金的结晶……125
思考与练习……127
参考文献……129
第五章 铸件结晶组织的形成和控制……131
§5-1 铸件宏观结晶组织的形成及其影响因素……131
一、铸件结晶中的晶粒游离……131
二、表面细晶粒区的形成……136
三、柱状晶区的形成……136
四、内部等轴晶区的形成……137
五、影响铸件宏观结晶组织形成的因素……139
§5-2 铸件结晶组织的控制……141
一、铸件结晶组织对铸件质量和性能的影响……141
二、等轴晶组织的获得和细化……142
三、单向凝固和柱状晶及单晶组织的获得……150
四、共晶合金结晶组织的控制……154
思考与练习……155
参考文献……156
第六章 铸件化学成分的不均匀性……157
§6-1 微观偏析……157
一、枝晶偏析……157
二、晶界偏析……162
§6-2 宏观偏析……162
一、枝晶间液体的流动对宏观偏析的影响……162
二、正常偏析……164
三、逆偏析……166
四、V型和逆V型偏析……168
五、带状偏析……168
六、重力偏析……170
思考与练习……170
参考文献……171
第七章 铸件中的气体……173
§7-1 概述……172
一、常见气体在铸件中的存在形态……172
二、气体的来源……172
三、气体溶解度的表示方法……172
四、气体对铸件质量的影响……172
§7-2 气体在金属中的溶解与析出……173
一、金属的吸气过程……173
二、单质气体在金属中的溶解……173
三、复合气体在金属中的溶解……176
四、气体的析出……176
§7-3 析出性气孔……180
一、特征……180
二、析出性气孔的形成……180
三、影响析出性气孔的主要因素……182
四、防止析出性气孔的途径……183
§7-4 反应性气孔……183
一、特征……183
二、金属与铸型间的反应性气孔……183
三、金属液内反应性气孔……185
四、反应性气孔的防止……186
思考与练习……186
参考文献……187
第八章 铸件中的非金属夹杂物……188
§8-1 概述……188
一、非金属夹杂物的分类……188
二、非金属夹杂物的来源……188
三、非金属夹杂物对铸件质量的影响……188
§8-2 非金属夹杂物的生成……189
一、非金属夹杂物生成的热力学条件……189
二、浇注前形成的非金属夹杂物……191
三、浇注时形成的非金属夹杂物……193
四、凝固时形成的非金属夹杂物……194
§8-3 夹杂物的长大、分布和形状……195
一、夹杂物的聚合长大……195
二、夹杂物的分布……195
三、夹杂物的形状……196
§8-4 减少和排除夹杂物的途径……198
思考与练习……199
参考文献……200
第九章 铸件的收缩……201
§9-1 铸造合金的收缩……201

一、收缩的基本概念 ……201
二、铸钢的收缩 ……203
三、铸铁的收缩 ……205
四、铸件的收缩 ……206
§9-2 铸件中的缩孔和缩松……208
一、缩孔 ……208
二、缩松 ……211
三、灰铸铁和球铁铸件的缩孔和缩松 ……215
§9-3 防止铸件产生缩孔和缩松的途径……218
一、顺序凝固和同时凝固 ……218
二、浇注系统的引入位置及浇注工艺 ……222
三、冒口、补贴和冷铁的应用 ……223
四、加压补缩 ……223
五、悬浮浇注 ……224
思考与练习 ……224
参考文献 ……225
第十章 铸件的热裂……226
§10-1 概述 ……226
§10-2 热裂形成的温度范围及形成机理 …227
一、热裂形成的温度范围 ……227
二、热裂的形成机理 ……228
§10-3 影响热裂形成的因素和防止铸件产生热裂的途径 ……232
一、影响因素 ……232
二、防止铸件产生热裂的途径 ……235
思考与练习 ……236
参考文献 ……237
第十一章 铸造应力、变形及冷裂纹……238
§11-1 概述 ……238
§11-2 铸件在冷却过程中产生的应力 ……238
一、固态无相变的合金铸件瞬时应力的发展过程 ……240
二、固态有相变的合金铸件瞬时应力的发展过程 ……242
三、铸件在冷却过程中产生的机械阻碍应力 ……242
四、影响残余应力的因素 ……243
五、减小和消除铸造应力的途径 ……245
§11-3 铸件的变形和冷裂 ……246
一、铸件在冷却过程中的变形 ……246
二、铸件在存放和机械加工后产生的变形 ……247
三、铸件的冷裂 ……248
四、防止铸件产生变形和冷裂的途径 ……248
思考与练习 ……250
参考文献 ……250

绪　论

一、铸造的概念和特点

铸造是一种用液态金属生产制品的工艺方法。将金属熔化，成为具有良好流动性的液态，在重力场或其它力（压力、离心力、电磁力等）作用下充满铸型，经凝固和冷却成为具有铸型型腔形状的制品，所铸出的金属制品称为铸件。绝大多数铸件用作毛坯，需经机械加工才能成为各种机器零件。但是，随着少余量和无余量铸造方法的发展，有许多铸件无需机械加工即可满足使用精度和粗糙度的要求而直接应用。

众所周知，金属具有很大的变形阻力，制作成所需要的形状是很困难的。但是，铸造可以将变形阻力大的固态金属熔化，使其成为变形阻力很小的液态金属，浇入铸型后“自动”形成需要形状的制品。铸造的这个特点是其它加工方法不能比拟的。就金属的加工方法而言，铸造确实是一种聪明的方法。正由于铸造是由液态金属直接形成铸件，所以它具有以下特点：

1．适应性强

能铸造小至几克，大至数百吨；壁厚从0.2mm至1m；长度从几毫米至十几米；形状从简单至任意复杂的铸件。也就是说，铸造不受尺寸大小、形状复杂程度的限制。就金属种类而言，它适用于各种合金，如常用的铁碳合金（铸铁、铸钢）、铝合金、镁合金、铜合金、锌合金、钛合金以及各种难熔合金等。

2．可以利用某些合金的特性

对于脆性金属或合金，铸造是唯一可行的加工方法。因此，可以利用某些合金的特性，如铸铁的切削性、振动吸收性、耐热性、耐磨性；高锰钢的耐磨性等，生产铸件满足使用要求。

3．尺寸精度高

一般情况下，铸件比锻件、焊接件的尺寸精确，更接近于零件的尺寸，可节约大量的金属材料和机械加工工时。各种铸造方法所能达到的尺寸精度和表面粗糙度如表0-1所示。

表0-1　各种铸造方法的尺寸精度和表面粗糙度

铸　造　方　法	尺寸精度等级，CT	表面粗糙度Ra/μm
普通砂型	11～15	50～400
高压造型	8～10	12.5～50
压力铸造（有色）	5～7	0.4～50
熔模铸造（钢）	5～7	0.8～12.5
低压铸造	5～9	—
壳型铸造	—	1.6～25
金属型铸造	5～8（黑色 7～9）	0.8～100

4．成本低

铸件在一般机器中占40～80%的重量，而成本只占机器总成本的25～30%。成本低的原因是：1）容易实现机械化生产；2）可大量使用废旧金属料；3）与锻造相比动力消耗

少；4）尺寸精度高，加工余量小，节约加工工时。

鉴于以上特点，铸造在工艺生产中占有重要的地位。从铸件在机械产品中所占比重可看出其重要性：机床、内燃机、重型机器中占70～90%；风机、压缩机中占60～80%；拖拉机中占50～70%；农业机械中占40～70%；汽车中占20～30%。铸件在仪表、航空、航天、船舶等工业中也有广泛的应用。

但是，铸造也存在缺点：铸件尺寸均一性差；与压力加工和粉末冶金相比金属的利用率低；内在质量比锻件差；工作环境粉尘多、温度高、劳动强度大、生产效率低等。因此，提高铸件质量和生产效率，改善铸造的生产条件，是铸造工作者的历史责任。

二、我国铸造技术的发展

据出土文物考证和文献记载，我国的铸造技术已有5000年的悠久历史，是世界上较早掌握铸造技术的文明古国之一。铸造技术的成就推动了农业生产、兵器制造、人民生活以及天文、医药、音乐、艺术等方面的进步。按照历史学家的划分，人类进化的过程可分成三个阶段：石器时代、青铜器时代和铁器时代。人类使用石器几乎经历了300万年，进步很慢。自从掌握了金属熔炼和铸造技术后，只用了几千年便改变了人类历史的面貌。5000年的铸造技术史大致可分成两个大的发展阶段：前2000余年是以青铜铸造为主，发展冶铸技术；后2000年是以铸铁为主，推动了铸造技术的发展。

我国在商朝和西周时期创造了灿烂的青铜文化。所谓“钟鸣鼎食”是当时贵族权势和地位的标志，此时是青铜器鼎盛时代，铸造出许多有名的铸件，如875kg重的司母戊方鼎，形状奇巧的四羊尊、龙虎尊、莲鹤方壶等。1978年湖北随县出土的曾侯乙墓青铜器重达十余吨，是青铜铸件的代表作。其中有64件编钟（图0-1），分八组。钟面铸有错金铭文2800多字，标记音名、音律。每钟发两音，可旋宫转调，现代乐理的十二个半音齐备，可演奏各类名曲，音律准确和谐，音色优美动听。这套编钟的铸造年代是距今2400年前的战国初期。

曾侯乙墓出土的尊盘（图0-2）是一件外形美丽、工艺复杂的铸件。远处望去似象牙雕刻镂空的丛花，边缘许多层次和变化，近看又是细长的盘龙上下游戈，各不相连，堪称稀世珍品。现今各博物馆保存的艺术品铸件，如马踏飞燕、汉长信宫灯、四虎铸、双翼兽、长角卧

图0-1 曾侯编钟

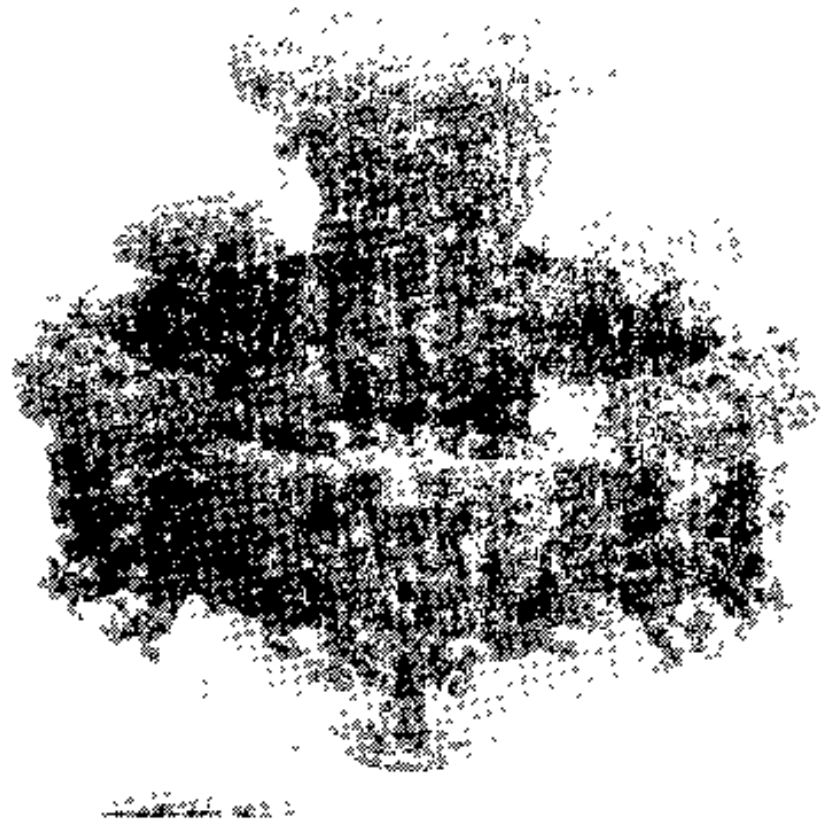


图0-2 曾侯尊盘

鹿、跪人捧灯等，都给人以美的享受，令人叹为观止。这个时期，我们勤劳智慧的祖先已经掌握了在铜内加锡可以使铜的熔点降低、强度和硬度提高的知识。随后，出现《周礼考工记》关于“金有六齐：六分其金，而锡居一，谓之钟鼎之齐；五分其金，而锡居一，谓之斧斤之齐；四分其金，而锡居一，谓之戈戟之齐；三分其金，而锡居一，谓之大刃之齐；五分其金，而锡居二，谓之削杀矢之齐；金、锡半，谓之鉴燧之齐”的珍贵记载，是世界上最早的合金配比规律。

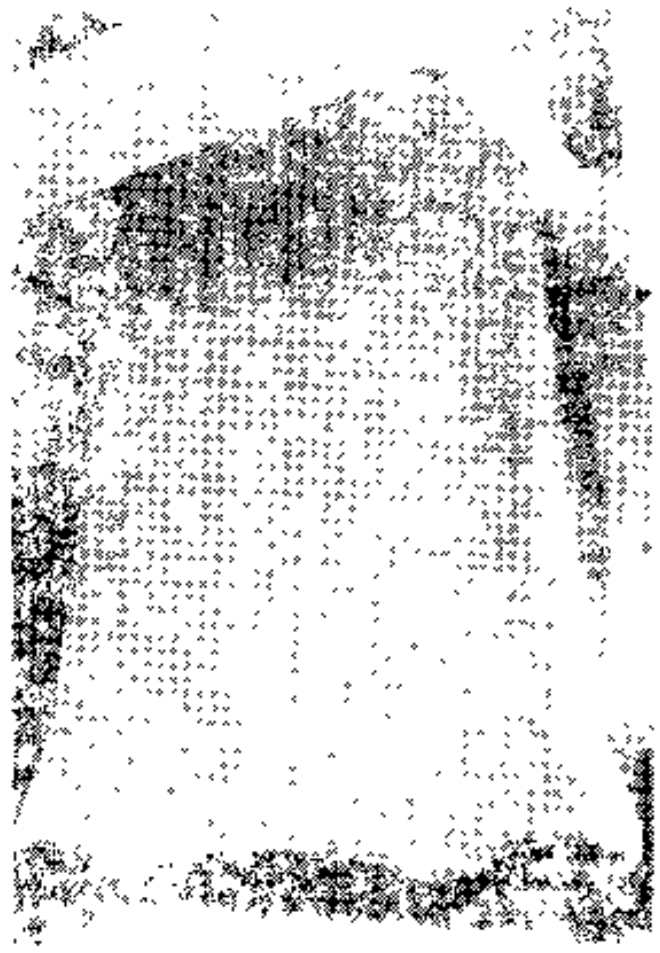


图0-3　明永乐大钟

现存于北京大钟寺的明永乐大钟（图0-3），铸于明永乐18年（公元1418～1422年）前后。钟高5.84m，钟底外径3.3m，内径2.9m，重约46t。钟体内外铸满经文约22700余笔划清晰的汉字。钟声幽雅悦耳，可传十数里，是世界上罕见的古钟。

据考证，我国古代的钟、鼎、尊等文物，有些是失腊法铸造的。明代宋应星著《天工开物》中记述了失腊法的工艺过程。

由于我国青铜铸造技术发达，在商代已能得到1200℃以上的炉温，因此，公元前6世纪就发明了生铁和铸铁技术，比欧洲早1800多年。据《左传》记载，公元前513年，晋国曾铸造铁的刑鼎，类似的实物已在湖南长沙发现。

战国时期的著作《管子》说：“出铁之山三千六百山”。到了战国中期，生铁铸造的农具、手工工具已取代青铜成为主要的生产工具，使社会生产面貌发生了巨大变化。由于社会对生铁工具的大量需求，我国很早就发明铸铁金属型（古称铁范）。河北兴隆燕国冶铸作坊曾出土战国铁范87件，可以铸造铁锄、铁斧、铁镰、铁凿和车具，工艺水平很高。

铸铁工具的使用，促进了铸铁强韧化早期发明。过去，人们都认为韧性铸铁（即可锻铸铁）是法国人莱翁缪尔于1722年发明的。1956年英国冶金史家考格兰在《旧大陆史前和早期的铁》一书中写到：“铸铁在古代确实是有，而可锻铸铁则只能在近代技术手段下才得以生产，在古代是不为人知的”。可是于1957年，我国有关部门通过检验古代铁器，发现早在战国时期我们的祖先已能通过石墨化热处理和脱碳热处理分别获得黑心韧性铸铁和白心可锻铸铁。例如，河南南阳汉代冶铸作坊所出土的九件铁农具，有八件是黑心韧性铸铁的，其质量与现代同类产品相当，可称技术史上的奇迹。

尤其令人惊奇的是，早在西汉晚期，铸铁中还出现了球状石墨。例如，1978年对河南巩县铁生沟西汉铁器进行检验，发现基体中石墨球化良好。经鉴定，球化率相当于机械部部颁标准一类A级（图0-4），在偏光下有典型的放射状组织。现代球墨铸铁是英国人莫洛于1947年研制成功的，大概没有哪位铸造工作者会想到，早在公元前一世纪，中国的铸造匠师已创造了球状石墨的铸铁件。

隋唐以后，社会经济有了进一步发展，铸造技术向大型和特大型铸件发展。河北沧县五代时期的大铁狮（图0-5），高5m余，长近6m，重10万余斤㊀，是公元10世纪五代后周时期铸造的。著名的当阳铁塔（图0-6），由13层叠成，重10余万斤，铸于北宋淳熙年

㊀ 1斤=0.5kg。

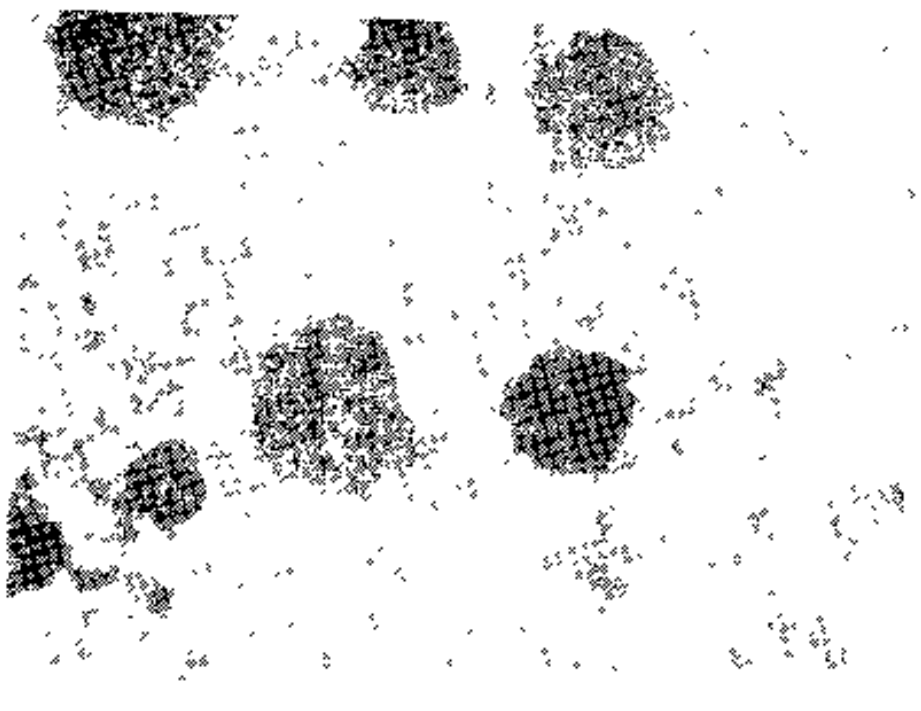


图0-4　古代铸铁中的球状石墨组织（西汉铁锹组织河南巩县出土）

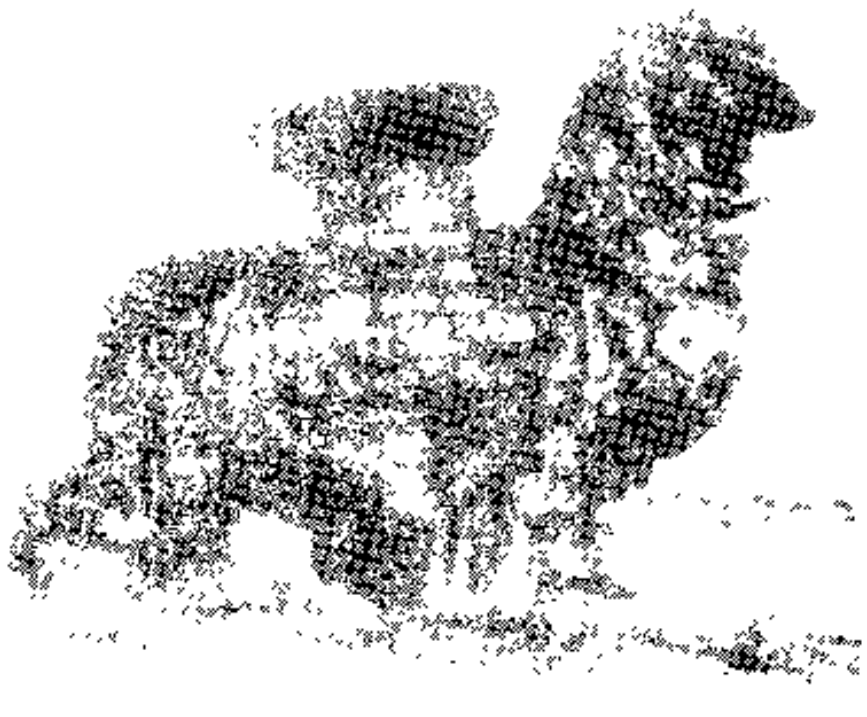


图0-5　沧县五代铁狮

间。

新中国成立以后，铸造生产技术得到了迅速的发展。据统计，到1980年已建成机械化造型生产线400余条。1983年，我国铸件总产量已达900万t，居世界第三位，可以为机床、汽车、拖拉机、机车、飞机、船舶、动力、冶金、矿山、化工和重型机器制造业提供数量充足的各种铸件。日前，我国已铸出重210 t的大型厚板轧机的铸钢机架，重260 t的大型铸铁钢锭模，许多铸件已进入国际市场，标志着我国的铸造生产已进入世界先进行列。

现在，铸造已成为现代科学技术三大支柱之一的材料科学的一个重要组成部分。近代科学在各个领域的突破，促进了铸造技术的飞速发展。铸造技术也越来越与其它工业技术相互渗透和结合，新工艺和新方法不断出现。例如，利用电磁场、真空技术紧实铸型和消失模（实型）铸造形成了第三代造型法，即物理造型法；真空技术与传统的熔模铸造结合，形成了真空吸铸熔模铸造法，能铸造0.3mm厚的薄壁铸件，为仿造复杂薄壁铸件开辟了新的途径。

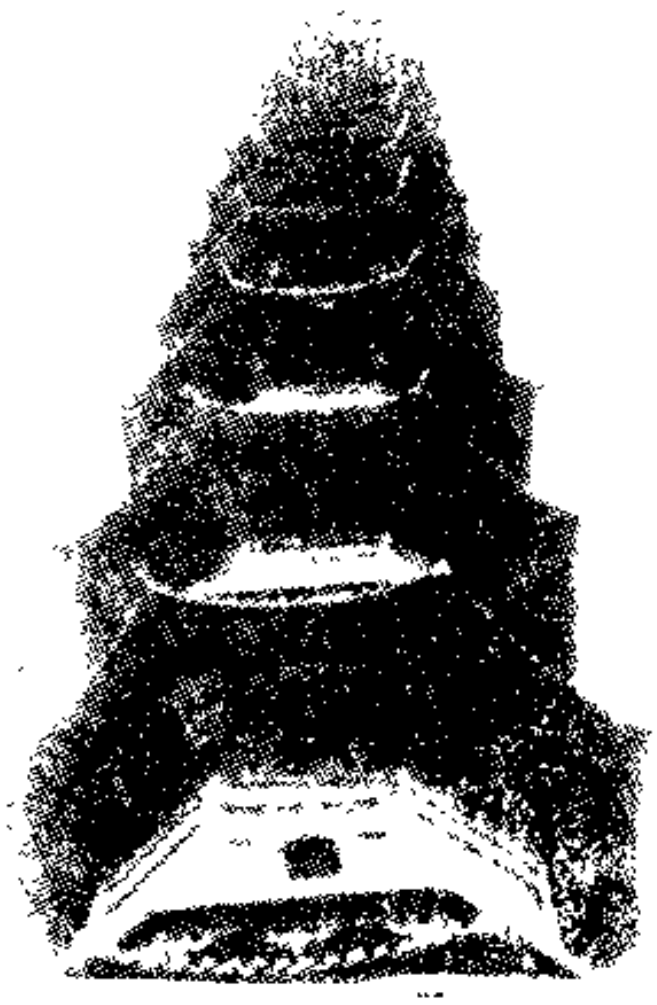


图0-6　当阳北宋铁塔

凝固是铸件形成过程的核心，它决定着铸件的组织和铸造缺陷的形成，因而也决定了铸件的性能与质量。近20年来，借助于冶金物理化学、金属学、非平衡态动力学、高等数学等从传热、传质和固液界面动力学三个方面进行研究，使金属凝固理论有了很大发展。控制凝固过程已成为开发新型材料和提高铸件质量的重要途径。液态金属在超高速冷却（10^6～10^9℃/s）条件下，可获得成分均匀的超细晶和非晶态的金属玻璃，这种新材料具有极高的强度、硬度和耐蚀性，定向凝固技术的发展，已能获得定向复合材料、无偏析和其它缺陷的单晶体叶片，使性能有很大提高。研究发现，影响铸件机械性能的决定因素不是晶粒的大小，而是晶粒内分枝的细化程度和显微缩松、夹杂物及偏析的分布。凝固理论已建立了铸件冷却速度和枝晶臂距以及枝晶臂距与机械性能之间的关系，从而为控制铸造工艺参数以控制铸件机械性能创造了条件。由于凝固理论研究的深入，近年来还发展了流变铸造、触变铸造、悬

浮铸造、扩散凝固铸造等新工艺。

计算机作为有效的信息处理手段，在铸造中的应用近年来取得了迅速发展。目前，国际上最为活跃的是对凝固过程的数值模拟研究。已能形象地显示铸件凝固过程中任意时刻、任意截面上的温度分布，能够给出简单形状的液体充型过程。模拟研究可以帮助人们优化铸造工艺方案。在凝固理论研究中，应用计算机处理微观现象，如浓度场、温度场、应力场和流动场，揭示了一些重要的凝固过程的物理本质，促进了凝固理论的发展。在我国，对凝固理论、铸件组织的形成及性能控制、铸造工艺理论和新工艺、新型造型材料、铸造机械化和自动化，以及电子计算机在铸造中的应用等方面进行了大量的研究工作，取得了丰硕的成果。

古老的铸造技术，已由经验走向理论化，技艺走向科学化，而且今后必将发生重大的变革。

三、本课程的性质和任务

本课程是一门技术基础理论课，它的任务是运用所学过的基础课、专业基础课的理论知识分析铸件形成过程的基本规律及内在联系；阐明液态金属的结构及其物理性质、液态金属充填铸型的能力及影响因素；分析金属及铸型在不同条件下的热交换特点、铸件温度场分布规律的数学分析及影响因素；阐述液态金属结晶的基本规律、铸件结晶组织的形成及控制途径；分析金属凝固过程化学成分不均匀性、气体的溶解和析出、气孔和非金属夹杂物的形成机理、影响因素及防止途径；研究金属收缩的基本规律，以及缩孔、热裂、应力、变形、冷裂等缺陷的形成机理、影响因素及防止途径。

本课程作为专业基础理论课，应着重阐述金属从液态到固态转变过程中的基本规律和内在联系，以及从液态到固态转变过程中影响金属性能和铸件质量的一些基本因素。

学生学完本课程后，应对铸件形成过程的实质有深入的理解，并能从理论的高度认识和分析铸件形成过程所产生的一系列实际问题，提出解决的途径。

四、本课程和其它课程的分工

与《铸造工艺学》相比　对造型材料和铸型性质，本课程只作为影响铸件形成过程的因素进行分析。而关于造型材料和铸型性能的获得以及金属与铸型相互作用而引起的铸造缺陷，如夹砂、粘砂、侵入性气孔等的形成机理及其防止等，则在《铸造工艺学》课程中阐述。本课程仅为铸造工艺设计、防止铸造缺陷、提高铸件质量提供理论基础和有关要求，铸造工艺设计及改善铸件质量的工艺措施等均在《铸造工艺及原理》课程中阐述。

与《铸造合金及其熔炼》相比　本课程主要分析铸造合金的一般铸造性能、结晶组织形成及控制的一般规律，所提到的某种合金只是作为实例叙述，以加深理解有关内容。关于具体合金的结晶过程，成分、组织和性能的关系，以及各种合金独具的铸造性能和铸造缺陷的形成机理及其防止等，则在《铸造合金及熔炼》课程中阐述。

与《特种铸造》相比　关于压力、离心力、磁场、振动、真空、金属型等在铸件形成过程中的作用，本课程只作为影响因素分析，各种特种铸造的原理及工艺，以及特种铸造独具的铸造缺陷形成机理及其防止等，则在《特种铸造》课程中阐述。

与《金属学及热处理》相比　本课程在《金属学及热处理》中所阐明的自发结晶过程基本原理的基础上，着重阐述非自发结晶过程。

与《物理化学》、《工程流体力学》、《冶金传输原理》相比　本课程是应用上述课程的基本理论阐述铸件形成过程的基本规律。

各院校在讲授本课程时，可根据院校的性质和特点，灵活使用，不受教材内容的制约。

参 考 文 献

〔1〕 李庆春等，铸件形成理论基础．机械工业出版社，1982

〔2〕 华觉明等，中国冶铸史论集，文物出版社1986

〔3〕 湖北省博物馆，曾侯乙编钟复制的研究，1981

〔4〕 华明觉等，世界冶金发展史，科学技术文献出版社．1985

〔5〕 中国冶金史编写组，化学通报，No2，1978

〔6〕 华觉明，球墨铸铁动态，佛山球墨铸铁研究所，No2，1979

〔7〕 韩丙告，中国古代的铸造技术，机械工业部技术情报所，1984，4

第一章　液态金属的结构和性质

铸造是将熔化成液态的金属浇入铸型后一次制成需要形状和性能的铸件，亦即铸造是使金属的状态按着“固态⟶液态⟶固态”变化而成形的。金属由液态⟶固态的凝固过程中的一些现象，如结晶、溶质的传输、晶体长大、气体溶解和析出、非金属夹杂物的形成、金属体积变化等都与液态金属结构及其物理性质有关。因此，了解液态金属的结构及其性质，是控制铸件形成过程的必要基础。

§1-1　金属的膨胀及熔化

一、晶体中的原子结合

晶体的结构和性能主要决定于组成晶体的原子结构和它们之间的相互作用力与热运动。各种不同的晶体其结合力的类型和大小是不同的。但是在任何晶体中，两个原子间的相互作用力或相互作用势能与它们之间距离的关系在性质上是相同的，如图1-1所示。图1-1 a 表示原子间相互作用力 F 随原子间距离 R 的变化规律。当两个原子相距无穷远时，相互作用力为零，当两原子靠近时，原子间产生吸引力（$F<0$），并随距离的缩短而增大。随着距离的继续缩短，到达 $R=R_1$ 时，吸引力最大。距离再缩短时，吸引力又逐渐减小，到 $R=R_0$ 时，相互作用力等于零（$F=0$），此时达到平衡，R_0 为平衡距离。当距离小于平衡距离 R_0 时，出现排斥力（$F>0$），并随距离的继续缩短而迅速增大。作用力 F 是由引力和斥力构成的合力。吸引力是异性电荷间的库仑引力；排斥力是同性电荷之间的库仑斥力和泡里原理引起的斥力之和。

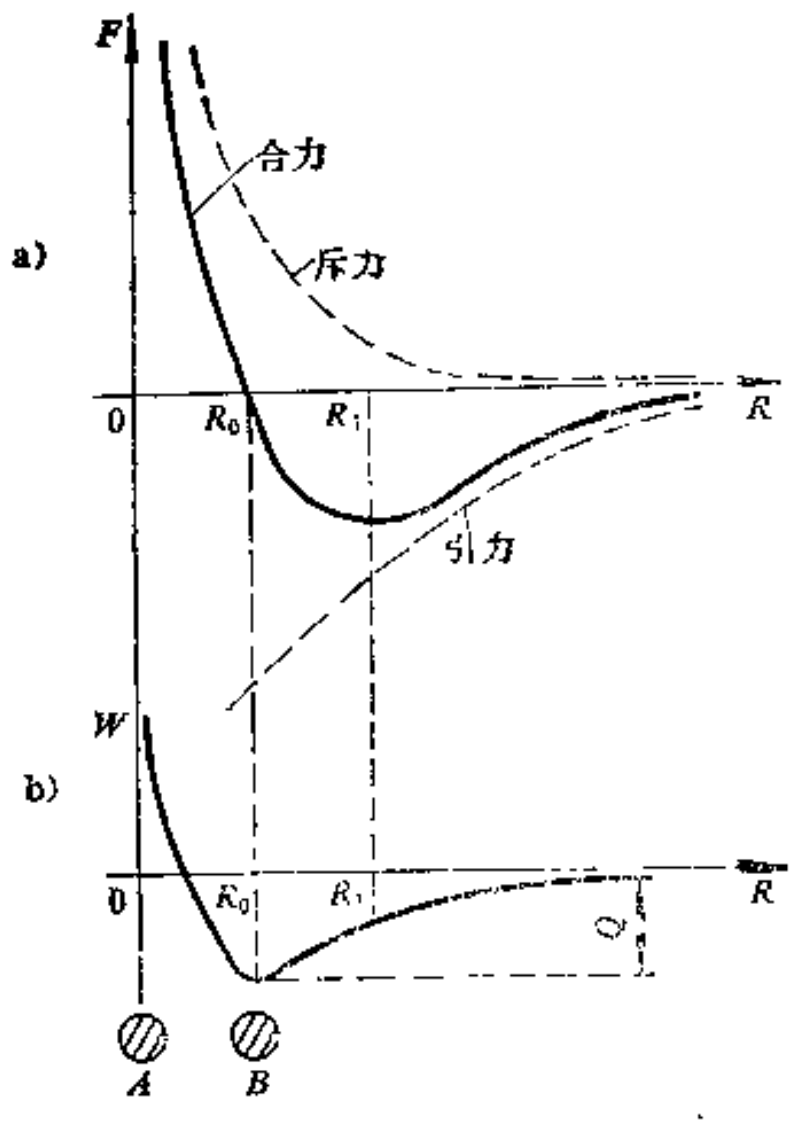


图1-1　A、B 原子作用力 F 和势能 W 与原子间距的关系

两个原子的相互作用势能 $W(R)$ 的曲线如图1-1 b所示，可用下式计算相互作用力。当 R 增加 $\mathrm{d}R$ 时，力 F 就靠势能 $W(R)$ 减小作外功 $F\mathrm{d}R$。因此得到

$$F(R)\mathrm{d}R=-\mathrm{d}W(R)$$

或

$$F(R)=-\frac{\mathrm{d}W(R)}{\mathrm{d}R}$$

当 $R=R_0$ 时，$F(R_0)=0$，即

$$F(R_0)=-\left|\frac{\mathrm{d}W(R)}{\mathrm{d}R}\right|_{R=R_0}=0$$

对应于能量的最小值，状态稳定。原子之间倾向于保持一定的间距，这就是在一定条件下，

金属中的原子具有一定排列的原因。

当 $R \approx R_1$ 时，吸引力最大，即

$$\left.\frac{\mathrm{d}F(R)}{\mathrm{d}R}\right|_{R=R_1} = -\left.\frac{\mathrm{d}^2W(R)}{\mathrm{d}R^2}\right|_{R=R_1} = 0$$

对应能量曲线的拐点。当 $R > R_1$ 时，吸引力开始减小，势能向最大值转折。

二、金属的加热膨胀

晶体中原子并不是固定不动的，只要温度高于热力学温度零度，每个原子皆在平衡位置附近振动，即所谓热振动。温度升高时振动能量增加，振动频率和振幅加大。以双原子为模型（图1-2），假设左边的原子在坐标原点被固定，右边的原子是自由的。温度升高时，右边自由振动原子的振幅增大。此时，若该原子以 R_0 为原点作简谐振动，则其平衡位置仍是 R_0，就不会发生膨胀。势能曲线向右是水平渐近线，向左是垂直渐近线，是极不对称的。当温度升高，能量从 $W_0 \to W_1 \to W_2 \to W_3 \to W_4$ 时，其间距（振幅中心位置）将由 $R_0 \to R_1 \to R_2 \to R_3 \to R_4$。原子间距离将随温度的升高而增加，即产生热膨胀。造成这种情况的原因，可进一步说明如下。温度升高时，原子的振动能量增大。原子作热振动时，一偏离平衡位置，就引起势能升高动能降低。当动能全部转化为势能时，原子则不能继续偏离，此时所能偏离的距离，就是原子的最大偏离距离。以后在引力或斥力作用下，原子向平衡位置返回运动，势能又逐渐转化为动能。到达平衡位置时，势能为最小值，动能达到最大值。在动能作用下，原子继续向前运动，直到动能又全部转化为势能。如此反复，振动不已。如前所述，由于势能曲线是极不对称的，向左振动时，动能很快就全部转化为势能，原子所能达到的最大偏离位置较小。而向右振动，则需较大的偏离，动能才全部转化为势能，振幅的中心位置则由 $R_0 \to R_1 \cdots$。但是，这种膨胀只改变原子的间距，并不改变原子排列的相对位置。

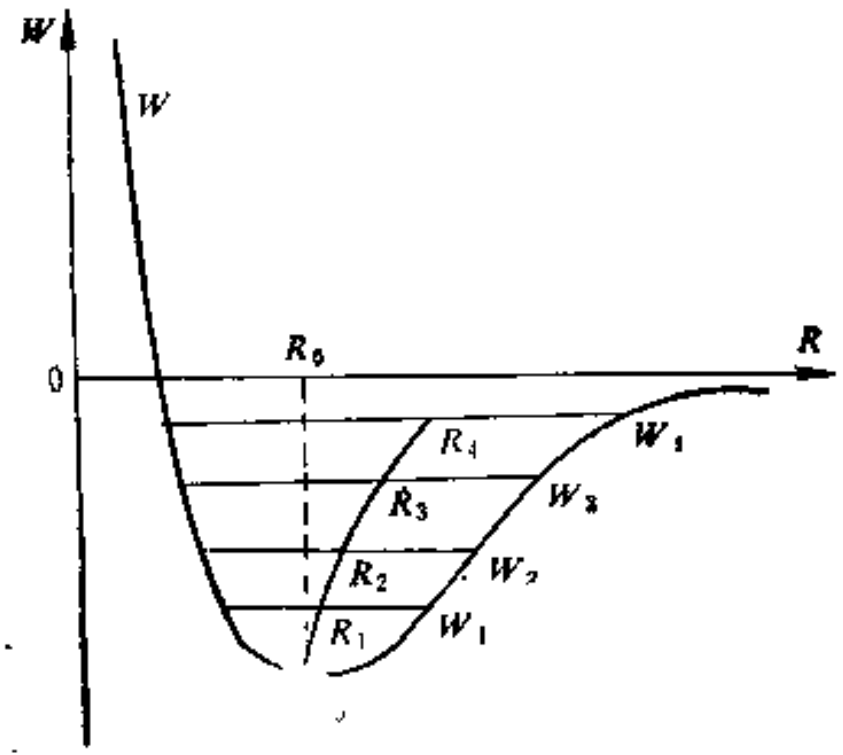


图1-2　加热时原子间距的变化

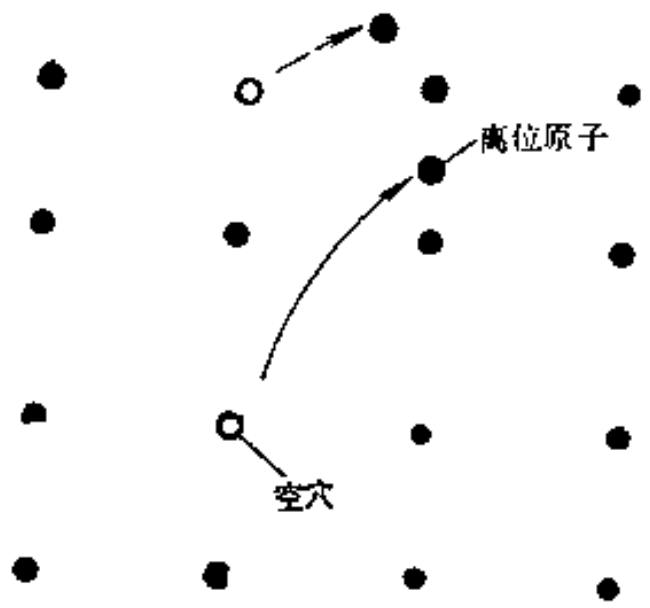


图1-3　空穴形成示意图

此外，晶体中每个原子的振动能量不是均等的，振动方向杂乱无章，每个原子在三维方向都有相邻的原子，经常相互碰撞，交换能量。在碰撞时，有的原子将一部分能量传给别的原子，而本身的能量降低了。结果是每时每刻都有一些原子的能量超过原子的平均能量，有些原子的能量则远小于平均能量。这种能量的不均匀性称为“能量起伏”。由于能量起伏，一些原子则可能越过势垒跑到原子之间的间隙中或金属表面，而失去大量动能，在平衡位置上作微小振动（图1-3）。一旦有机会获得能量，又可以跑到新的位置上。如此下去，金属就

在整个晶体中“流动”，这个过程称为内蒸发。不同金属原子之间的相互扩散就是内蒸发造成的。当结点上的原子跑到间隙中时，就会把周围的原子挤开一些。离位原子可能会跑到金属表面，甚至跑出金属以外，造成金属的蒸发。原子离开点阵后，留下了自由点阵——空穴。空穴的产生使局部地区能量降低，邻近的原子则进入空穴位置，造成空穴的移动。这样，在实际晶体中，除按一定点阵排列的原子外，尚有离位原子和空穴。空穴首先产生于金属表面，再从表面向内部扩展。温度愈高，原子的能量愈大，产生的空穴数目愈多，从而使金属膨胀。在熔点附近，空穴数目可达原子总数的10%。

因此，除原子间距增大造成膨胀之外，空穴的产生也是物体膨胀的原因之一。

三、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。把金属加热到熔点附近时，离位原子数大为增加。在外力的作用下，这些原子作定向运动，造成晶粒间的相对流动，称为晶界粘滞流动。晶粒内部，也有相当数量的原子频频跳跃、离位，空穴数大为增加。接近熔点时，晶界上的原子则可能脱离原晶粒表面，向邻近晶粒跳跃，晶粒逐渐失去固定形状。将金属加热至熔点时，金属体积突然膨胀 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；金属的其它性质如电阻、粘性等发生突变，吸收大量热能——熔化潜热，而金属的温度不升高。这些突变现象是不能仅仅用离位原子和空穴数目的增加加以解释的。因为空穴数目的增加不可能是突变的。因此，对于这种突变，应当理解为金属已熔化，已由固态变为液态，发生状态改变造成的。从图1-1可以看出，假设在熔点附近原子间距达到了R_1，原子具有很高的能量，很容易超过势垒而离位。但是在相邻原子最大引力作用下，仍然要向平衡位置运动。虽然此时离位原子和空穴大为增加，金属仍表现为固体性质。若此时从外界供给足够的能量——熔化潜热，使原子间距离超过R_1，原子间的引力急剧减小，从而造成原子结合键突然破坏，金属则从固态进入熔化状态。熔化潜热使晶粒瓦解，液体原子具有更高的能量，而金属的温度并不升高。

上述变化，完全符合热力学条件。外界所供给的潜热，除使体积膨胀作功外，还增加系统的内能。在恒压下下式成立

$$\delta_q = \mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}H \tag{1-1}$$

式中 δ_q——外界供给的能量；

U——内能；

$p\mathrm{d}V$——膨胀功；

H——热焓。

在等温等压下，熵值的增量为

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta_q}{T} = \frac{1}{T}(\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V) \tag{1-2}$$

系统熵值增加表示原子排列发生紊乱。因此，熔化就是金属从规则的原子排列突变为紊乱的非晶质结构的过程。

§1-2 液态金属的结构

可以通过两种方法研究金属的液态结构。一种是间接方法，即通过固→液态、固→气态

转变后一些物理性质的变化判断液态的原子结合状况；另一种是较为直接的方法，即通过液态金属的X射线或中子线的结构分析研究液态的原子排列情况。

一、一些物理性质的变化

1. 体积和熵值的变化

固→气态时，其体积无限膨胀；固→液态时，其体积仅增加3～5%，即原子平均间距仅增加1～1.5%。一些金属的熵值变化如表1-1所示。

表1-1 某些金属的熵值变化

金　　属	从25℃到熔点熵值变化 $\Delta S/(J\cdot K^{-1})$	熔点时的熵值变化 $\Delta S_m/(J\cdot K^{-1})$	$\Delta S_m/\Delta S$
Cd	4.53	2.46	0.54
Zn	5.45	2.55	0.47
Al	7.51	2.75	0.37
Mg	7.54	2.32	0.31
Cu	9.79	2.30	0.24
Au	9.78	2.21	0.23
Fe	15.50	2.00	0.13

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。如果说汽化潜热(固→气)是使原子间的结合键全部破坏所需的能量，则熔化潜热只有汽化潜热的3～7%，即固→液时，原子的结合键只破坏了百分之几。

表1-2 几种金属的熔化热与汽化热的比较

金　　属	Zn	Fe	Cr	Mn	Al	Cu
$Q_{熔}/(J\cdot mol^{-1})$	6657	14905	16955	14445	10467	13028
$Q_{汽}/(J\cdot mol^{-1})$	121515	393578	368456	309838	211443	347521
$Q_{熔}/Q_{汽}$	5.5%	3.8%	4.5%	4.7%	5.0%	3.7%

因此，可以认为液态和固态的结构是相似的，特别是在金属过热度不太高(一般高于熔点100～300℃)的铸造条件下更是如此。

二、X线衍射分析

上述分析结果已为液态金属X线衍射分析证实。

图1-4为按X线衍射数据经过整理而得到的，表示某一个选定的原子周围的原子分布密度。r为至所选定原子的距离，从三维空间说，相当于以所选定原子为中心的一系列球体的半径。$\rho(r)$为密度函数，则$\rho(r)4\pi r^2dr$表示围绕所选定原子的半径为r、厚度为dr的一层球壳中的原子数。与所选定的原子最邻近的球壳中的原子数就是配位数。固态金属中原子的停留时间长，在衍射过程中主要在平衡位置上作热振动，故衍射结果将得到一条条清晰的线，每条线都有明确的位置（r）和峰值（原子数）。液态金属中除热振动外，尚有激烈的瞬息万变的跳跃，每个原子没有固定的位置，故衍射结果为一条条带，其峰值位置表示在衍射过程中相邻原子间最大几率的原子间距。由图可见，液态金属的原子分布曲线波动于平均密度曲线($4\pi r^2\rho_0$)的上下，其第一个峰值位置和固态衍射线极为相近，其配位数也相近。第二峰尚略可见，而在距选定原子不太远的距离（～10Å⊖）时它与平均密度线相重，即此处的原子排

⊖ $1Å=10^{-10}m$。

列已无序了。这些结果说明：液态金属中原子的排列在几个原子间距的范围内，与其固态的排列方式基本一致。但由于原子间距的增大和空穴的增多，原子的配位数略有变化（表1-3），此外还可以看到原子的热运动大为增强。

三、金属的液态结构

由以上分析可见，金属在熔化后，以及在熔点以上不高的温度范围内，液体状态的结构有以下特点：

1）原子间仍保持较强的结合能，因此原子的排列在较小距离内仍具有一定规律性，且其平均原子间距增加不大。

2）在熔化时这种结合已受到部分破坏，因此其排列的规律性仅保持在较小的范围内，这个范围是由十几个到几百个原子组成的集团。故固体是由许多晶粒组成的，液体则是由许多原子集团所组成，在原子集团内保持固体的排列特征，而在原子集团之间的结合处则受到很大破坏。这种仅在原子集团内的有序排列称为“近程有序排列”。

3）由于液体中原子热运动的能量较大，其能量起伏也大，每个原子集团内具有较大动能的原子则能克服邻近原子的束缚（原子间结合所造成的势垒），除了在集团内产生很强的热运动（产生空位及扩散等）外，还能成簇地脱离原有集团而加入到别的原子集团中，或组成新的原子集团。因此所

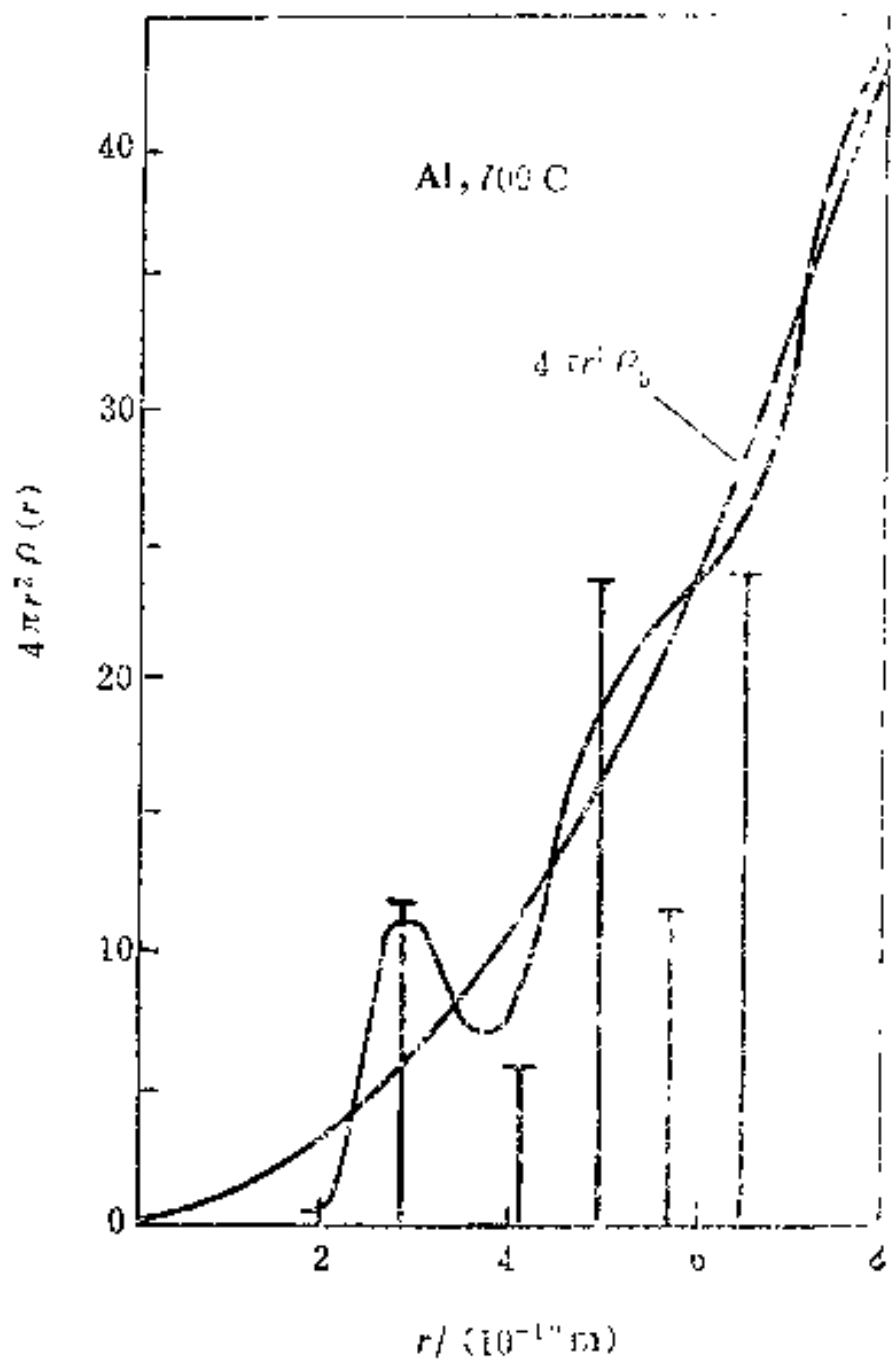


图1-4　700℃时液态Al中原子分布曲线当 $r\to\infty$ 时，$\rho(r)\to\rho_0$，表示较大体积中的原子平均密度（相当于非晶态材料）

表1-3　X线衍射所得液态和固态金属结构参数的比较

金　属	液　态			固　态	
	温度/℃	原子间距/Å	配　位　数	原子间距/Å	配　位　数
Li	400	3.24	10①	3.03	8
Na	100	3.83	8	3.72	8
Al	700	2.96	10～11	2.86	12
K	70	4.64	8	4.50	8
Zn	460	2.94	11	2.65、2.94	6 + 6②
Cd	350	3.06	8	2.97、3.30	6 + 6
Sn	280	3.20	11	3.02、3.15	4 + 2
Au	1100	2.86	11	2.88	12
Bi	340	3.32	7～8③	3.09、3.46	3 + 3

① 其配位数虽增大，但密度仍减小。

② 这些原子的第一、二层近邻原子非常相近，两层原子都算作配位数，但以“+”号表示区别，在液态金属中两层合一。

③ 固态结构较松散，熔化后密度增大。

表1-4 液态金属

元素	金属结构	液体配位数	熔点 $t_{熔}$/℃	熔化热 $Q_{熔}$/(J·mol^{-1})	沸点 $t_{沸}$/℃	汽化热 $Q_{汽}$/(J·mol^{-1})	蒸气压 1mmHg①/℃	蒸气压 100mmHg/℃	温度 ℃	密度 (g·cm^{-3})×10^{-1}	体积变化 (%)
Li	体心立方	9.8	119	4605	1317	135987	745	1084	46	0.4960	4
Na	体心立方	9.5	97.8	2637	883	96798	440	696	100	0.854	2.7
K	体心立方	8.0	63.7	2554	760	76013	342	581	400	0.717	2.5
Rb	体心立方	—	39.0	2198	688	75802	294	519	39	1.475	2.5
Cs	体心立方	—	28.5	2093	705	63728	278	515	28	1.84	2.6
Cu	面心立方	—	1083.0	13021	2595	305630	1390	—	1080	7.93	4.1
Ag	面心立方	—	960.5	11304	2212	250581	1367	1935	960.5	9.3	3.99
Au	面心立方	11	1063	12886	2960	342522	1869	2521	1100	17.24	3.19
Al	面心立方	10.6	660.2	10676	2450	284534	1537	2081	900	2.315	6.6
Pb	面心立方	9.4	327.4	5107	1737	177520	987	1417	400	10.51	3.6
Mg	六方密排	—	651	9043	1103	131758	621	903	700	1.536	4.2
Zn	六方密排	10.8	419.5	6698	906	116727	487	736	419.5	6.92	6.9
Cd	六方密排	8.3	321	6112	765		394	611	330	8.01	4.74
Ga	斜方	11	29.92	5610	1983	251208	1315	1726	301	5.905	3.1
In	面心正方	8.5	156.4	3265	2087	225249	1249	1756	164	7.026	2.5
Ti		8.0	303	4312	1457	162489	825	1196	306.5	11.29	3.2
Sn		9.1	231.9	7201	2270	293076	1492	1968	409	6.834	2.6
As	三方	—	814	—	612	—	370	518	—	—	—
Sb	三方	6.1	630.5	39942	1140	167472	886	1223	700	6.15	−0.94
Bi	三方	8.0	271.0	10508	1477	178357	917	1257	300	10.03	−3.32
Se	六方	—	220.0	6280	885	95459	344	546	—	—	15.3
Te	六方	—	450.0	17508	994	107600	520	792	—	—	2.9
Hg	三方	8.3	38.87	1507	357	58531	126.2	261.7	200	13.115	3.6
Fe	体心立方	—	1535	16161	3070	354287	1900	2595	—	—	0.4～4.5
H_2O		—	0	5987	100	40611	—	—	4	1	−8.3

① 1mmHg = 133.3224Pa

有原子集团都处于瞬息万变状态，时而长大，时而变小，时而产生，时而消失，此起彼落，犹如在不停顿地游动。固体中原子在平衡位置上停留的时间约为其振动周期的10^0～10^7倍，而液体中原子的停留时间大为缩短，在进行10^2～10^4次振动后即可克服势垒而跳跃到另一位置上去。

4）原子集团之间距离较大，比较松散，犹如存在“空穴”。既然原子集团是在“游动”，同样，“空穴”也在不停地“游动”。这种“游动”不是原有的原子集团和原有的空穴在液体中各处移动，而是此处的原子集团和空穴在消失的同时，在另一地区又形成新的原子集团和新的空穴。空穴的存在使液体中公有电子的运动产生变化。在原子集团内，原子间的结合靠金属键，一些自由电子归此原子集团中所有原子所公有，故仍具有金属导电的特征。在原子集团间，自由电子难以自己飞过空穴，只能伴随着集团间原子的交换而跟着正离子一同运动，从某种意义上说，空穴间的导电具有离子导电的特征。所以大部分金属在熔化时，电阻率能突然增加约1～2倍（半导体金属则减小），见表1-4。

5）原子集团的平均尺寸、“游动”速度都与温度有关。温度越高，则原子集团的平均尺寸越小，“游动”速度越快。由于能量起伏，各原子集团的尺寸也是不同的。

综上所述可以认为，接近熔点的液态金属是由许多“原子集团”组成，其中原子呈规则排

的物理性质[7]

电阻		熔化电阻变化	比热容		导热系数		粘度		表面张力	
℃	$R/(\mu\Omega)$	(ρ_L/ρ_S)	℃	$c/[J\cdot(kg\cdot℃)^{-1}]$	℃	$\lambda/[W\cdot(m\cdot℃)^{-1}]$	℃	η (Pa·s ×10⁻³)	℃	σ (N·m⁻¹×10⁻³)
230	45.25	1.68	200	4186	~200	37.6	250	0.0049	—	—
300	16.70	1.45	400	1279	100	71.2	400	0.0026	400	162
300	28.2	1.55	400	764	400	39.8	400	0.0019	~130	85
100	27.47	1.61	~100	382	39	39.3	140.5	0.0041	—	—
30	36.6	1.66	28.5	251	28.5	18.4	140.5	0.0040	—	—
1100	21.52	2.07	~1100	468	—	—	1145	0.0341	1140	1120
1000	17.0	1.9	~1100	288	—	—	1200	0.0298	998	923
1100	31.34	2.28	~1100	146	—	—	—	—	1120	928
807	22.4	1.64	~800	1084	790	121.4	800	0.0140	750	520
400	98.0	2.07	400	155	400	15.9	441	0.0212	400	438
—	—	—	727	1343	—	—	—	—	681	563
419.5	35.3	2.14	600	489	600	56.9	600	0.0224	600	768
325	35.7	2.30	~500	263	380	43.9	400	0.0216	420	598
29.75	25.9	0.58	~60	334	29.9	33.4	301	0.0103	~35	735
154	29.1	—	156.4	272	156.4	41.8	—	—	~200	340
303	74.0	—	~400	150	350	28.8	—	—	327	401
400	51.4	—	250	246	417	33.0	409	0.0138	400	518
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
700	117.65	0.67	800	272	~700	20.9	801	0.0113	800	380
300	128.9	0.43	400	146	400	15.4	451	0.0280	400	370
—	—	—	~250	372	—	—	—	—	—	—
—	—	—	~500	297	—	—	—	—	—	—
200	114.2	4.7	200	134	220	12.6	200	0.0101	200	436
—	—	—	—	—	—	—	~1540	0.0400	~1540	1700
—	—	—	15	4186	50	21.5	20	0.0100	20	73

列，结构与原固体相似，但是存在很大的能量起伏，热运动激烈。集团的大小不同，存在时间很短，时聚时散，空位较多。原子集团之间存在“空穴”，或者是模糊的边界，也可能是这些小集团的边界共享一些原子。因此，也可以说，接近熔点的液态金属是由和原晶体相似的“显微晶体”和“空穴”组成。与固态金属的“远程有序”结构相比，液态金属的这种结构称为“近程有序”结构。显微晶体是凝固过程的晶胚。以上是液态金属结构的“空穴理论”，是液态金属结构晶格理论之一。晶格理论已为X线衍射分析证实，但是，在金属熔化时，由“远程有序”变为“近程有序”的过程缺乏令人信服的说明。

紊乱排列的密集球堆理论是贝纳尔提出的，他认为液态金属是原子的某种堆集物。更具体地说，液态金属是均质的、密集的、紊乱排列的点

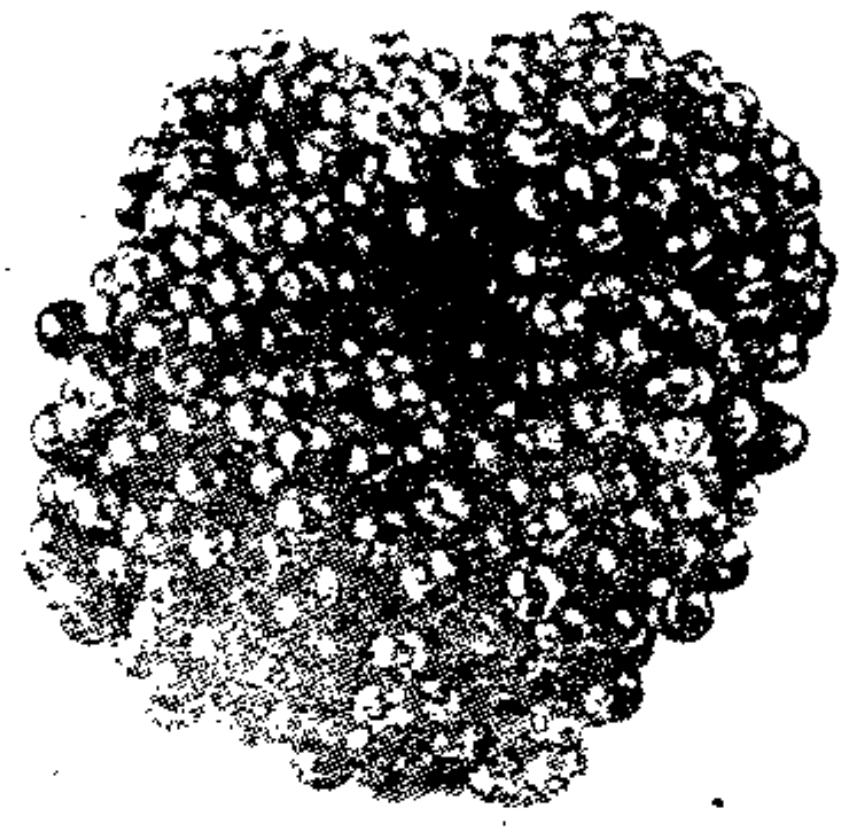


图1-6 密集球体模型

子集合体，其中既无晶体区域，也无大到可容另一原子的空穴，其模型如图1-5 所示。该模型的建立方法是，将几千个钢球填入一球形袋内，摇动紧实。这样就得到了紊乱排列的密集球堆，之后浇上油漆使钢球粘合在一起。对球堆观察发现，在紊乱排列的球堆中存在有原子呈“近程有序”规则排列的局部区，该区称为“伪晶核”，是凝固过程中的晶胚。这种结构也是瞬息万变的。

关于液态金属结构尚有其它理论。

四、实际金属的液态结构

以上描述的是理想的纯金属的液态结构，其中只存在游动原子集团和原子集团间的空穴，液态中的原子存在着很大能量起伏，故原子集团有大有小。

实际上，上述纯金属是不存在的。实际金属中，即使非常纯的实际金属中总存在着大量杂质原子。例如，纯度为99.999999%的纯铁，即杂质量为10^{-6}，每摩尔体积（$7.1cm^3$）中总的原子数为 6.023×10^{23}，则每$1cm^3$铁液中所含杂质原子数约相当于10^{15}个数量级。这些杂质往往不只是一种，而是多种多样的，它们在液体中不会很均匀地分布。它们的存在方式也是不同的，有的以溶质方式，有的与其它原子形成某些化合物（液态、固态或气态的夹杂物）。下面先就一个最简单的模型作一分析，假定液体中只存在一种杂质原子。

当金属中存在第二种原子时（如合金），情况就复杂多了。由于同种元素及不同元素之间的原子间结合力是不同的，结合力较强的原子容易聚集在一起，把别的原子排挤到别处。因此，在游动集团中有的*A*种原子多，有的*B*种原子多，即游动集团之间存在着成分不均匀性，称为“浓度起伏”。因此，实际金属和合金的液体结构中存在着两种起伏：一种是能量起伏，表现为各个原子间能量的不同和各个原子集团间尺寸的不同；另一种是浓度起伏，表现为各个原子集团之间成分的不同。

如果*A-B*原子间的结合力较强，则足以在液体中形成新的化学键，在热运动的作用下，出现时而化合，时而分离的分子，也可称为临时的不稳定化合物，或者在低温时化合，在高温时分解。例如，S 在铁液中高温时可以完全溶解，而在较低温度下则可能析出 FeS。当*A-B*原子间或同类原子间结合非常强时，则可以形成比较强而稳定的结合，在液体中就出现新的固相（如氧在铝中形成Al_2O_3，氧与铁中的硅形成SiO_2等）或气相。一般来说，状态图上具有较稳定的化合物的合金，在一定的成分范围内熔化以后，这种化合物不易分解，即在液态中容易保留相近成分的原子集团。

有些熔点较低而在金属中固溶能力很低的元素，同类原子间（*B-B*）的结合力比金属（*A-A*）及其与金属的原子结合力（*A-B*）也较小时（不形成化合物），则*A-A*原子易聚集在一起，而把*B*原子排挤在原子集团外围和液体的界面上，如同吸附在其表面一样。但当这种元素的加入量较大时，则也可以被排挤在一起形成*B-B*原子集团，甚至形成液体的分层。

实际金属比上述现象复杂得多，因为 1）工业应用的金属主要是合金，而且是多元合金；2）原材料中存在多种多样的杂质，有些杂质的化学分析虽然不高，甚至低于10^{-4}数量级，但其原子数仍是惊人的；3）在熔化过程中，金属与炉气、熔剂、炉衬的相互作用还会吸收气体带进杂质，甚至带入许多面、液体质点。因此，实际金属的液态结构是非常复杂的。它也存在着游动原子集团、空穴以及能量起伏；在原子集团和空穴中溶有各种各样的合金元素及杂质元素；由于化学键力和原子间结合力的不同，还存在着浓度起伏以至成分和结构不同的游动原子集团；在一些化学亲和力较强的元素的原子之间还可能形成不稳定的（临

时的）或稳定的化合物。这些化合物可能以固态、气态或液态出现，有一部分在液态金属的保持过程中上浮或下沉，而有相当一部分则悬浮于液态金属中，成为夹杂物（多数为非金属夹杂物）。所以实际金属在微观上是由成分和结构不同的游动原子集团、空穴和许多固态、气态或液态的化合物组成，它是一种“混浊”的液体；而从化学键上看，除了基体金属与其合金元素组成的金属键之外，还存在其它多种类型的化学键。总之都要结合具体对象进行分析。

液态金属中不同元素间的相互作用和液态金属中化学键的形成和转化是很复杂的问题，但是这对于研究冶金过程是非常重要的，多年来，一直是冶金物理化学领域的重要研究课题。这里只提供一些定性的描述。

§1-3 液态金属的性质

一、液态金属的粘滞性

液态金属的粘滞性对铸型的充填、液态金属中的气体、非金属夹杂物的排除、金属的补缩、一次结晶的形态、偏析的形成等，都有直接或间接的作用。因此，液态金属的粘滞性对铸件的质量有重要影响。

1. 粘滞性的本质

如图1-6所示，当外力 $F(x)$ 作用于液体表面时，由于质点间作用力引起的内摩擦力，使得最表面的一层移动速度大于第二层，而第二层的移动速度大于第三层，……。

设各层之间的速度梯度为 $\frac{dv_x}{dy}$，根据牛顿的液体粘滞流动定律

$$F(x)=\eta S\frac{dv_x}{dy}$$

得

$$\eta=\frac{F(x)}{S\frac{dv_x}{dy}} \qquad (1\text{-}3)$$

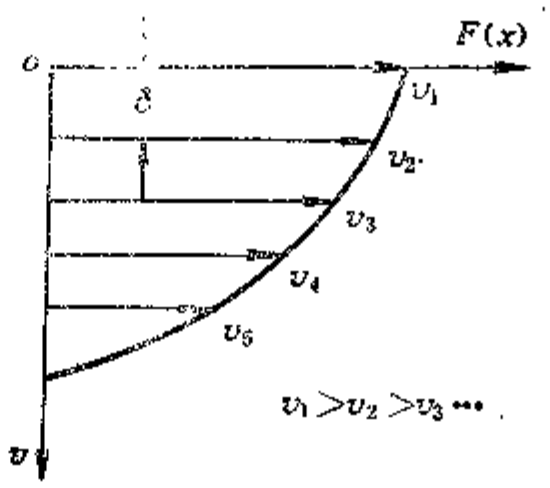


图1-6 液体各层的流速

式中 η——粘滞系数，或称动力粘度；

S——液层的接触面积。

根据弗伦克尔关于液态结构的理论，粘滞系数 η 可用下式表示

$$\eta=\frac{2\tau_0 kT}{\delta^3}e^{\frac{U}{kT}} \qquad (1\text{-}4)$$

式中 τ_0——原子在平衡位置的振动时间；

h——波尔兹曼常数；

T——热力学温度；

U——原子离位的激活能；

δ——相邻原子平衡位置的平均距离。

由式（1-4）可知，粘度与 δ^3 成反比，与激活能 U 成正比。激活能反映了原子间结合力的强弱，而原子间距离也与结合力有关。因此，粘滞性的本质是质点间（原子间）结合力的

大小。图1-7为几种金属在熔点温度附近，原子体积与粘滞系数的关系。

粘滞性在流体力学中有两个概念：一是动力粘度，如式（1-3）所表示；另一个是运动粘度

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \qquad (1\text{-}5)$$

式中 ν——运动粘度；

ρ——液体的密度。

式（1-5）表明，动力粘度相同而密度不同时，其运动粘度不同，密度大者，运动粘度小。密度大则惯性大，这意味着流体中的质点保持自身运动方向的倾向性大，亦即流体的紊流倾向性大。

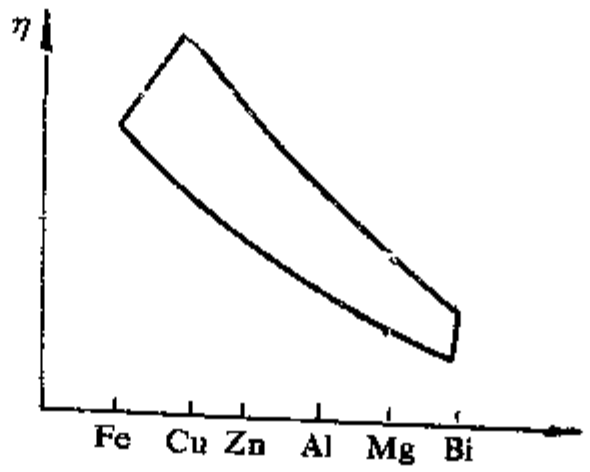


图1-7 原子体积与 η 的关系

2. 影响粘度的因素

（1）温度

如式（1-4）所示，液体的粘度在温度不太高时，式中的指数项比乘数项的影响大，即温度升高，η 值下降。在温度很高时，指数项趋近于1，乘数项将起主要作用，即温度升高，η 值增大，但这已是接近气态的情况。图1-8和图1-9为动力粘度与温度的关系。

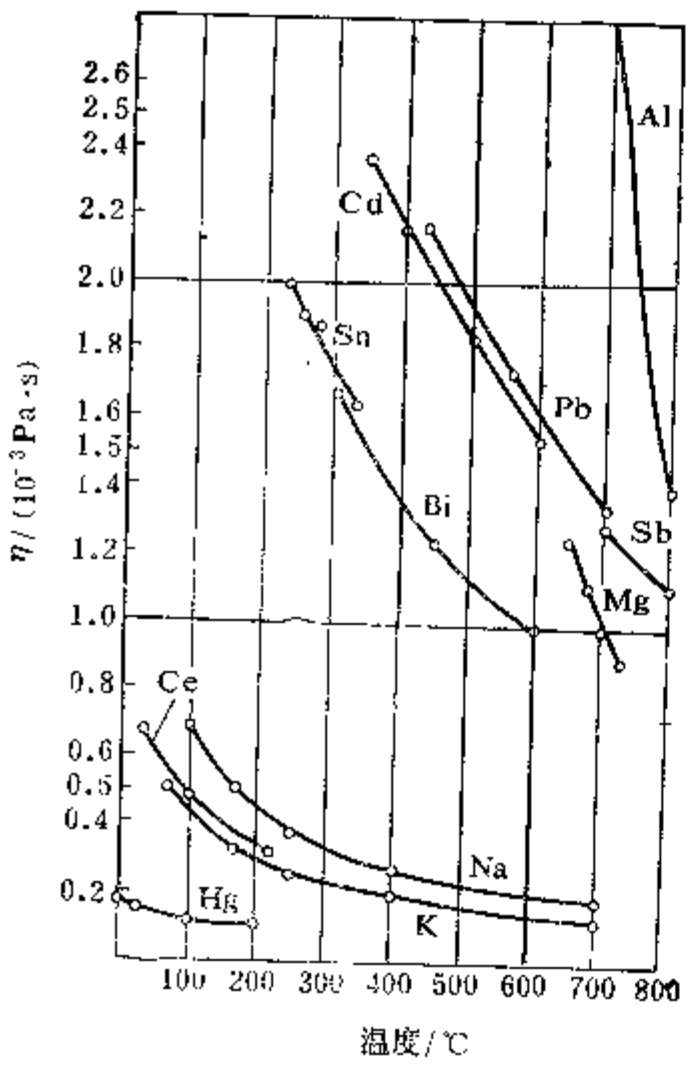


图1-8 一些金属的 η 与温度的关系

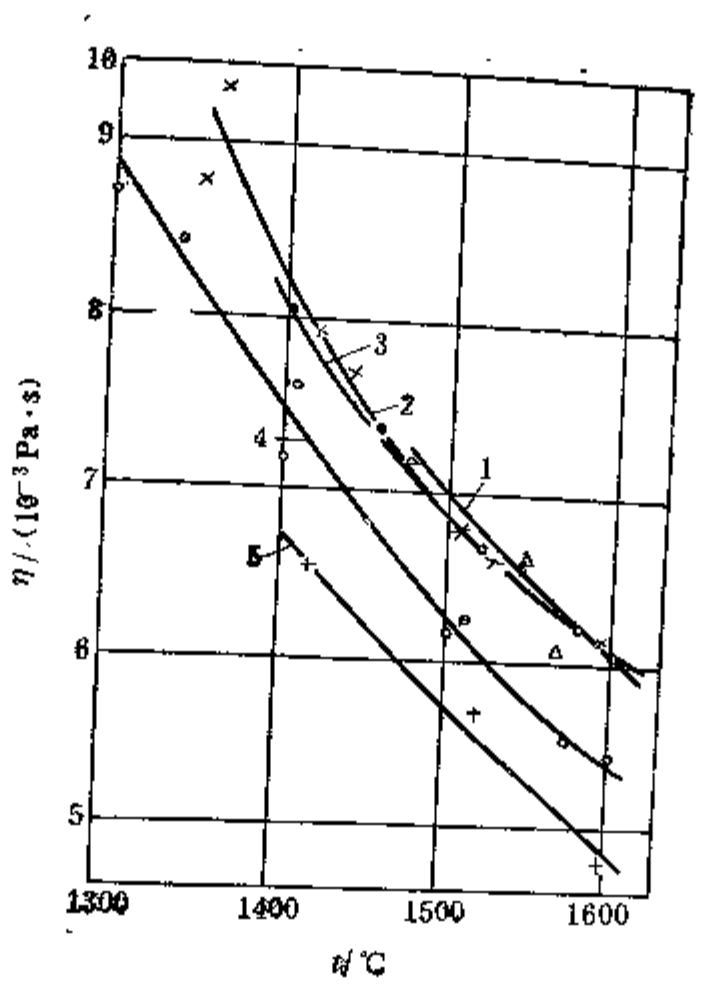


图1-9 Fe-C合金的 η 与温度的关系

1—$w_C = 0.75\%$ 2—$w_C = 2.1\%$ 3—$w_C = 2.52 \sim 2.55\%$

4—$w_C = 3.4 \sim 3.43\%$ 5—$w_C = 4.4\%$

在实际的液态合金中，粘度的行为要复杂得多。当有其它元素在液态金属中存在，如果不形成化合物且相互溶解度很小时，往往发生粘度-温度的滞后现象。例如，溶液中二组元素在高温时均匀混合，温度降低时，在晶核形成之前，某种元素的原子要聚集，而异类原子阻止集聚，这就使得温度虽然降低而粘度不增加。细化铝硅合金加入的变质剂钠，在结晶期间吸附在晶核表面，阻止硅原子集聚，使粘度降低。所以，变质处理后的铝硅合金的流动性较未处理前有所提高。粘度的滞后现象是可逆的，即固体熔化为液体时，温度升高，由于异类原子的作用，晶体不易破坏，粘度不会立即降低。因此，变质处理过的合金，重熔时必须过热至更高的温度。

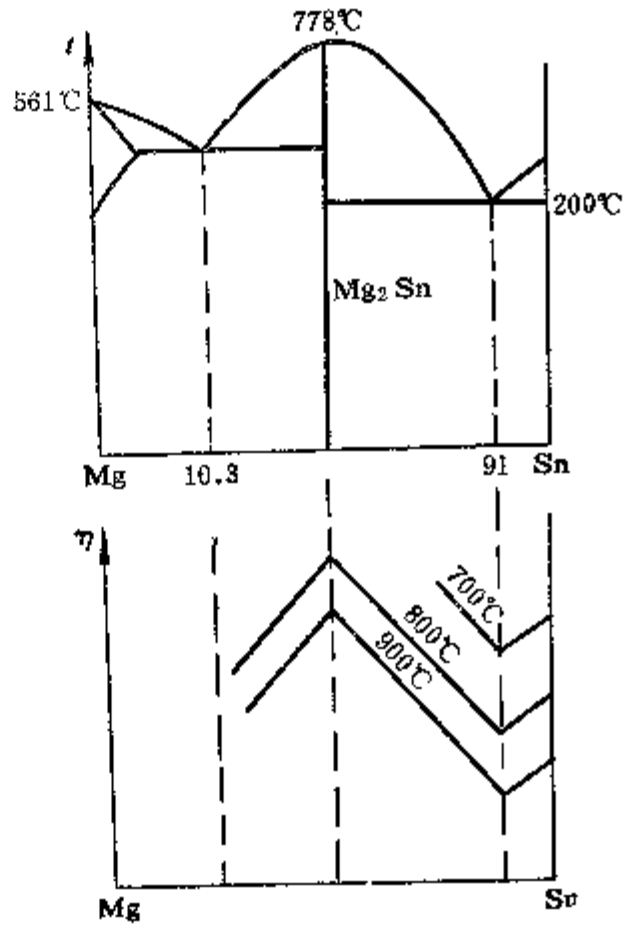


图1-10　粘度与状态图的关系示意图

（2）化学成分

如前所述，粘度反映原子间结合力的强弱，与熔点有共同性。因此，粘度与状态图有一定的联系，如图1-10所示。

可见，难熔化合物的粘度较高，而熔点低的共晶成分合金其粘度低。这是由于难熔化合物的结合力强，在冷至熔点之前就及早地开始了原子集聚。对于共晶成分合金，异类原子间不发生结合，而同类原子聚合时，由于异类原子的存在所造成的阻碍，使它们聚合缓慢，晶胚的形成拖后，故粘度较非共晶成分的低。从图1-9所示的Fe-C合金中也可看出碳对粘度的影响。碳量增加，溶液密度下降，在亚共晶成分前合金熔点也下降，因此，粘度下降。

（3）非金属夹杂物

液态合金中呈固态的非金属夹杂物使液态合金的粘度增加，如钢中的硫化锰、氧化铝、氧化硅等。这是因为，夹杂物的存在使液态合金成为不均匀的多相系统，液体流动时内摩擦力增加。夹杂物愈多，对粘度的影响愈大。夹杂物的形态也有影响。

3．粘度对铸件形成过程的影响

（1）对液态金属流态的影响

流体的流态决定于雷诺数Re。据流体力学，临界雷诺数$Re_{临}$等于2300，$Re>2300$为紊流，$Re<2300$为层流。雷诺数Re的表达式为

$$Re = \frac{Dv}{\nu} = \frac{Dv\rho}{\eta} \tag{1-6}$$

式中　D——管道直径；

v——流动速度；

ν——运动粘度。

设f为流动阻力系数，则有

$$f_{层} = \frac{32}{Re} = \frac{32\eta}{Dv\rho}$$

$$f_{紊}=\frac{0.092}{Re^{0.2}}=\frac{0.092\eta^{0.2}}{(Dv\rho)^{0.2}}$$

从以上二式得知，$f_{层}\propto\eta$，而$f_{紊}\propto\eta^{0.2}$。可见，液态金属的流动阻力在层流时受粘度的影响远比在紊流时的大。液态金属的动力粘度一般都大于水的动力粘度，但它们的运动粘度和水的接近。所以，一般浇注情况下，液态金属在浇注系统和型腔中的流动皆为紊流。在型腔的细薄部分，或在充型的后期，由于流速显著下降，才呈层流流动。

（2）对液态金属对流的影响

液态金属在铸型中冷却和凝固过程中，由于各处温度不同（温差）造成热膨胀的差异，以及液体各处成分不均匀（浓度差）等原因引起的密度不同而产生浮力，是重力场中产生对流的驱动力。当浮力大于液体的粘滞力时，则产生对流。温差和浓度差造成的对流，其强度可用无量纲的格拉索夫准则度量。

$$G_T=\frac{g\beta_T L^3\Delta T}{\nu^2} \tag{1-7}$$

$$G_c=\frac{g\beta_c L^3\Delta c}{\nu^2} \tag{1-8}$$

式中 g——重力加速度；

ΔT，Δc——温差，浓度差；

β_T，β_c——由温度，浓度引起的体膨胀系数；

L——水平方向上热端与冷端距离的一半；

ν——运动粘度。

可见，运动粘度愈大，对流强度愈小。此外，由于已凝固的晶体与液体的密度不同，以及由于凝固收缩形成的压力差等原因造成的液体流动也都受粘度的影响。液体流动对结晶组织、溶质分配、偏析、夹杂物的聚合等都有影响。

（3）对液态金属净化的影响

若球形杂质的密度小于液体的密度，就会受浮力而上浮，其运动力为

$$F_{动}=V(\rho_{液}-\rho_{杂})g=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{液}-\rho_{杂})g \tag{1-9}$$

式中 V——杂质的体积；

$\rho_{液}$——液体的密度；

$\rho_{杂}$——杂质的密度；

g——重力加速度。

根据斯托克斯的实验，杂质上升过程中保持球形或近似球形，且上升很慢或杂质半径很小（$r<0.1$mm），满足以下条件

$$Re=\frac{2rv}{\nu}\leqslant 1 \tag{1-10}$$

这时杂质受到的阻力为

$$F_{阻}=6\pi rv\eta \tag{1-11}$$

当$F_{动}=F_{阻}$时，杂质的上浮速度为

$$v=\frac{2}{9}\frac{r^2(\rho_{液}-\rho_{杂})g}{\eta} \tag{1-12}$$

式（1-12）为斯托克斯公式。可见，液体的粘度η越大，杂质留在铸件中的可能性就越大。

例 1 钢液中的MnO，当钢液温度为1550℃时，$\eta = 0.0049\text{N}\cdot\text{s/m}^2$，$\rho_{液}g = 7000 \times 9.81\ \text{N/m}^3$，$\rho_{杂}g = 5100 \times 9.81\text{N/m}^3$，对于$r = 0.0001\text{m}$的球形杂质，其上浮速度为

$$v = \frac{2\,(0.0001)^2 \times (7000 - 5400)9.81}{9 \times 0.0049}\text{m/s} = 0.007\text{i} \quad \text{m/s}$$

例 2 铝中的Al_2O_3，当铝液为 780℃ 时，$\eta = 0.00106\text{N}\cdot\text{s/m}^2$，$\rho_{液}g = 2400 \times 9.81\text{N/m}^3$，$\rho_{杂}g = 4000 \times 9.81\text{N/m}^3$，对$r = 10^{-6}\text{m}$的球形$Al_2O_3$，其下沉速度为

$$v = \frac{2\,(10^{-6})^2 \times (4000 - 2400)9.81}{9 \times 0.00106}\text{m/s} = 0.0033 \times 10^{-3} \quad \text{m/s}$$

由以上两例可见，铝中的Al_2O_3比较难以去除，因此铝合金在熔炼时采用精炼净化措施非常必要。

粘度对液态金属的流动性和充型能力的影响将在第二章中叙述。

二、液态金属的表面张力

由实践得知，物体的表面是两种相的分界面，该表面层总是具有某些不同于内部的特有性质，由此产生出一些表面特有的现象——表面现象。在铸件形成过程中存在着许多相与相的界面，如液态金属与大气、熔剂、型壁，以及与其内部的气体、夹杂物、晶体等界面。在这些界面所发生的表面现象对合金的精炼和孕育、铸型的充填、铸件的凝固结晶、气体的吸附和析出、夹杂物的形态、铸件的补缩等都有重要的影响。因此，研究铸造过程的表面现象对于认识和掌握铸件形成过程的内在规律，以不断提高铸件质量，是非常必要的。表征表面现象的主要参数是表面张力。

1．表面张力的实质

对于液体和气体界面上的质点（原子或分子），由于液体的密度大于气体的密度，故气相对它的作用力远小于液体内部对它的作用力，使表面层质点处于不平衡的力场之中。结果是表面层质点受到一个指向液体内部的力，使液体表面有自动缩小的趋势。这相当于在表面上存在一个平行于表面且各向大小相等的张力，称之为表面张力。这种现象犹如液体表面是一被拉伸的弹性薄膜，力图缩小其表面一样。

从物理化学可知，表面自由能是产生新的单位面积表面时系统自由能的增量。设恒温、恒压下表面自由能的增量为ΔF，表面自由能为σ。当使表面增加ΔS面积时，外界对系统所做的功为$\Delta W = \sigma \Delta S$。外界所做的功仅用于抵抗表面张力而使系统表面积增大所消耗的能量。该功的大小等于系统自由能的增量，即

$$\Delta W = \sigma \Delta S = \Delta F$$

$$\therefore \qquad \sigma = \frac{\Delta F}{\Delta S} \tag{1-13}$$

由此可知，表面自由能即单位面积上的自由能。由于表面自由能可表达为力与位移的乘积，因此

$$[\sigma] = \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

这样，σ又可理解为物体表面单位长度上作用着的力，即表面张力。表面自由能与表面张力在数值上是相同的，它们是从不同角度描述了同一现象。但在习惯上往往都采用表面张

f_3；受固体质点的作用力为 f_4。分别指向三相的内部。设 f_1 数值很小，比较不同的 f_2 和 f_3 的作用情况。

若 $f_3 > f_2$，即固体质点对液体质点有大的亲合力（图1-12 a），三力的合力 F 指向固体且垂直于液面。可以看出，液面与固-液界面的夹角为锐角。此时，界面张力的作用使液体沿固体表面铺开，固、液之间是润湿的。若 $f_3 < f_2$，即固体质点对液体质点的作用力小于液体质点之间的作用力，则合力 F 指向液体内部，与 F 垂直的液面同固-液界面之间的夹角为钝角（图1-12 b）。此时，界面张力使液面缩为球形，固、液之间为不润湿。

从上述分析可知，两种物质接触时，润湿或不润湿主要取决于其间的亲合力。润湿或不润湿的表现为图1-13中的接触角 θ。界面张力达到稳定态后，图中各界面张力之间的关系为

$$\sigma_{SG} = \sigma_{LS} + \sigma_{LG}\cos\theta$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{LS}}{\sigma_{LG}} \tag{1-18}$$

式（1-18）称为杨氏方程式，可以看出，接触角 θ 的值与各界面张力的相对值有关。

1）$\sigma_{SG} > \sigma_{LS}$ 时，$\cos\theta$ 为正值，即 $\theta < 90°$。通常把 θ 为锐角的情况，称为液体能润湿固体。$\theta = 0°$ 时，液体在固体表面铺展成薄膜，称为完全润湿。

2）$\sigma_{SG} < \sigma_{LS}$ 时，$\cos\theta$ 为负值，即 $\theta > 90°$。此情况下，液体倾向于形成球状，称之为液体不能润湿固体。$\theta = 180°$ 为完全不润湿。θ 角又称润湿角。

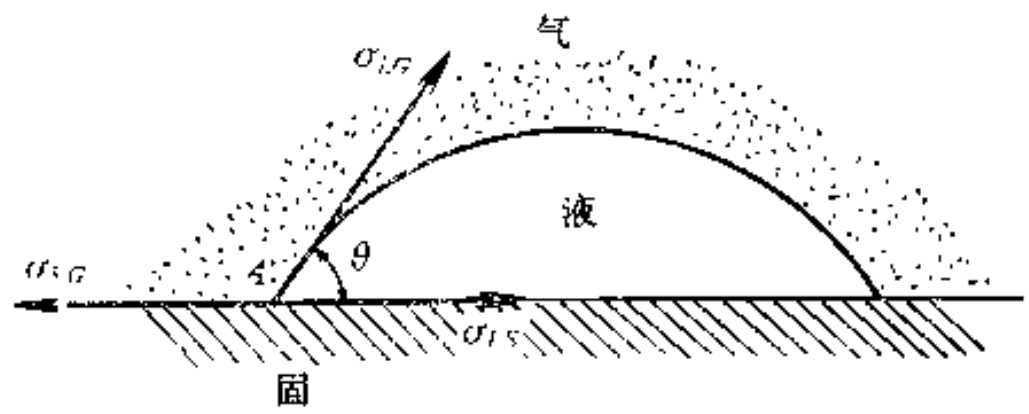


图1-13　接触角与界面张力

润湿角有几种测定方法，其中静滴法较常用。此法是将液体滴落在洁净光滑的试样表面上，待达到平衡后，拍照放大，直接测出润湿角 θ，并可通过 θ 角计算相应的液-固界面张力。

2. 影响界面张力的因素

（1）溶点

原子间结合力大的物质，其熔点高，表面张力也大。表1-5为几种金属的熔点和表面张力。

表1-5　几种液态金属在熔点时的表面张力

金　　属	Na	Mg	Al	Ti	V	Fe	Cu	Zn
熔点/℃	98	650	660	1668	1900	1537	1083	420
表面张力/(10^{-3} N·m^{-1})	191	559	914	1650	1950	1872	1360	780

（2）温度

对于多数金属和合金，温度升高，表面张力降低，即 $\frac{d\sigma}{dt} < 0$。这是因为，温度升高时，液体质点间距增大，表面质点的受力不对称性减弱，因而表面张力降低。当达到液体的临界温度时，由于气-液两相界面消失，表面张力等于零。但是，对于某些合金，如铸铁、碳钢、铜及其合金等，其表面张力却随温度之升高而增大，即 $\frac{d\sigma}{dt} > 0$。对于这种“反常”现

定，目前尚无确定的解释。图1-14为液态金属的表面张力与温度的关系。

（3）溶质

不同的溶质元素对金属的表面张力有不同的影响。使表面张力降低的溶质元素，称为该金属的表面活性物质；使表面张力增加的溶质元素，称为该金属的非表面活性物质。溶质元素对表面张力的影响，可用计算单位表面积上吸附量的吉布斯公式衡量，其表达式为

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c} \qquad (1\text{-}19)$$

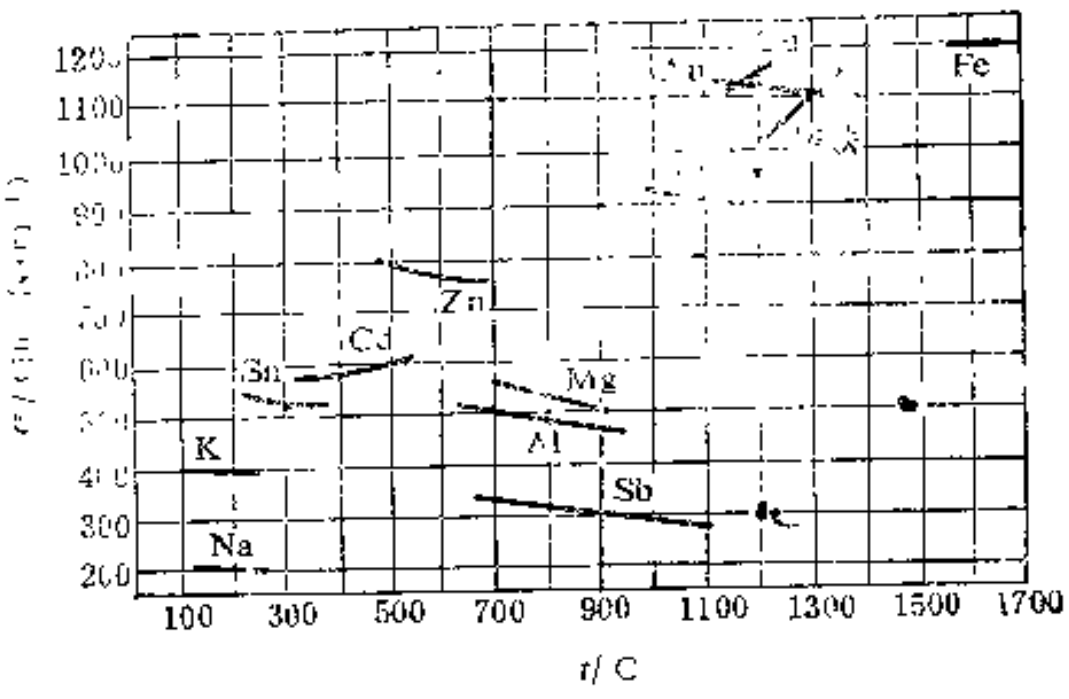


图1-14　液态金属的表面张力与温度的关系

式中　Γ——单位表面积上较内部多（或少）吸附的溶质的量，〔Γ〕为$\mathrm{mol/m^2}$；

c——溶质浓度；

T——热力学温度；

R——气体常数。

当$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}<0$，即溶质浓度增加，引起表面张力减少时，$\Gamma>0$，为正吸附。$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}>0$，即溶质浓度增加，引起表面张力增大时，$\Gamma<0$，为负吸附。由此可知，所谓正吸附就是溶质元素在表面上的浓度大于在液体内部的浓度；负吸附则是溶质元素在表面上的浓度小于在内部的浓度。因此，表面活性物质具有正吸附作用；而非表面活性物质具有负吸附作用。

根据弗伦克尔关于表面张力的双电层理论

$$\sigma = \frac{4\pi(Ze)^2}{R^3} \qquad (1\text{-}20)$$

式中　R——原子间距离；

Z——原子的原子价；

e——电子电荷。

可知，表面张力与原子体积（R^3）成正比，与原子电子电荷成反比。

溶质的原子体积大于溶剂的原子体积时，由于它对溶剂晶格的歪曲，使势能增加。但是，系统总是向减小自由能方向自发进行，因而，这些体积较大的原子总是倾向于被排挤到表面，在表面富集——正吸附。由于这些原子体积大，表面张力低，使整个系统的表面张力降低。这也可以用表面层原子受力不对称性程度加以解释。

表面活性元素在金属表面富集，当接近熔点时尤为显著。因为在熔点附近的液体中有大量的原子集团，它们对体积大的原子的排挤作用就越明显。但是温度升高时，原子排列的不规则性增加，溶质和溶剂容易均匀混合，而削弱了表面富集现象。因而，随着温度的升高，表面张力反而有所增大，到一定温度后，表面张力又降低。

原子体积很小的C、O、S等元素，在金属中容易溶解到晶格中，也使晶格歪曲，势能增加，也被排挤到金属表面，成为表面活性元素。由于这些元素的自由电子很少，表面张力小，也会使金属的表面张力降低。

图1-15、图1-16、图1-17所示为几种液态合金中加入第二组元后表面张力的变化情况。

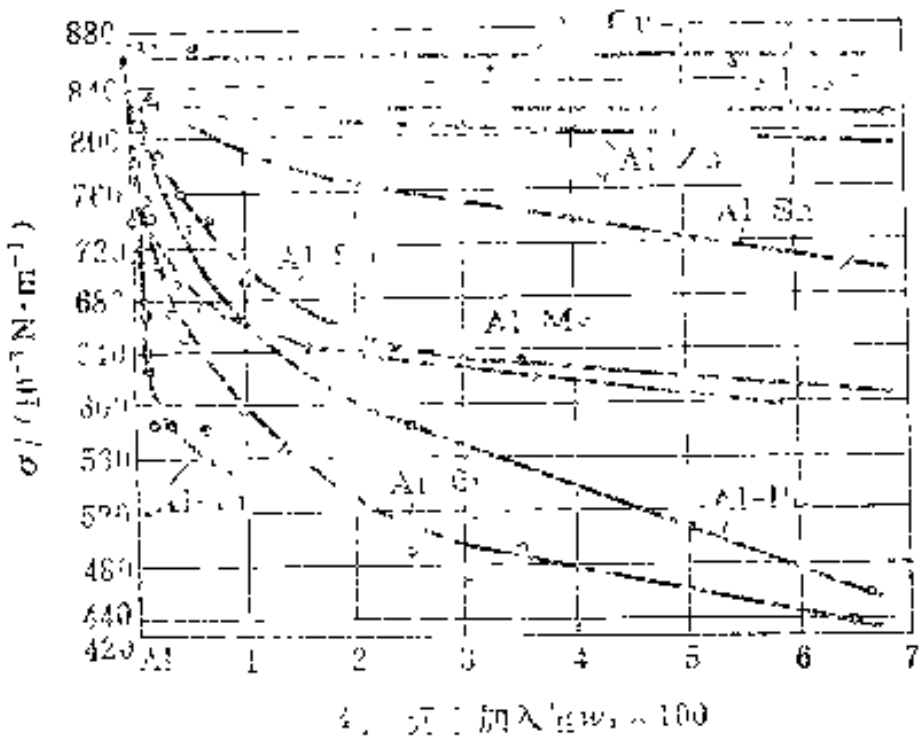


图1-15　Al中加入第二组元后表面张力的变化

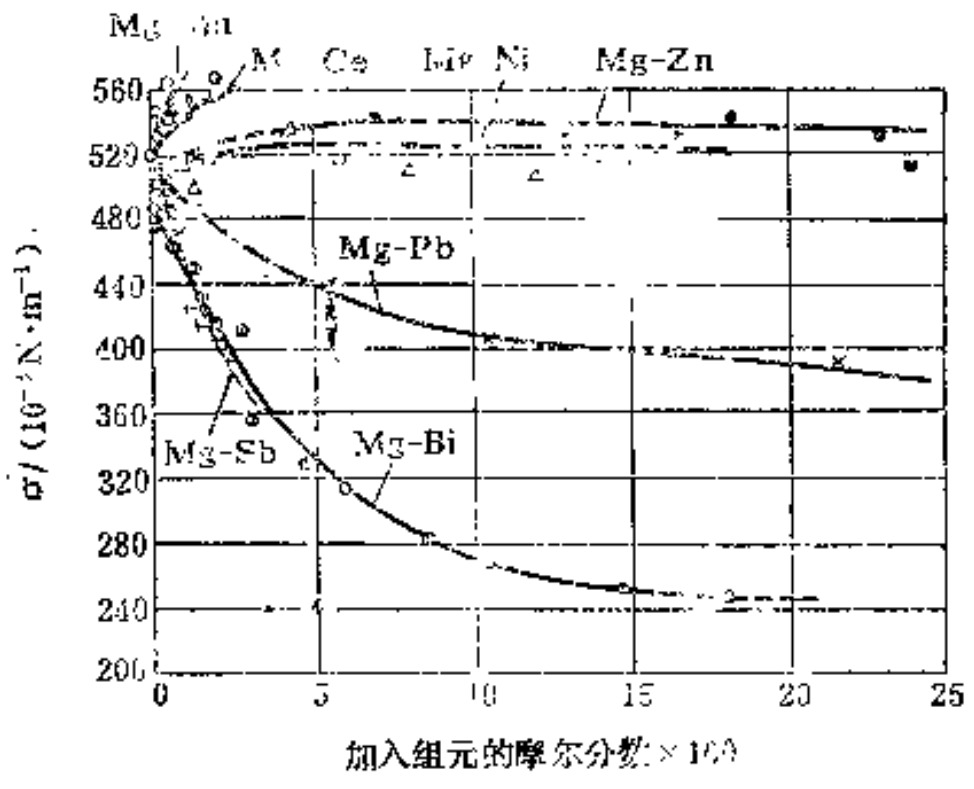


图1-16　Mg中加入第二组元后表面张力变化情况

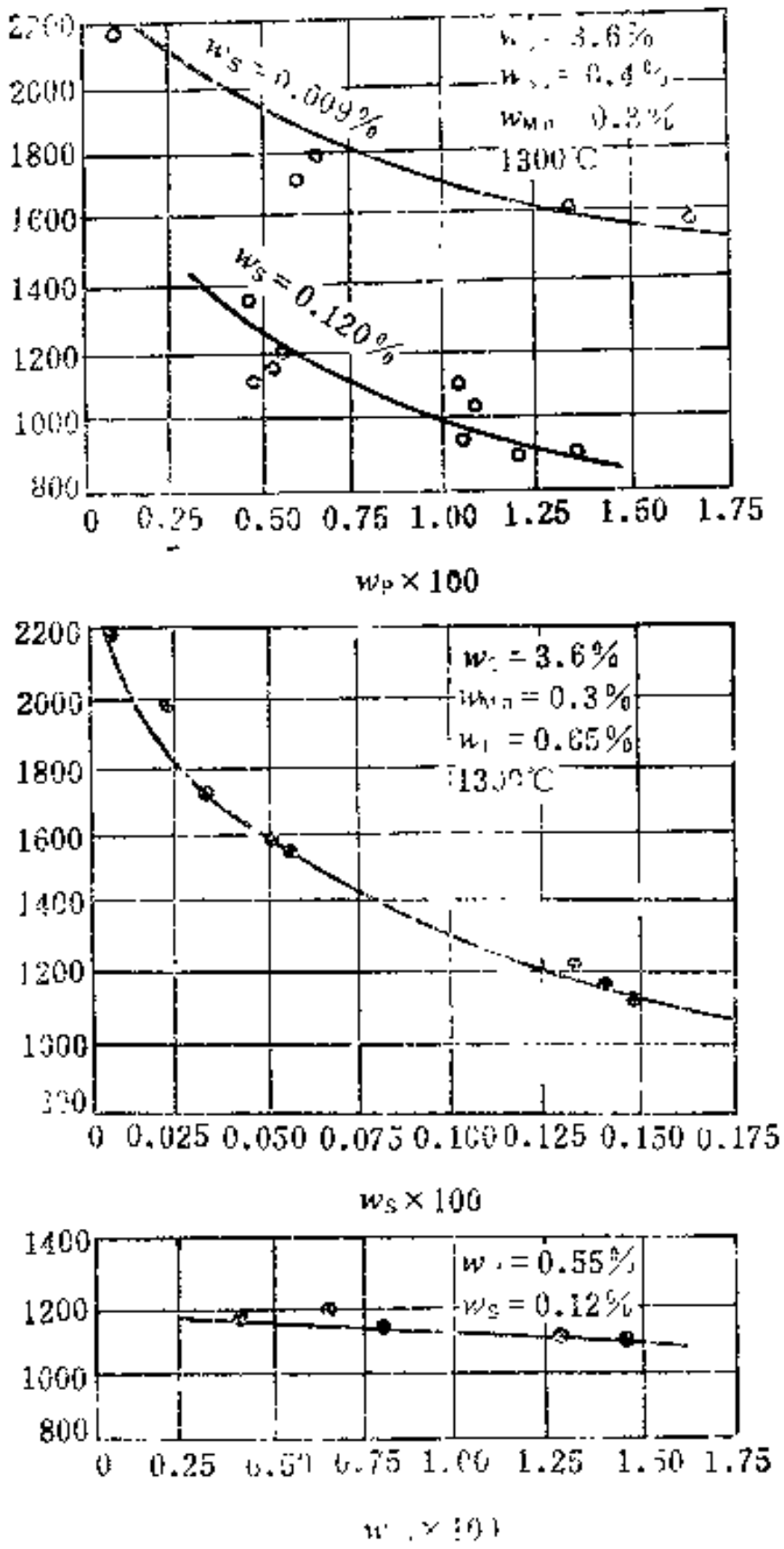


图1-17　P、S、Si对铸铁表面张力的影响

3. 表面张力引起的附加压力

假设液体中有一半径为 r 的球形气泡，由于液体表面张力造成了指向内部的力 P（图1-18）。

球的表面积 S 为

$$S = 4\pi r^2$$

球的体积 V 为

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

若将球的体积增大 ΔV，则必须克服阻力 p 而对它作功：$\Delta W = p\Delta V$。而这一所做之功变为表面积增大后的表面自由能增量：$\Delta F = \sigma\Delta S$（$\Delta S$为球体增大之表面积）。

由于 $\Delta W = \Delta F$，则

$$p\Delta V = \sigma\Delta S$$

而 $\Delta V = 4\pi r^2 dr$，$\Delta S = 8\pi r dr$

故
$$p = \frac{2\sigma}{r} \tag{1-21}$$

由此可见，因表面张力而造成的附加压力 p 的大小与曲率半径 r 成反比。在较细的圆管中液体的凸面或凹面可以看作是球面的一部分，其曲率半径即球的半径。

对于任意形状的弯曲液面，附加压力可用下式表示：

$$p = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{1-22}$$

式中 r_1 和 r_2 是液体曲面上两个相互垂直弧线的曲率半径。如液面弯曲成球形，则 $r_1 = r_2 = r$。附加压力 p 也称拉普拉斯压力，式（1-22）为拉普拉斯公式。

如液面凸起（不润湿），附加压力为正值；液面下凹（润湿），附加压力为负值，如图1-19所示。

造型材料一般不被液态金属润湿，即 $\theta > 90°$（θ ——润湿角）。故液态金属在铸型细管道内的表面是凸起的，如图1-20所示，此时产生指向内部的附加压力。r 是凸面的曲率半径，将其转化为型腔管道的半径后，附加压力为

$$p = \frac{-2\sigma\cos\theta}{R}$$

为了平衡此附加压力，由液面高度差 h 造成的静压力为

$$p_{静} = h\rho g$$

式中 ρ ——液态金属的密度；

g ——重力加速度。

平衡时

$$-\frac{2\sigma\cos\theta}{R} = h\rho g$$

$$\therefore \quad h = -\frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g R} \tag{1-23}$$

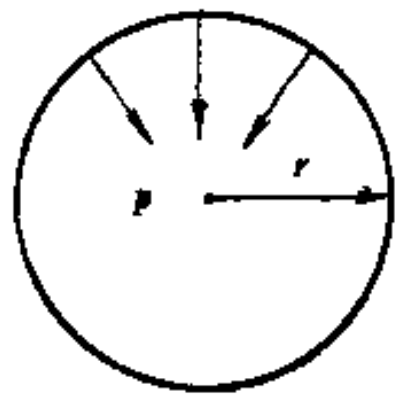


图1-18 球形气泡

因此，要克服铸型中由表面张力引起的附加压力，必须附加一个静压头，其值≥ h。

由式（1-23）可见，表面张力越大，所要求的附加压头就越大。对于一定的金属和造型

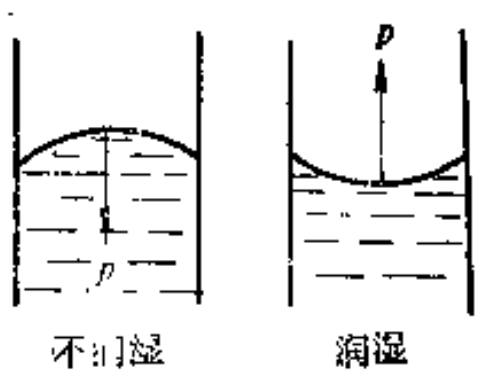


图1-19 因表面张力引起的附加压力

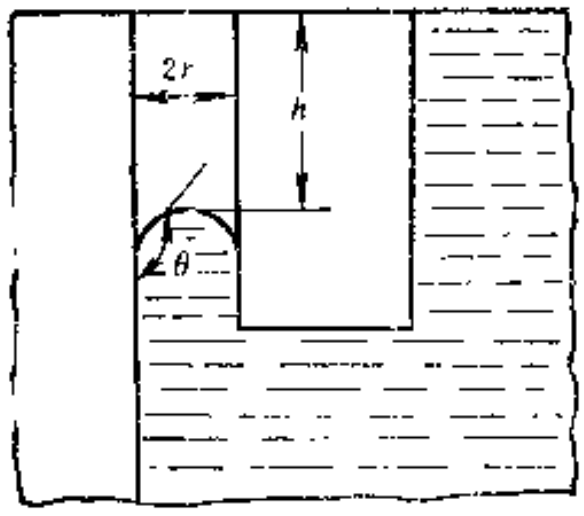


图1-20 液态金属在铸型细管道内的凸起表面

材料，σ 和 θ 为定值，则管道半径越小，要求的附加压头则越大。为了保证金属充满铸型，克服此附加压力，就需要适当加大直浇口高度，或采取提高浇注温度、预热铸型等措施。

在实验研究中，常采用“气泡内最大压力法”测量液态金属的表面张力。在液态金属中插入一半径为 r 的细管，并向其中吹入气体，一般为氩气，随着吹入气体压力的增大，气泡的曲率半径发生变化。当气泡半径与细管内半径相等时，气泡半径最小，而气泡内压力最大。由此测出的最大压力，按公式（1-21）即可算出表面张力 σ。

思考与练习

1. 加热时原子距离的变化如图 1-2 所示。试问原子间的平衡位置 R_0 与温度有何关系？R_0、R_1、R_2……的概念？

2. 图 1-1 纵坐标表示作用力，金属原子的热运动可看作为一种振动，其振幅在图中如何表示？物质受热后为什么会膨胀？

3. 图 1-1 中的 Q 是熔化潜热吗？在熔化温度下，金属吸收热量而金属温度不变，熔化潜热的本质是什么？

4. 通过哪些现象和实验说明金属熔化并不是原子间结合力全部被破坏？

5. 纯金属和实际金属在结构上有何异同？试分析铸铁的液态结构。

6. 试分析能量起伏和浓度起伏在生核中的作用。

7. Stoks 公式在什么条件下方可应用？在充型过程中金属液中夹杂物的上浮或下沉速度能否用Stoks公式描述？为什么？

8. 同一种元素在不同液态金属中的表面吸附作用以及同一种元素在同一种液态金属中的表面吸附和界面吸附作用是否相同？为什么？

9. 液态金属的表面张力和界面张力有何异同？表面张力和附加压力有何区别和联系？

10. 试推导 $p = \sigma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$。

11. 在球铁液中，石墨球的半径 $r = 5\times10^{-8}$cm，$\rho_{液}=0.002$kg/cm^3，铁水包高为 0.5m，求石墨球从包底上浮至包顶所需时间。

12. 设钢液与砂型绝对不湿润，钢液的密度为 7000kg/m^3，表面张力为 1.5N/m，求充满厚为 5mm 的铸板时所需的附加压头。计算结果说明什么？

13. 1593℃的钢液（$w_C=0.75\%$）加铝脱氧，生成 Al_2O_3，如能使此 Al_2O_3 颗粒上浮到钢液表面进入渣中得到质量较好的钢。假如脱氧产物在 1524mm 深处生成，试确定钢液脱氧后 2 min 上浮到钢液表面的 Al_2O_3 夹杂小颗粒的尺寸。

14. 试从物质结构的变化说明金属的熔化与汽化有何不同？可通过哪些实验证实？

参考文献

〔1〕 Я. И. Френкель Введение в теорию металлов, 1958, 中译本为《金属理论概要》

〔2〕 M. C. Flemings, Solidification Processing, 1974

〔3〕 O. A. 易新，H. H. 格尔德，火法冶金过程的物理化学，第二卷上册，1956

〔4〕 G. H. Vinegard, Liquid Metals and Solidification, ASM, 1958. 俄译本《Жидк. Металлы и их затвердевание》, 1962

〔5〕 南京工学院铸冶教研组，铸造合金原理，中国工业出版社，1961

[6] Я. С. Уманский 等，Физические Металловедения，1955
[7] 日本铸物协会编，铸物便览，1973
[8] Б. В. Рабов-ич. Введение в литейную гидравлику. 1968
[9] А. М. Корольков，Литейные свойства металлов и сплавов. 1960
[10] Л. Л. Кунин，Поверхностные явления в металлах，1955
[11] D. Pohl. E. Scheil，Giesserei，43 (1956)
[12] 方俊鑫、陆栋，固体物理学（上册），上海科学技术出版社，1980
[13] 胡汉起，金属凝固，冶金工业出版社，1985
[14] 拉顿等，固体物理基础，天津科学技术出版社，1984
[15] 鹿取一男等，铸造工学，机械工业出版社，1983
[16] 雷永泉，铸造过程物理化学，1982

第二章　液态金属的充型能力

铸造生产的主要特点，是直接将液态金属浇入铸型并在其中凝固和冷却而得到铸件。液态金属充型过程，是铸件形成的第一个阶段，它很重要。一些铸造缺陷，如浇不足、冷隔、砂眼、铁豆、抬箱，以及卷入性气孔、夹砂等都是在充型不利的情况下产生的。为了获得优质健全的铸件，必须掌握和控制这个过程的进行。为此，首先要研究液态金属能否充满铸型、得到形状完整轮廓清晰的铸件的能力，即液态金属充填铸型的能力，简称为充型能力，这是生产合格铸件最基本的要求；要研究充型过程中液态金属在浇注系统中和铸型型腔中的流动规律，它是设计浇注系统的重要依据之一；要研究液态金属在充型过程中与铸型之间热的、机械的和物理化学的相互作用；以及在不利的情况下，在此过程中可能产生的缺陷和防止措施。

浇注系统除对液态金属于其中的流动状态有直接影响外，还对铸件在铸型中的凝固和冷却过程中的热状态，从而对于与铸件热状态有关的一些缺陷，如铸件凝固后的金属组织、偏析、气孔、缩孔、热裂、铸造应力和变形等的形成有密切关系，这些关系将在后面有关章节中叙述。本章主要讨论液态金属充型能力的有关内容。

§2-1　液态金属充型能力的基本概念

液态金属充满铸型型腔，获得形状完整、轮廓清晰的铸件的能力，称为液态金属充填铸型的能力，简称液态金属的充型能力。液态金属充填铸型一般是在纯液态下充满型腔，也有边充型边结晶的情况。如果停止流动出现在型腔被充满之前，则将造成铸件“浇不足”的缺陷。

实践证明，同一种金属用不同的铸造方法，所能铸造的铸件最小壁厚不同。同样的铸造方法，由于金属不同，所能得到的最小壁厚也不同，如表2-1所示。

表2-1　不同金属和不同铸造方法铸造的铸件最小壁厚

铸造方法 / 最小壁厚/mm / 金属种类	砂　型	金属型	熔　模	壳　型	压　铸
灰　铸　铁	3	＞4	0.4～0.8	0.8～1.5	—
铸　　钢	4	8～10	0.5～1	2.5	—
铝　合　金	3	3～4	—	—	0.6～0.8

所以，液态金属的充型能力首先取决于金属本身的流动能力，同时又受外界条件，如铸型性质、浇注条件、铸件结构等因素的影响，是各种因素的综合反映。

液态金属本身的流动能力，称为“流动性”，是金属的铸造性能之一，与金属的成分、温

度、杂质含量，及其物理性质有关。

金属的流动性对于排出其中的气体、杂质和补缩、防裂，获得优质铸件有影响。金属的流动性好，气体和杂质易于上浮，使金属净化，有利于得到没有气孔和杂质的铸件。良好的流动性，能使铸件在凝固期间产生的缩孔得到金属的补缩，以及铸件在凝固末期受阻而出现的热裂得到液态金属的弥合，因此，有利于这些缺陷的防止。

流动性好的铸造合金充型能力强；流动性差的合金充型能力也就较差，但是，可以通过改善外界条件提高其充型能力。在不利的情况下，由于液态金属的充型能力不好，则可能在铸件上产生“浇不足”、“冷隔”等缺陷。

液态金属的流动性是用浇注“流动性试样”的方法衡量的。在实际中，是将试样的结构和铸型性质固定不变，在相同的浇注条件下，例如在液相线以上相同的过热度或在同一的浇注温度下，浇注各种合金的流动性试样，以试样的长度或以试样某处的厚薄程度表示该合金的流动性。

由于影响液态金属充型能力的因素很多，很难对各种合金在不同的铸造条件下的充型能力进行比较，所以，常常用上述固定条件下所测得的合金流动性表示合金的充型能力。因此，可以认为合金的流动性是在确定条件下的充型能力。

对于同一种合金，也可以用流动性试样研究各铸造因素对其充型能力的影响。例如，采用某一种结构的流动性试样，改变型砂的水分、煤粉含量、浇注温度、直浇道高度等等因素中的一个因素，以判断该变动因素对充型能力的影响。各种测定合金流动性的试样都可用以测定合金的充型能力。

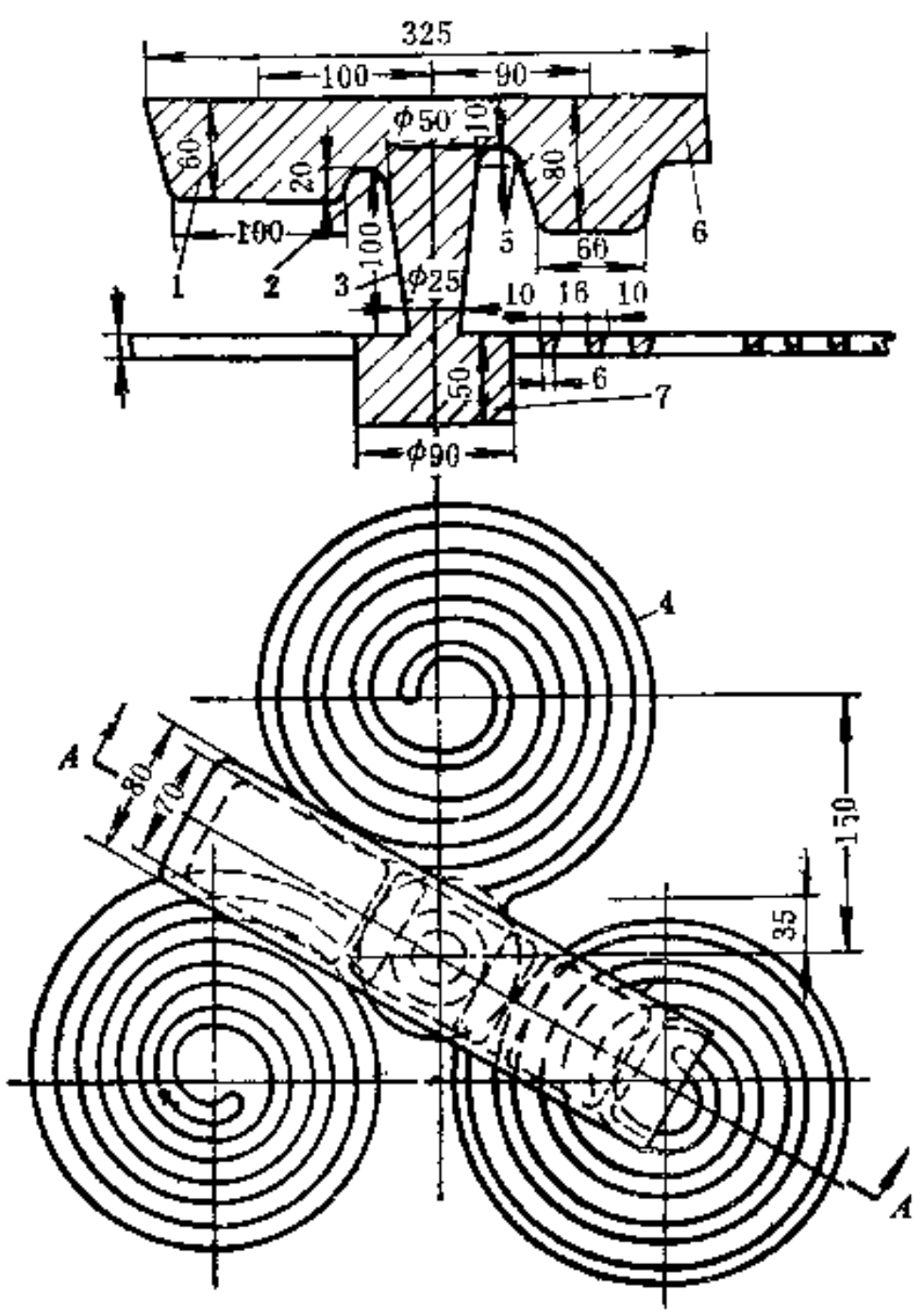


图2-1 螺旋形流动性试样结构示意图

1—浇口杯 2—低坝 3—直浇道 4—螺旋 5—高坝 6—溢流道 7—全压井

流动性试样的类型很多，如螺旋形、球形、U形、楔形、竖琴形、真空试样（即用真空吸铸法）等等。在生产和科学研究中应用最多的是螺旋形试样，如图2-1所示，其优点是：灵敏度高、对比形象、可供金属液流动相当长的距离（如1.5m），而铸型的轮廓尺寸并不太大。缺点是金属流线弯曲，沿途阻力损失较大，流程越长，散热越多，故金属的流动条件和温度条件都在随时改变，这必然影响到所测流动性的准确度；各次试验所用铸型条件也很难精确控制；每做一次试验要造一次铸型。在生产和科研中螺旋形试样应用较多。表2-2所列为一些合金的流动性数据。

目前，在科学研究中真空试样的应用也有发展。它的优点是铸型条件和液态金属的充型压头稳定；真空度可以随液态金属的密度不同而改变，使各种金属能在相同的压头下充填，从而增加了试验结果的对比性；可以观察充填过程，记录流动长度与时间的关系。

表2-2 一些合金的流动性（螺旋形试样，沟槽断面 8 × 8 mm）

合金	造型材料	浇注温度/℃	螺旋线长度/mm
铸铁（$w_{C+Si}=6.2\%$）	砂型	1300	1800
（$w_{C+Si}=5.9\%$）	砂型	1300	1300
（$w_{C+Si}=5.2\%$）	砂型	1300	1000
（$w_{C+Si}=4.2\%$）	砂型	1300	600
铸钢（$w_C=0.4\%$）	砂型	1600	100
	砂型	1640	200
铝硅合金	金属型（300℃）	680～720	700～800
镁合金（Mg-Al-Zn）	砂型	700	400～600
锡青铜（$w_{Sn}=9\sim11\%$ $w_{Zn}=2\sim4\%$）	砂型	1040	420
硅黄铜（$w_{Si}=1.5\sim4.5\%$）	砂型	1100	1000

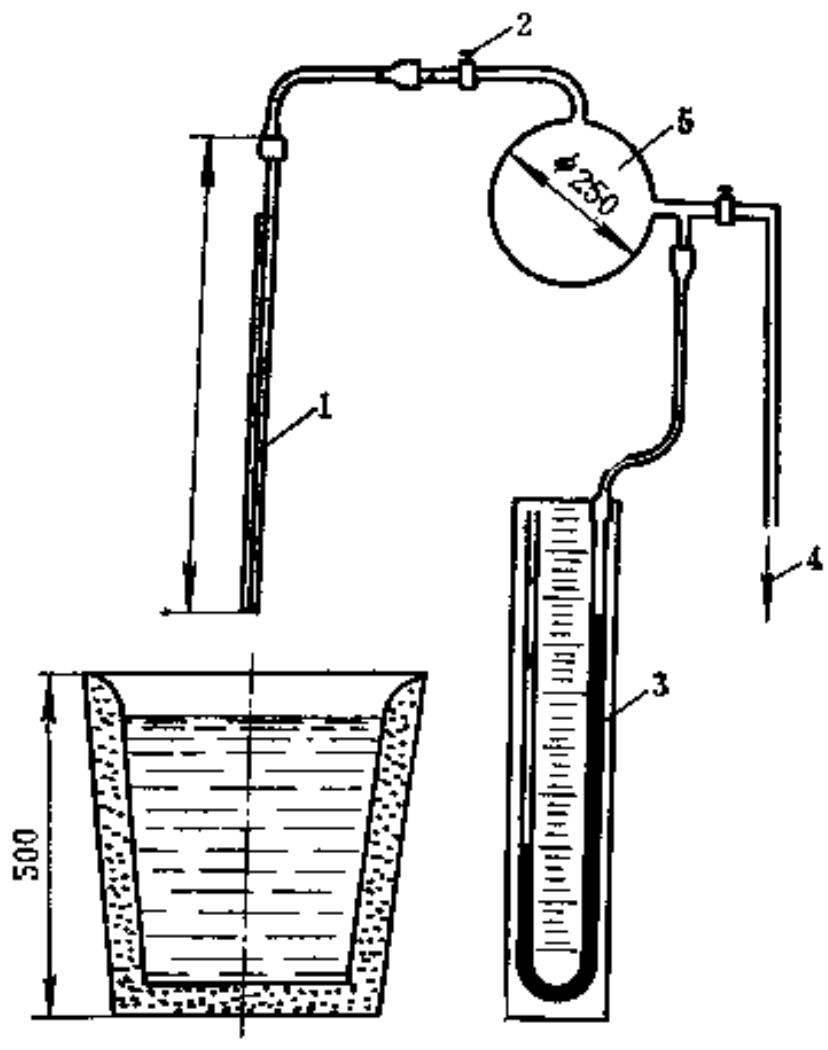


图2-2 真空流动性测试装置

1—石英玻璃管 2—阀 3—真空压力计 4—抽真空系统 5—真空室

§2-2 液态金属的停止流动机理及充型能力的计算

一、液态金属的停止流动机理

图2-3为Al-Sn合金的平衡状态图。取纯铝（$w_{Al}=99.99\%$）和Al-Sn 5%两种金属浇注流动性试样。Al-Sn 5%合金的结晶温度范围约为430℃。

图2-4为纯铝和Al-Sn 5%合金流动性试样纵剖面上的宏观组织。纯金属流动性试样的宏观组织是柱状晶，试样的末端有缩孔。这说明液态金属停止流动时，其末端仍保持有热的金属液。停止流动的原因，是末端之前的某个部位从型壁向中心生长的柱状晶相接触，金属的流动通道被堵塞。

Al-Sn 5 %合金流动性试样的宏观组织是等轴晶，离入口处越远，晶粒越细，试样前端向外突出。由此可以判断，液态金属的温度是沿程下降的，液流前端冷却最快，首先结晶，当晶体达到一定数量时，便结成了一个连续的网络，发生堵塞，停止流动。

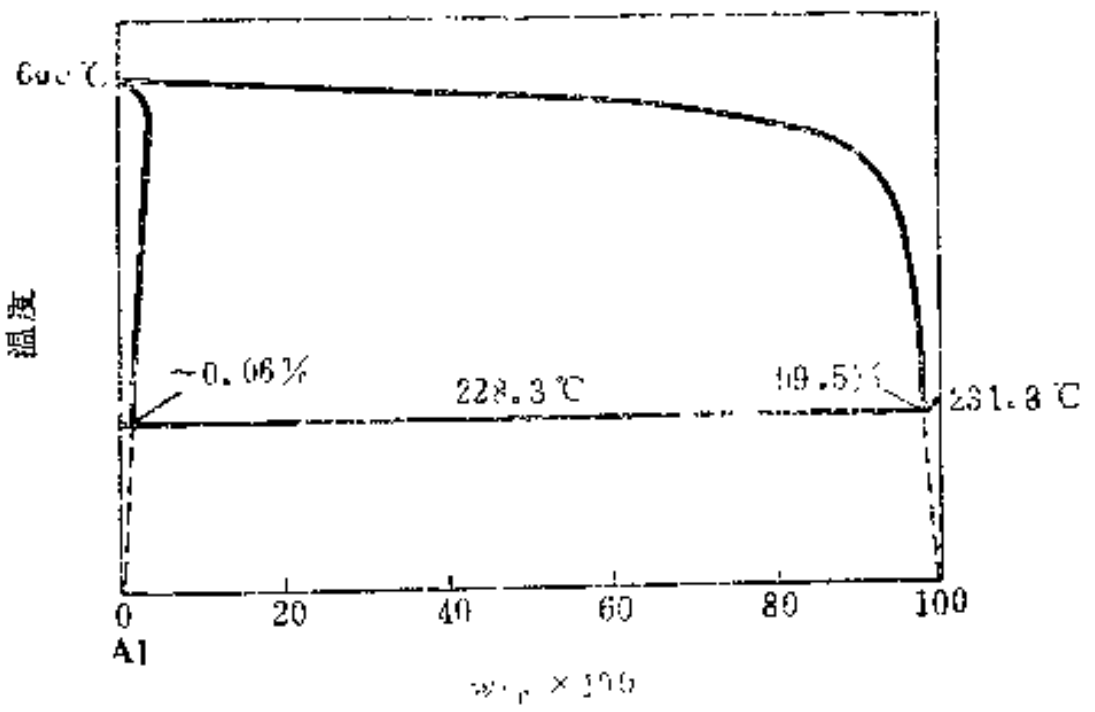


图2-3 Al-Sn合金状态图

上述两种由于结晶特性不同而造成的两种不同的停止流动机理，可以用示意图表示，并进一步探讨。

图 2-5 为纯金属、共晶成分⊖合金和结晶温度范围很窄的合金停止流动机理示意图。在金属的过热量未散失尽以前为纯液态流动（图 2-5 a），为第Ⅰ区。金属液继续流动，冷的前端在型壁上凝固结壳（图2-5 b），而后的金属液是在被加热了的管道中流动，冷却强度下降。由于液流通过Ⅰ区终点时，尚具有一定的过热度，将已凝固的壳重新熔化，为第Ⅱ区。所以，该区是先形成凝固壳，又被完全熔化。第Ⅲ区是未被完全熔化而保留下来的一部分固相区，在该区的终点金属液耗尽了过热热量。在第Ⅳ区里，液相和固相具有相同的温度——结晶温度。由于在该区的起点处结晶开始较早，断面上结晶完毕也较早，往往在它附近发生堵塞（图2-5 c）。这类金属的流动性与固体层内表面的粗糙度、毛细管阻力，以及在结晶温度下的流动能力有关。

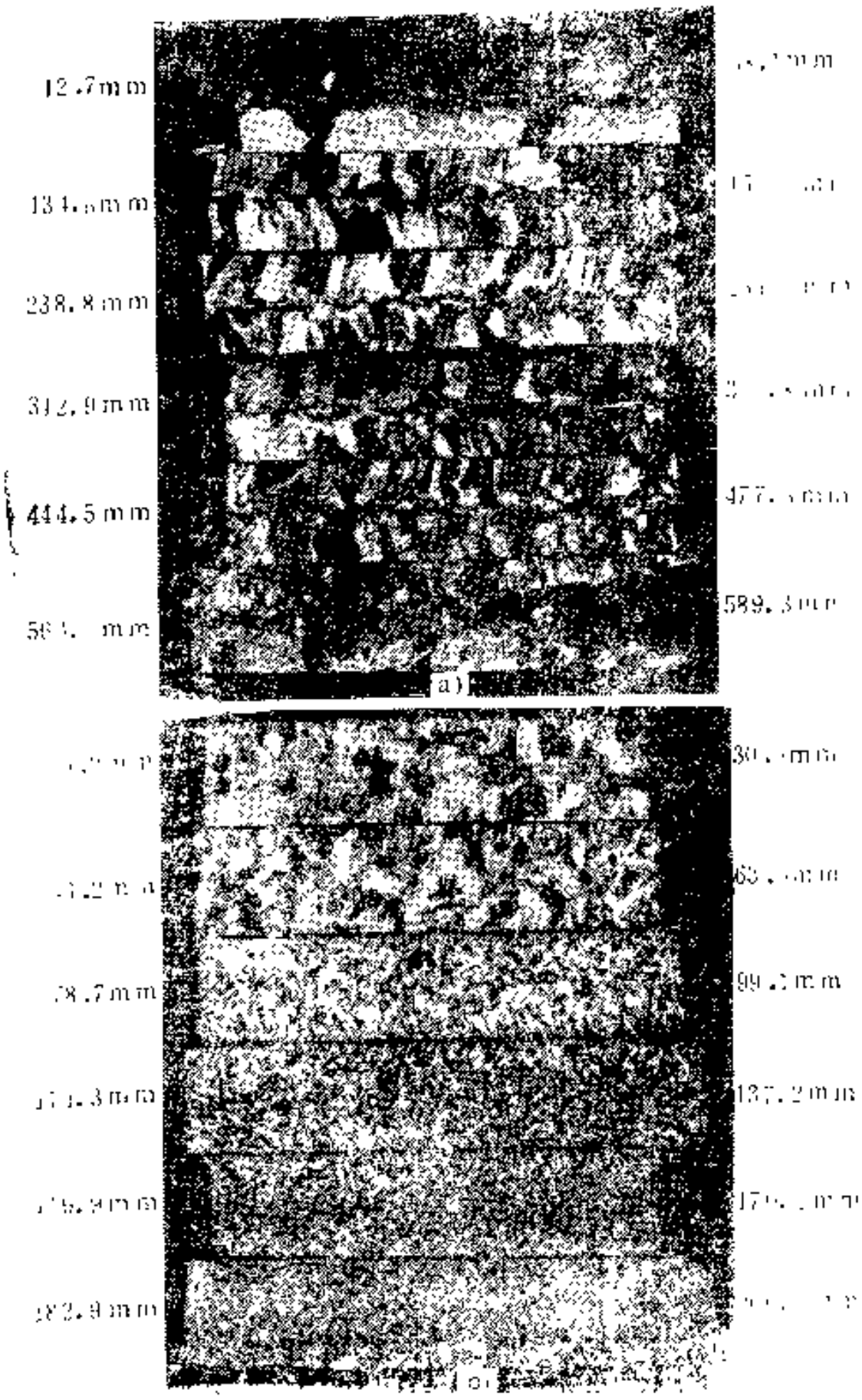


图2-4 流动性试样的宏观组织

a）纯铝（$\omega_{Al}=99.99\%$） b）Al-Sn5%合金（从左向右流动，$t_{浇}=t_L+83℃$）

图2-6为结晶温度范围很宽的合金的停止流动机理示意图。在过热热量未散失尽以前，金属液也以纯液态流动。温度下降到液相线以下时，液流中析出晶体，顺流前进，并不断长大。液流前端不断与冷的型壁接触，冷却最快，晶粒数量最多，使金属液的粘度增加，流速减慢。当晶粒数量达到某一临界数量时，便结成一个连续的网络。当液流的

⊖ 本书中“成分”、“含量”、“浓度”等名词，在不特别指明时，均指“质量分数”。

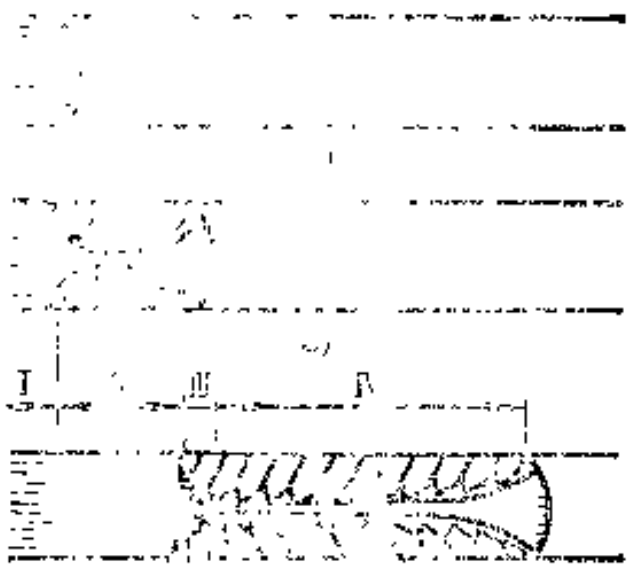


图2-5 纯金属、共晶成分合金和结晶温度范围很窄的合金停止流动机理示意图

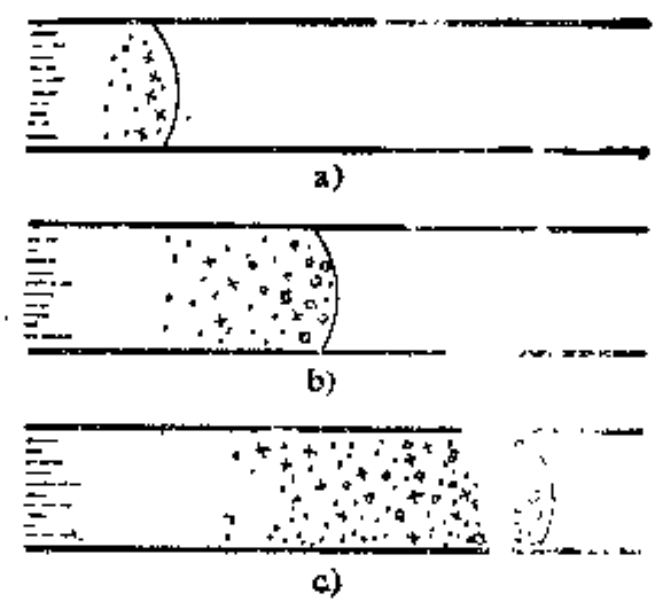


图2-6 宽结晶温度范围合金的停止流动机理示意图

压力不能克服此网络的阻力时，即发生堵塞而停止流动。

合金的结晶温度范围越宽，枝晶就越发达，液流前沿析出相对较少的固相量，亦即在相对较短的时间内，液态金属便停止流动。因此，具有最大溶解度的合金，其流动性最小。试验表明，在液态金属的前端析出15～20%的固相量时，流动就停止。

二、液态金属充型能力的计算

液态金属是在过热情况下充填铸型的，与铸型之间发生着强烈的热交换，是一个不稳定的传热过程，因此，液态金属对铸型的充填也是一个不稳定的流动过程。由于影响此过程的因素很多，因此从理论上对液态金属的充型能力进行计算很困难。许多作者为简化计算，对过程作了各种假设，并且由于对液态金属的停止流动机理的不同认识，得出了许多不同的计算公式。下面仅介绍一种计算方法作为参考。

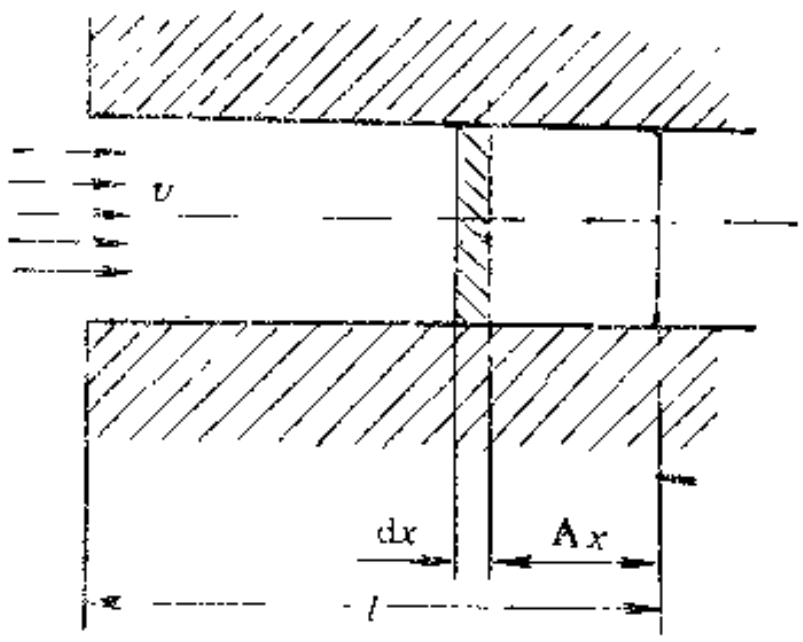


图2-7 计算充型能力的示意图

假设以某成分合金浇注一水平棒形试样，合金的充型能力以 l 表示（图2-7）。

在一定的浇注条件下：

$$l = v\tau \tag{2-1}$$

式中 v ——在静压头 H 作用下液态金属在型腔中的平均流速；

τ ——液态金属进入型腔到停止流动的时间，可近似地认为等于浇注时间 $\tau_{浇}$。

从水力学中已知：

$$v = \mu\sqrt{2gH}$$

式中 H ——液态金属的静压头；

μ ——液体的流动系数。

关于流动时间 τ 的计算，根据液态金属不同的停止流动机理，有不同的计算方法。

对于结晶温度范围的合金，其液流前端不断地与型壁冷的表面接触，当固体区 Δx 的固相量达到某一临界值时，流动停止。在这种情况下可利用牛顿定律建立热平衡方程式，为

使问题简化，对过程作如下假设：①铸型与液态金属接触表面的温度在浇注过程中不变；②液态金属在型腔中以等速流动；③液流横断面上各点温度是均匀的；④热量按垂直于型壁的方向传导，液流表面无热辐射，沿液流方向无热流。

流动时间 τ 可由两个阶段的热平衡方程式求得：在$\tau'(\tau_0 \sim \tau_L)$ 时间内，金属从初始温度 $t_{浇}$ 冷却到液相线温度 t_L；在$\tau''(\tau_L \sim \tau_{停})$ 时间内，液流前端的固相量 n 达到临界值（$n = k$），流动停止。

第一阶段（τ'） 距液流端部Δx的dx元段，在$d\tau$时间内通过 dS散出的热量等于该时间内金属温度下降 dt 放出的热量，热平衡方程式为

$$\alpha(t - t_{型})dSd\tau = -dV\rho_1 c_1 dt \tag{2-2}$$

式中 t ——dx元段的金属温度；

$t_{型}$——铸型的初始温度；

dS——元段与铸型相接触的表面积；

τ ——时间；

dV——元段的体积；

ρ_1——液态金属的密度；

c_1——液态金属的比热容；

α ——换热系数。

因为

$$\frac{dV}{dS} = \frac{F}{P} \quad \frac{dx}{dx} = \frac{F}{P}$$

式中 F——试样的断面积；

P——断面积F的周长。

故式（2-2）可写成

$$d\tau = \frac{-F\rho_1 c_1}{P\alpha} \frac{dt}{(t - t_{型})} \tag{2-3}$$

当 $\tau = \Delta x / v$ 时，$t = t_{浇}$；$t = t_L$ 时，$\tau = \tau'$；将式（2-3）积分得：

$$\tau' = \frac{F\rho_1 c_1}{P\alpha} \ln \frac{t_{浇} - t_{型}}{t_L - t_{型}} + \frac{\Delta x}{v} \tag{2-4}$$

式中 t_L——合金的液相线温度；

$t_{浇}$——合金的浇注温度。

第二阶段（τ''） 金属液继续向前流动时开始析出固相，此时热平衡方程式为

$$\alpha(t - t_{型})dSd\tau = -dV\rho_1^* c_1^* dt \tag{2-5}$$

式中 ρ_1^*—— 合金在 t_L 到 t_k（停止流动温度）温度范围内的密度，近似地取$\rho^* = \rho_1$；

c_1^*——合金在 t_L 到 t_k 温度范围内的当量比热容，近似地取

$$c_1^* = c_1 + \frac{kL}{t_L - t_k}$$

k——停止流动时液流前端的固相数量；

L——合金的结晶潜热。

$$d\tau = -\frac{F\rho_1 c_1^*}{P\alpha} \frac{dt}{(t - t_{型})} \tag{2-6}$$

$\tau = \tau'$时，$t = t_L$；$\tau = \tau_{停}$时，$t = t_k$，将式（2-6）积分得

$$\tau'' = \tau_{停} - \tau' = \frac{F\rho_1 c_1^*}{Pa} \ln \frac{t_L - t_{型}}{t_k - t_{型}} \tag{2-7}$$

液态金属总的流动时间 $\tau = \tau' + \tau''$，即

$$\tau = \frac{F\rho_1}{Pa}\left(c_1^* \ln \frac{t_L - t_{\cdot}}{t_k - t_{\cdot}} + c_1 \ln \frac{t_{浇} - t_{型}}{t_L - t_{型}} \right) + \frac{\Delta x}{v} \tag{2-8}$$

液态金属的充型能力 l

$$l = v\tau = v \frac{F\rho_1}{Pa}\left(c_1^* \ln \frac{t_L - t_{型}}{t_k - t_{型}} + c_1 \ln \frac{t_{浇} - t_{型}}{t_L - t_{型}} \right) + \Delta x \tag{2-9}$$

将对数项展开取第一项：

$$\ln \frac{t_L - t_{型}}{t_k - t_{型}} \approx \frac{t_L - t_k}{t_k - t_{型}}$$

$$\ln \frac{t_{浇} - t_{型}}{t_L - t_{型}} \approx \frac{t_{浇} - t_L}{t_L - t_{型}}$$

并近似地以（$t_L - t_{型}$）代替（$t_k - t_{型}$），则

$$c_1^* \ln \frac{t_L - t_{型}}{t_k - t_{型}} + c_1 \ln \frac{t_{浇} - t_{型}}{t_L - t_{型}} = \frac{kL + c_1(t_{浇} - t_k)}{t_L - t_{型}}$$

代入式（2-9）并略去Δx项，得

$$l = v \frac{F\rho_1}{Pa} \frac{kL + c_1(t_{浇} - t_k)}{t_L - t_{型}} \tag{2-10}$$

在有涂料的情况下（图2-8），换热系数 α 可按下式计算（涂料层视为薄壁）：

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{x_{涂}}{\lambda_{涂}} + \frac{1}{\alpha_2}$$

$$\alpha = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{x_{涂}}{\lambda_{涂}} + \frac{1}{\alpha_2}}$$

式中 α_1 ——铸件侧的换热系数；

$x_{涂}$ ——涂料层厚度；

$\lambda_{涂}$ ——涂料层的导热系数；

α_2 ——铸型侧的换热系数。

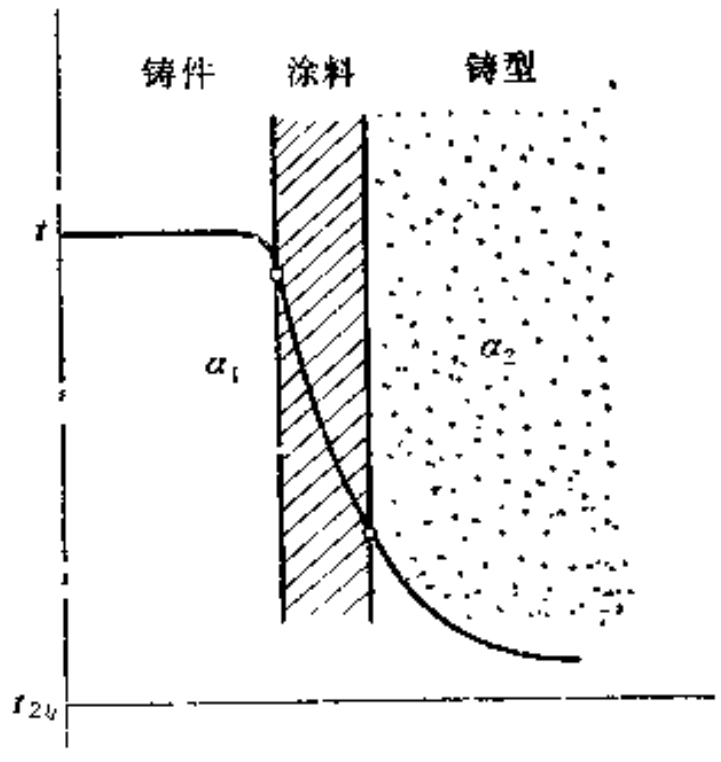


图2-8 铸件-涂料层-铸型间的换热

在非金属型条件下，型腔为圆柱形时，dx元段所接触的铸型侧换热系数为

$$\alpha_2 = \frac{b_2}{\sqrt{\pi \frac{\Delta x}{v}}} + \frac{\lambda_2}{2r} \tag{2-11}$$

式中 b_2 ——铸型的蓄热系数；

r ——型腔半径。

当型腔为平板时

$$\alpha_2 = \frac{b_2}{\sqrt{\pi \frac{\Delta x}{v}}} \tag{2-12}$$

因此，对于圆柱形试样有涂料时，液态金属充型能力的计算式为

$$l = v\frac{F\rho_1}{P}\left(\frac{1}{\alpha_1}+\frac{x_{\text{涂}}}{\lambda_{\text{涂}}}+\frac{1}{\frac{b_2}{\sqrt{\pi\frac{\Delta x}{v}}}+\frac{\lambda_1}{2r}}\right)\frac{kL+c_1(t_{\text{浇}}-t_k)}{t_L-t_{\text{型}}} \tag{2-13}$$

对于平板形试样有涂料时

$$l = v\frac{F\rho_1}{P}\left(\frac{1}{\alpha_1}+\frac{x_{\text{涂}}}{\lambda_{\text{涂}}}+\frac{\sqrt{\pi\Delta x}}{b_2\sqrt{v}}\right)\frac{kL+c_1(t_{\text{浇}}-t_k)}{t_L-t} \tag{2-14}$$

对于平板形试样无涂料时

$$l = v\frac{F\rho_1}{P}\left(\frac{1}{\alpha_1}+\frac{\sqrt{\pi\Delta x}}{b_2\sqrt{v}}\right)\frac{kL+c_1(t_{\text{浇}}-t_k)}{t_L-t_{\text{型}}} \tag{2-15}$$

对于纯金属和共晶成分合金，由于是液流末端之前的某处从型壁向中心生长的晶粒相接触，通道被堵塞而停止流动的，所以，对于这类合金的流动时间 τ，可近似地认为是试样从表面凝固至中心的时间，可根据热平衡方程式求出。

§2-3 影响充型能力的因素及提高充型能力的措施

如前所述，液态金属的充型能力 l 为平均流速 v 和流动时间 τ 的乘积。因此，影响充型能力的因素是通过两个途径发生作用的：影响金属与铸型之间热交换条件，而改变金属液的流动时间；影响金属液在铸型中的水力学条件，而改变金属液的流速。但是，由于液态金属与铸型之间是一个不稳定的热交换过程，有些因素既影响流动时间，也影响流速，不能截然划分。

由式（2-13）、（2-14）和（2-15）可看出，影响液态金属充型能力的因素是很多的。为便于分析，将所有的因素（包括式中未计入的）归纳为如下四类。

第一类因素——金属性质方面的因素：

1）金属的密度 ρ_1；

2）金属的比热容 c_1；

3）金属的导热系数 λ_1；

4）金属的结晶潜热 L；

5）金属的粘度 η；

6）金属的表面张力 σ；

7）金属的结晶特点。

第二类因素——铸型性质方面的因素：

1）铸型的蓄热系数 b_2（$b_2=\sqrt{c_2\rho_2\lambda_2}$）；

2）铸型的密度 ρ_2；

3）铸型的比热容 c_2；

4）铸型的导热系数 λ_2；

5）铸型的湿度；

6）铸型的涂料层；

7）铸型的发气性和透气性。

第三类因素——浇注条件方面的因素：

1）液态金属的浇注温度 $t_{浇}$；

2）液态金属的静压头 H；

3）浇注系统中压头损失总和 $\Sigma h_{损}$；

4）外力场（压力、真空、离心、振动等）。

第四类因素——铸件结构方面的因素：

1）铸件的折算厚度 R $\left[R=\dfrac{V\ (\text{铸件的体积})}{S\ (\text{铸件的散热表面积})}\quad 或\quad R=\dfrac{F\ (\text{铸件的断面积})}{P\ (\text{断面的周长})}\right]$；

2）由铸件结构所规定的型腔的复杂程度引起的压头损失 $\Sigma h_{形}$。

应该指出，任何铸件的形成过程都是将具有一定成分的液态金属浇入铸型，在铸型中凝固冷却而获得合格铸件的过程，和试样的形成过程的实质是相同的。因此，以上所列举的因素，不仅对充型过程发生作用，在铸件形成的其它阶段也发生不同的作用。将所有因素按其性质划分为四类，在分析问题时，就可以逐类考虑各因素的作用，避免顾此失彼，或者由于影响因素很多，而显得杂乱无章。

对影响因素进行分析，其目的在于掌握它们的规律以后，能够采取有效的工艺措施提高液态金属的充型能力。

上列因素中主要因素的影响作用及提高充型能力的相应措施如下。

一、金属性质方面的因素

这类因素是内因，决定了金属本身的流动能力——流动性。

1. 合金的成分

图 2-9 所示为Pb-Sn合金流动性与成分的关系，图2-10为Sb-Cd合金流动性与成分的关系。可以看出，合金的流动性与其成分之间存在着一定的规律性。在流动性曲线上，对应着纯金属、共晶成分和金属间化合物的地方出现最大值，而有结晶温度范围的地方流动性下降，且在最大结晶温度范围附近出现最小值。合金成分对流动性的影响，主要是成分不同时，合金的结晶特点不同造成的。可根据前述的液态金属停止流动机理进行分析。

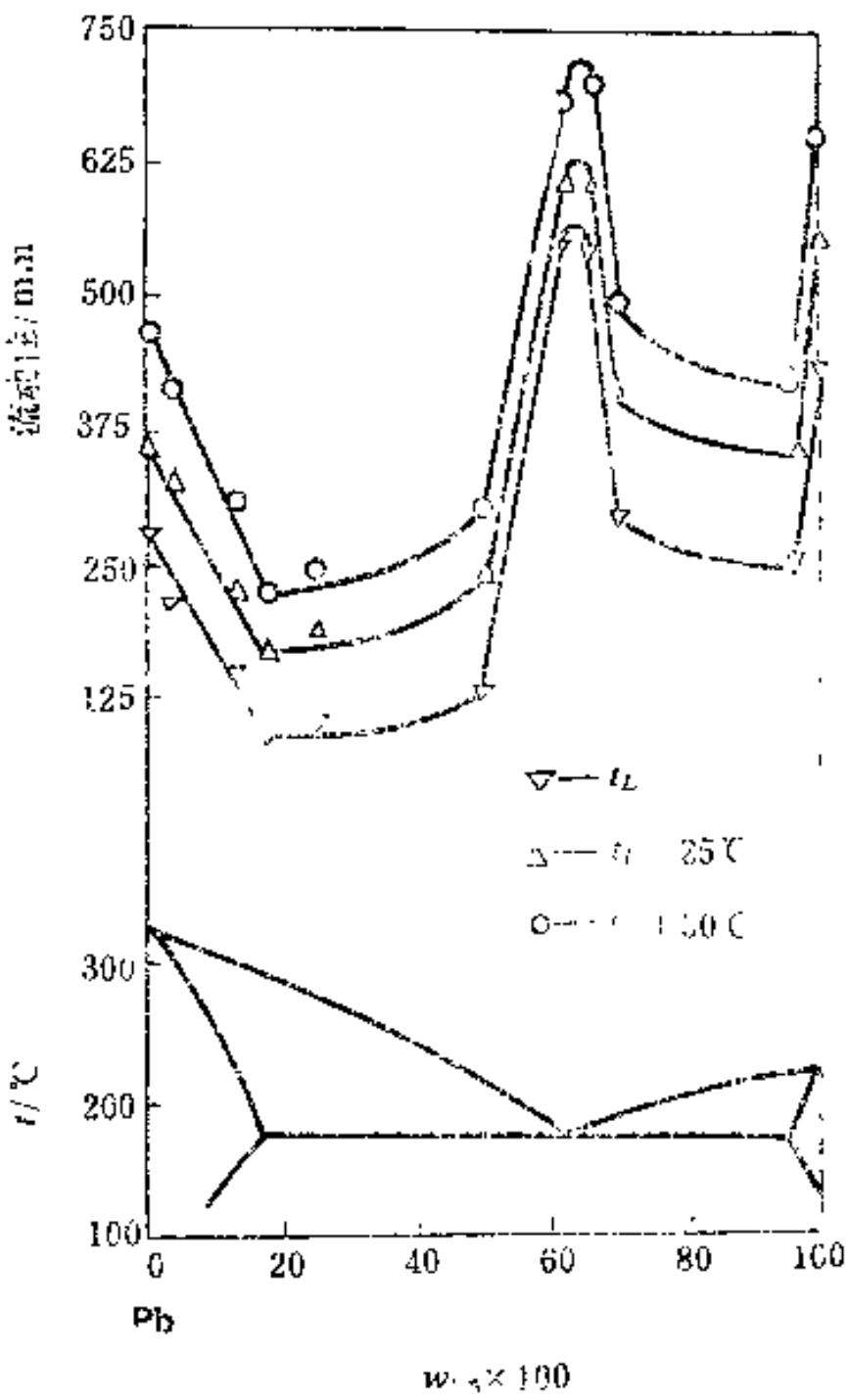


图2-9 Pb-Sn合金流动性与状态图的关系

图2-11所示为 Fe-C 合金流动性和成分的关系，也具有同样的规律性。纯铁的流动性好，随碳量的增加，结晶温度范围扩大，流动性下降。在 $w_C=2.0\%$ 附近，结晶温度范围最

大，在液相线以上过热度相同的情况下，流动性最差。

在亚共晶铸铁中，越接近共晶成分，流动性越好，共晶成分铸铁的流动性最好。这是因为含碳量越低，结晶温度范围越宽，初生奥氏体枝晶就越发达，数量不多的奥氏体枝晶，即足以阻塞液流的流动。共晶铸铁的结晶组织比较细小，凝固层的表面平整，流动阻力小，而且共晶成分铁液浇注温度低，向铸型散热慢，流动时间也较长，所以流动性最好。碳量增加时，亚共晶铸铁的液相线温度下降，在相同的浇注温度下，铁液的流动性随碳量增加而迅速提高。

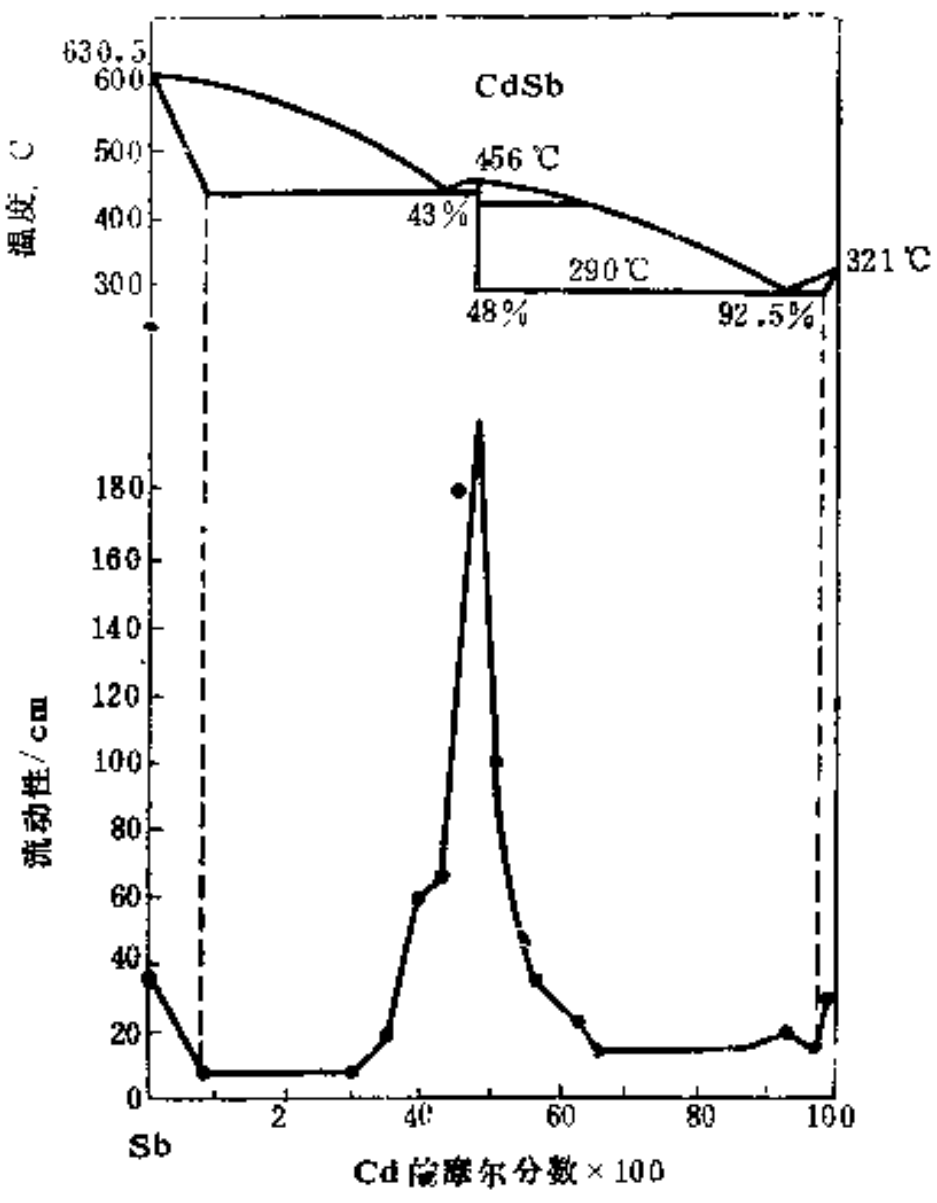


图2-10　Sb-Cd合金流动性与状态图的关系

铸铁的结晶温度范围一般都比铸钢的宽，但铸铁的流动性却比铸钢的好。这是由于铸钢的熔点高，钢液的过热度一般都比铸铁的小，维持液态的流动时间就要短；另外，由于钢液的温度高，在铸型中散热速度大，很快就析出一定数量的枝晶，使钢液失去流动能力。

高碳钢的结晶温度范围虽然比低碳钢的宽，但是，由于液相线温度低，容易过热，所以实际流动性并不比低碳钢差。

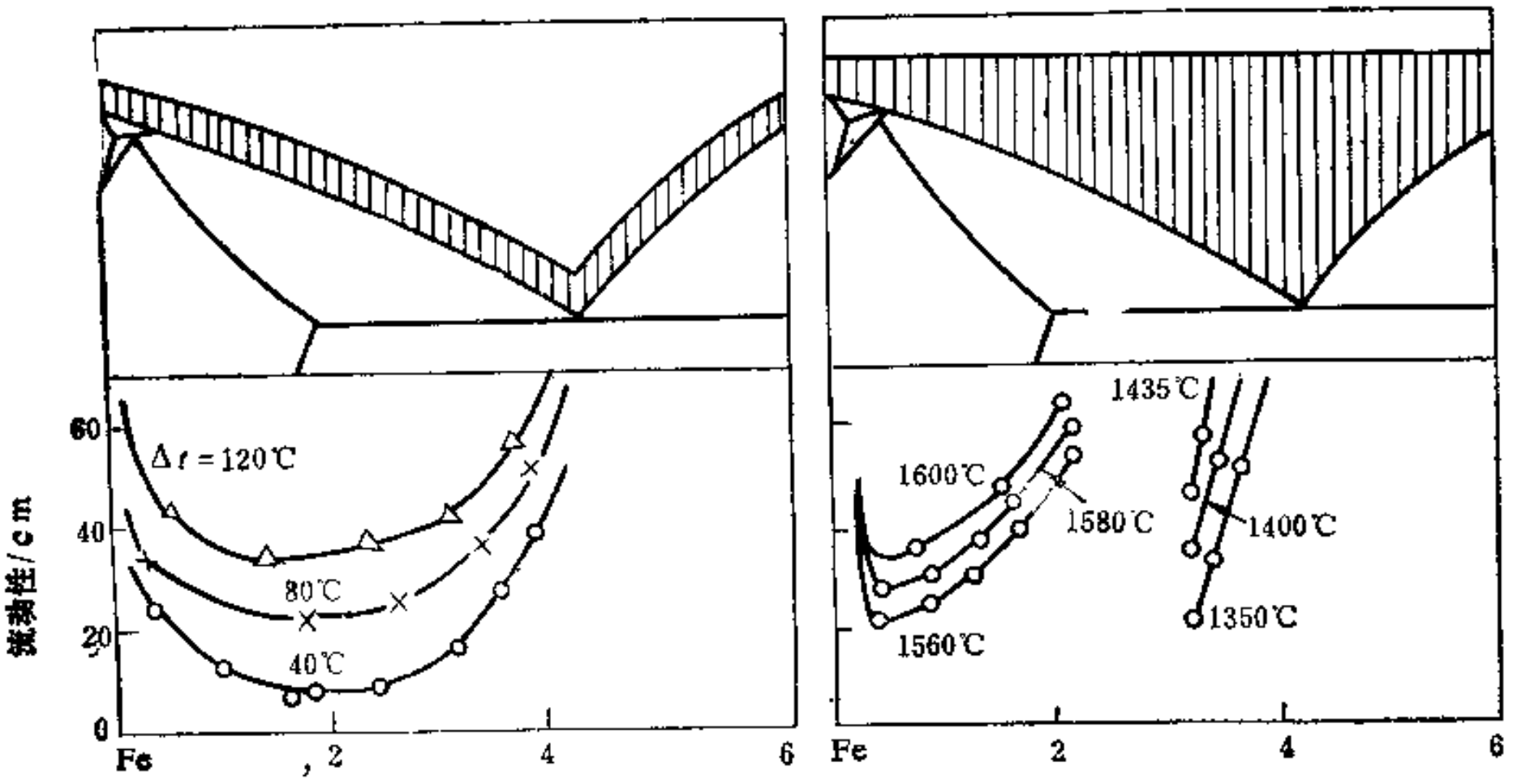


图2-11　Fe-C合金的流动性与状态图的关系

以上是对Fe-C合金流动性与状态图之间关系的分析。其它元素对流动性的影响如下所述。

铸铁中磷量增加，液相线温度下降，铁液粘度下降；由于磷共晶增加，固相线温度也下降，因此，可以提高流动性。但是，磷量增加使铸铁变脆。通常不用增加磷量提高铸铁的流动性。对于艺术品铸件，因不承受载荷，只要求轮廓清晰，花纹清楚，铁水要求有很好的充型能力，这时可适当增加磷的含量。图2-12为铸铁的流动性与含磷量的关系。

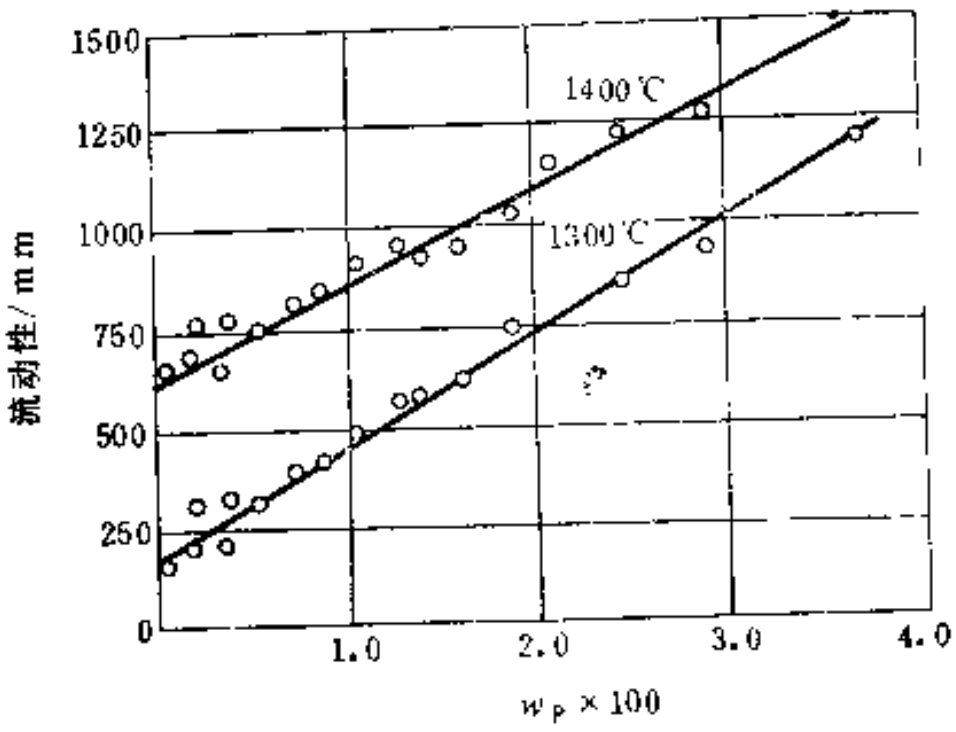


图2-12 铸铁（$w_C = 3\%$，$w_{Si} = 2\%$）的流动性与含磷量的关系（相同的浇注温度）

铸铁中硅的作用和碳相似，硅量增加，液相线温度下降。因此，在同一过热度下，铸铁的流动性随硅量增加而提高，如图2-13所示。

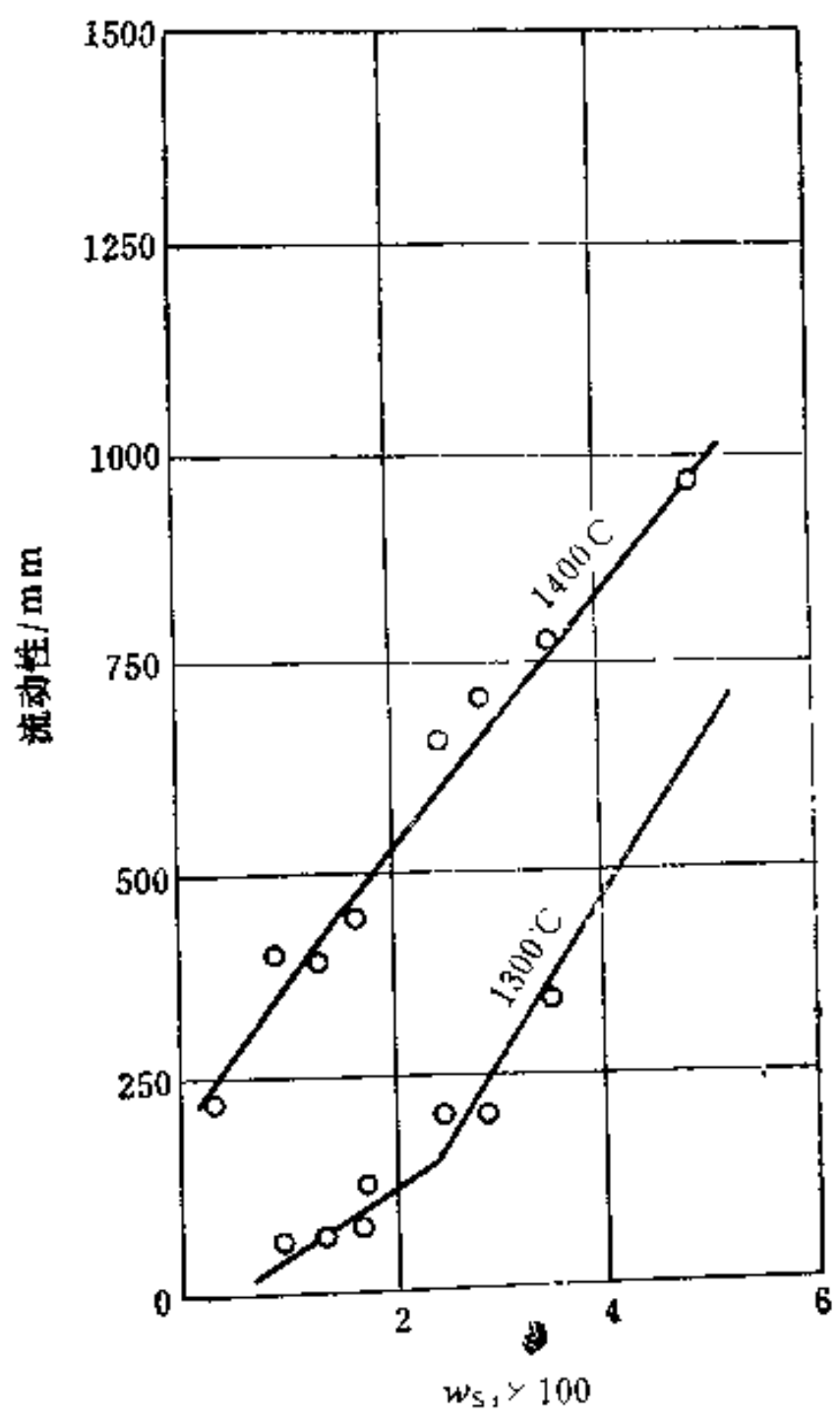


图2-13 铸铁（$w_C = 3\%$，$w_P = 0.05\%$）的流动性与硅量的关系

锰的质量分数低于0.25%时，锰本身对铸铁的流动性没有影响。但是，当含硫量增加时，一方面会产生较多的MnS夹杂物，悬浮在铁液中，增加铁液的粘度；另一方面，含硫量越高，越易形成氧化膜，致使铁液流动性降低。

镍和铜降低铸铁的液相线温度，而稍许提高其流动性；铬提高液相线温度，而使流动性下降。但是，这些元素在一般含量（质量分数小于1%）情况下，对流动性的影响不明显。

在化学成分和浇注温度相同的情况下，稀土镁球墨铸铁的流动性比灰铸铁好（表2-3）。这是由于稀土镁有脱硫、去气和排除非金属夹杂物使铁液净化的作用，但是，原铁液经球化处理后，温度下降很多，若原铁液温度较低，含硫高，则其流动性比普通铸铁要差。

硅的质量分数小于0.6%时，提高硅量，钢液的流动性增加；锰的质量分数小于2%时，对钢液流动性的影响不明显，在2～14%之间，使流动性提高。

钢液中磷的质量分数超过0.05%时，提高其流动性，但使铸钢变脆。随碳量的增加，这种现象更为严重。硫能形成难熔的MnS、Al_2S_3等夹杂物，使流动性下降。铬的质量分数大于1.5%时，降低钢液的流动性。钢的所

表2-3　球墨铸铁的流动性

铸铁种类	稀土镁球墨铸铁	稀土镁球墨铸铁	共晶灰铸铁	球墨铸铁原铁液	球墨铸铁原铁液
浇注温度 t /℃	1270	1260	1250	1280	1270
螺旋线长度 l /mm	1107	1102	750	1082	1020

有元素中，铜最有利于提高其流动性。

2. 结晶潜热

结晶潜热约占液态金属热含量的85～90%，但是，它对不同类型合金的流动性影响是不同的。

纯金属和共晶成分的合金在固定温度下凝固，在一般的浇注条件下，结晶潜热的作用能够发挥，是估计流动性的一个重要因素。凝固过程中释放的潜热越多，则凝固进行得越缓慢，流动性就越好。将具有相同过热度的纯金属浇入冷的金属型试样中，其流动性与结晶潜热相对应：Pb 的流动性最差，Al 的流动性最好，Zn、Sb、Cd、Sn 依次居于中间，如图2-14所示。

对于结晶温度范围较宽的合金，散失一部分（约20%）潜热后，晶粒就连成网络而阻塞流动，大部分结晶潜热的作用不能发挥，所以对流动性影响不大。但是，也有例外的情况，当初生晶为非金属，或者合金能在液相线温度以下以液固混合状态，在不大的压力下流动时，结晶潜热则可能是个重要的因素。例如，在相同的过热度下Al-Si合金的流动性，在共晶成分处并非最大值，而在过共晶区里继续增加（图2-15），就是因为初生 β 相是比较规整的块

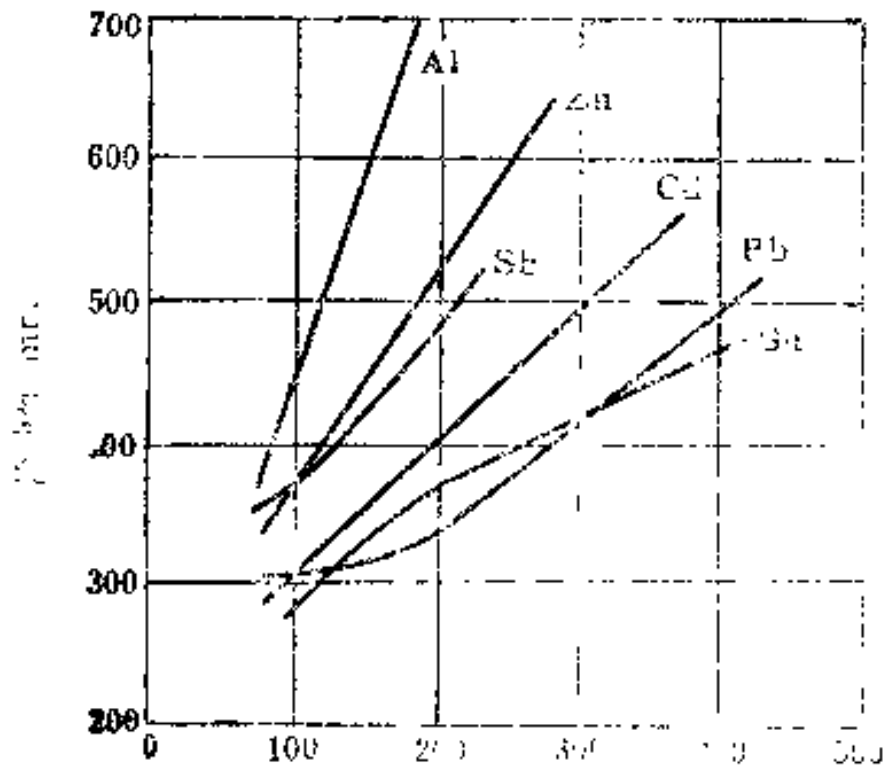


图2-14　纯金属流动性（金属型中浇注，试样断面积110mm²）

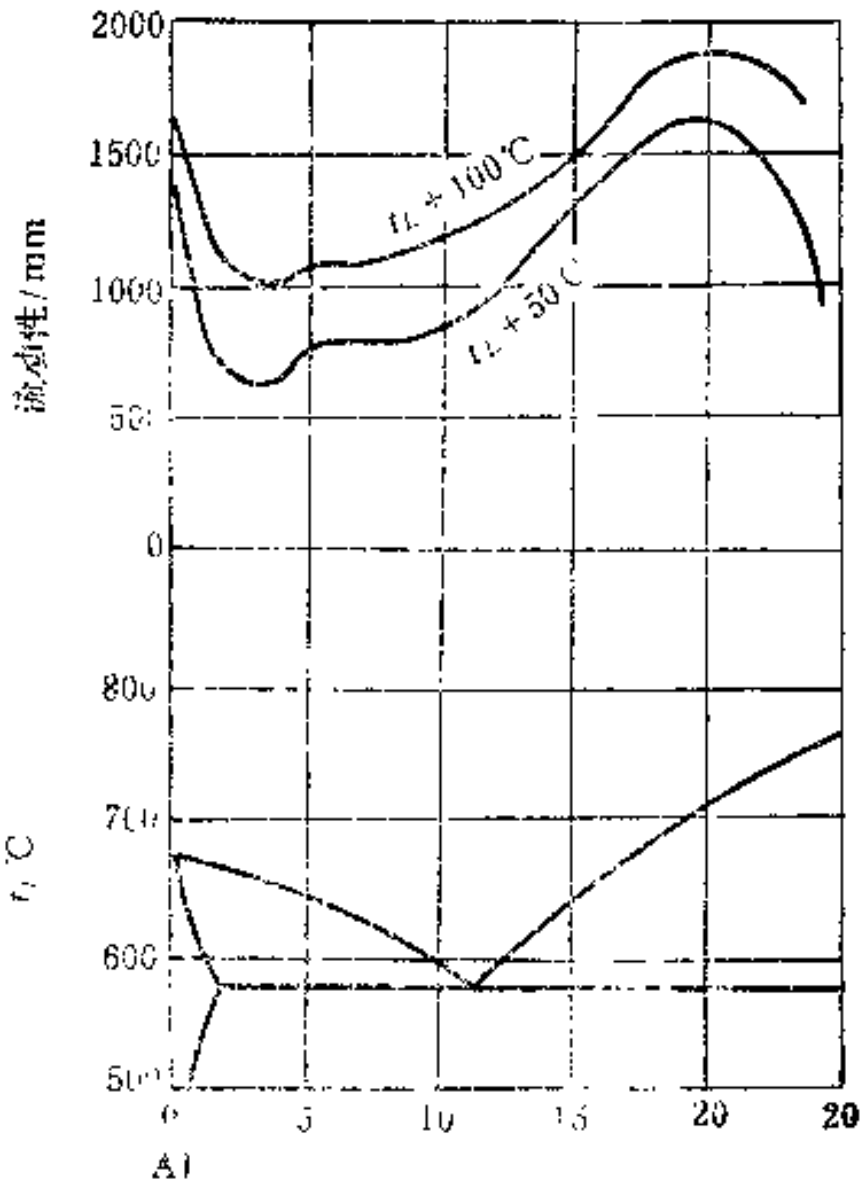


图2-15　Al-Si合金流动性与成分的关系

状晶体，且具有较小的机械强度，不形成坚强的网络，能够以液固混合状态在液相线温度以下流动，结晶潜热得以发挥。β相的潜热为141×10^4J/kg，比α相约大三倍。此外，图2-16还表明，和亚共晶合金对比，析出相同数量的固相量时，过共晶合金具有较高的实际过热度。

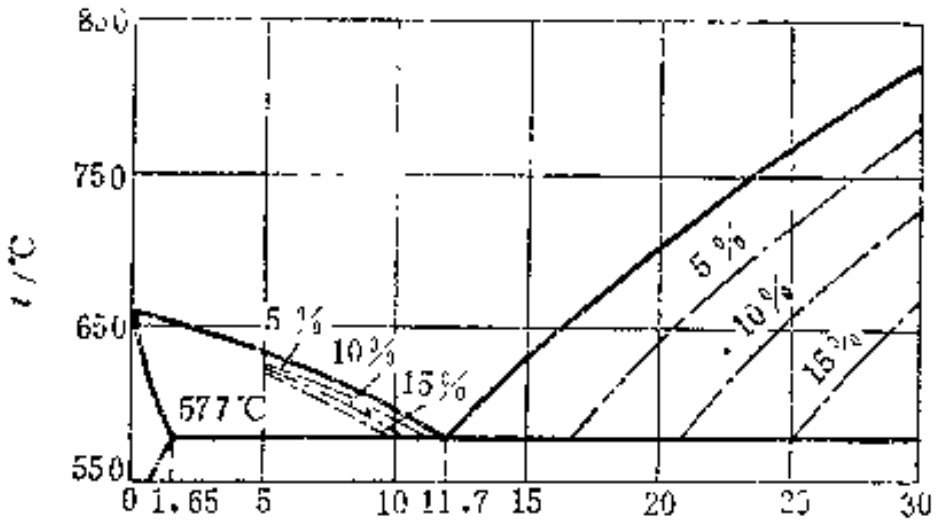


图2-16 Al-Si合金等量初生晶曲线
（图中数字为固相量）

由于较大的结晶潜热而使流动性在过共晶区继续增长的情况，据目前的资料，只有铸铁（石墨的潜热为383×10^4J/kg，比铁大14倍）、Pb-Sb和Al-Si合金。

综上所述，结晶潜热相对合金的结晶特性而言，是一个次要的因素，结晶特性对流动性的作用是主导的。

3. 金属的比热容、密度和导热系数

比热容和密度较大的合金，因其本身含有较多的热量，在相同的过热度下，保持液态的时间长，流动性好。导热系数小的合金，热量散失慢，保持流动的时间长；导热系数小，在凝固期间液固并存的两相区小，流动阻力小，故流动性好。

金属中加入合金元素后，一般都使导热系数明显下降。但是，有时加入合金元素后初晶组织发生变化，反而使流动性下降。例如，在Al合金中加入少量的Fe或Ni，合金的初晶变为发达的枝晶，并出现针状$FeAl_8$，流动性显著下降。在Al合金中加入Cu，结晶温度范围扩大，也降低流动性。

4. 液态金属的粘度

液态金属的粘度与其成分、温度、夹杂物的含量和状态等有关。表2-4示出不同含碳量的铸铁和铸钢在不同温度下的粘度。

表2-4 铸铁及铸钢的动力粘度和运动粘度

合金	温度 t/℃	动力粘度 η/(Pa·s)	运动粘度 ν/(m^2·s)($\times10^{-4}$)
$w_C=3.0\%$灰铸铁	1300	0.00384	0.53
$w_C=3.0\%$灰铸铁	1350	0.00369	0.53
$w_C=3.0\%$灰铸铁	1400	0.00350	0.51
$w_C=3.3\%$灰铸铁	1300	0.00376	0.54
$w_C=3.3\%$灰铸铁	1350	0.00361	0.52
$w_C=3.3\%$灰铸铁	1400	0.00345	0.51
$w_C=3.9\%$灰铸铁	1300	0.00351	0.51
$w_C=3.9\%$灰铸铁	1350	0.00339	0.50
$w_C=3.9\%$灰铸铁	1400	0.00329	0.49
铸钢	1500	0.00281	0.40
铸钢	1700	0.00190	0.27

根据水力学分析，粘度对层流运动的流速影响较大；对紊流运动的流速影响较小。实际测得，金属液在浇注系统中或在试样中的流速，除停止流动前的阶段外都大于临界速度，是紊流运动。在这种情况下，粘度对流动性的影响不明显。在充型的最后很短的时间内，由于通道截面积缩小，或由于液流中出现液固混合物时，特别是在此时因温度下降而使粘度显著增加时，粘度对流动性才表现出较大的影响。

5. 表面张力

造型材料一般不被液态金属润湿，即润湿角 $\theta > 90°$。故液态金属在铸型细薄部分的液面是凸起的，而由表面张力产生一个指向液体内部的附加压力，阻碍对该部分的充填。所以，表面张力对薄壁铸件、铸件的细薄部分和棱角的成形有影响。型腔越细薄，棱角的曲率半径越小，表面张力的影响越大。为克服附加压力的阻碍，必须在正常的充型压头上增加一个附加压头 h。

例 铸铁件某细薄部分的曲率半径 $r = 1\ \text{mm}$，铸件中碳的质量分数 $w_C = 3.3\%$，表面张力 $\sigma \approx 1.2\ \text{N/m}$，当浇注温度 $t_{浇} = 1380℃$时，铁水的密度 $\rho = 7000\ \text{kg/m}^3$，并假设对铸型完全不润湿，即润湿角 $\theta = 180°$，求附加压头 h。

$$h = -\frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g r} = -\frac{2\times 1.2(-1)}{7000\times 9.81\times 0.001}\ \text{m} = 0.035\ \text{m}$$

可见，附加压头的数值很小，在一般情况下可不予考虑。

图2-17为 Al-Si 合金充填铸型尖角处的能力 Φ 与合金的表面张力 σ 和运动粘度 ν 的关系。该充填能力 Φ 与随成分变化的 σ 和 ν^{-1} 有很好的吻合。

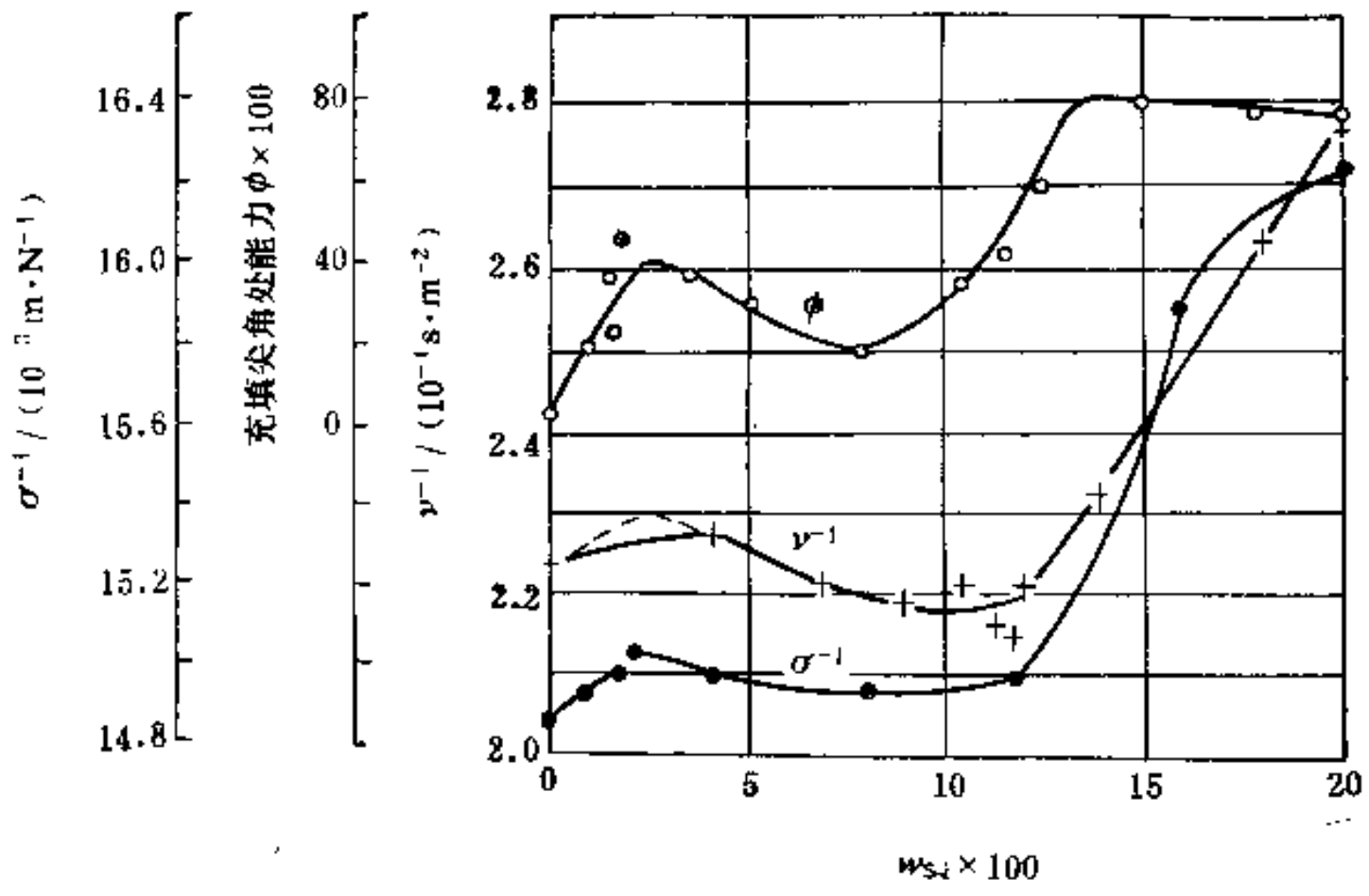


图2-17 Al-Si合金充填尖角处的能力与 σ 和 ν 的关系[17]

液态金属充填铸型尖角处的能力除与 σ 有关外，还与铸型的激冷能力有关。在激冷作用较大的铸型中，可在合金中加入表面活性元素或采用特殊涂料，降低 σ 或润湿角 θ。在激冷能力较小或预热的铸型中，如果浇注终了在尖角处合金仍为液态，直浇道中的压头则能克服附加压力，而获得足够清晰的铸件轮廓。

如果液态金属表面上有能溶解的氧化物，如铸铁和铸钢中的氧化亚铁，则润湿铸型。这时附加压力是负值，有助于金属液向细薄部分充填，同时也有利于金属液向铸型砂粒之间的孔隙中渗透，促进铸件表面粘砂的形成。

综上所述，为提高液态金属的充型能力，在金属方面可采取以下措施：

1. 正确选择合金的成分

在不影响铸件使用性能的情况下，可根据铸件大小、厚薄和铸型性质等因素，将合金成

分调整到实际共晶成分附近，或选用结晶温度范围小的合金。对某些合金进行变质处理使晶粒细化，也有利于提高其充型能力。

2. 合理的熔炼工艺

正确选择原材料，去除金属上的锈蚀、油污，熔剂烘干；在熔炼过程中尽量使金属液不接触或少接触有害气体；对某些合金充分脱氧或精炼去气，减少其中的非金属夹杂物和气体。多次熔炼的铸铁和废钢，由于其中含有较多的气体，应尽量减少用量。

对钢液进行脱氧时，先加硅铁后再加锰铁会形成大量细小的尖角形SiO_2，不易清除，钢液流动性很差。先加锰铁后再加硅铁是正确的，脱氧产物主要是低熔点硅酸盐，数量较少，也容易清除，钢液的流动性好（表2-5）。

表2-5 脱氧方法对钢液充型能力的影响

脱氧方法	浇注温度/℃	螺旋线长度/mm	非金属夹杂物总量（质量分数）
先加硅铁	1560	57	0.0193%
	1650	66	
后加锰铁	1670	68	
先加锰铁	1590	154	0.0062%
后加硅铁	1635	158	

“高温出炉，低温浇注”是一项成功的生产经验。高温出炉能使一些难熔的固体质点熔化，未熔的质点和气体在浇包中镇静阶段有机会上浮而使金属净化，从而提高金属液的流动性。图2-18所示为金属液的过热度与流动性的关系。

二、铸型性质方面的因素

铸型的阻力影响金属液的充型速度；铸型与金属的热交换强度影响金属液保持流动的时间。所以，铸型性质方面的因素对金属液的充型能力有重要的影响。同时，通过调整铸型性质来改善金属的充型能力，也往往能得到较好的效果。

1. 铸型的蓄热系数

铸型的蓄热系数b_2表示铸型从其中的金属中吸取并储存于本身中热量的能力。蓄热系数b_2越大，铸型的激冷能力就越强，金属液于其中保持液态的时间就越短，充型能力下降。表2-6为几种铸型材料的蓄热系数。

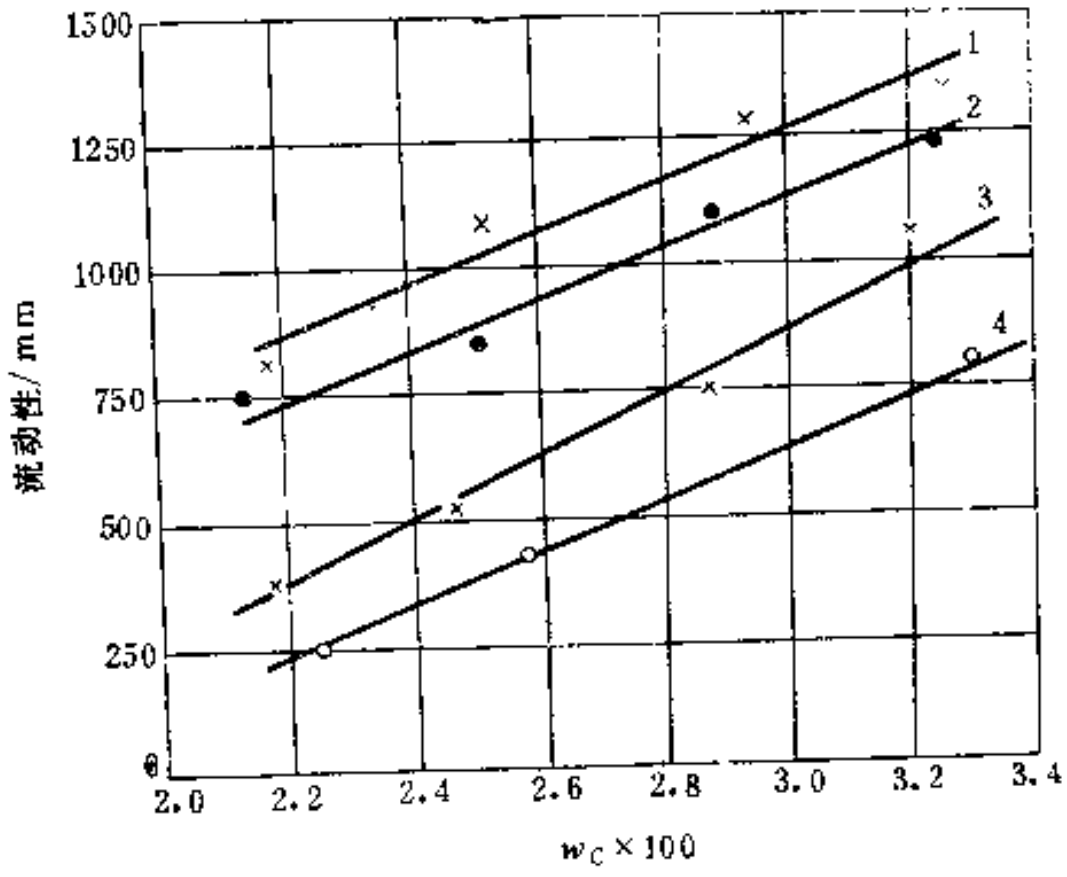


图2-18 铁水的过热度与流动性的关系[18]

曲线：	1	2	3	4
出炉温度/℃：	1650	1540	1540	1430
浇注温度/℃：	1540	1540	1430	1430

在金属型铸造中，经常采用涂料调整其蓄热系数b_2。为使金属型浇口和冒口中的金属液缓慢冷却，常在一般的涂料中加入b_2很小的石棉粉。

在砂型铸造中，利用烟黑涂料解决大型薄壁铝镁合金铸件的成型问题，已在生产中收到效果。砂型的b_2与造型材料的性质、型砂成分的配比、砂型的紧实度等因素有关。

2. 铸型的温度

表2-6　几种铸型材料的蓄热系数

材　料	温　度 t/℃	密　度 ρ_2/(kg·m^{-3})	比热容 c_2/[J·(kg·℃)$^{-1}$]	导热系数 λ_2/[W·(m·℃)$^{-1}$]	蓄热系数 b_2/[10^{-4} J·(m^2·℃·s$^{\frac{1}{2}}$)$^{-1}$]
铜	20	8930	385.2	392	3.67
铸铁	20	7200	669.9	37.2	1.34
铸钢	20	7850	460.5	46.5	1.3
人造石墨		1560	1356.5	112.8	1.55
镁　砂	1000	3100	1088.6	3.5	0.344
铁　矿	20	3000	1046.7	2.44	0.28
粘土湿砂	20	1700	837.4	0.84	0.11
粘土湿砂	900	1500	1172.3	1.63	0.17
干砂(50/100)	900	1700	1256	0.58	0.11
湿砂(50/100)	20	1800	2302.7	1.28	0.23
耐火粘土	500	1845	1088.6	1.05	0.145
锯　末	20	300	1674.7	0.174	0.0296
烟　黑	500	200	837.4	0.035	0.0076

预热铸型能减小金属与铸型的温差，从而提高其充型能力。例如，在金属型中浇注铝合金铸件，将铸型温度由340℃提高到520℃，在相同的浇注温度（760℃）下，螺旋线长度则由525mm增加到950mm。用金属型浇注灰铸铁件时，铸型的温度不但影响充型能力，而且影响铸件是否出现白口组织。在熔模铸造中，为得到清晰的铸件轮廓，可将型壳焙烧到800℃以上进行浇注。

3. 铸型中的气体

铸型有一定的发气能力，能在金属液与铸型之间形成气膜，可减小流动的摩擦阻力，有利于充型（表2-7）。

表2-7　湿砂型和干砂型中钢液流动性的比较

浇注温度$t_{浇}$/℃ / 螺旋线长度 l/mm	1570	1600	1625	1650
干砂型	515	575	600	665
湿砂型	580	700	750	775

根据实验，湿型中加入质量分数小于6%的水和小于7%的煤粉时，液态金属的充型能力提高，高于此值时型腔中气体反压力增大，充型能力下降，如图2-19所示。型腔中气体反压力较大的情况下，金属液可能浇不进去，或者浇口杯、顶冒口中出现翻腾现象，甚至飞溅出来伤人。所以，铸型中的气体对充型能力影响很大。

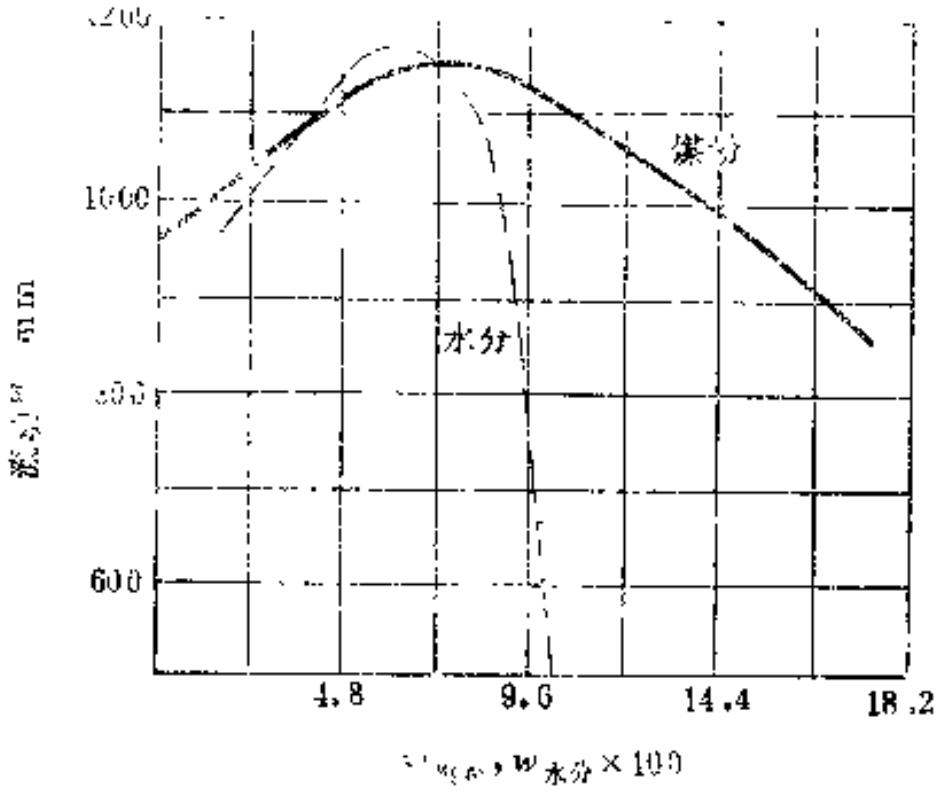


图2-19　铸型中的水分和煤粉含量对低硅铸铁充型能力的影响

减小铸型中气体反压力的途径有两条：一是适当降低型砂中的含水量和发气物质的含量，亦即减小砂型的发气性；另一条途径是提高砂型的透气性，在砂型上扎通气孔，

或在离浇注端最远或最高部位设通气冒口，增加砂型的排气能力。

三、浇注条件方面的因素

1. 浇注温度

浇注温度对液态金属的充型能力有决定性的影响。浇注温度越高，充型能力越好，如图2-20所示。在一定温度范围内，充型能力随浇注温度的提高而直线上升。超过某界限后，由于金属吸气多，氧化严重，充型能力的提高幅度越来越小。在比较低的浇注温度下，铸钢的流动性随碳量增加而提高，浇注温度提高时，碳的影响减弱。

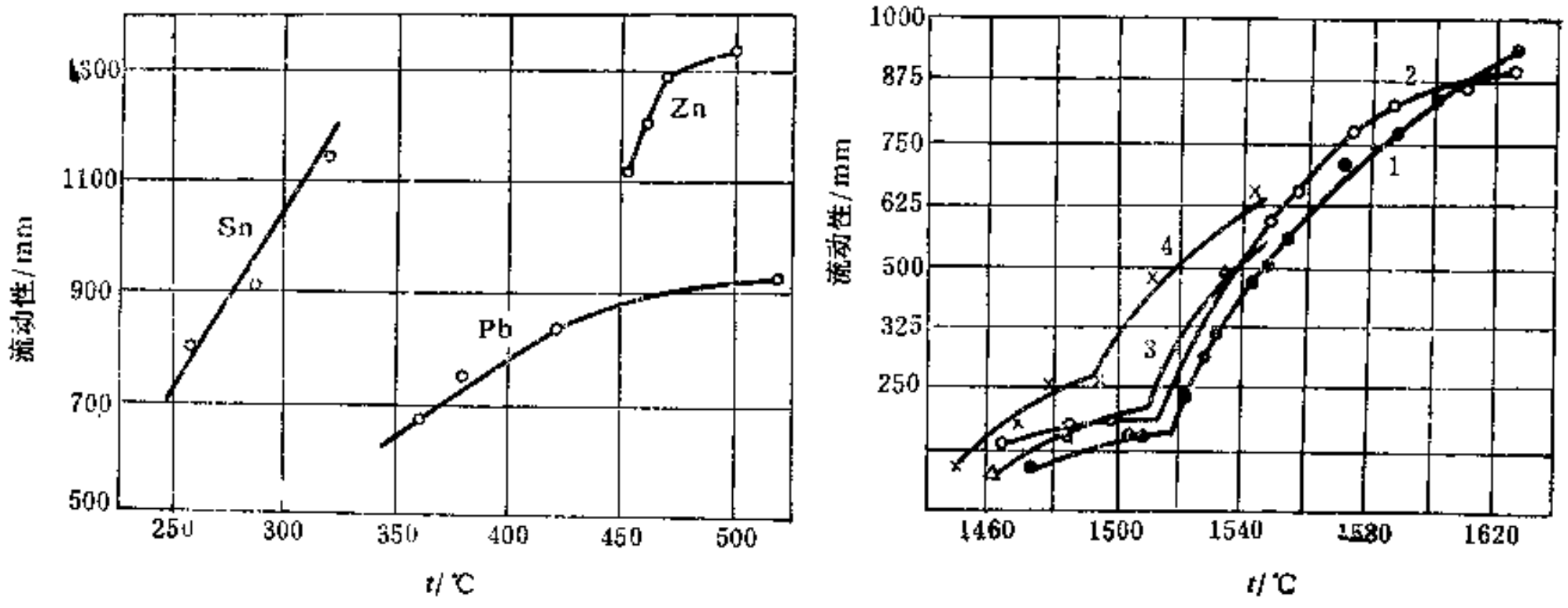


图2-20 液态金属的流动性与温度的关系

a）纯金属 b）铸钢

1—$w_C=0.2\%$，$w_{Mn}=0.29\%$，$w_{Si}=0.61\%$ 2—$w_C=0.3\%$，$w_{Mn}=0.26\%$，$w_{Si}=0.56\%$

3—$w_C=0.39\%$，$w_{Mn}=0.32\%$，$w_{Si}=0.80\%$ 4—$w_C=0.72\%$，$w_{Mn}=0.32\%$，$w_{Si}=0.67\%$

对于薄壁铸件或流动性差的合金，利用提高浇注温度改善充型能力的措施，在生产中经常采用，也比较方便。但是，随着浇注温度的提高，铸件一次结晶组织粗大，容易产生缩孔、缩松、粘砂、裂纹等缺陷，因此必须综合考虑。

根据生产经验，一般铸钢的浇注温度为1520～1620℃，铝合金为680～780℃。薄壁复杂铸件取上限，厚大铸件取下限。灰铸铁件的浇注温度可参考表 2-8 的数据。

表2-8 灰铸铁件的浇注温度

铸件壁厚/mm	～4	4～10	10～20	20～50	50～100	100～150	>150
浇注温度/℃	1450～1360	1430～1340	1400～1320	1380～1300	1340～1230	1300～1200	1280～1180

2. 充型压头

液态金属在流动方向上所受的压力越大，充型能力就越好。在生产中，用增加金属液静压头的方法提高充型能力，也是经常采取的工艺措施。用其它方式外加压力，如压铸、低压铸造、真空吸铸等，也都能提高金属液的充型能力。

金属液的充型速度过高时，不仅要发生喷射和飞溅现象，使金属氧化和产生“铁豆”缺陷，而且型腔中气体来不及排出，反压力增加，还造成浇不足或冷隔缺陷。

3. 浇注系统的结构

浇注系统的结构越复杂，流动阻力越大，在静压头相同的情况下，充型能力就越差。在

铝镁合金铸造中，为使金属流动平稳，常采用的蛇形、片状直浇道，流动阻力大，充型能力显著下降。在铸件上常用的阻流式、缓流式浇注系统也影响金属液的充型能力。浇口杯对金属有净化作用，但是其中的液态金属散热很快，使充型能力降低。

在设计浇注系统时，必须合理地布置内浇道在铸件上的位置，选择恰当的浇注系统结构和各组元（直浇道、横浇道和内浇道）的断面积，否则，即使金属液有较好流动性，也会产生浇不足、冷隔等缺陷。

四、铸件结构方面的因素

衡量铸件结构特点的因素是铸件的折算厚度和复杂程度，它们决定了铸型型腔的结构特点。

1．折算厚度（换算厚度、当量厚度、模数）

如果铸件的体积相同，在同样的浇注条件下，折算厚度大的铸件，由于它与铸型的接触表面积相对较小，热量散失比较缓慢，则充型能力较高。铸件的壁越薄，折算厚度就越小，就越不容易被充满。

铸件壁厚相同时，在铸型中水平壁和垂直壁相比较，垂直壁容易充满，如图2-21所示。因此，对薄壁铸件应正确选择浇注位置。

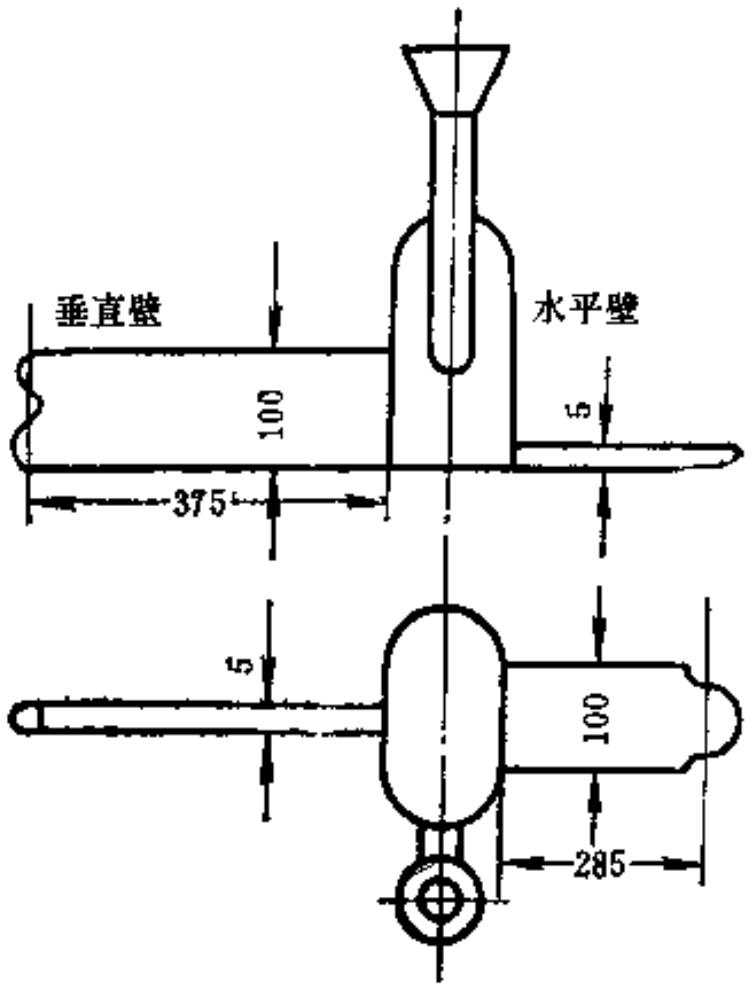


图2-21　铸件水平壁和垂直壁的充填情况（铸钢，$t_{浇}$ = 1550℃）

2．铸件的复杂程度

铸件结构复杂、厚薄部分过渡面多，则型腔结构复杂，流动阻力大，铸型的充填就困难。

以上将影响液态金属充型能力的因素划分四类，并对主要因素进行了分析，指出了提高充型能力的途径。由于影响因素很多，在实际中它们又是错综复杂的，必须根据具体情况进行分析，考虑所有因素之后，找出其中的主要矛盾，针对主要矛盾采取措施，就能有效地提高充型能力，防止和消除浇不足和冷隔缺陷，提高铸件的质量。

思考与练习

1．试述液态金属的充型能力和流动性之间在概念上的区别。并举例说明。

2．用螺旋形试样测定合金的流动性时，为了使测得数据稳定和重复性好，应控制哪些因素？

3．试分析中等结晶温度范围合金的停止流动机理。

4．碳钢（w_C = 0.25～0.4%）流动性螺旋试样流束前端常出现豌豆形突出物，经化学分析，突出物S、P含量较高，试解释生成原因。

5．Al-Mg合金机翼（壁厚为3 mm，长1500mm）其铸造工艺为采用粘土砂型，常压下浇注，常因浇不足而报废。你认为采用哪些工艺措施可提高该铸件的成品率。

6．欲铸造壁厚为3 mm、外形尺寸为580×355×305mm的箱体（材质为ZL106），你认为如何浇注更为合理？

7．采用石膏铸型可生产出壁厚达0.8mm的铝合金铸件（石膏是绝热材料），但常出现"浇不足"，分析产生该缺陷的可能原因，如何消除？

8. 采用高温出炉、低温浇注工艺措施，为什么可提高合金的流动性？

9. 试分析亚共晶铝硅合金和过共晶铝硅合金的流动性。

10. 用同一种合金浇注同一批同一种铸件，其中有一、二件出现“浇不足”缺陷，可能是由于什么原因？

11. 四类因素中，在一般条件下，哪些是可以控制的，哪些是不可控的，提高浇注温度会带来什么负作用？

12. 合金液在半径为 r 的型腔中流动，试证明流经 L 长的温降 ΔT 为 $2\alpha(T_0-T_{\text{型}})L/(r\rho_1c_1v)$。式中 v ——流速；T_0—— $x=0$ 处的温度；其它符号同书。

参 考 文 献

〔1〕 李庆春等，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1982

〔2〕 南京工学院铸冶教研组，铸造合金原理，中国工业出版社，1961

〔3〕 十四院校铸造专业教材联合编写组，铸造工艺学（工艺基础部分），1977

〔4〕 《铸造工艺基础》联合编写组，铸造工艺基础，北京出版社，1979

〔5〕 Б. В. Рабинович, Введение в литейную гидравлику, 1968

〔6〕 Niesse J. E., Flemings M. C. and Taylor H. F., Application of Theory in Understanding Fluidity of Metals, AFS Trans., V. 36, No. 5, 1959

〔7〕 Flemings M. C. 等, AFluidity Test for Aluminum Alloys; Tripling Fluidity With a New Mold Casting, AFS Trans., V. 67, 1959

〔8〕 А. М. Корольков, Литейные свойства металлов и сплавов, Изд. АНСССР, 1960

〔9〕 日本铸物协会编，铸物便览，1973

〔10〕 Flemings M. C等, Fluidity of Al Alloys, Modern Castings, V 40, No. 6, 1961

〔11〕 周尧和，宽结晶温度范围铝合金充填砂型能力，西北工业大学学报，1965

〔12〕 Л. Л. Рыжиков, Теоретические основы литейного производства, МАШГИЗ, 1961

〔13〕 Flemings M. C., Fluidity of metals-technigues for producing ultra-thin section castings, The British Foundryman, Vol. LVII, Part 7, 1964

〔14〕 Evans E. R., Carbon Equivalent and Fluidity, Journal of Research and Developments (BCIRA), V. 5, No. 3, 1953

〔15〕 Evans E. R., The Fluidity of Melten Cast Iron, Journal of Research and Development (BCIRA), V. 4, No. 2, 1951

〔16〕 Worthing ton J. E., Fluidity of Steel, Foundry Trade Journal, No. 1769, 1950

〔17〕 Patterson W. und Brand H., Giesserei Technisch-wissenschaftliche Beihefte, No. 30, 1960

〔18〕 Гиршович Н. Г., Чугунное Литье, МАШГИЗ, 1949

第三章　铸件的凝固

合金从液态转变为固态的状态变化，称为一次结晶或凝固。

一次结晶和“凝固”这两个术语虽然指的是同一个状态变化过程，但是对它们的含义也可加以区别。前者主要是从物理化学的观点出发研究液态金属的生核、成长、结晶组织的形成规律。后者是从传热学的观点出发，研究铸件与铸型的传热过程，铸件断面上凝固区域的大小，凝固方式与铸件质量的关系，以及铸件的凝固时间等。关于金属的一次结晶问题将在第四、五章中讨论，本章仅讨论铸件的凝固规律。

许多常见的铸造缺陷，如浇不足、缩孔、缩松、热裂、析出性气孔、偏析、夹杂等，都是在凝固过程中产生的。所以，认识铸件的凝固规律，研究凝固过程的控制途径，对于防止产生铸造缺陷、改善铸件组织、提高铸件的性能从而获得健全优质铸件，有着十分重要的意义。

§3-1　铸件的温度场

铸件凝固过程中，许多现象都是温度的函数。因此，研究凝固过程传热所要解决的主要问题是各不同时刻，铸件和铸型中的温度场变化。

根据铸件温度场随时间的变化，能够预计铸件凝固过程中其断面上各时刻的凝固区域大小及变化，凝固前沿向中心推进的速度，缩孔和缩松的位置，凝固时间等重要问题，为正确设计浇注系统、设置冒口、冷铁，以及采取其它工艺措施控制凝固过程提供可靠的依据。这对于消除铸造缺陷，获得健全铸件，改善铸件组织和性能都很重要。

研究铸件温度场的方法有：实测法、数学解析法和数值模拟法等。目前，电子计算机数值模拟法发展很快，日臻完善，有广泛的应用前景。温度场数值模拟也是铸件凝固过程中其它场，如应力场、浓度场、液态金属对流、组织和性能等的模拟和优化的基础。

一、数学解析法

运用数学方法研究铸件和铸型的传热，主要目的是利用传热学的理论，建立表明铸件凝固过程传热特征的各物理量之间的方程式，即铸件和铸型的温度场数学模型并加以求解。

应该指出，铸件在铸型中的凝固和冷却过程是非常复杂的。这是因为，它首先是一个不稳定的传热过程，铸件上各点的温度随时间而下降，而铸型温度则随时间上升；其次，铸件的形状各种各样，其中大多数为三维的传热问题；铸件在凝固过程中又不断地释放出结晶潜热；其断面上存在着已凝固完毕的固态外壳、液固态并存的凝固区域和液态区，在金属型中凝固时还可能出现中间层。因此，铸件与铸型的传热是通过若干个区域进行的；此外，铸型和铸件的热物理参数还都随温度而变化，不是固定的数值，等等。将这些因素都考虑进去，建立一个符合实际情况的微分方程式是很困难的。因此，用数学分析法研究铸件的凝固过程时，必须对过程进行合理的简化。

在铸件和铸型的不稳定导热过程中，温度与时间和空间的关系可用傅里叶导热微分方程

温述：

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}\right) \tag{3-1}$$

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}$$

也可写成如下形式：

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\nabla^2 t$$

$$\nabla^2 t = \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}$$

式中 t ——温度；

τ ——时间；

x、y、z ——空间坐标；

a ——热扩散率；

λ ——导热系数；

c ——比热容；

ρ ——密度；

∇^2——拉普拉斯算子。

因为导热方程是从普遍的物理法则——能量守恒和能量转换定律得出的，在推导时未考虑过程的任何具体条件。所以方程式给出的是各参量之间的最普遍关系，它可以确定一切固体内的导热现象。因此，导热微分方程可以用来确定铸件和铸型的温度场。由于导热微分方程式是一个基本方程式，用它来解决某一具体问题时，为了使方程式的解确实成为该具体问题的解，就必须对基本方程式补充一些附加条件。这些附加条件就是一般所说的单值性条件。它们把所研究的特殊问题从普遍现象中区别出来。

在不稳定导热$\left(\frac{\partial t}{\partial \tau} \neq 0\right)$的情况下，导热微分方程的解具有非常复杂的形式。目前只能用来解决某些特殊的问题。例如，对于形状最简单的物体——平壁、圆柱、球。它们的温度场都是一维的，可以得到解决。

下面以半无限大的铸件为例，运用导热微分方程式求铸件和铸型中的温度场。

假设具有一个平面的半无限大铸件在半无限大的铸型中冷却，如图 3-1 所示。铸件和铸型的材料是均质的，其热扩散率a_1和a_2近似地为不随温度变化的定值；铸型的初始温度为t_{20}；并设液态金属充满铸型后立即停止流动，且各处温度均匀，即铸件的初始温度为 t_{10}；将坐标的原点设在铸件与铸型的接触面上。在这种情况下，铸件

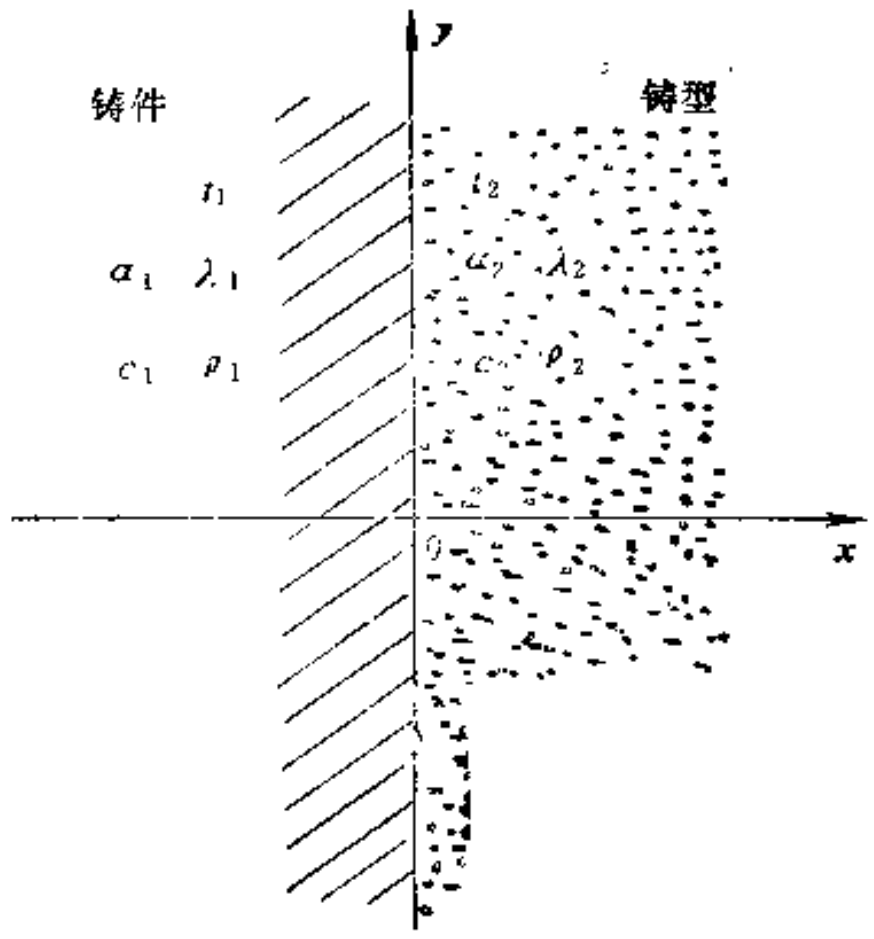


图3-1 半无限大铸件在铸型中冷却

和铸型任意一点的温度 t 与 y 和 z 无关，为一维导热问题，即

$$\frac{\partial^2 t}{\partial y^2} = 0\,,\quad \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0$$

导热微分方程式具有如下形式：

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \tag{3-2}$$

以置换变量法求解，其通解为

$$t = C + D\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a\tau}}\right) \tag{3-3}$$

式中 t —— 时间为 τ 时，铸件或铸型内距界面为 x 处的温度；

C、D——可利用单值条件求出。

$$\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a\tau}}\right)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{a\tau}}} e^{-\beta^2}\,\mathrm{d}\beta$$

称为高斯误差函数，可查表求得。该误差函数的性质：$x = 0$，$\mathrm{erf}(x) = 0$

$$\mathrm{erf}(-x) = -\mathrm{erf}(x)$$

$x = \infty$，$\mathrm{erf}(x) = 1$

$x = -\infty$，$\mathrm{erf}(x) = -1$

对于铸件，导热微分方程为

$$\frac{\partial t_1}{\partial \tau} = a_1\frac{\partial^2 t_1}{\partial x^2}$$

其通解为

$$t_1 = C_1 + D_1\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_1\tau}}\right) \tag{3-4}$$

边界条件：$x = 0\ (\tau > 0)$，$t_1 = t_2 = t_F$

t_F 为界面温度，所以 $C_1 = t_F$

初始条件：$\tau = 0$，$t_1 = t_{10}$

$\therefore$ $D_1 = t_F - t_{10}$

将 C_1 和 D_1 代入式 (3-4)，得铸件温度场的方程式：

$$t_1 = t_F + (t_F - t_{10})\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_1\tau}}\right) \tag{3-5}$$

对于铸型，导热微分方程为

$$\frac{\partial t_2}{\partial \tau} = a_2\frac{\partial^2 t_2}{\partial x^2}$$

其通解为

$$t_2 = C_2 + D_2\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_2\tau}}\right) \tag{3-6}$$

利用单值条件求出

$$C_2 = t_F,\quad D_2 = t_{20} - t_F$$

代入 (3-6)，得铸型温度场方程式：

$$t_2 = t_F + (t_{20} - t_F)\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_2\tau}}\right) \tag{3-7}$$

界面温度 t_F 可利用界面处热流连续的关系，即

3. 厚壁金属型中的凝固

当金属型的涂料层很薄时，厚壁金属型中凝固金属和铸型的热阻都不可忽略，因而都存在明显的温度梯度。由于此时金属-铸型界面的热阻相对很小，可忽略不计，则铸型内表面和铸件表面温度相同。可以认为，厚壁金属型中的凝固传热为两个相连接的半无限大物体的传热，整个系统的传热过程取决于铸件和铸型的热物理性质，其温度分布如图 3-4 所示。

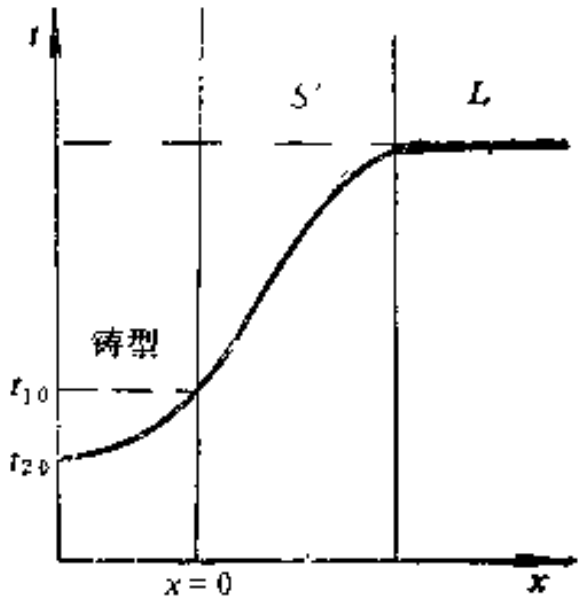


图3-4　厚壁金属型凝固的温度分布

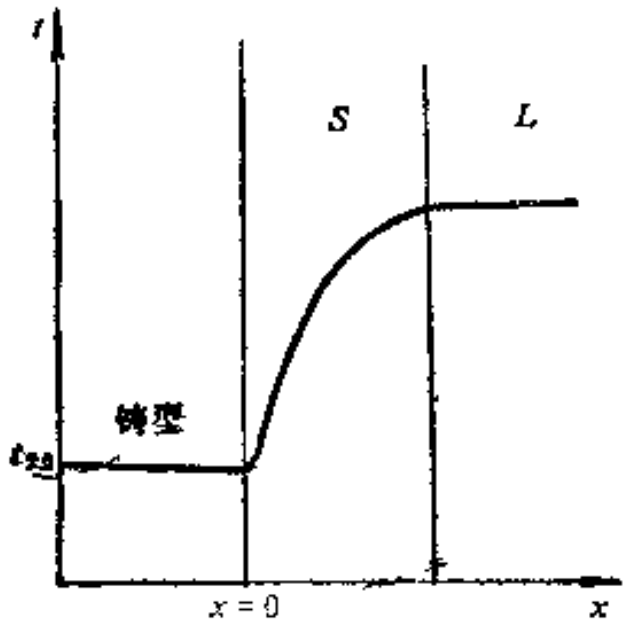


图3-5　水冷金属型中凝固的温度分布

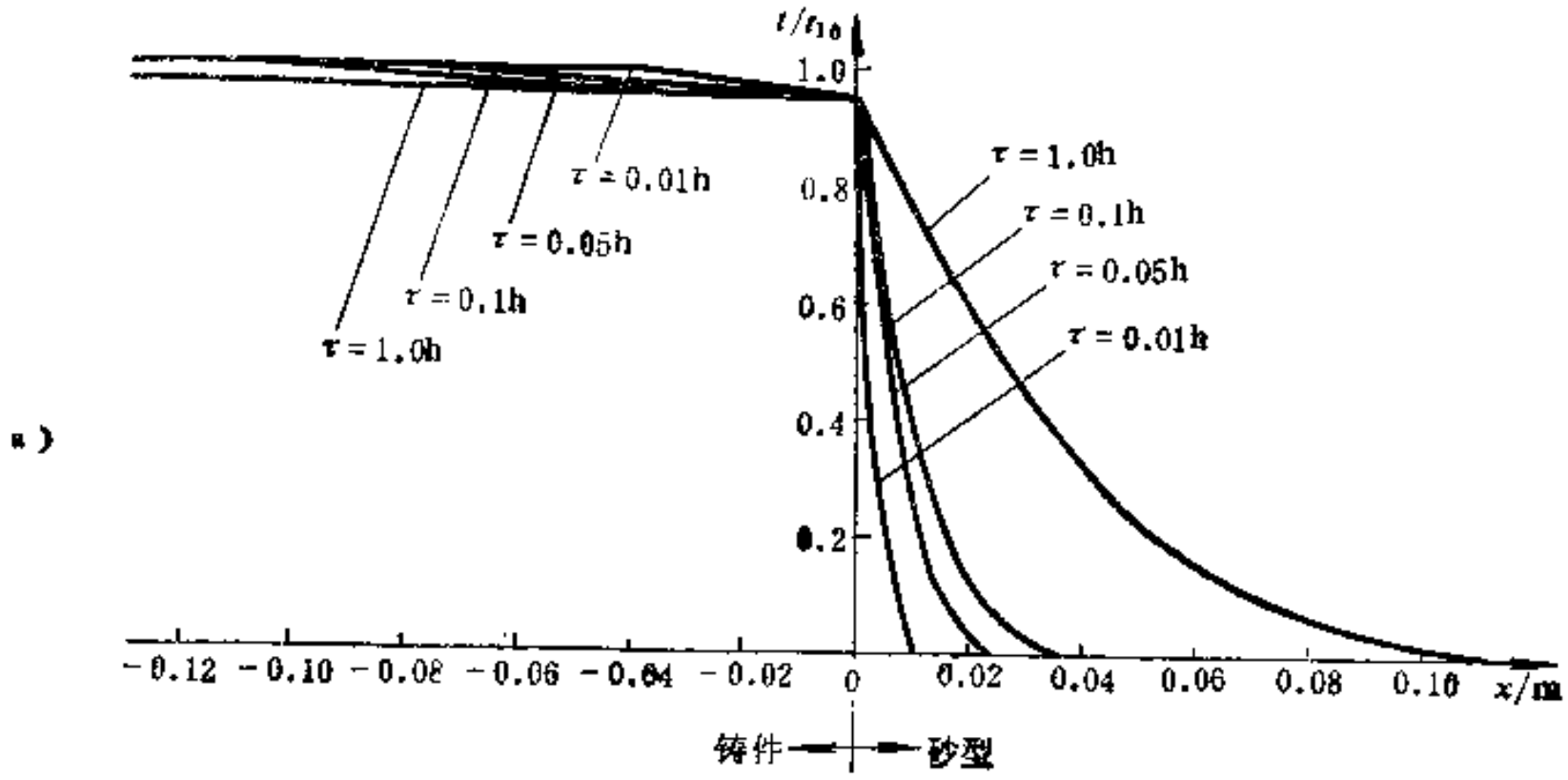


图3-6　铸铁件在砂型和金属型中的凝固

a）砂型　b）金属型

4. 水冷金属型中的凝固

在水冷金属型中，是通过控制冷却水温度和流量使铸型温度保持近似恒定（$t_{2F}=t_{20}$），在不考虑金属-铸型界面热阻的情况下，凝固金属表面温度等于铸型温度（$t_{1F}=t_{20}$）。在这种情况下，凝固传热的主要热阻是凝固金属的热阻，铸件中有较大的温度梯度。系统的温度分布如图 3-5 所示。

图 3-6 所示为铸件和铸型在浇注后不同时刻的温度场，是由解析法求得的，所用的热物理参数见表 3-1。

表3-1 铸铁和铸型的热物理参数

材料 \ 热物性值	导热系数 λ/[W·(m·℃)$^{-1}$]	比热容 c/[J·(kg·℃)$^{-1}$]	密度 ρ/(kg·m^{-3})	热扩散率 a/(m^2·s^{-1})
铸铁	46.5	753.6	7000	8.8×10^{-6}
砂型	0.314	963.0	1350	2.4×10^{-7}
金属型	61.64	544.3	7100	1.58×10^{-5}

二、数值模拟法

以上讨论了导热微分方程最简单情况的定解，得出了解的解析表达式，即包括位置和时间的温度场方程式。因此，可以很方便地计算出任何时刻任意位置的温度。但是，除了少数几种极简单的情况外，这种解析表达式大多很难求得。计算机的出现，为人们提供了强大的数值计算工具，解决了数值计算法计算量大的问题，可以获得在工程上令人满意的近似解。因此近十几年来，铸件温度场的数值模拟有了很大的发展，为铸造工艺优化设计提供了条件。

导热微分方程的数值解法主要有有限差分法、有限单元法、边界元法等，各有特点。以有限差分法为例，介绍如下。

1. 一维系统

图 3-7 所示为一维传热问题。其导热微分方程为

$$\frac{\partial t}{\partial \tau}=a\frac{\partial^2 t}{\partial x^2}$$

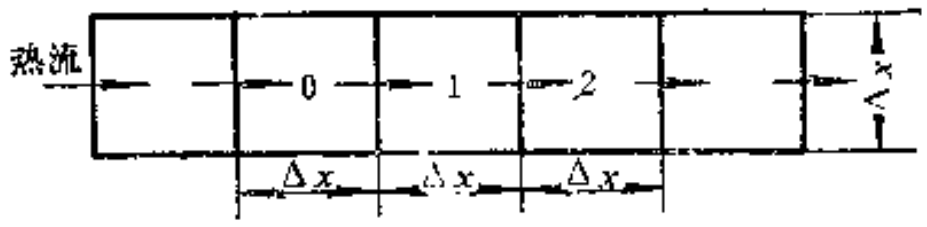


图3-7 一维均质物体的分割

沿热流方向把均质物体分割为若干单元，各单元的端面为一单位面积，单元长度为 Δx，用差分代替上述方程中的微分，可得到相应的有限差分算式，即

$$\frac{\partial t}{\partial \tau}\approx\frac{t(\tau+\Delta\tau,x)-t(\tau,x)}{\Delta\tau}$$

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2}\approx\frac{t(\tau,x+\Delta x)-2t(\tau,x)+t(\tau,x-\Delta x)}{\Delta x^2}$$

所以有

$$\frac{t(\tau+\Delta\tau,x)-t(\tau,x)}{\Delta\tau}=a\frac{t(\tau,x+\Delta x)-2t(\tau,x)+t(\tau,x-\Delta x)}{\Delta x^2}$$

令

$$M=\frac{\Delta x^2}{a\Delta\tau}$$

并取

$$t(\tau+\Delta\tau,x)=t_i'$$

$$t(\tau,\ x-\Delta x)=t_0$$
$$t(\tau,\ x)=t_1$$
$$t(\tau,\ x+\Delta x)=t_2$$

整理后得到
$$t_1'=\frac{1}{M}[t_0+(M-2)t_1+t_2] \tag{3-11}$$

式（3-11）为一维不稳定导热的有限差分计算方程，其中t_0、t_1、t_2为τ时刻相应单元的温度。$(\tau+\Delta\tau)$时刻的1单元的t_1'温度，可由（3-11）式直接求出，因而称其为显示格式。这种格式虽计算简单，但对M的取值有限制。如果上式中的M小于2，从方程式可以看出，单元1的温度t_1对其本身的未来值具有负的效应。换言之，单元在起初时越热，到$\Delta\tau$后就越冷，这与热力学第二定律不符。所以必须有$M\geqslant 2$。由M的定义式可知，当单元划分确定后，即Δx确定后，时间步长$\Delta\tau$的取值必须满足$\Delta\tau\leqslant\frac{\Delta x^2}{2\ a}$。

对于铸件在铸型中的凝固和冷却，则需要解决两种不同材料相接触时的数值计算法。在这种情况下，分界面有两种处理方法（图3-8）：把两种物体的点分别定于分界面的两侧（图3-8 a），和把一点定于分界面上（图3-8 b）。在前一种情况下就得到下列方程式，其中下角标1和2分别指铸件和铸型。

$$\lambda_{a'a}(t_{a'}-t_a)\Delta\tau+\lambda_{ba}(t_b-t_a)\Delta\tau=c_a\rho_a\Delta x^2(t_a'-t_a)$$

$$c_a\rho_a=c_1\rho_1,\ \lambda_{ba}=\lambda_1,\ \lambda_{a'a}=\frac{2\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2}$$

令
$$x_A=\frac{2\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2},\quad 则\quad \lambda_{a'a}=x_A\lambda_1$$

代入上式得：

$$x_A\lambda_1(t_{a'}-t_a)\Delta\tau+\lambda_1(t_b-t_a)\Delta\tau=c_1\rho_1\Delta x^2(t_{a'}-t_a)$$

令
$$M_1=\frac{c_1\rho_1\Delta x^2}{\lambda_1\Delta\tau}$$

则
$$t_a'=\frac{x_A}{M_1}t_{a'}+\frac{t_b}{M_1}+\left(1-\frac{x_A+1}{M_1}\right)t_a \tag{3-12}$$

在第二种情况下，应用同一原则可以对0点求出（图3-8 b）。

$$\lambda_2(t_{a'}-t_0)\Delta\tau+\lambda_1(t_a-t_0)\Delta\tau=c_0(t_0'-t_0)$$

$$c_0=\frac{c_1\rho_1\Delta x^2}{2}+\frac{c_2\rho_2\Delta x^2}{2}=\frac{\lambda_1M_1\Delta\tau}{2}+\frac{\lambda_2M_2\Delta\tau}{2}=\frac{Z\Delta\tau}{2}$$

式中 $Z=\lambda_1M_1+\lambda_2M_2$，

$$M_2=\frac{c_2\rho_2\Delta x^2}{\lambda_2\Delta\tau}$$

故
$$\lambda_2(t_{a'}-t_0)\Delta\tau+\lambda_1(t_a-t_0)\Delta\tau=\frac{Z\Delta\tau}{2}(t_0'-t_0)$$

$$t_0'=\frac{2\lambda_2}{Z}t_{a'}+\frac{2\lambda_1}{Z}t_a+\left[1-\frac{2(\lambda_1+\lambda_2)}{Z}\right]t_0 \tag{3-13}$$

2. 二维系统

如果铸件的形状使之只在x、y方向上有热流，z方向上无热流，或相对于x、y方向

可忽略不计，则傅立叶导热微分方程取下式表示：

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2}\right)$$

如图 3-9 所示对铸件进行分割时，二维导热微分方程的差分方程式如下：

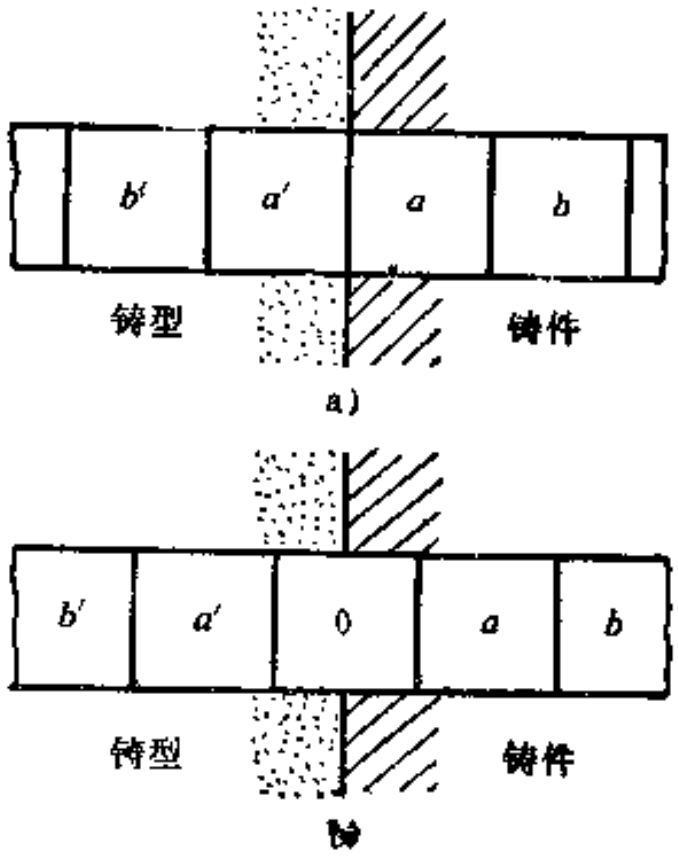


图3-8　两种不同物体的分割

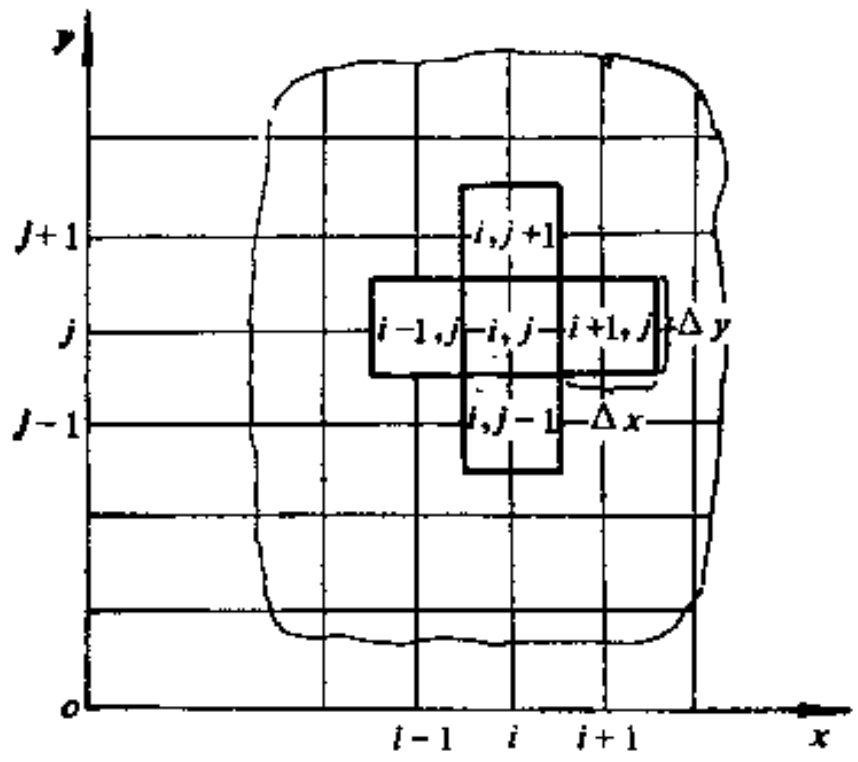


图3-9　二维系统的分割

$i-1$，i，$i+1$—系统中 x 方向上任意相邻三点

$j-1$，j，$j+1$—系统中 y 方向上任意相邻三点

$$\frac{\Delta t_{i,j}}{\Delta \tau} = a\left[\frac{t^n_{i-1,j} - 2t^n_{i,j} + t^n_{i+1,j}}{\Delta x^2} + \frac{t^n_{i,j-1} - 2t^n_{i,j} + t^n_{i,j+1}}{\Delta y^2}\right] \tag{3-14}$$

式（3-14）为差分法的基本式，对它进行不同的处理，可以得到不同的计算格式（显式格式、完全隐式、Du Fort-Frankel——D．F．F格式等）。

将式（3-1'）中 $\frac{\Delta t_{i,j}}{\Delta \tau}$ 以前向差分 $\frac{t^{n+1}_{i,j} - t^n_{i,j}}{\Delta \tau}$ 代替，即得有限差分法的显示格式：

$$\frac{t^{n+1}_{i,j} - t^n_{i,j}}{\Delta \tau} = a\left(\frac{t^n_{i-1,j} - 2t^n_{i,j} + t^n_{i+1,j}}{\Delta x^2} + \frac{t^n_{i,j-1} - 2t^n_{i,j} + t^n_{i,j+1}}{\Delta y^2}\right)$$

取 $\Delta x = \Delta y$，并令无因次量 M：

$$M = \frac{\Delta x^2}{a\Delta \tau}$$

得：
$$t^{n+1}_{i,j} = \frac{1}{M}[t^n_{i-1,j} + t^n_{i+1,j} + t^n_{i,j-1} + t^n_{i,j+1} + (M-4)t^n_{i,j}] \tag{3-15}$$

式中 $t^{n+1}_{i,j}$——（$\tau + \Delta\tau$）时刻的（i，j）单元的温度；

$t^n_{i,j}$——τ 时刻（i，j）单元的温度；

$t^n_{i-1,j}$、$t^n_{i+1,j}$、$t^n_{i,j-1}$、$t^n_{i,j+1}$——（i，j）单元相邻各单元在 $\Delta\tau$ 开始时的温度。

式（3-15）即为有限差分计算法的显示格式。可见，计算节点（i，j）在（$\tau + \Delta\tau$）时刻的温度值时，只要知道该节点及其相邻节点前一时刻（τ 时刻）的温度值即可，而不需要求解联立方程组，因此称其为显示格式。可以证明，显式格式是条件稳定格式，对于二维系统，此条件为 $(M-4) \geqslant 0$，所以，当 Δx 选定后，$\Delta\tau$ 必须满足

$$\Delta\tau \leqslant \frac{\Delta x^2}{4\ a}$$

由于 $\Delta\tau$ 的取值有以上限制，不能取得较大，因此，显示格式往往需要较长的计算时间。

若将式（3-14）中的 $\Delta t_{i,j}/\Delta\tau$ 以后向差分 $(t^n_{i,j}-t^{n-1}_{i,j})/\Delta\tau$ 代入，则得到完全隐式格式。该格式是无条件稳定的。在理论上，$\Delta\tau$ 取任何值，计算结果都稳定。因此，$\Delta\tau$ 可以取得较长，缩短了计算时间。但是，完全隐式格式在计算时要求解联立方程组，计算比较复杂。

若将式（3-15）以中心差分 $(t^{n+1}_{i,j}-t^{n-1}_{i,j})/\Delta\tau$ 代替 $\Delta t_{i,j}/\Delta\tau$ 则得D·F·F格式。此格式兼有显式和完全隐式格式的优点，为无条件稳定且无需求联立方程组。但是 $\Delta\tau$ 取得过大时，计算误差严重，并可能产生振荡现象。

此外，还有其它各具特点的格式，也都是由式（3-14）经不同处理得到的。

差分法的基本方程也可由能量法推导，也称直接差分法。

图 3-9 中相邻四个单元流入（i，j）单元的热量为

$$Q_{i-1}=\lambda_{i-1}\frac{t_{i-1,j}-t_{i,j}}{\Delta x}\Delta y\Delta z\Delta\tau$$

$$Q_{i+1}=\lambda_{i+1}\frac{t_{i+1,j}-t_{i,j}}{\Delta x}\Delta y\Delta z\Delta\tau$$

$$Q_{j-1}=\lambda_{j-1}\frac{t_{i,j-1}-t_{i,j}}{\Delta y}\Delta x\Delta z\Delta\tau$$

$$Q_{j+1}=\lambda_{j+1}\frac{t_{i,j+1}-t_{i,j}}{\Delta y}\Delta x\Delta z\Delta\tau$$

（i，j）单元的能量增加为

$$Q_{i,j}=c\rho\Delta t_{i,j}\Delta x\Delta y\Delta z$$

由能量守恒

$$Q_{i,j}=Q_{i-1}+Q_{i+1}+Q_{j-1}+Q_{j+1}$$

则得

$$c\rho\frac{\Delta t_{i,j}}{\Delta\tau}=\frac{1}{\Delta x^2}[\lambda_{i-1}t_{i-1,j}-(\lambda_{i-1}+\lambda_{i+1})t_{i,j}+\lambda_{i+1}t_{i+1,j}]$$

$$+\frac{1}{\Delta y^2}[\lambda_{j-1}t_{i,j-1}-(\lambda_{j-1}+\lambda_{j+1})+\lambda_{j+1}t_{i,j+1}] \qquad (3\text{-}16)$$

该式即为相当于式（3-14）的基本方程。若各单元为同一材料，其物理值不随温度变化，即

$$\lambda_{i-1}=\lambda_{i+1}=\lambda_{j-1}=\lambda_{j+1}$$

则有

$$\frac{\Delta t_{i,j}}{\Delta\tau}=\alpha\left(\frac{t^n_{i-1,j}-2t^n_{i,j}+t^n_{i+1,j}}{\Delta x^2}+\frac{t^n_{i,j-1}-2t^n_{i,j}+t^n_{i,j+1}}{\Delta y^2}\right)$$

由能量法建立差分方程，对变热物性值和不规则单元等情况的处理十分方便。

3．铸件温度场数值计算中的几个问题

（1）铸件-铸型界面的初始温度

一般假设铸型为瞬时充满，即铸件的初始温度（$\tau=0$）为浇注温度，铸型为室温。但是，金属液充填铸型后，铸件-铸型界面上的热交换强度很大，在计算时对此处的初始温度

必须加以处理。在浇注初期，热影响区小，界面处可近似为一维导热，则可采用式（3-9）求出界面初始温度：

$$t_F = \frac{b_1 t_{10} + b_2 t_{20}}{b_1 + b_2}$$

（2）凝固潜热的处理

金属凝固释放凝固潜热，使铸件温度下降速度减慢。因此，在计算时必须把潜热的作用考虑进去。下面仅介绍几种处理方法。

1）温度回升法

温度回升法是将每次的计算温度回升到凝固温度 t_{Li} 来体现潜热作用的。假设某单元在不考虑潜热时的计算温度为 t，比凝固温度低 Δt（$\Delta t = t_{Li} - t$），单元固相率增加 Δf_S。Δf_S 与 Δt 的关系可表示为

$$\Delta f_S = \frac{c}{L}\Delta t \tag{3-17}$$

式中 c ——铸件的比热容；

L ——凝固潜热。

由于潜热释放，将单元温度由 t 回升到 t_{Li}。当各次回升所当量的固相率之和等于 1（$\Sigma\Delta f_S = 0$）时，潜热释放完了，温度不再回升。

对于纯金属和共晶成分合金，t_L 为常数。对于有结晶温度范围的合金，其凝固温度随固相率变化。若近似认为液相线为直线，则

$$t_{Li} = t_L - (t_L - t_S) f_S \tag{3-18}$$

式中 t_{Li}——固相率等于 f_S 时合金的凝固温度；

t_S、t_L——合金的固相线和液相线温度；

f_S——固相率。

2）等价比热容法

等价比热容法是将凝固潜热折合成比热容，与铸件比热容之和作为等价比热容 c_E 在计算中应用。

设在单位体积、单位时间内固相率的增加率为 $\frac{\partial f_S}{\partial \tau}$，相应的潜热释放量为 $\rho L\frac{\partial f_S}{\partial \tau}$，那么在温度区间（$t_L$，$t_S$）内，导热微分方程可写成

$$\rho c\frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda\nabla^2 t + \rho L\ \frac{\partial f_S}{\partial \tau}$$

作变换

$$\rho L\frac{\partial f_S}{\partial \tau} = \rho L\ \frac{\partial f_S}{\partial t}\ \ \frac{\partial t}{\partial \tau}$$

代入上式，经整理得

$$\rho\left(c - L\frac{\partial f_S}{\partial t}\right)\frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda\nabla^2 t \tag{3-19}$$

由式（3-19）可看出，凝固潜热的释放可等效为比热容的增加$\left(\because \frac{\partial f_S}{\partial \tau} < 0\right)$，这时等效比热容为

$$c_E = c - L\frac{\partial f_S}{\partial t} \tag{3-20}$$

只要知道固相率的表达式，即可由式（3-20）求出 c_E。例如，若设凝固潜热在凝固期内是平均释放的，则

$$f_S = \frac{t_L - t}{t_L - t_S} \qquad (t_L \geqslant t \geqslant t_S)$$

代入式（3-20），得

$$c_E = c + \frac{L}{t_L - t_S}$$

在进行计算时，在凝固温度范围内，以 c_E 代替 c 即可。

3）积分法

积分法也是在凝固期内以等价比热容 c_E 代替铸件比热容 c 与潜热折合成的比热容 $\bar{c}_p$ 之和，

$$c_E = c + \bar{c}_p$$

折合比热容与潜热的关系为

$$L = \int_{t_S}^{t_L} \bar{c}_p \mathrm{d}t \qquad (3\text{-}21)$$

测定凝固潜热释放量与温度的关系，即可求出 c_E。

4）热焓法

热焓法是将潜热的作用考虑在热焓中，先求出热焓，再由热焓与温度的关系求出温度的方法。

由热焓的定义知铸件凝固时的热焓为

$$h = h_0 + \int_{t_0}^{t} c\mathrm{d}t + [1 - f_S(t)]L \qquad t_L \geqslant t \geqslant t_S \qquad (3\text{-}22)$$

式中 h_0——基准温度 t_0 时的热焓。

对式（3-22）求温度 t 的偏导，得

$$\frac{\partial h}{\partial t} = c - L\frac{\partial f_S}{\partial t}$$

代入式（3-19）可得

$$\rho\frac{\partial h}{\partial t}\cdot\frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda\nabla^2 t$$

整理后，得

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\rho}\nabla^2 t \qquad (3\text{-}23)$$

将式（3-23）用差分方程替代，根据 h 与温度的关系，求出与 $h(\tau + \Delta\tau)$ 对应的 $t(\tau + \Delta\tau)$，再由 $t(\tau + \Delta\tau)$ 求出 $2\Delta\tau$ 后的 $h(\tau + 2\Delta\tau)$……，如此反复计算即可得到任何时刻铸件的温度场。

（3）铸件-铸型界面的处理

液态金属浇入铸型后，由于金属的收缩和铸型受热膨胀，在铸型-铸件界面处可能出现间隙，使传热变为复合传热过程。在实际计算中，可假定间隙中的传热为对流传热，以等效换热系数 h_c 描述。图 3-8 a 所示为一维传热情况，若考虑界面热阻，则 a 单元的热平衡方程为

$$\frac{t_{a'} - t_a}{\frac{\Delta x}{\lambda_a} + \frac{1}{h_c}}\Delta\tau + \frac{t_b - t_a}{\frac{\Delta x}{\lambda_b}}\Delta\tau = c_1\rho_1\Delta x(t'_a - t_a) \qquad (3\text{-}24)$$

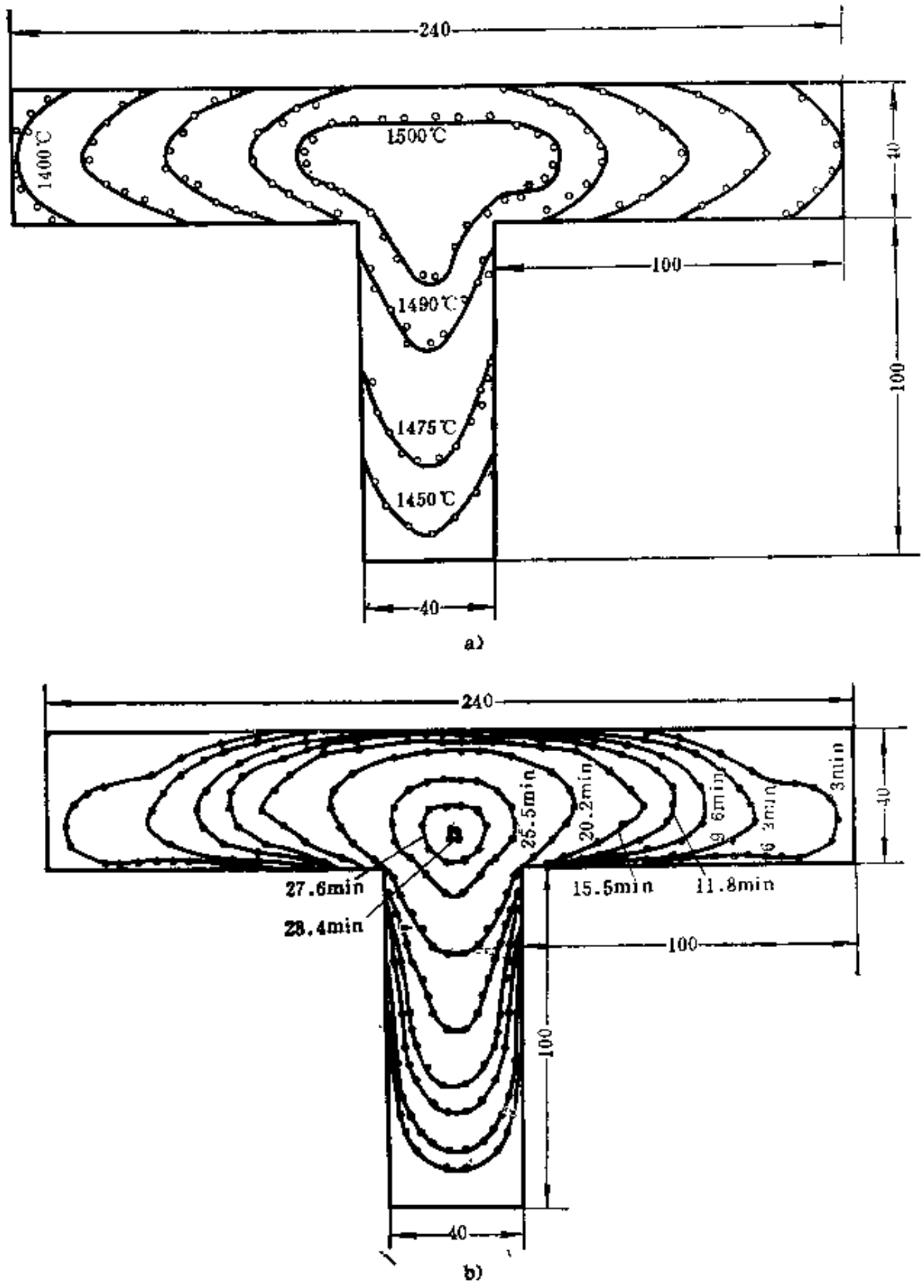


图 3-10

a）T形铸件浇注后10.7min时的等温线　b）T形铸件浇注后不同时刻的凝固前沿（1430℃）

式中的等效换热系数 h_i 可由实测来确定。

为了省去砂型各单元的传热计算，有人通过实测，导出界面温度的函数，例如界面处铸件与铸型的温差随时间变化的函数，铸型与铸件温度比值随时间变化的函数，铸件界面温度与其峰值的比值随时间变化的函数等。这些函数可作为铸件的边界条件，代入数值计算方程来计算铸件的温度场。

图 3-10 所示为电子计算机数值模拟的T形铸件的温度场[10]。

三、铸件温度场的测定

铸件温度场测定方法的示意图如图 3-11 所示。将一组热电偶的热端固定在型腔中（如铸型中）的不同位置，利用多点自动记录电子电位计（或其它自动记录装置）作为温度测量

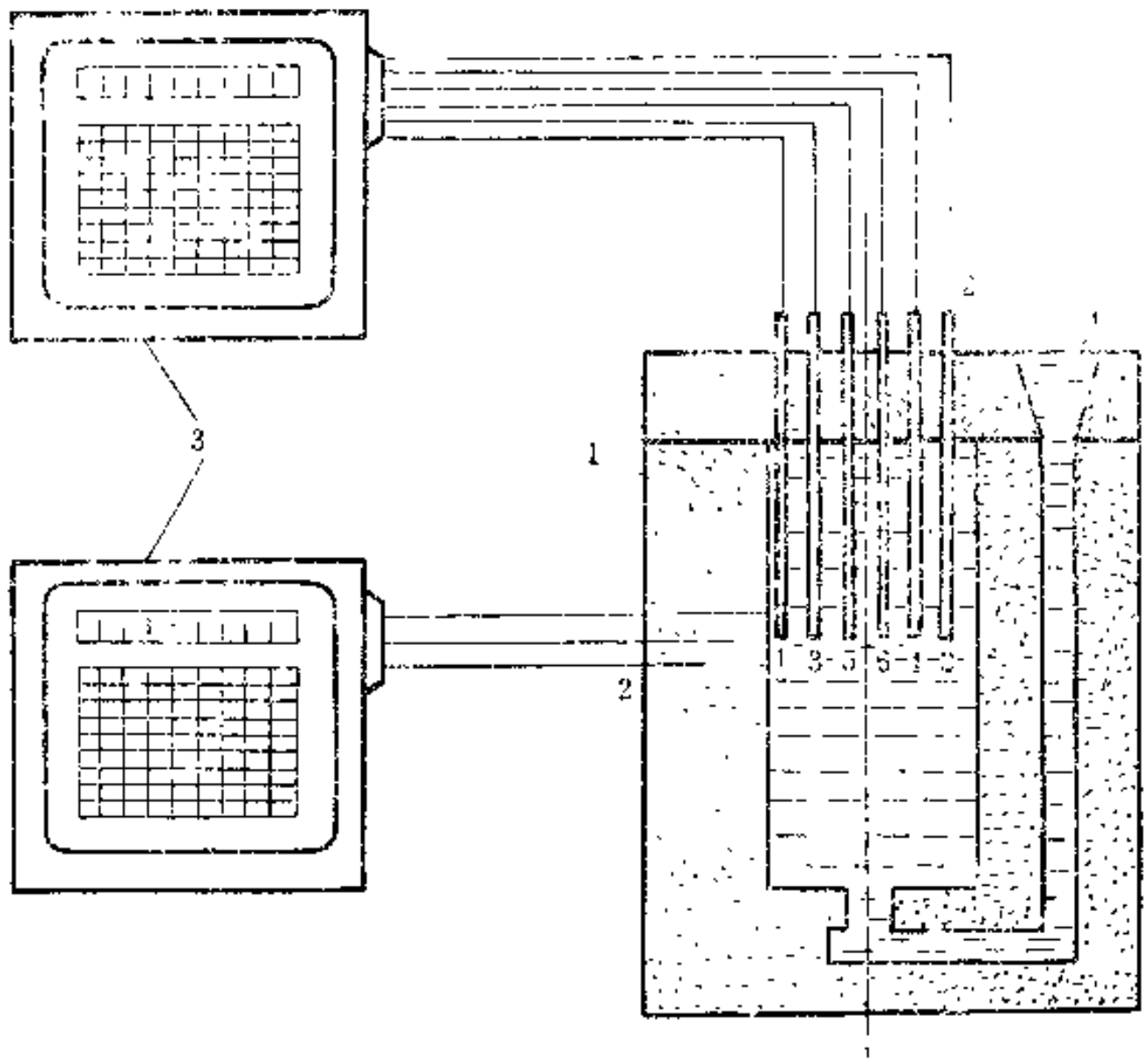


图3-11　铸件温度场测定方法示意图

1—铸型　2—热电偶　3—多点自动记录电子电位计　4—浇注系统

和记录装置，即可记录自金属液注入型腔起至任意时刻铸件断面上各测温点的温度-时间曲线，如图 3-12 a 所示。根据该曲线可绘制出铸件断面上不同时刻的温度场（图 3-12 b）和铸件的凝固动态曲线。

铸件温度场的绘制方法是：以温度为纵坐标，以离开铸件表面向中心的距离为横坐标，将图 3-12 a 中同一时刻各测温点的温度值分别标注在图 3-12 b 的相应点上，连接各标注点即得到该时刻的温度场。以此类推，则可绘制出各时刻铸件断面上的温度场。

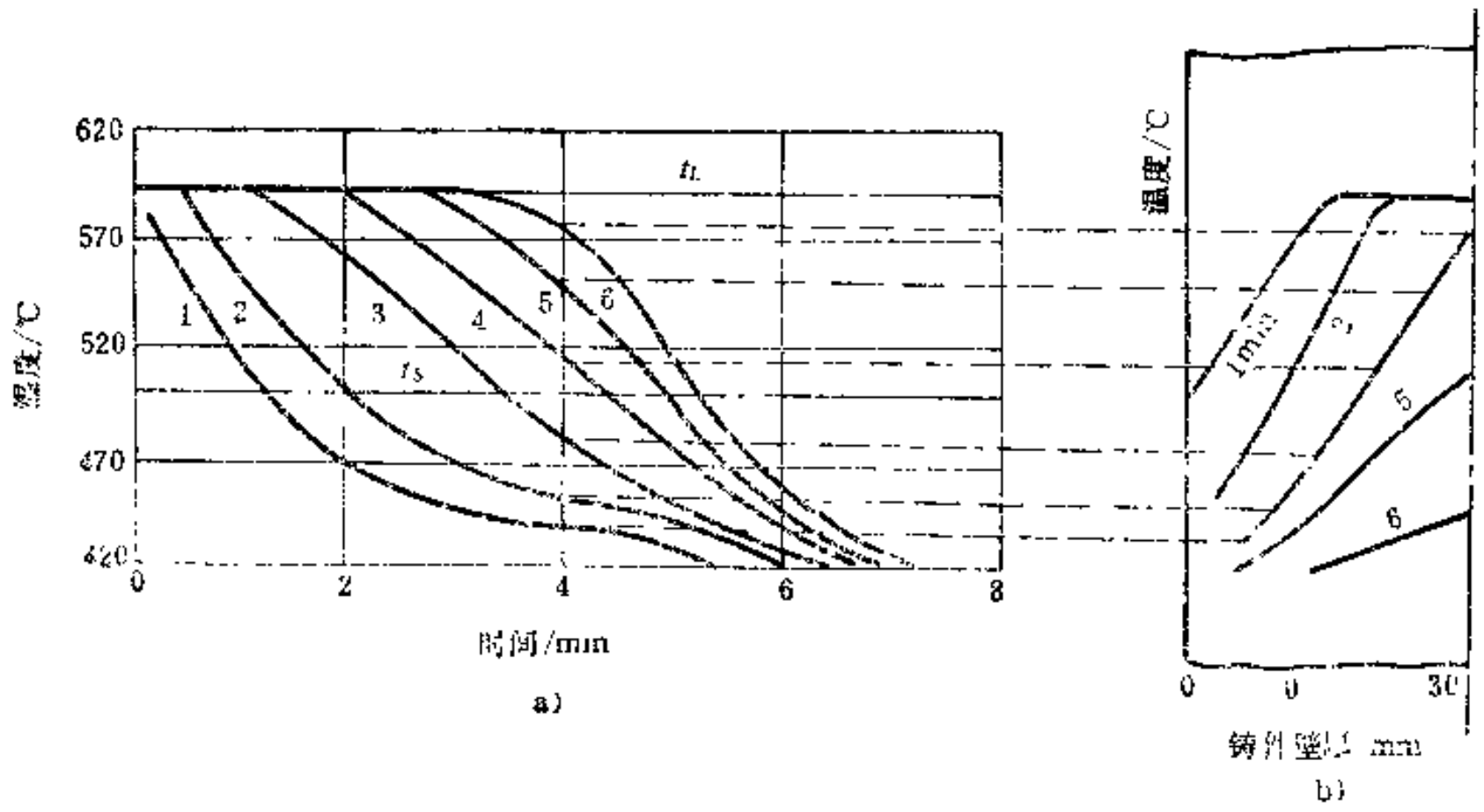


图3-12　Al-Zn42.4%合金铸件上各测温点的温度时间曲线（图 a）及铸件断面上的温度场（图 b）

可以看出，铸件的温度场随时间而变化，为不稳定温度场。铸件断面上的温度场也称做温度分布曲线。如果铸件均匀壁两侧的冷却条件相同，则任何时刻的温度分布曲线对铸件壁厚的轴线是对称的。温度场的变化速率，即为表征铸件冷却强度的温度梯度。温度场能更直观地显示出凝固过程的情况。

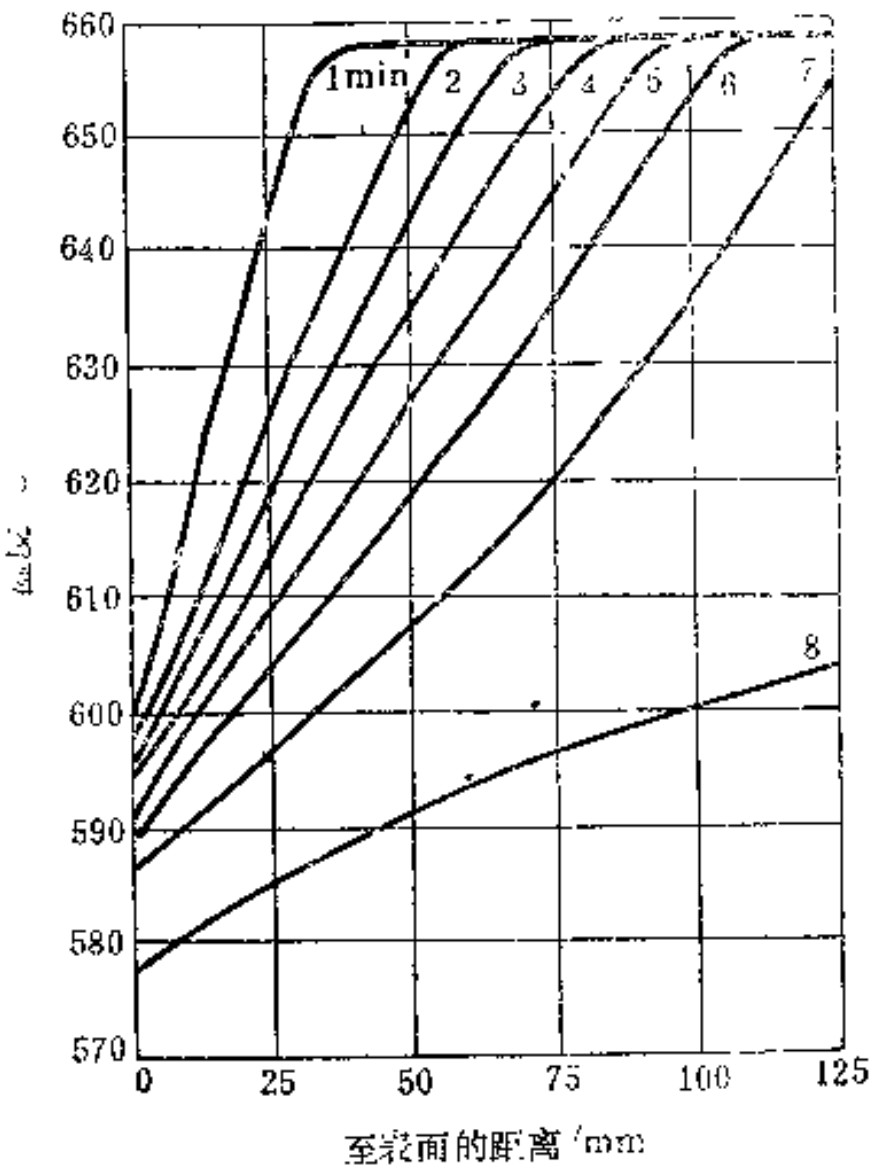


图3-13　根据温度-时间曲线绘制的纯铝铸件的温度场[12]

图 3-13 是直径 250mm 的纯铝圆柱形铸件的温度场，是根据实测的温度-时间曲线绘制的。从曲线可以看出，铸型中的全部液态合金几乎同时从浇注温度很快降至凝固温度，接近铸件表面的合金结晶时释放出结晶潜热，阻止了内部合金液的温度继续下降，而保持在凝固温度上，在曲线上表现为平台。曲线上的拐点表示铸件中该等温面上发生凝固的时刻。所以，注意发生这种情况的时刻，就能确定凝固前沿从铸件表面向内部的进程。当铸件热中心处出现拐点时，整个铸件即凝固完毕。可以看出，凝固初期温度场的梯度大，温度下降得快，以后逐渐缓慢，凝固由表及里逐层到达铸件中心。

对于固溶体合金，由于在固相线附近，释放的结晶潜热很少，不能明显地改变曲线的性质，所以各温度场都看不到明显的固相线拐点，其温度场和纯金属的相似。

图 3-14 所示为共晶型合金的典型温度场，是根据相应的温度-时间曲线绘制的。铸型内液体合金很快降至液相线温度，并保持在此温度上。各时刻的温度场在对应液相线温度和共晶转变温度的地方发生弯曲。

某一瞬间温度场中温度相同点组成的面（或线）称为等温面（或等温线）。它可能是平面（或直线），也可能是曲面（或曲线）。有时，铸件内的温度场用等温面（或线）表示。图 3-13 所示的圆柱形铸件其等温面为平行于铸件表面的圆柱面，纵断面上的等温线为平行于铸件表面的直线。对于形状不规则的铸件，其等温面一般要由实际测定或通过数值模拟来确定。根据铸件的等温面，可以直观地判断铸件的凝固顺序，找出缩孔的位置，这对铸造工艺设计是很有意义的。

四、影响铸件温度场的因素

1. 金属性质的影响

（1）金属的热扩散率

铸件的凝固是依靠铸型吸热而进行的，因此铸件表面温度比中心部分的温度低。金属的热扩散率大，铸件内部的温度均匀化的能力就大，温度梯度就小，断面上温度分布曲线就比较平坦。反之，温度分布曲线就比较峻陡。液态铝合金的热扩散率比液态铁碳合金的大约高9～11倍，所以在相同的铸型条件下，铝合金铸件断面上的温度分布曲线平坦得多，具有比较小的温度梯度。相反，高合金钢的热扩散率一般都比普通碳钢小得多，如高锰钢的热扩散率比普通碳钢小三倍多。所以合金钢在砂型铸造时也有较大的温度梯度。

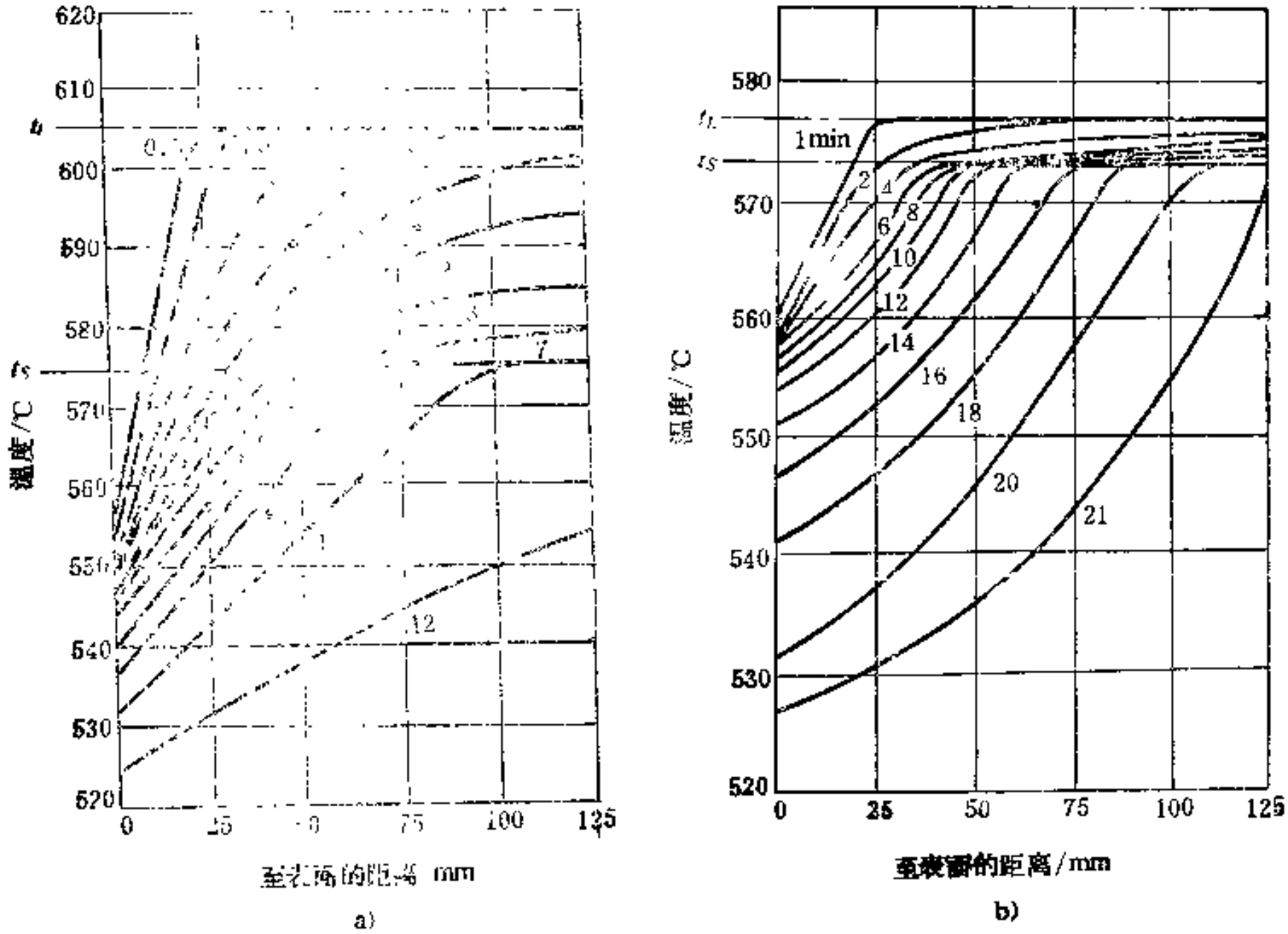


图3-14 共晶型合金铸件的典型温度场[12]

a）距共晶成分较远的共晶合金（Al-Si7.55%）

b）距共晶成分较近的共晶合金（Al-Si12.3%）

（2）结晶潜热

金属的结晶潜热大，向铸型传热的时间则要长，铸型内表面被加热的温度也高。因此，铸件断面的温度梯度减小，铸件的冷却速度下降，温度场也较平坦。

（3）金属的凝固温度

金属的凝固温度越高，在凝固过程中铸件表面和铸型内表面的温度越高，铸型内外表面的温差就越大，且铸型的导热系数在高温度随温度的升高而升高，致使铸件断面的温度场有较大的梯度。有色合金铸件与铸钢件和铸铁件比较，在凝固过程中有较平坦的温度场，其凝固温度低是主要的原因之一。

2. 铸型性质的影响

铸件在铸型中的凝固是因铸型吸热而进行的。所以，任何铸件的凝固速度都受铸型吸热速度的支配。铸型的吸热速度越大，则铸件的凝固速度越大，断面上的温度场的梯度也就越大。

（1）铸型的蓄热系数 b_2

铸型的蓄热系数越大，对铸件的冷却能力越强，铸件中的温度梯度就越大。

（2）铸型的预热温度

在熔模铸造中为了提高铸件的精度和减少热裂等缺陷，型壳在浇注前被预热到600～900℃。在金属铸造中，铸型的预热温度为200～400℃。铸型预热温度越高，冷却作用就越小，铸件断面上的温度梯度也就越小。

3. 浇注条件的影响

液态金属的浇注温度很少超过液相线以上 100℃，因此，金属由于过热所得到的热量比结晶潜热要小得多，一般不大于凝固期间放出的总热量的 5～6 %。但是，实验证明，在砂型铸造中非等到液态金属的所有过热量全部散失，铸件的凝固实际上是不会进行的。所以增加过热程度，相当于提高了铸型的温度，使铸件的温度梯度减小。

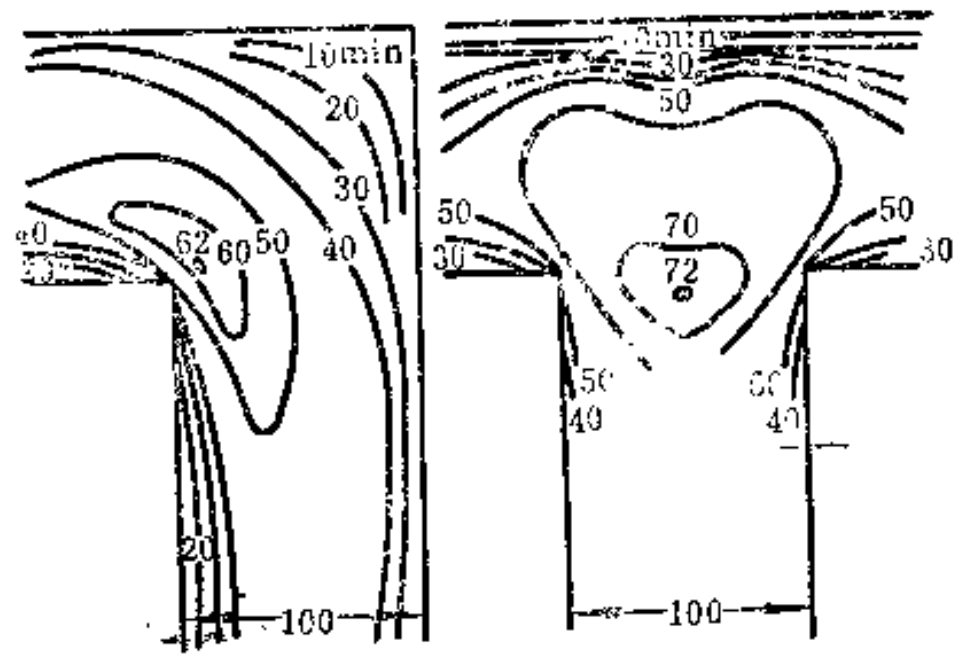


图3-15　L形和T形铸件不同时刻的等固相线

在金属型铸造中，由于铸型具有较大的导热能力，而过热热量所占比重又很少，能够迅速传导出去，所以浇注温度的影响不十分明显。

4．铸件结构的影响

（1）铸件的壁厚

厚壁铸件比薄壁件含有更多的热量，当凝固层逐渐向中心推进时，必然要把铸型加热到更高的温度。铸件越厚大，温度梯度就越小。薄壁件比厚壁件的温度梯度大。

（2）铸件的形状

铸件的棱角和弯曲表面与平面壁的散热条件不同，在铸件表面积相同的情况下，向外部凸出的曲面，如球面、圆柱表面、L形铸件的外角，对应着渐次放宽的铸型体积，散出的热量由较大体积的铸型所吸收，铸件的冷却速度比平面铸件要大。如果铸件表面是向内部凹下的，如圆筒铸件内表面、L或T形铸件的内角，则对应着渐次收缩的铸型体积，铸件的冷却速度比平面部分要小。

由此可以推论，铸型中被液态金属几面包围的突出部分、型芯以及靠近内浇道附近的铸型部分，由于有大量金属液通过，被加热到很高温度，吸热能力显著下降，相对应的铸件部分，其温度场就比较平坦。

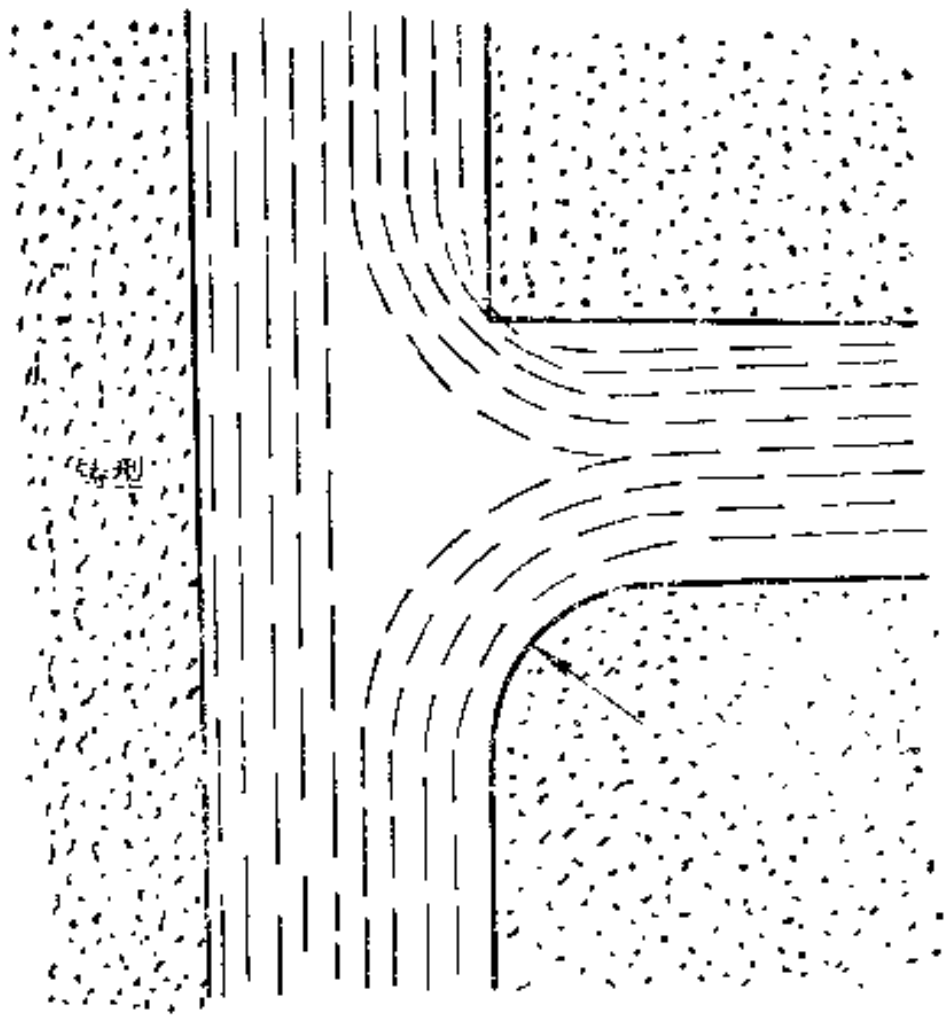


图3-16　内直角和内圆角的凝固情况

图3-15所示为L形和T形断面砂型条件下各时刻的等固相线位置，是由实测得到的。可以看出，外角的冷却速度大约为平面壁的三倍，而内角的冷却速度最慢。因此，当铸件收缩受阻时，在内角处最容易产生热裂。

把内角改成圆内角，由于扩大了散热面积，角上的凝固层加厚，使内直角的不良情况得到改善，如图3-16所示。因此，生产上经常采用加大内圆角半径的方法防止热裂。如果铸件某断面必须作成直角，则一定要采取措施加速此处的凝固（如放置外冷铁）。

§3-2 铸件的凝固方式

一、凝固动态曲线

图3-17所示是铸件的凝固动态曲线，也是根据直接测量的温度-时间曲线绘制的：首先在图3-17 a 上给出合金的液相线和固相线温度，把二直线与温度-时间曲线相交的各点分别标注在图3-17 b（x/R，τ）坐标系上，再将各点连接起来，即得凝固动态曲线。纵坐标分子 x 是铸件表面向中心方向的距离，分母 R 是铸件壁厚之半或圆柱体和球体的半径。因凝固是从铸件壁两侧同时向中心进行，所以 $x/R=1$ 表示已凝固至铸件中心。

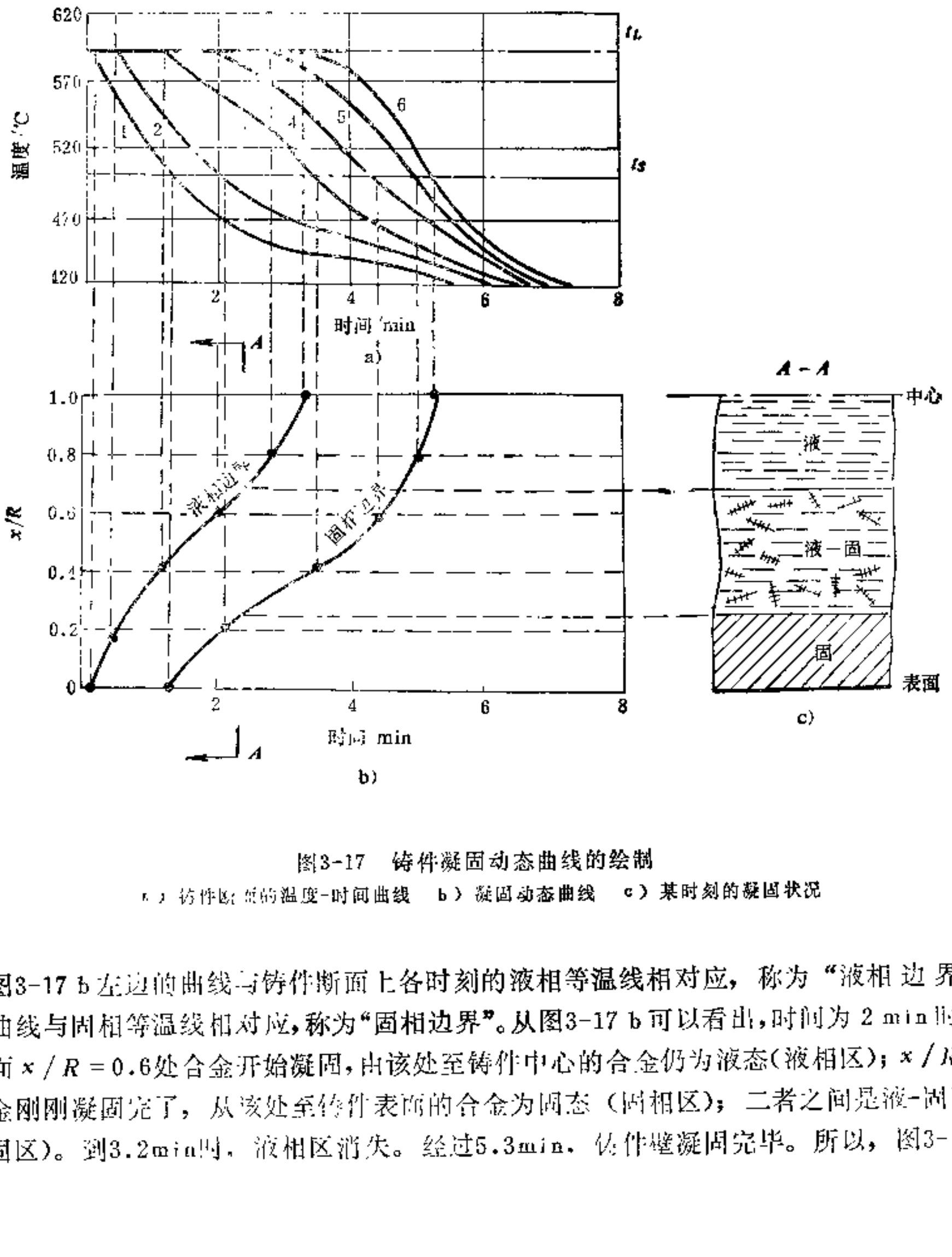


图3-17 铸件凝固动态曲线的绘制

a）铸件断面的温度-时间曲线 b）凝固动态曲线 c）某时刻的凝固状况

图3-17 b左边的曲线与铸件断面上各时刻的液相等温线相对应，称为“液相边界”，右边的曲线与固相等温线相对应，称为“固相边界”。从图3-17 b可以看出，时间为 2 min 时，距铸件表面 $x/R=0.6$ 处合金开始凝固，由该处至铸件中心的合金仍为液态（液相区）；$x/R=0.2$ 处合金刚刚凝固完了，从该处至铸件表面的合金为固态（固相区）；二者之间是液-固两相区（凝固区）。到3.2min时，液相区消失。经过5.3min，铸件壁凝固完毕。所以，图3-17 b的

两条曲线是表示铸件断面上液相和固相等温线由表面向中心推移的动态曲线。“液相线”边界从铸件表面向中心移动，所到之处凝固就开始；过一段时间，“固相线”边界离开铸件表面向中心移动，所到之处凝固就完毕。因此，也称液相线边界为“凝固始点”，固相线边界为“凝固终点”。

图3-17 c是铸件断面上某时刻的凝固情况。

二、凝固区域及其结构

铸件在凝固过程中，除纯金属和共晶成分合金外，断面上一般都存在三个区域，即固相区、凝固区和流相区。铸件的质量与凝固区域有密切关系。

图3-18是根据铸件断面温度场确定某一瞬间的凝固区域的方法。左图是状态图的一部分，M合金的结晶温度范围为t_L-t_S。右图是砂型中正在凝固的铸件断面，壁厚为D，该瞬时的温度场为T。在此瞬间，铸件断面上的b和b'点已达到固相线温度t_S，因此，Ⅰ-Ⅰ和Ⅰ′-Ⅰ′等温面为“固相等温面”。同时，c和c'点已达到液相线温度t_L，Ⅱ-Ⅱ和Ⅱ′-Ⅱ′为“液相等温面”。所以，在Ⅰ和Ⅱ之间、Ⅰ′和Ⅱ′之间的合金都处于凝固状态，即液固共存状态。这个液相等温面和固相等温面之间的区域即为凝固区域。

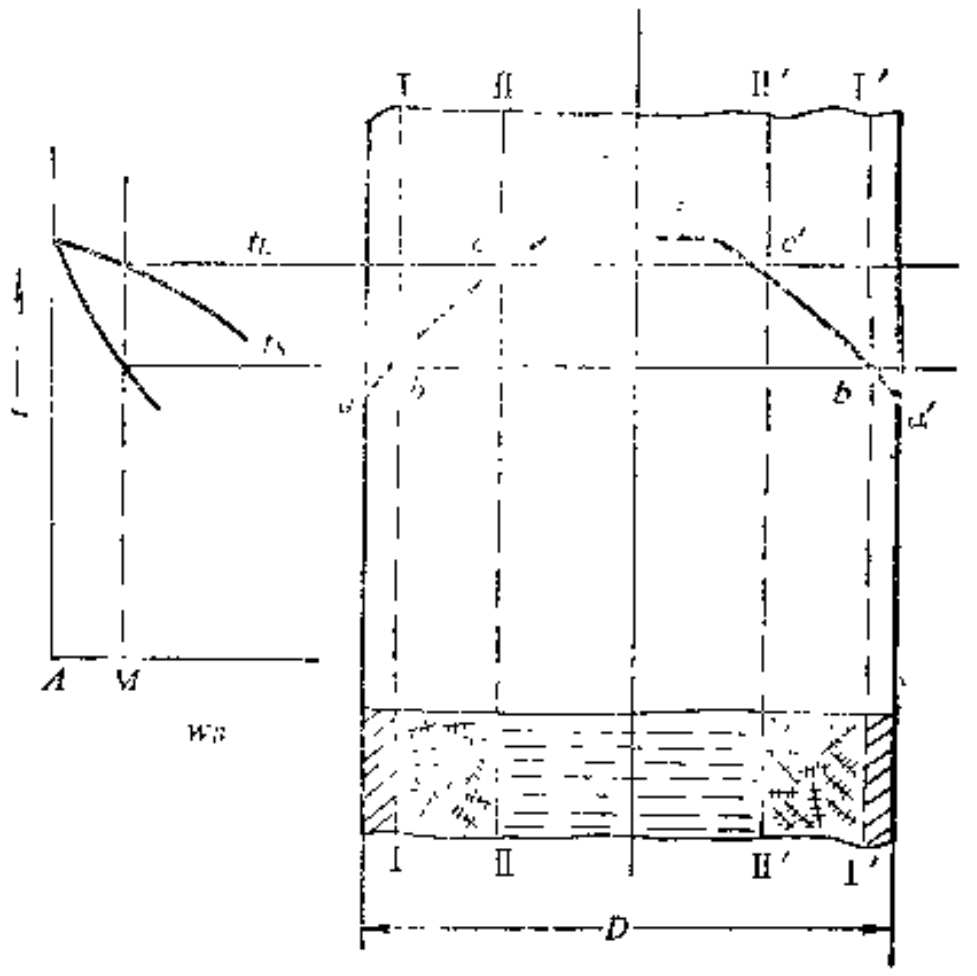


图3-18 某瞬间的凝固区域

从铸件表面到固相等温面Ⅰ和Ⅰ′之间的合金温度低于固相线温度t_S，因此，这个区域内的合金已凝固成固相，为固相区。

液相等温面Ⅱ和Ⅱ′之间的合金温度高于液相线温度t_L，为液相区。

随着铸件的冷却，液相等温面和固相等温面不断向铸件中心推进，铸件全部凝固后，凝固区域消失。某一瞬间的凝固状况，就是动态图的一个剖面。

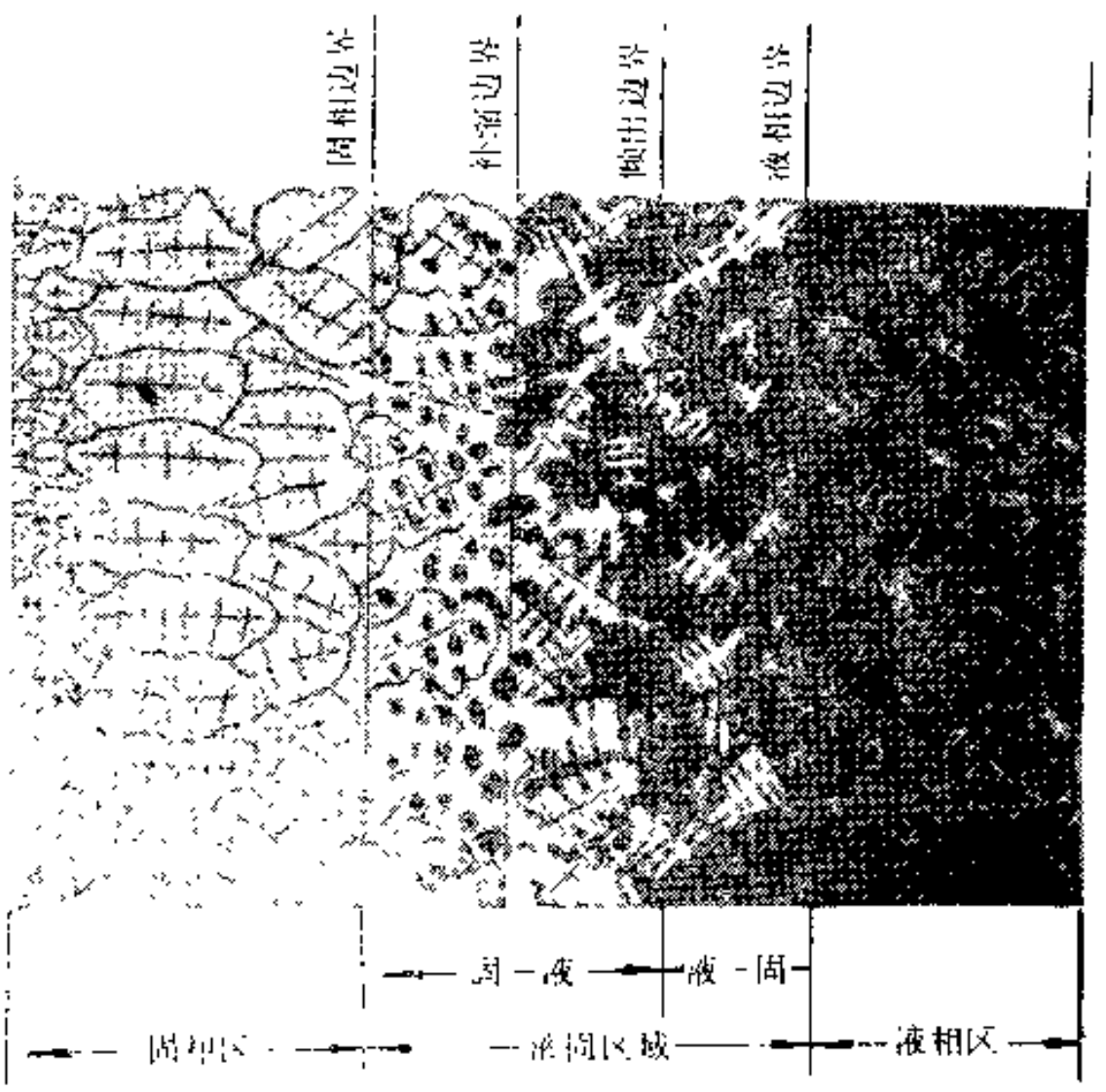


图3-19 凝固区域结构示意图

图3-19是凝固区域结构的示意图（另一半与之对称）。凝固区域又可划分为两个部分：液相占优势的液固两分和固相占优势的固液部分。在液固部分中，晶体处于悬浮状态而未连成一片，液相可以自由移动。用倾出法做实验时，晶体能够随同液态金属一起被倾出。因此，液固部分和固液两部分的边界叫“倾出边界”。

还可以把固液部分划分为两个带。在右边的带里，晶体已经连成骨架，但是液体还能在其间移动。在左边的带里，因为已接近固相线温度，固相占绝大部分，并已连结成为牢固的晶体骨架，存在于骨架之间的少量液体被分割成一个个互不沟通的小"溶池"(图中的黑点)。当这些小溶池进行凝固而发生体积收缩时，得不到液体的补充。固液部分中两个带的边界叫"补缩边界"。

以上是某一瞬间的凝固情景。在铸件的凝固过程中，凝固区域按动态曲线所示的规律向铸件中心推进。

三、铸件的凝固方式及其影响因素

一般将铸件的凝固方式分为三种类型：逐层凝固方式、体积凝固方式（或称糊状凝固方式）和中间凝固方式。铸件的凝固方式取决于凝固区域的宽度。

图3-20 a 为恒温下结晶的纯金属或共晶成分合金某瞬间的凝固情况。t_c是结晶温度，T_1和T_2是铸件断面上两个不同时刻的温度场。

从图中可观察到，恒温下结晶的金属，在凝固过程中其铸件断面上的凝固区域宽度等于零。断面上的固体和液体由一条界线（凝固前沿）清楚地分开。随着温度的下降，固体层不断加厚，逐步到达铸件中心。这种情况为"逐层凝固方式"。

如果合金的结晶温度范围很小，或断面温度梯度很大时，铸件断面的凝固区域则很窄，也属于逐层凝固方式（图3-20 b）。

如果因铸件断面温度场较平坦(图3-21 a)，或合金的结晶温度范围很宽(图3-21 b)，铸件凝固的某一段时间内，其凝固区域在某时刻

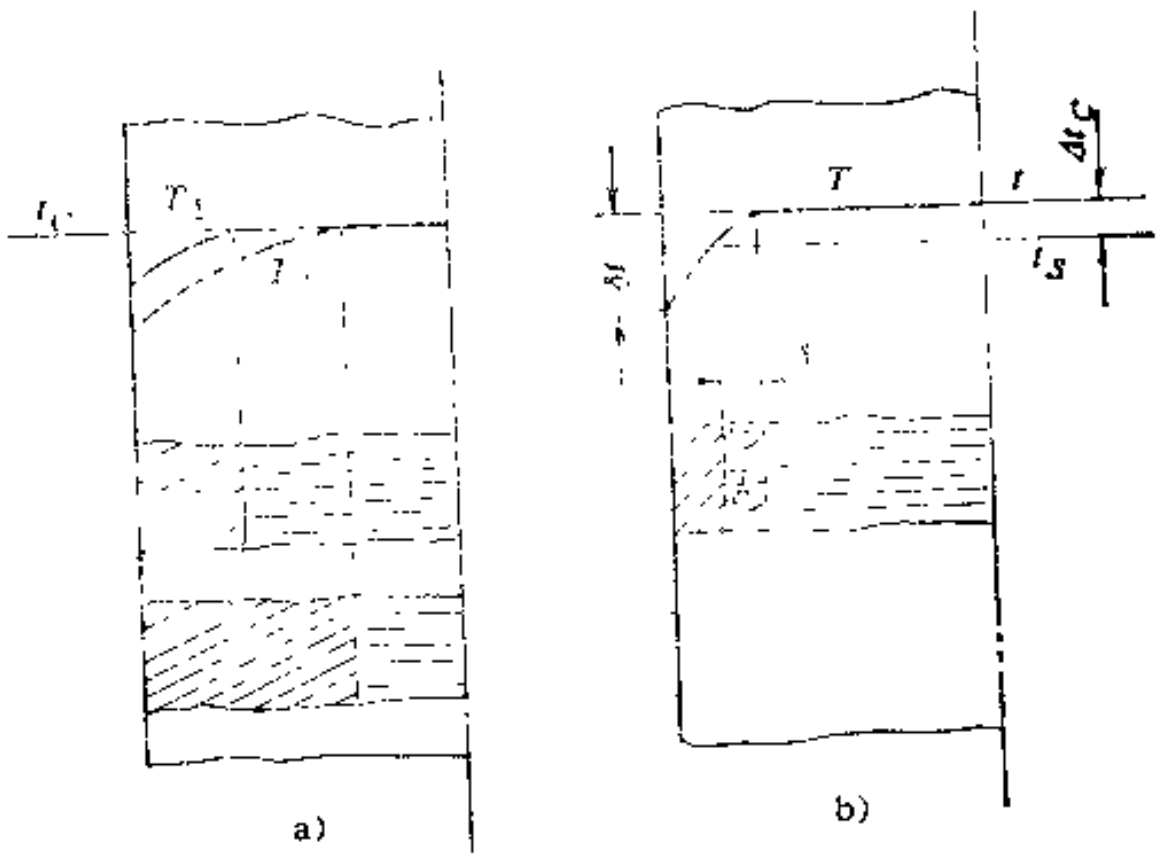


图3-20 "逐层凝固方式"示意图

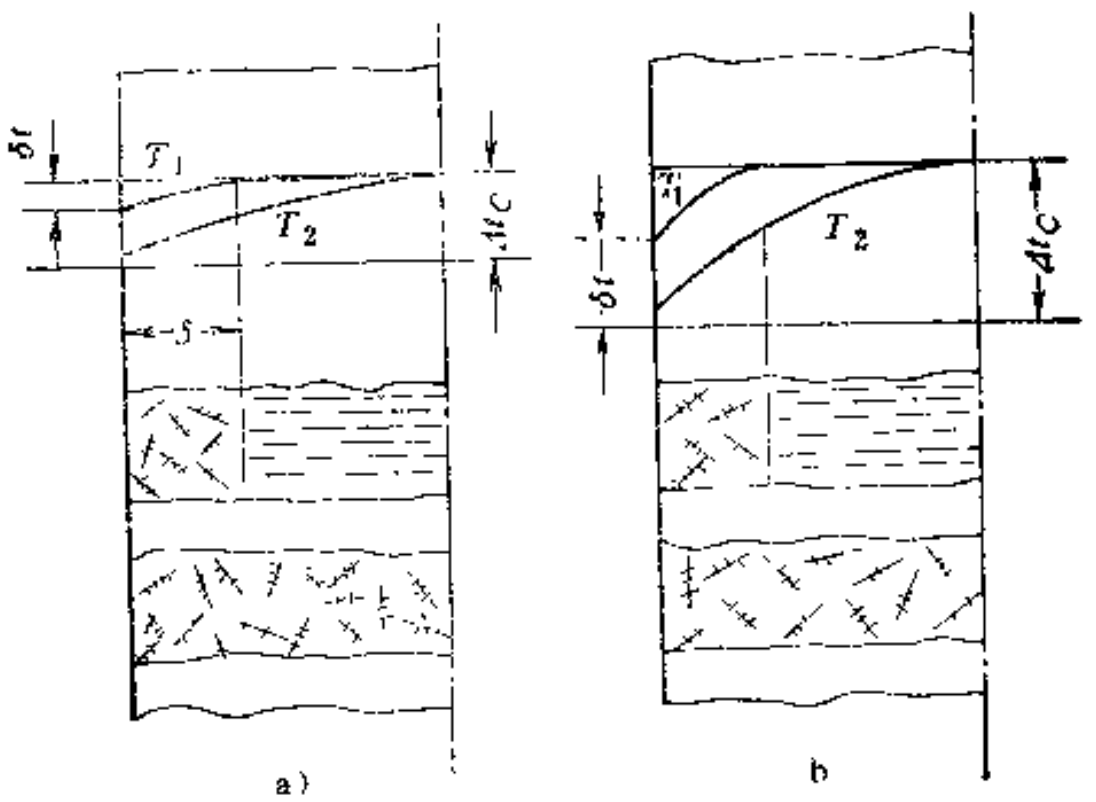


图3-21 "体积凝固方式"示意图

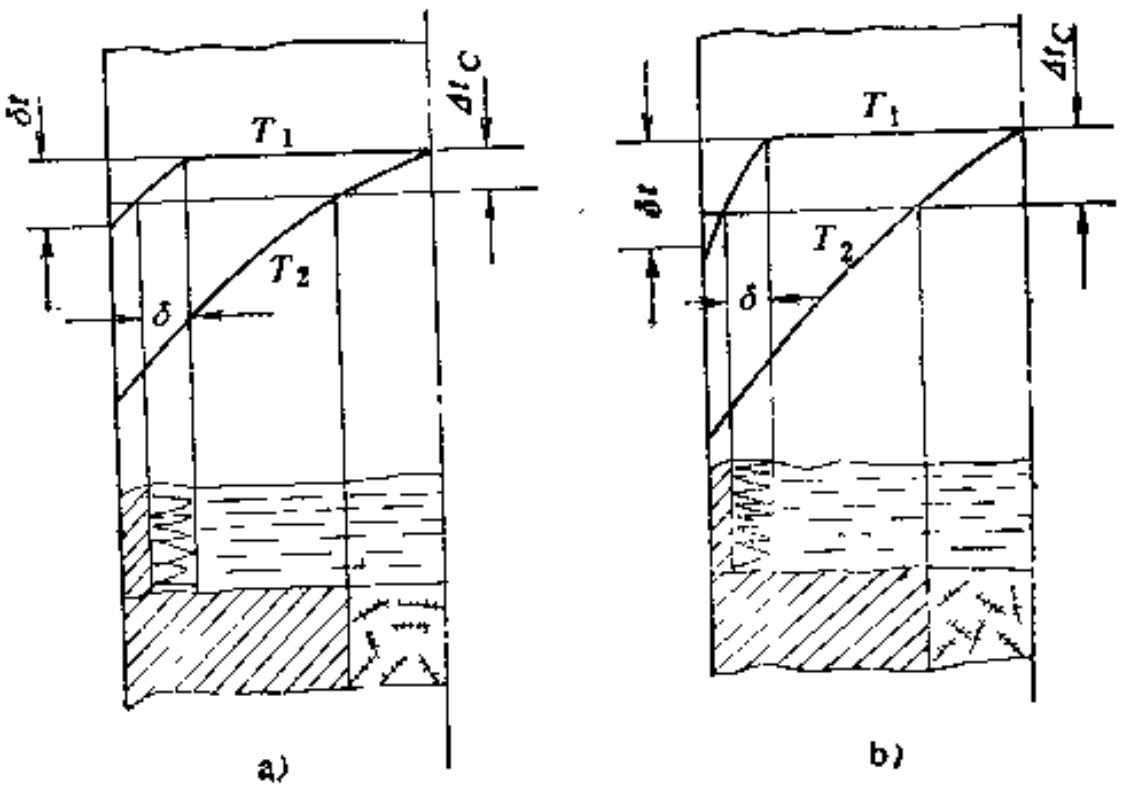


图3-22 "中间凝固方式"示意图

贯穿整个铸件断面时，则在凝固区域里既有已结晶的晶体也有未凝固的液体，这种情况为“体积凝固方式”，或称“糊状凝固方式”。

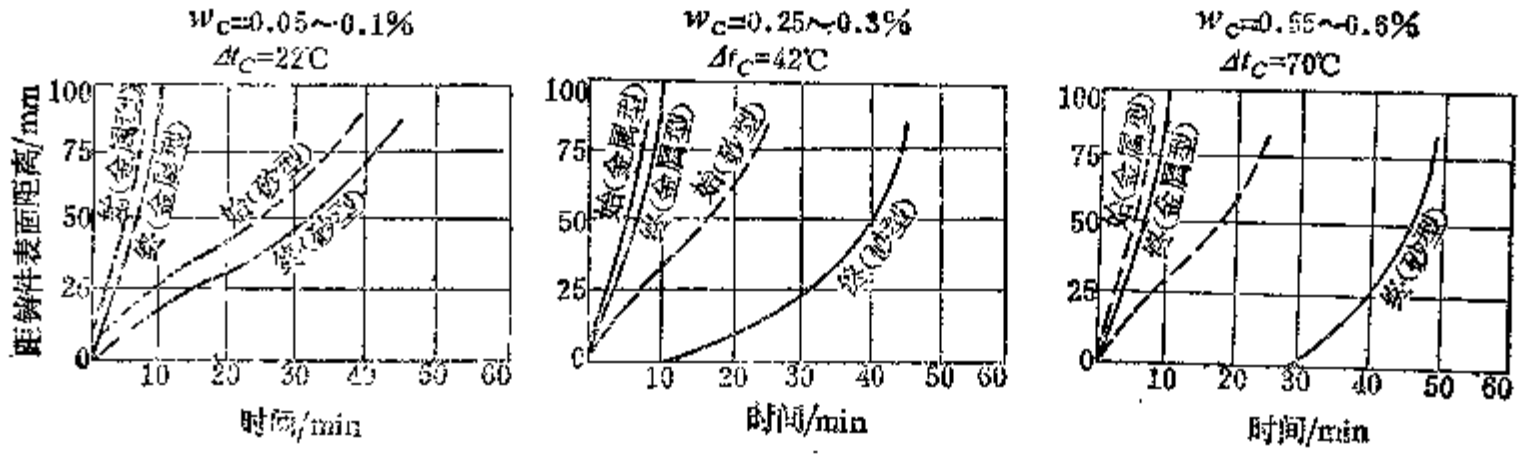
如果合金的结晶温度范围较窄（图3-22 a），或者铸件断面的温度梯度较大(图3-22 b)，铸件断面上的凝固区域宽度介于前二者之间时，则属于“中间凝固方式”。

凝固区域的宽度可以根据凝固动态曲线上的“液相边界”与“固相边界”之间的纵向距离直接判断。因此，这个距离的大小是划分凝固方式的一个准则。如果两条曲线重合在一起——恒温下结晶的金属，或者其间距很小，则趋向于逐层凝固方式。如果二曲线的间距很大，则趋向于体积凝固方式。如果二曲线之间距较小，则为中间凝固方式。

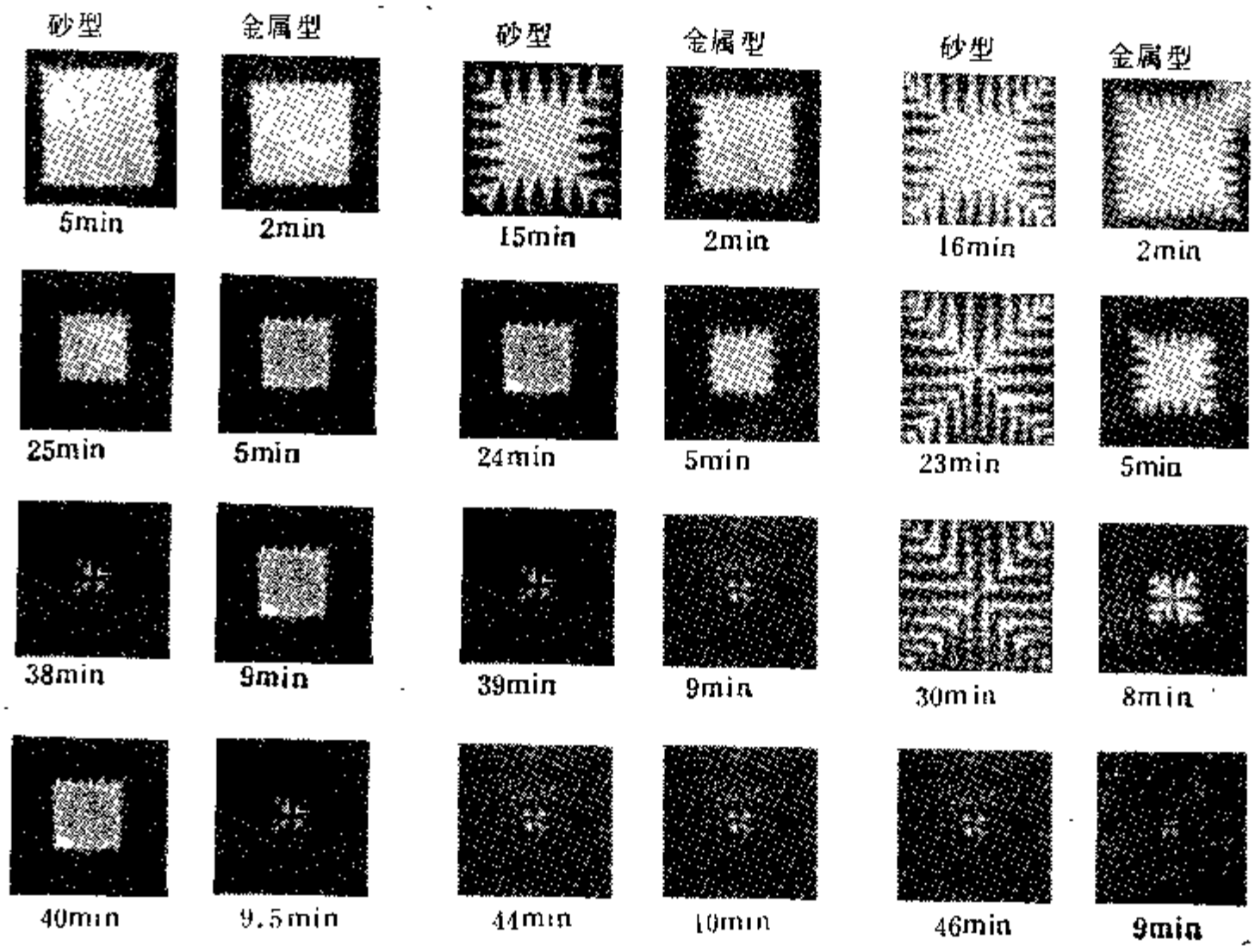
由上述可知，铸件断面凝固区域的宽度是由合金的结晶温度范围和温度梯度两个量决定的。

（1）合金结晶温度范围的影响

在铸件断面温度梯度相近的情况下，凝固区域的宽度取决于合金的结晶温度范围。图3-



a)



b)

图3-23　不同的碳质量分数碳钢的凝固过程

23 a 所示是三种不同碳质量分数的碳钢在砂型和金属型中铸造时测得的凝固动态曲线，图3-23 b 是相对应的凝固过程示意图。

碳质量分数增加，碳钢的结晶温度范围扩大，铸件断面的凝固区域随之加宽。低碳钢在砂型中的凝固近于逐层凝固方式；中碳钢为中间凝固方式；高碳钢近于体积凝固方式。

图3-24为青铜（ZCuSn10Zn2）和黄铜（ZCuZn38）在砂型和金属型中铸造的凝固动态曲线。ZCuSn10Zn2为典型的体积凝固方式，ZCuZn38近于中间凝固方式。

（2）温度梯度的影响

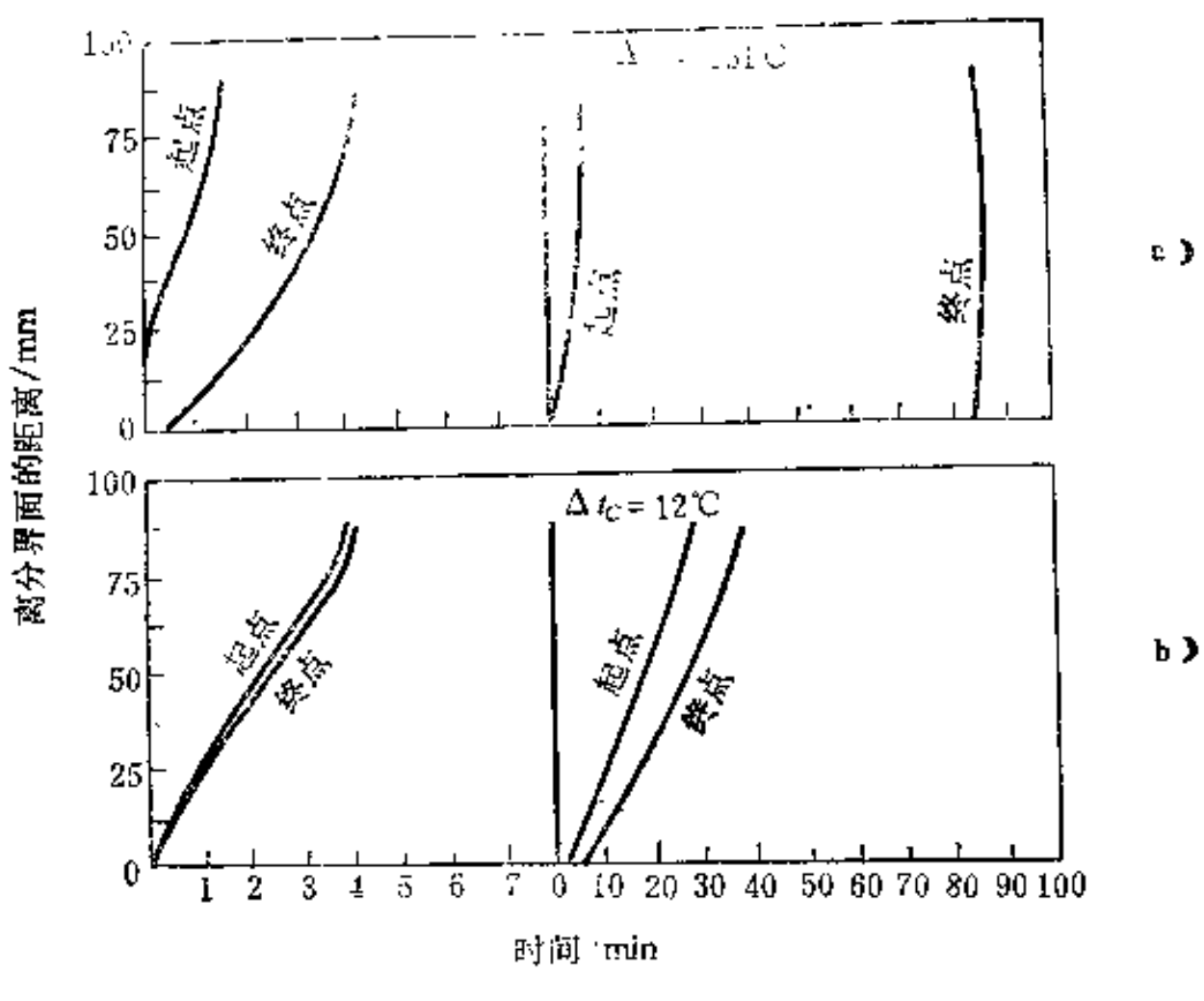


图3-24 ZCuSn10Zn2 和ZCuZn38 合金的凝固过程

（左部为金属型，右部为砂型）

a）为ZCuSn10Zn2合金 b）为ZCuZn38合金

合金的结晶温度范围与其成分有关。当合金成分确定后，合金的结晶温度范围即确定，铸件断面的凝固区域宽度则决定于温度梯度，如图3-21和图3-22所示。梯度很大的温度场，可以使宽结晶温度范围的合金按中间凝固方式凝固（如高碳钢在金属型中凝固），甚至按逐层凝固方式凝固。很平坦的温度场，可以使窄结晶温度范围的合金按体积凝固方式凝固。所以，温度梯度是凝固方式的重要调节因素。

图3-25为工业用铝（$\omega_{Al}=99\%$）在砂型和金属型中铸造时所测得的温度场和动态曲线。将它在砂型中的凝固动态曲线与图3-23中低碳钢的相应曲线比较则可看到，虽然工业纯铝的结晶温度范围约为 6 ℃，比低碳钢（约22℃）小的多，但是低碳钢以逐层凝固方式进行凝固，而工业纯铝却以体积方式进行凝固。其原因是铝的凝固温度低，结晶潜热和导热系数大，铸件断面的温度场平坦。

综上所述，凝固区域的宽度，亦即铸件的凝固方式，是由合金的结晶温度范围 Δt_c 与温度降 δt（可以近似地表示温度梯度）的比值确定的。$\frac{\Delta t_c}{\delta t} \ll 1$ 时，铸件的凝固趋于逐层凝固方式；$\frac{\Delta t_c}{\delta t} > 1$ 时，趋向于体积凝固方式。

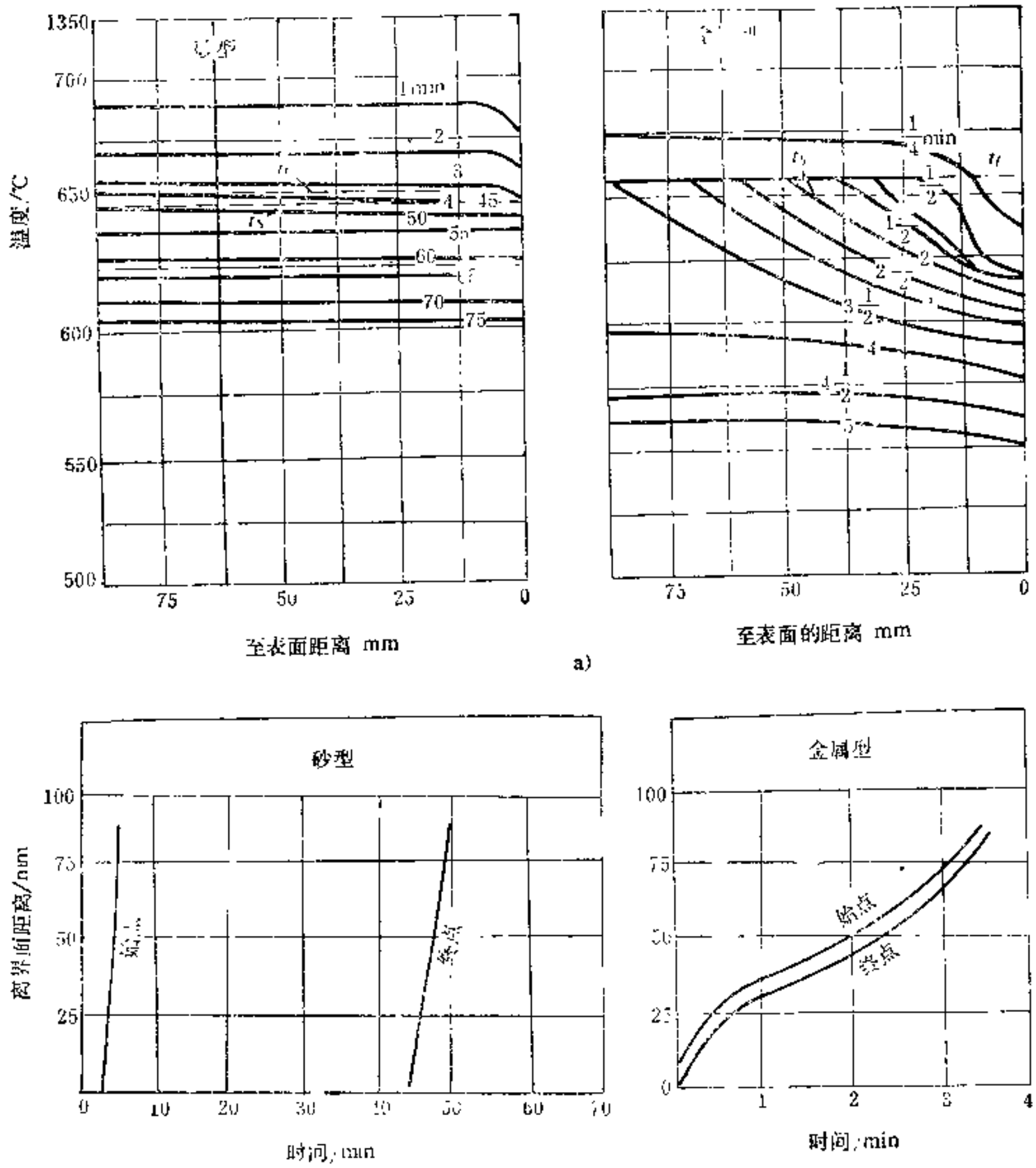


图3-25　工业纯铝铸件断面的温度场（图 a）和凝固动态曲线（图 b）

§3-3　金属的凝固方式与铸件质量的关系

铸件的致密性和健全性与合金的凝固方式密切相关。由上节所述可知，在铸件断面温度场相近的情况下，无论何种合金，它们的结晶温度范围的大小对凝固方式的影响有共同的规律性。根据结晶温度范围将合金分为窄结晶温度范围合金、宽结晶温度范围合金和中等结晶温度范围合金三种类型。下面将分别讨论它们的凝固方式与铸件质量的关系。

一、窄结晶温度范围的合金

这类合金包括纯金属、共晶成分合金和其它窄结晶温度范围的合金，其中一些较重要的合金列于表3-2。

表3-2　几种窄结晶温度范围的合金

纯　金　属	共　晶　类　合　金	窄结晶温度范围合金
工业用铝	共晶成分合金	低碳钢
工业用锌		铝青铜
工业用镉	近共晶成分合金	结晶温度范围小的黄铜

1．纯金属和共晶成分合金

图3-26所示为某些纯金属和共晶成分合金的凝固动态图。这类合金铸件断面上没有液-固共存的凝固区域，是以逐层方式凝固的，如图3-27所示。

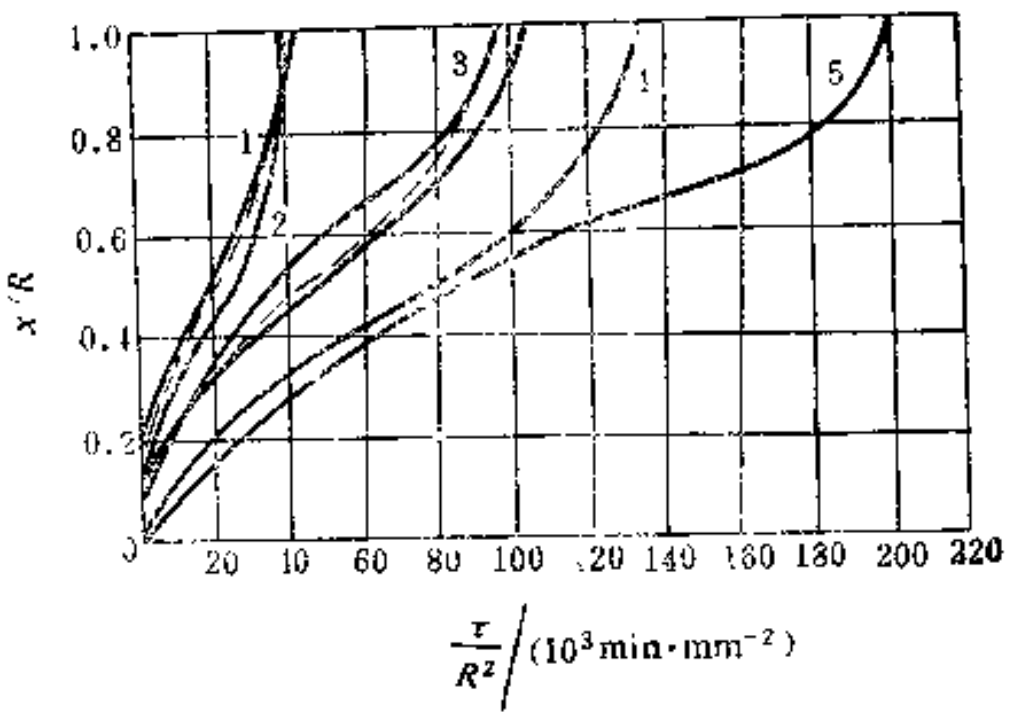


图3-26　几种纯金属和共晶成分合金的凝固动态曲线

1—纯铝　2—纯铜　3—工业纯铁（$w_C=0.04\%$）　4—铝硅共晶合金（$w_{Si}=11.7\%$）　5—共晶铸铁（$w_C=4.3\%$）

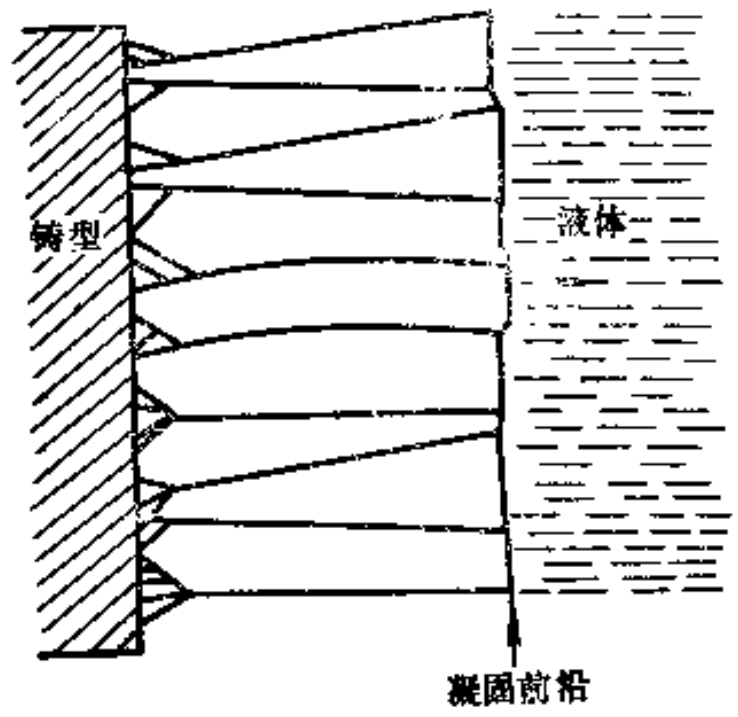


图3-27　纯金属和共晶成分合金的凝固过程

液态纯金属浇入铸型后，首先在型壁处形成一薄层激冷晶，方向有利的晶体沿垂直于型壁的方向生长为紧密排列着的柱状晶。随温度下降，平滑的凝固前沿逐步向中心发展。

共晶成分合金和纯金属一样，在凝固过程中，铸件断面的固体和液体也是由固-液界面分开。

用倾出法实验证实了纯金属和共晶成分合金的这种凝固方式。

2．窄结晶温度范围的合金

这类合金在凝固过程中，铸件断面上的凝固区域很窄，也是逐层凝固方式。它与纯金属的不同之处是凝固前沿不平滑，而为锯齿形。

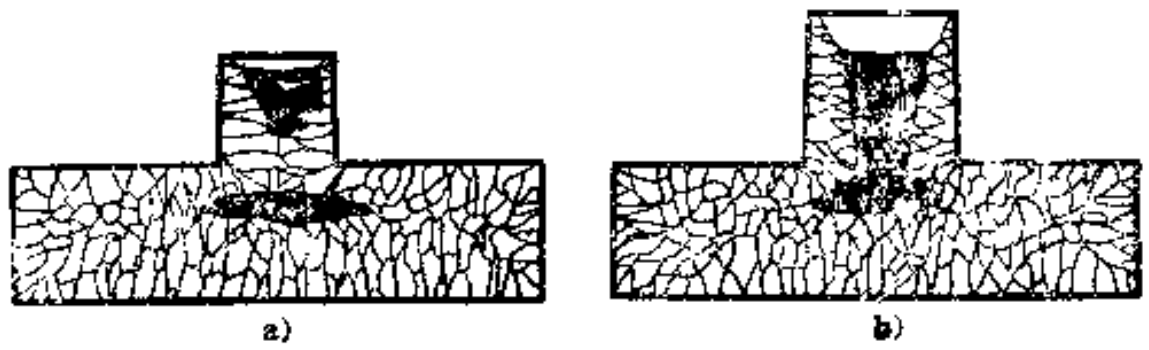


图3-28　逐层凝固方式的缩孔特点

由于纯金属、共晶成分合金和窄结晶温度范围的合金在一般的铸造条件下是以逐层方式凝固的，其凝固前沿直接与液态金属接触。当液态凝固成为固体而发生体积收缩时，可以不断地得到液体的补充，所以产生分散性缩松的倾向性小，而是在铸件最后凝固的部位留下集中的缩孔，如图3-28所示。由于集中缩孔容易消除（如设置冒口），一般认为这类合金的补缩性良好。在板状和棒状铸件上会出现中心线缩孔。

这类合金铸件在凝固过程中，当收缩受阻而产生晶间裂纹时，也容易得到金属液的充

填，使裂纹愈合，所以铸件的热裂倾向性小。

如果这类合金在充型过程中发生凝固时，也具有较好的充型能力。

二、宽结晶温度范围的合金

表3-3为常用的宽结晶温度范围的合金。这类合金铸件的凝固区域宽，液态金属的过冷很小，容易发展成为树枝发达的粗大等轴晶组织。当粗大的等轴晶相互连接以后（固相约占70%），便将尚未凝固的液态金属分割为一个个互不沟通的溶池，最后在铸件中形成分散性的缩孔即缩松，如图3--29所示。对于这类合金铸件采用普通冒口消除其缩松是很困难的，而往往必须采取其它措施，如增加冒口的补缩压力，加速铸件冷却等方法，以增加铸件的致密性。

表3-3　倾向于体积凝固的合金

铝、镁合金	铜　合　金	铁　碳　合　金
铝铜合金 铝镁合金 镁合金	锡青铜 铝青铜 结晶温度范围大的黄铜	高碳钢 球墨铸铁

由于粗大的等轴晶比较早地连成晶体骨架，在铸件中产生热裂的倾向性很大。这是因为，等轴晶越粗大，高温强度就越低；此外，当晶间出现裂纹时，也得不到液态金属的充填使之愈合。

如果这类合金在充填过程中发生凝固时，其充型性能也很差。

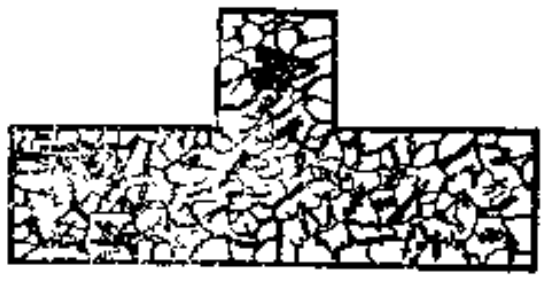


图3-29　体积凝固方式的缩松

应该指出，合金的补缩特性和充型性能是一致的，不仅与凝固方式密切相关，还受初生晶形态的影响。图3-30为两种铝硅合金的凝固动态曲线。从曲线1、2、3可以看出，两种合金具有相似的凝固规律。液相边界迅速到达铸件中心，断面上很大部分布满初生晶而处于凝固状态。初生晶析出以后，存在于其间的共晶液体立即开始共晶转变。凝固初期，由于冷却强度较大，曲线2和3重合在一起。这说明初生晶析出完了，共晶转变也就结束。以后的共晶转变也较缓慢。

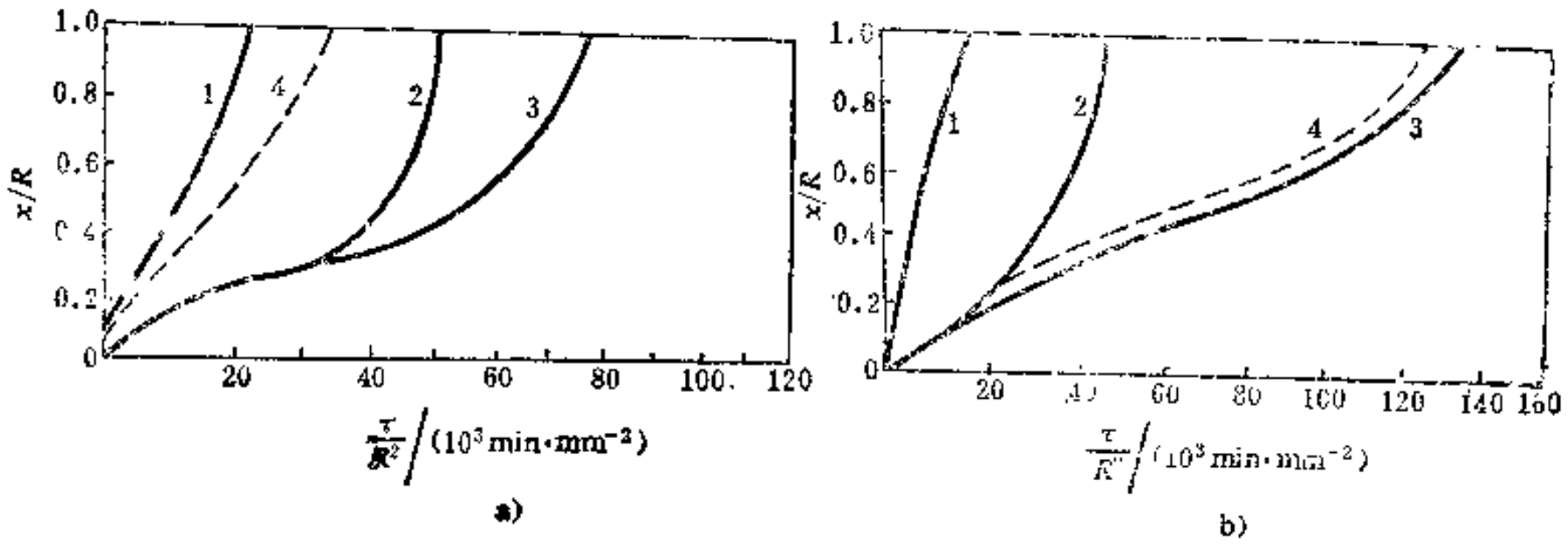


图3-30　铝硅合金的凝固动态曲线

a）$w_{Si}=7.55\%$的亚共晶合金（$\Delta t_C=23℃$）　b）$w_{Si}=15\%$的过共晶合金（$\Delta t_C=73℃$）

1—液相边界　2—初生晶析出终于边界　3—固相边界　4—倾出边界

两种合金的最大差别是倾出边界 4 的位置不同。亚共晶合金的初生 α 相是发达的枝晶，在 α 相析出不到一半时，α 晶体就连成骨架。做倾出法实验时，大量尚未结晶的液体被阻留在骨架之间，所以倾出边界靠近液相边界。过共晶合金的倾出边界和固相边界十分接近。这说明做倾出法实验时，彼此孤立的块状或片状 β 相能随同残余液体一同倾出，而看到的是已经完全凝固的固相边界的晶面。β 相不是发达的枝晶，没有连成骨架的能力，对合金的补缩特性和充型性影响较小。

图3-31 中间凝固方式的缩孔和缩松

相同的情况也存在于Fe-C合金中，过共晶灰铸铁，初生相是石墨，没有连成坚固骨架的能力，倾出边界几乎和固相边界重合。亚共晶灰铸铁的初生相 γ 固溶体是树枝状晶，倾出边界非常接近液相边界。但是，灰铸铁共晶转变时的石墨膨胀作用，使合金具有“自补缩能力”，这是很大的不同点。

三、中等结晶温度范围的合金

这类合金在工业上常用的有中碳钢，高锰钢，一部分特种黄铜和白口铸铁等，凝固区域为中等宽度。它们的补缩特性（图3-31）、热裂倾向性和充型性能介于窄结晶温度范围和宽结晶温度范围合金之间。

§3-4 铸件的凝固时间

铸件的凝固时间，是指从液态金属充满铸型后至凝固完毕所需要的时间；单位时间凝固层增长的厚度为凝固速度。

铸件的凝固控制，实质上是采取相应的工艺措施控制铸件各部分的凝固速度。所以，在设计冒口和冷铁时需要对铸件的凝固时间进行估算，以保证冒口具有合适的尺寸和正确地布置冷铁。对于大型或重要铸件，为了掌握其打箱时间，也需要对凝固时间进行估算。

确定铸件凝固时间的方法，有计算法和实验法两种。

一、凝固时间的理论计算

铸件的凝固时间大体上可分为两个阶段：导出金属液过冷热热量所需的时间(第一阶段)和从液相线温度冷却至凝固完毕的时间（第二阶段)。实际上，这两阶段之间没有严格的界限，而往往在一段时间内是同时进行的。

1. 第一阶段——导出金属液过热热量的时间 τ_1

在 $d\tau$ 时间内，铸件通过表面积 S_1 散出的热量，亦即铸型吸收的热量为 dQ_2：

$$dQ_2 = \alpha_2(t - t_{20})S_1 d\tau \tag{3-25}$$

式中 t ——金属的温度；

t_{20}——铸型温度；

α_2——铸型的换热系数。

$$\alpha_2 = \frac{b_2}{\sqrt{\pi\tau}}$$

代入式（3-25)，得

$$dQ_2 = \frac{b_2}{\sqrt{\pi\tau}}(t - t_{20})S_1 d\tau$$

在该时间内，铸件温度降低dt，放出的热量为dQ_1：

$$dQ_1 = -V_1\rho_1 c_1' dt \tag{3-26}$$

式中 V_1——铸件的体积；

ρ_1——铸件的密度；

c_1'——液态金属的比热容。

因$dQ_1 = dQ_2$，得

$$\frac{d\tau}{\sqrt{\tau}} = -\frac{\sqrt{\pi}\rho_1 c_1'}{b_2}\frac{V_1}{S_1}\frac{dt}{t - t_{20}} \tag{3-27}$$

积分后

$$2\sqrt{\tau} = -\frac{\sqrt{\pi}\rho_1 c_1'}{b_2}\frac{V_1}{S_1}\ln(t - t_{20}) + C$$

当 $\tau = 0$ 时，液态金属的温度等于浇注温度，即 $t = t_{浇}$，所以

$$C = \frac{\sqrt{\pi}\rho_1 c_1'}{b_2}\frac{V_1}{S_1}\ln(t_{浇} - t_{20})$$

故

$$\sqrt{\tau} = -\frac{\sqrt{\pi}\rho_1 c_1'}{2b_2}\frac{V_1}{S_1}\ln\frac{t - t_{20}}{t_{浇} - t_{20}} \tag{3-28}$$

当 $\tau = \tau_1$ 时，金属的温度 t 等于液相线温度t_L，即 $t = t_L$，所以

$$\sqrt{\tau_1} = -\frac{\sqrt{\pi}\rho_1 c_1'}{2b_2}\frac{V_1}{S_1}\ln\frac{t_L - t_{20}}{t_{浇} - t_{20}}$$

或改写为：

$$\sqrt{\tau_1} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{\rho_1 c_1'}{b_2}\frac{V_1}{S_1}\ln\left(1 - \frac{t_{浇} - t_L}{t_{浇} - t_{20}}\right)$$

对数项按级数展开，并略去高次项，上式可简化为

$$\sqrt{\tau_1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{\rho_1 c_1'}{b_2}\frac{V_1}{S_1}\frac{t_{浇} - t_L}{t_{浇} - t_{20}} \tag{3-29}$$

2. 第二阶段——铸件凝固所需的时间 τ_2

对于有结晶温度范围的合金：

在dτ时间内，铸件通过表面积S_1散出的热量，亦即铸型吸收的热量dQ_2：

$$dQ_2 = \frac{b_2}{\sqrt{\pi\tau}}(t - t_{20})S_1 d\tau$$

在该时间内铸件温度降低dt，铸件放出的热量dQ_1为

$$dQ_1 = -V_1\rho_1 c_1^* dt$$

$$c_1^* = c_1' + \frac{L}{t_L - t_S}$$

式中 c_1^*——当量比热容；

L——结晶潜热；

t_L——液相线温度；

t_S——固相线温度。

因$dQ_1 = dQ_2$，积分后得

$$2\sqrt{\tau} = -\frac{\sqrt{\pi}\rho_1 c_1^*}{b_2}\frac{V_1}{S_1}\ln(t - t_{20}) + C$$

当 $\tau = 0$ 时，$t = t_L$，可求得积分常数 C；且 $\tau = \tau_2$ 时，$t = t_S$，则得到

$$\sqrt{\tau_2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\rho_1 c_1^*}{b_2} \frac{V_1}{S_1} \frac{t_L - t_S}{t_L - t_{20}} \tag{3-30}$$

对于在恒温下结晶的金属：

$$\sqrt{\tau_2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\rho_1 L}{b_2} \frac{V_1}{S_1} (t_C - t_{20}) \tag{3-31}$$

式中 t_C——金属的结晶温度。

铸件的凝固时间 τ：

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \tag{3-32}$$

铸件凝固后冷却至打箱时间 τ_3，可根据类似的热平衡方程式求出：

$$\sqrt{\tau_3} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\rho_1 c_1}{b_2} \frac{V_1}{S_1} \frac{t_S - t_H}{t_S - t_{20}} \tag{3-33}$$

铸件浇注后至打箱所需的时间为

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \tag{3-34}$$

铸件的凝固时间 τ，也可以根据下述简化的方法求得

对式（3-7）在 $x = 0$ 处求导：

$$\left[\frac{\partial t_2}{\partial x}\right]_{x=0} = (t_{20} - t_F) \frac{1}{\sqrt{\pi a_2 \tau}}$$

根据傅里叶定律，得

$$\frac{\partial q'}{\partial \tau} = \frac{\lambda_2 (t_F - t_{20})}{\sqrt{\pi a_2 \tau}} = \frac{b_2 (t_F - t_{20})}{\sqrt{\pi \tau}} \tag{3-35}$$

上式积分后求得铸型单位面积在 τ 时间内所吸收的热量 q'：

$$q' = \frac{2 b_2}{\sqrt{\pi}} (t_F - t_{20}) \sqrt{\tau} \tag{3-36}$$

铸型通过整个工作表面积 S_1 在 τ 时间内吸收的总热量 Q'：

$$Q' = \frac{2 b_2}{\sqrt{\pi}} (t_F - t_{20}) S_1 \sqrt{\tau} \tag{3-37}$$

在同一时间内，铸件放出热量 Q''：

$$Q'' = V_1 \rho_1 [L + c_1 (t_{浇} - t_S)] \tag{3-38}$$

因为 $Q' = Q''$，得

$$\sqrt{\tau} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\rho_1}{b_2} \frac{V_1}{S_1} \frac{L + c_1 (t_{浇} - t_S)}{t_F - t_{20}} \tag{3-39}$$

对铸件的凝固时间进行理论计算，必须知道铸件和铸型的热物理参数、金属液的浇注温度、铸型的初始温度和铸件-铸型的界面温度等，计算式比较烦杂。而且，理论计算式是对过程进行许多简化和假设推导的，仍然是近似的计算，在实际当中应用较少。

二、经验计算法

1. “平方根定律”计算法

铸型单位面积、在 τ 时间内从铸件吸收的热量 q' 已由公式（3-36）给出：

$$q' = \frac{2 b_2}{\sqrt{\pi}} (t_F - t_{20}) \sqrt{\tau}$$

在此时间内铸件凝固了 ξ 厚度，所放出的热量q''为

$$q'' = \xi\rho_1[L + c_1(t_{浇} - t_S)]$$

$q' = q''$，得

$$\xi = \frac{2b_2(t_F - t_{20})}{\sqrt{\pi}\rho_1[L + c_1(t_{浇} - t_S)]}\sqrt{\tau} \tag{3-40}$$

令

$$K = \frac{2b_2(t_F - t_{20})}{\sqrt{\pi}\rho_1[L + c_1(t_{浇} - t_S)]} \quad (单位\ m/s^{\frac{1}{2}})$$

则

$$\xi = K\sqrt{\tau} \quad (单位\ m) \tag{3-41}$$

$$\tau = \frac{\xi^2}{K^2} \quad (单位\ s) \tag{3-42}$$

式（3-42）为“平方根定律”，即凝固层厚度 ξ 与凝固时间 τ 的平方根成正比。式中K称为铸件的“凝固系数”，是最初单位时间内的凝固厚度$\{\tau\}_m = 1$ 时，$\{\xi\}_m = \{K\}_{m \cdot s^{-\frac{1}{2}}}$。从$K$的定义式可看出，$K$值与许多因素有关，在实际中常用实验方法测得。

用公式（3-41）可以计算在时间 τ 内凝固层厚度，即等固相线在铸件中的近似位置。

根据（3-41）可求出铸件的凝固速度，亦即“等固相线”向铸件中心的推进速度：

$$v = \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{1}{2}\frac{K}{\sqrt{\tau}} \tag{3-43}$$

图3-32是根据公式（3-41）和（3-43）得出的凝固层厚度 ξ 和凝固速度 v 与时间 τ 的关系曲线。可以清楚地看出，$\xi - \tau$ 呈抛物线关系，凝固初期增长很快，以后逐渐缓慢；在浇注后最初瞬间 v 值很大，过一段时间凝固速度急剧下降，以后则变化很小。

实际上，铸件在凝固过程中并非自始至终遵循平方根定律，而在凝固末期凝固速度有加速现象，如曲线上端的虚线所示。这是因为在凝固末期，铸件中心剩余的液态金属体积与其散热表面积之比，远远小于凝固初期的比值。

平方根定律在推导时对凝固过程做了下列假设：

1）金属和铸型接触面是无限大的平面，铸件和铸型的壁厚都是半无限大的；

2）与金属液接触的铸型表面温度，浇注后立即达到金属表面温度，且以后保持不变；

3）凝固是在恒温下进行的；

4）除结晶潜热外，在凝固过程中没有任何其它热量析出，如化学反应热等；

5）铸型和金属的热物理性质不随时间变化；

6）由于金属液对流作用所引起的温度场的改变略去不计。

但是，实际铸件和铸型都是有限体；铸件表面除大平板外，不能看成无限大平面，亦即

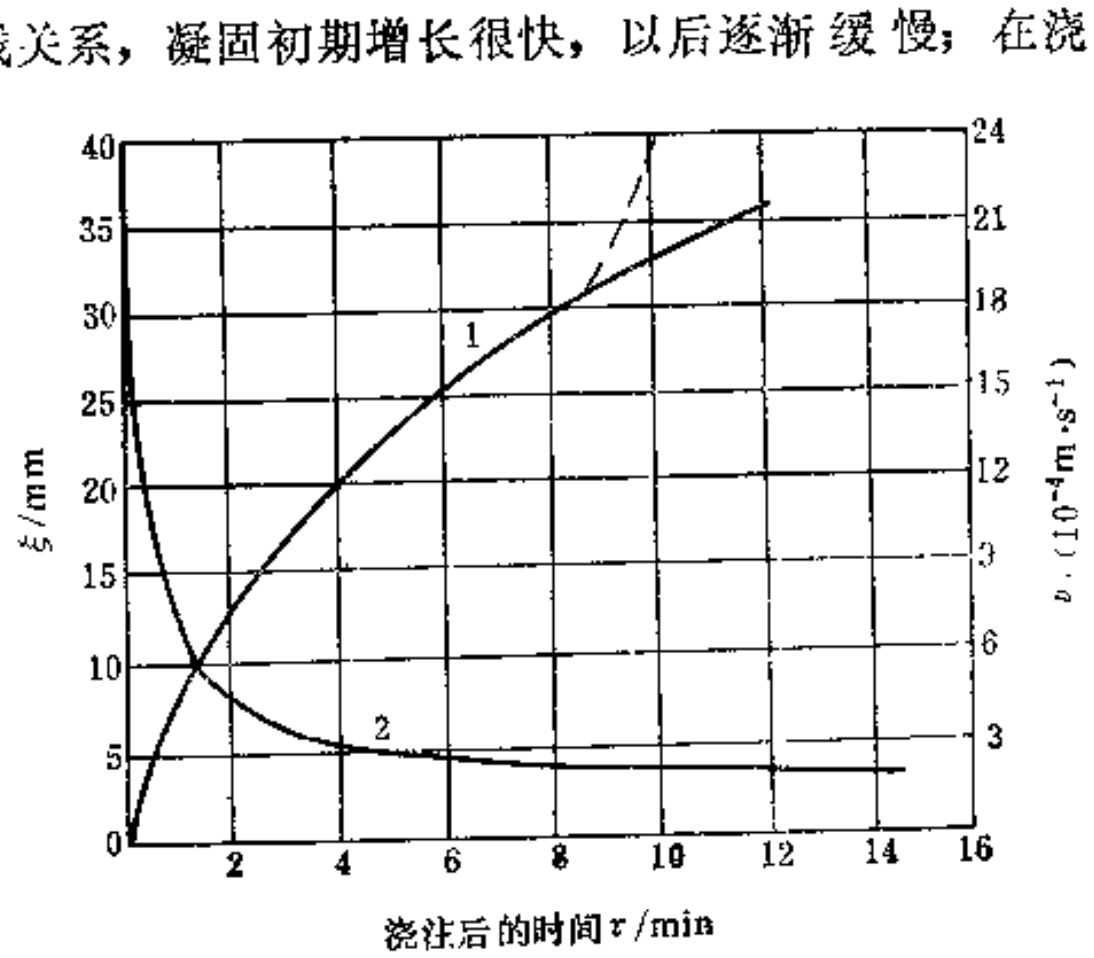


图 3-32

1—$\xi - \tau$ 曲线 2—$v - \tau$ 曲线

不能看成是一维的传热过程，而表面曲度、边缘效应影响很大；铸型-铸件分界面的温度不可能恒定；铸型和金属的热物理参数是随温度变化的。所以，平方根定律有很大的近似性，比较适用于大型平板类、结晶间隔小的合金铸件。对于这类铸件，用平方根定律计算的凝固时间和实验结果很接近。这说明平方根定律虽然有其局限性，但还是反映了凝固过程的一些基本规律，所以它仍是计算铸件凝固时间的基本公式。许多其它计算方法，都是在它的基础上发展的。

研究铸件凝固过程的实验方法常用的有两种：测温法和残余液体倾出法（简称倾出法）。测温法在前面已介绍过。

倾出法是研究铸件凝固过程应用最早的一种方法。这种方法简单，用同一个模样（通常是形状简单的球形或圆柱形模样）制造几个铸型，将同一炉液态金属在同一浇注温度下注入所有铸型中，经过不同时间间隔，分别把铸型翻转过来，或把预先嵌在铸型下部的泥塞拔掉，使铸型中尚未凝固的残余液态金属流出，留下一层固态硬壳。在理论上，每个硬壳的厚度就是从浇注到倾出这一段时间内的凝固层厚度，测量各铸型中凝固层的厚度，即可得到铸件凝固层厚度与凝固时间的关系曲线和铸件的凝固系数。图 3-33 所示的是用此法所得结果的实例。

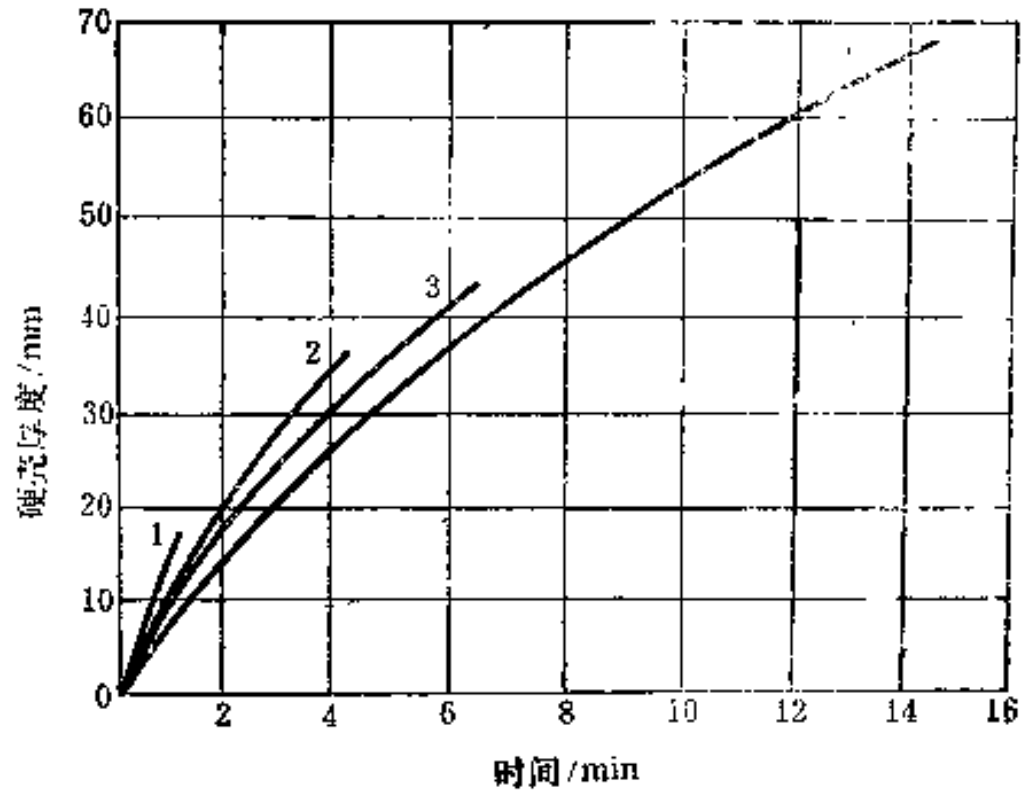


图3-33　钢球的凝固速度

1—ϕ76.2mm　2—ϕ114.3mm　3—ϕ152.4mm　4—ϕ228.6mm

这种方法的优点是简单易行，直观性强，可以测定各种合金的凝固系数，研究各个时期的固相组织，把倾出的液态金属液淬，还可以研究液相结构。但是，由于这种方法存在很多缺点，在近期的研究中应用较少。首先，应用这种方法只能测量一种量，即铸件凝固速度，而对其它一些重要问题，如凝固时铸件内部的温度分布情况，则不能提供资料。其次，应用这种方法只限于铸件凝固的初期，因为到了凝固后期，就不能打穿铸件的固态硬壳，或者另外保持一条通道到铸件内部的液体里。因此，铸件中心部分仍处于液态的金属就不能倾出，也就得不到完整的数据。

这个方法的最大缺点是，对于具有结晶温度范围的合金，即使 Δt_c 不大，实验结果也会产生较大的误差。因为留下的固态硬壳中还会有一定数量的液态金属被枝晶阻拦，倾倒不出来，而倾出的液态金属中又可能含有尚未连成骨架的晶体。所以它不能真实地反映这类合金凝固过程的实际情况。尤其是当合金的结晶温度范围大时，液固两相共存的区域较宽，真实的凝固层更难测量准确。例如，对结晶温度范围较大的铝合金，有时在翻转时型内所有金属都流出来，或者尽管铸件显然没有完全成为固体，而金属却完全留在铸型里。这种方法只适用于纯金属和结晶温度范围很小的合金。表3-4是用实验方法测得的几种合金的 K 值，可供参考。

2. “折算厚度”法则

体积为 V，和表面积为 S 的铸件，其完全凝固时间 τ，已由公式（3-39）给出：

表3-4　几种合金的凝固系数

材　　质	冷　却　条　件	凝固系数/($cm \cdot min^{-\frac{1}{2}}$)
灰　铸　铁	砂　　型	0.72
	金　属　型	2.2
可　锻　铸　铁	砂　　型	1.1
	金　属　型	2.0
铸　　钢	砂　　型	1.7
	金　属　型	2.6
黄　　铜	砂　　型	1.8
	金　属　型	3.8
	水　冷　铜　型	4.2
铸　　铝	金　属　型	3.1

$$\sqrt{\tau} = \frac{\sqrt{\pi}\,\rho_1}{2b_2}\,\frac{L + c_1(t_{\text{浇}} - t_S)}{t_F - t_{20}}\,\frac{V_1}{S_1}$$

将凝固系数K的定义式代入，得

$$\tau = \frac{1}{K^2}\left(\frac{V_1}{S_1}\right)^2 = \frac{R^2}{K^2} \tag{3-44}$$

式中，R为铸件的折算厚度。

式（3-44）即为所谓的计算铸件凝固时间的“折算厚度法则”，它也可以直接从“平方根定律”导出。由于“折算厚度法则”考虑了铸件形状这个主要影响因素，所以更加接近实际，是对“平方根定律”的一个发展。

表3-5是在干砂型中浇注的不同形状铸钢件的凝固时间的实验结果。

表3-5　不同形状铸钢件的凝固时间

铸件的外形和大小	体　积 V/cm^3	重　量 G/kg	散热表面 S/cm^2	当量厚度 R/cm	最初1 min内铸钢件的凝固量		凝固时间 τ/min
					m/kg	ξ/cm	
球形 d =152.4mm	1852	14.5	729	2.54	2.75	360	7.2
圆柱 d =108mm h =203mm	1852	14.5	872	2.13	3.25	425	4.7
立方柱体 a =92mm h =219mm	1852	14.5	976	1.90	3.65	475	3.6
板 a =57mm b =159mm l =203mm	1852	14.5	1059	1.73	4.35	565	2.7
板 a =35.5mm b =255mm l =203mm	1852	14.5	1374	1.35	6.00	775	1.5

由表中数据可见，结构形状不同的铸钢件，虽然其体积和重量相同，但由于散热表面积不相等，即折算厚度不等，凝固时间相差很大。在体积相同的条件下，球形铸件散热面积最小，折算厚度最大，其凝固时间最长，而板形铸件的凝固时间最短。因此，球形冒口是一种最合理的冒口形状，在造型条件允许的情况下，应采用球形冒口。

图 3-34 是各种形状的铸钢件（重量从10kg 到 65 t ）的实测凝固时间与“折算厚度”关系。可见，无论铸件的重量如何，只要它们的“折算厚度”相等，其凝固时间就相等或相近。

例如，80×400×600mm 的平板，直径150mm、高800mm 的圆柱体和直径 229mm 的球形铸件，其重量分别为150kg、110kg、50kg，由于它们的“折算厚度”大致相等，凝固时间也大致相等。

应用折算厚度法则计算铸件凝固时间时，可将复杂的铸件化分为简单的平板、圆柱、球、长方体、立方体的组合，分别计算各简单体的折算厚度，其中 R 最大的简单体的凝固时间即为铸件的凝固时间。折算厚度法则也是近似的计算方法，对于大平板、球和长的圆柱体比较准确。对于矩形粗的杆和立方体铸件，由于边缘和棱角散热效应的影响较大，计算结果一般要比实际凝固时间长10～15%。如果被金属包围的型芯，其直径或厚度较小时，因型芯很快就达到热饱和，与型芯接触的铸件表面，可不纳入铸件散热面积。

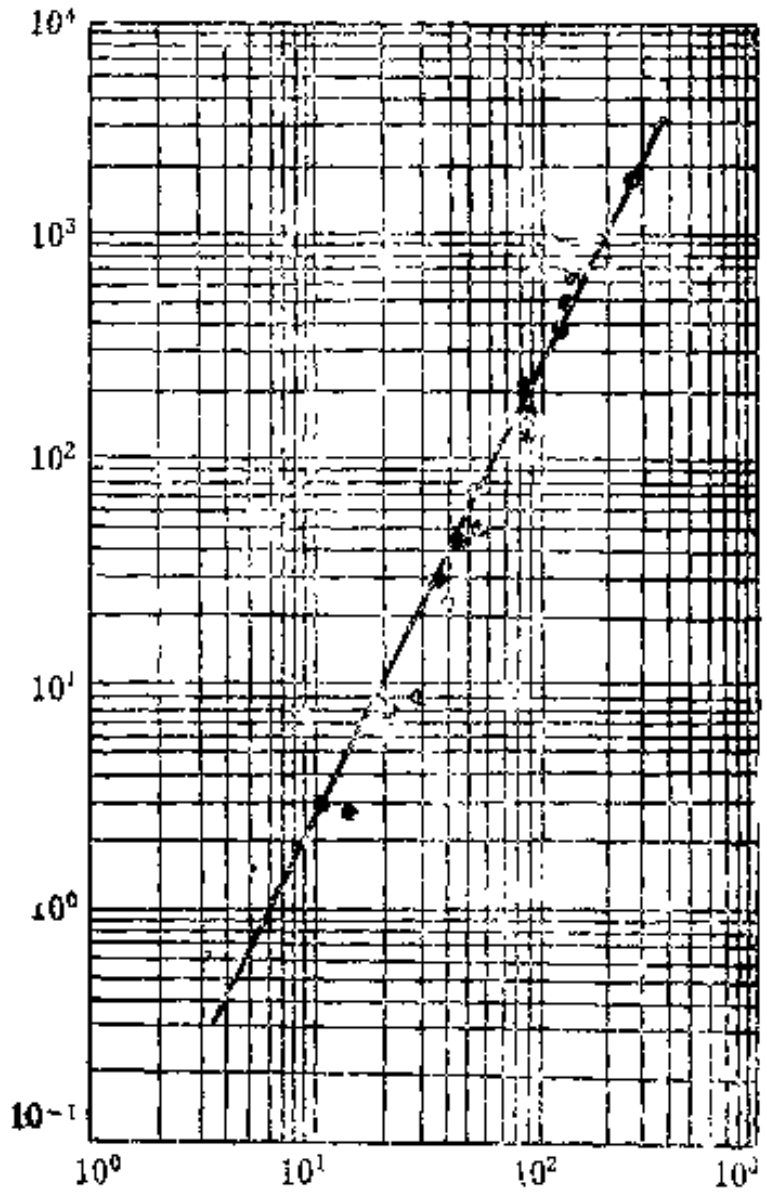


图3-34　铸钢件的 τ - R 图表

在实际生产中，为了控制铸件的凝固方向并不需要计算出铸件结构上各部分的凝固时间，只比较它们的折算厚度即可。同样，在设计冒口时，也不需要计算被补缩部位和冒口的凝固时间，只要它们的折算厚度满足一定的比例关系即可。

凡是增加铸件冷却强度的因素，皆影响铸件的凝固时间，在第一节中已对这些因素进行了分析，不再重述。

思考与练习

1. 试分析铸件在砂型、金属型，保温铸型中凝固时的传热过程，并讨论在上述几种情况影响传热的限制性环节及温度场的特点。

2. 试应用凝固动态曲线分析铸件的凝固特征。根据铸件的凝固动态曲线能否判断其停止流动的过程？

3. 试证明铁在 T_E 点浇入铝制铸型中，铝铸型内表面不会熔化。

4. 用莫尔斯诺夫定律计算铸件的凝固时间时，误差来源于哪几方面？半径相同的圆柱和球哪个误差大？大铸件与小铸件哪个误差大？金属型和砂型哪个误差大？

5. 在下列三种情况下求直径为 100mm 的纯铁球的凝固时间，

1）无过热在砂型中凝固；

2）无过热在铁型中凝固；

3）过热 100℃在砂型中凝固；

4）试分析哪一种情况误差大？

6. 生产厚 250mm 厚的铝板，在无过热情况下注入砂型。

1）求凝固时间；

2）用数学分析法求距铸件表面 62.5mm 和热中心两点的冷却曲线；

3）试用数值计算法求上述两点的冷却曲线。

7. 一面为砂型而另一面为某种专用材料制成的铸型中浇注厚为 50mm 的铝板，浇注时无过热。凝固后检验其组织，在位于砂型 37.5mm 处发现轴线缩松，计算专用材料的蓄热系数。

8. 对下列金属试样绘制出凝固层厚度与凝固时间的关系曲线。

1）纯铁液无过热注入砂型；

2）纯铝液无过热注入砂型；

3）纯铁液注入 800℃的保温铸型中；

4）纯铝液注入石膏型中；

5）试分析影响 $\xi-\sqrt{\tau}$ 曲线的因素。

9. 已知厚为 50mm 的板形铸件在砂型中的凝固时间为 6 min，在保温铸型中的凝固时间为 20min，如采用复合铸型（即一面为砂型，另一面为保温铸型），欲在切削后得到 47mm 厚的致密板件，铸件厚最少应为多大？

10. 试确定如下两种铸件的凝固时间（均为无过热注入砂型）：

1）厚为 100mm 的板形铸件；

2）直径为 100mm 的球形铸件；

3）比较计算结果并讨论之。

11. 如何将一个圆柱体铸件的凝固温度场解析，转化成二维导热问题进行计算？

12. 试计算无限大平板铸钢件的温度场。铸件的热物性值为 $\rho_1=7.6\,g/cm^2$，$c_1=0.67\,J/(g\cdot℃)$，$\lambda_1=0.301\,J/(cm\cdot s\cdot℃)$，凝潜热 $L=272\,J/g$，固、液两相线温度为 $t_S=1470℃$，$t_L=1520℃$。砂型的热物性值为 $\rho_2=1.6\,g/cm^3$，$c_2=1.09\,J/(g\cdot℃)$，$\lambda_2=0.0117\,J/(cm\cdot s\cdot℃)$。砂型初始温度为 0℃，浇注温度为 1550℃。铸件-铸型间的等效换热系数 $h=0.209\,J/(cm^2\cdot s\cdot℃)$。忽略砂型与大气的换热。铸件壁厚为 100mm，两侧砂型壁厚均为 100mm。

参 考 文 献

〔1〕 李庆春等，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1982

〔2〕 南京工学院铸冶教研组，铸造合金原理，中国工业出版社，1961

〔3〕 十四院校铸造专业教材联合编写组，铸造工艺学（工艺基础部分），1977

〔4〕 《铸造工艺学》联合编写组，铸造工艺基础，北京出版社，1979

〔5〕 R. W. Ruddle, The Solidification of Castings, London, 1957, 中译本，中国工业出版社，1963

〔6〕 А. И. Вейник, Теория затвердевания отливки, МАШГИЗ, 1960

〔7〕 А. М. Вейник, Тепловые основы теории лится, МАШГИЗ, 1953

〔8〕 В. А. Ефимов, Разливка и кристаллизация стали, «Металлургия», 1976

〔9〕 千千岩健儿，鋳造工学，朝仓書館，1966

〔10〕 张毅，王君卿，杨恩长等，铸件凝固过程热场电子计算机数学模拟，全国铸造学会铸造工艺及造型材料学组第二次学术会议论文，1979

〔11〕 郭可钫，金俊泽等，"大型螺旋桨凝固过程数字模拟"．全国铸造学会铸造工艺及造型材料学

组第二次学术会议论文，1979

〔12〕 Б·Б·Гуляев, Литейные процессы, МАШГИЗ, 1960

〔13〕 梅田晃由，铸物，No. 12, 1974

〔14〕 植田昭二，小野修二，铸物，No. 9, 1975

〔15〕 Jura 等，The Mathematical Modelling of Solidifying and Cooling of Complex Casting, 45th International Foundry Congress

〔16〕 I. Minkoff 等，Application of Computer Methods in Castings Technology, 43th International Foundry Congress

〔17〕 梁昆森，数学物理方法，人民教育出版社，1978

〔18〕 И·Ляжибыл, Теория литейных процессв, Издательство《МИР》, 1967

〔19〕 H. F. Bishop, F. A. Brandt and W. S. Pellini, Trans. Amer. Found. Soc., 59, 1951

〔20〕 H. F. Bishop and W. S. Pellini, Foundry No. 2, 1952

〔21〕 F. A. Brandt, H. F. Bishop and W. S. Pellini, Trans. Amer. Found. Soc., 62, 1954

〔22〕 R. P. Dunphy, C. G. Ackerlind and W. S. Pellini, Foundry No6, 1954

〔23〕 大中逸雄，计算机传热，凝固解析入门，1985

〔24〕 克罗夫特D. R等，传热的有限差分方程计算，冶金工业出版社，1982

〔25〕 安阁英，徐东，铸件温度场计算机数值模拟中的几个问题，哈工大学报，增刊，1985

〔26〕 安阁英，徐东，铸件凝固冷却过程中温度场的有限元法计算，中国工程物理学会第五届年会论文，1985

第四章　液态金属结晶的基本原理

到目前为止，除了少数合金能在超高速冷却条件下（10^6～10^8℃/ s）凝固成非晶态外，几乎所有的液态金属（包括合金）在通常的冷却条件下都转变成晶体。液态金属转变成晶体的过程称为液态金属的结晶或金属的一次结晶。

液态金属的结晶过程决定着铸件凝固后的结晶组织，并对随后冷却过程中的相变、过饱和相的析出及铸件的热处理过程产生极大的影响。此外，它还影响到结晶过程中的其它伴生现象，如偏析、气体析出、补缩过程和裂纹形成等。因此对铸件的质量、性能以及其它的工艺过程都具有极其重要的作用。

本章从热力学和动力学的观点出发，通过生核和生长过程阐述液态金属结晶的基本规律，从而为后续章节的学习奠定基础。

§4-1　液态金属的结晶过程

一、液态金属结晶的热力学条件

液态金属结晶是一种相变。根据热力学分析，它是一个降低体系自由能的自发进行的过程。体系体积自由能 G_V 可用下式表示：

$$G_V = H - TS = E + pV - TS \qquad (4\text{-}1)$$

式中　H——热焓；

T——热力学温度；

S——熵值；

E——内能；

p——压力；

V——体积。

结晶过程可以认为是在恒压下进行的。故有

$$\left(\frac{\partial G_V}{\partial T}\right)_{p=常数} = -S$$

因而体积自由能随着温度的升高而降低，其降低速率取决于熵值的大小。

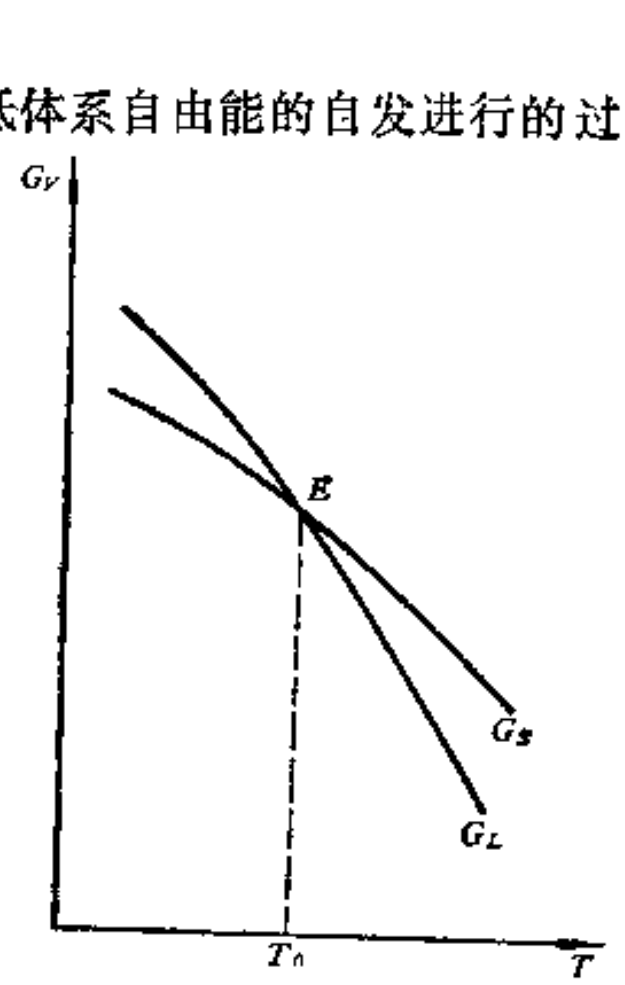


图4-1　纯金属液、固两相体积自由能与温度的关系

纯金属液、固两相体积自由能 G_L 和 G_S 随温度而变化的情况如图 4-1 所示。由式（4-1）可知，在低温下，自由能的数值主要取决于内能 E。由于高度有序的晶体结构具有更低的内能，因此在低温下固相自由能 G_S 低于液相自由能 G_L；但由于结构高度紊乱的液相具有更高的熵值，自由能 G_L 将以更大的速率随着温度的上升而下降，并于某一温度 T_0处与曲线 G_S 相交。

当 $T = T_0$时，$G_L = G_S$，固、液两相处于平衡状态。T_0即为纯金属的平衡结晶温度；当 $T > T_0$时，$G_L < G_S$，液相处于自由能更低的稳定状态，结晶不可能进行；只有当 $T < T_0$时，

$G_L > G_S$，结晶才可能自发进行。这时两相自由能的差值ΔG_V就构成了相变（结晶）的驱动力。

$$\Delta G_V = G_L - G_S = (H_L - H_S) - T(S_L - S_S)$$

一般结晶都发生在熔点附近，故焓与熵随温度而变化的数值可以忽略不计。则

$$H_L - H_S = L,\quad S_L - S_S = \Delta S$$

式中　L——结晶潜热；

ΔS——熔化熵。

当$T = T_0$时

$$\because \quad (\Delta G_V)_{T=T_0} = L - T\Delta S = 0$$

$$\therefore \quad \Delta S = L/T_0$$

因而

$$\Delta G_V = L\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) = \frac{L\Delta T}{T_0} \tag{4-2}$$

式中，$\Delta T = T_0 - T$为过冷度。

对于给定的金属，L与T_0均为定值，故ΔG_V仅与ΔT有关。因此，液态金属结晶的驱动力是由过冷提供的。过冷度越大，结晶驱动力也就越大；过冷度为零时，驱动力就不复存在。所以液态金属不会在没有过冷度的情况下结晶。

二、液态金属的结晶过程

根据相变动力学理论，金属原子在驱动力ΔG_V的作用下，从高自由能G_L的液态结构转变为低自由能G_S的晶体结构的过程中，其运动状态和它们之间的作用力都要发生较大的变化，原子本身也要产生较大的位移。金属原子必须经过一个自由能更高（G_A）的中间过渡状态，才能到达最终的稳定状态（图4-2）。这就是说，要使结晶过程得以实现，金属原子在转变过程中还必须克服能量障碍ΔG_A。对于象金属结晶这样一些第一类相变而言，由于新、旧两相结构上相差较大，因而ΔG_A也较高。如果体系在大范围内同时进行转变，则体系内的大量原子必须同时进入高能的中间状态。这将引起整个体系自由能的极大增高，因此是不可能的。因为体系总是力图以最“省力”的方式进行转变，而体系内的起伏现象又为这种“省力”的方式提供了可能。因此液态金属结晶这一类相变的典型转变方式是：首先，体系通过起伏作用在某些微观小区域内克服能障而形成稳定的新相小质点——晶核；新相一旦形成，体系内将出现自由能较高的新旧两相之间的过渡区。为使体系自由能尽可能地降低，过渡区必须减薄到最小的原子尺度，这样就形成了新旧两相的界面；然后，依靠界面逐渐向液相内推移而使晶核长大。直到所有的液态金属都全部转变成金属晶体，整个结晶过程也就在出现最少量的中间过渡结构中完成。由此可见，为了逐步克服能障以避免体系自由能过度增大，液态金属的结晶过程是通过生核和生长的方式进行的。金属结晶的这种转变方式已为大量实践所证实。

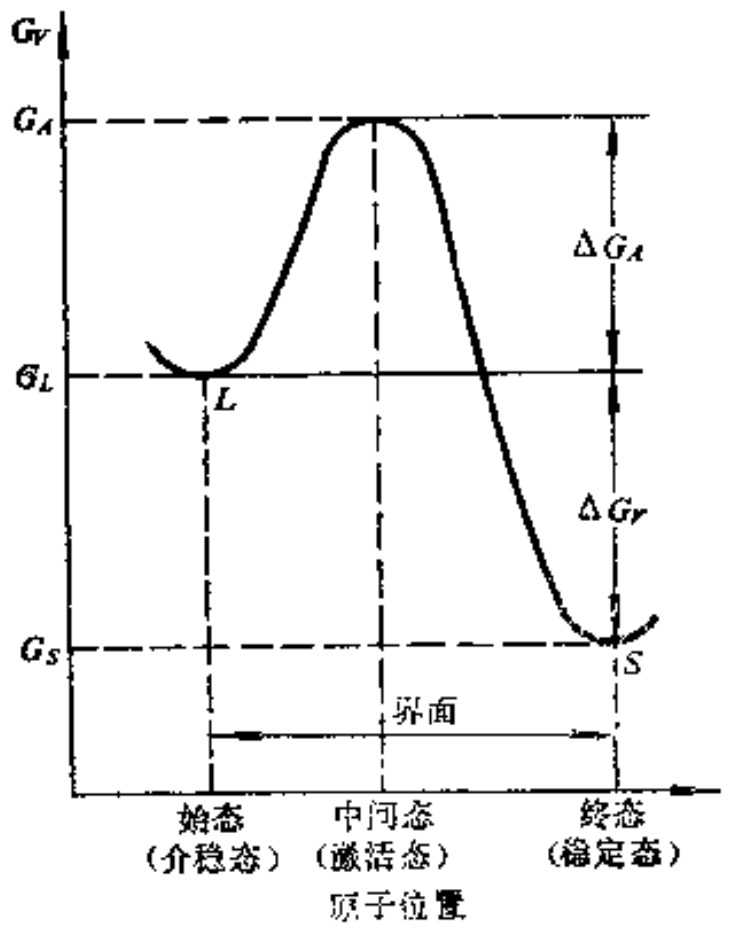


图4-2　金属原子在结晶过程中的自由能变化

这样，在存在有相变驱动力的前提下，液态金属的结晶过程需要通过起伏（热激活）作

用来克服两种性质不同的能量障碍，两者皆与界面状态密切相关。一种是**热力学能障**，它由被迫处于高自由能过渡状态下的界面原子所产生，能直接影响到体系自由能的大小，界面自由能即属于这种情况；另一种是**动力学能障**，它由金属原子穿越界面过程所引起，原则上与驱动力的大小无关而仅取决于界面的结构与性质，激活自由能即属于这种情况。前者对生核过程影响颇大，后者在晶体生长过程中则具有更重要的作用。而整个液态金属的结晶过程就是金属原子在相变驱动力的驱使下，不断借助于起伏作用来克服能量障碍，并通过生核和生长方式而实现转变的过程。

§4-2 生 核 过 程

介稳定的液态金属通过起伏作用在某些微观小区域内形成稳定存在的晶态小质点的过程谓之生核。生核的首要条件是体系必须处于介稳态以提供相变驱动力；其次，需要通过起伏作用克服能障才能形成稳定存在的晶核并确保其进一步生长。由于新相和界面相伴而生，因此界面自由能这一热力学能障就成为生核过程中的主要阻力。根据构成能障的界面情况的不同，可能出现两种不同的生核方式：

1）均质生核：在没有任何外来界面的均匀熔体中的生核过程。均质生核在熔体各处几率相同。晶核的全部固-液界面皆由生核过程所提供。因此热力学能障较大，所需的驱动力也较大。理想液态金属的生核过程就是均质生核。

2）非均质生核：在不均匀的熔体中依靠外来杂质或型壁界面提供的衬底进行生核的过程。非均质生核优先发生在外来界面处，因此热力学能障较小，所需的驱动力也较小。实际液态金属的生核过程一般都是非均质生核。

一、均质生核的概念与均质生核的局限性

在《金属学与热处理》中已讨论过均质生核的问题。研究指出：

1）过冷液相中的相起伏（即液态金属结构中的游动原子集团）是固相晶核的晶胚；

2）晶胚在过冷的均匀熔体中一出现，本身就包含着一对矛盾：晶胚内部原子引起体积自由能的降低和晶胚表面原子导致表面自由能的增高。前者与晶胚半径的三次方成正比，后者与其平方成正比。因此尽管晶胚是不断涌现的，但只有在晶胚的大小达到一定的临界尺寸$r^*_{均}$，当体积自由能的降低占优势，从而整个晶胚的自由能随着它的长大而降低时，才能发展为稳定的晶核。该晶胚就是均质生核的临界晶核，$r^*_{均}$称为临界半径，形成临界晶核的自由能变化，即临界晶核表面自由能和体积自由能的差值$\Delta G^*_{均}$称临界生核功。

$$r^*_{均}=\frac{2\sigma_{LC}}{\Delta G_V}=\frac{2\sigma_{LC}T_0}{L\Delta T} \tag{4-3}$$

$$\Delta G^*_{均}=\frac{16}{3}\ \frac{\pi\sigma^3_{LC}T^2_0}{L^2\Delta T^2} \tag{4-4}$$

式中 σ_{LC}——液相-晶核之间单位界面自由能；

ΔG_V——结晶过程中单位体积自由能变化。

3）临界晶核由过冷熔体中的相起伏提供，临界生核功由能量起伏提供。因此任何一个晶核在过冷熔体中的出现都是这两种起伏的共同产物。但是只有当熔体过冷到一定数值时才可能在某一微观区域内出现大于临界半径的相起伏和大于生核功的能量起伏。可见均质生核

只有在一定的过冷度下才能实现。

为克服均质生核过程中的高能量障碍，所需的过冷度是很大的。理论预计和实验测定表明，它约为金属熔点（热力学温度）的 0.18～0.2 倍[14]。即使对熔点较低的纯铝来说，ΔT 亦可达 195℃左右。然而除高速凝固等特殊技术外，实际上金属结晶时的过冷度一般只有十几摄氏度到几分之一摄氏度，远小于均质生核所需过冷度的数值。这说明了均质生核的局限性。均质生核之所以比较难以实现，是因为在实际金属的结晶过程中一般很难完全排除外来界面的影响，从而无法避免非均质生核过程的缘故。以提纯后纯度很高的液态金属为例，假定其中杂质含量只有 10^{-8} 数量级，则每立方厘米的液体中仍约有 10^{15} 个杂质原子。如果它们都以边长为 1000 个原子的立方体出现，则在每立方厘米的液态金属中将有 10^6 个质点。即使以固态出现的杂质原子仅占总数的 1% 到 1‰，则每立方厘米液态金属中仍将有 10^3～10^4 个小质点。这些质点在生核所涉及的微观区域内将提供数量巨大的外来界面。它们程度不同地对生核过程起着“催化”作用，促使液态金属在更小的过冷度下进行非均质生核，从而使得均质生核过程在一般情况下几乎无法实现。

虽然生产实践中大量遇到的是非均质生核的问题，但均质生核理论是非均质生核理论的发展基础。而均质生核过程的本身则可看作是非均质生核过程的一个特例。因此有必要结合起来统一加以研究。

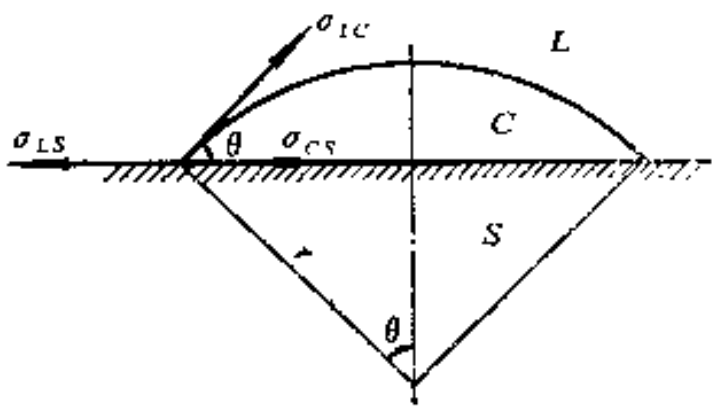


图4-3　平面衬底生核示意图

二、非均质生核过程

1. 生核热力学

首先讨论平面衬底上的生核情况。

如图 4-3 所示，在介稳定的液态金属 L 中存在着固相物质 S。在 S 的平面衬底上形成了一个球冠状晶核 C。设 σ_{LC}、σ_{LS} 与 σ_{CS} 分别为液相-晶核、液相-衬底和晶核-衬底之间的单位界面自由能；θ 为晶核与衬底之间的润湿角；r 为球冠状晶核的曲率半径。当界面能之间处于平衡时

$$\because \quad \sigma_{LS} = \sigma_{CS} + \sigma_{LC}\cos\theta$$

$$\therefore \quad \cos\theta = \frac{\sigma_{LS} - \sigma_{CS}}{\sigma_{LC}} \tag{4-5}$$

又因为，晶核的体积 $V_{球}$ 为

$$V_{球} = \int_0^{\theta} \pi(r\sin\theta)^2 \mathrm{d}(r - r\cos\theta) = \frac{\pi r^3}{3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \tag{4-6}$$

晶核与液相的接触面积 S_{LC} 为

$$S_{LC} = \int_0^{\theta} 2\pi r\sin\theta\,(r\mathrm{d}\theta) = 2\pi r^2(1 - \cos\theta) \tag{4-7}$$

晶核与衬底的接触面积 S_{CS} 为

$$S_{CS} = \pi(r\sin\theta)^2 = \pi r^2\sin^2\theta \tag{4-8}$$

因此，形成了一个球形晶核的总自由能变化 $\Delta G_{非}$ 为

$$\begin{aligned}\Delta G_{非} &= -V_{球}\Delta G_V + \sigma_{LC}S_{LC} + (\sigma_{CS} - \sigma_{LS})S_{CS} \\ &= \left[\frac{-4\pi r^3}{3}\Delta G_V + 4\pi r^2\sigma_{LC}\right]\left[\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}\right] \\ &= \Delta G_{均} f(\theta)\end{aligned} \tag{4-9}$$

$$\Delta G_{非} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{LC}$$

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}$$

式中 ΔG_V——结晶过程中单位体积自能变化；

$\Delta G_{非}$——液相中单独形成一个半径为 r 的球形晶核，即均质生核时的总自由能变化量。

令 $\frac{\partial \Delta G_{非}}{\partial r} = 0$，则可求得非均质生核的临界曲率半径 $r^*_{非}$

$$r^*_{非} = \frac{2\sigma_{LC}}{\Delta G_V} \tag{4-10}$$

将此代入式（4-9），则可求得非均质生核的临界生核功 $\Delta G^*_{非}$

$$\Delta G^*_{非} = \frac{16}{3}\frac{\pi \sigma^3_{LC} T_0^2}{L^2 \Delta T^2} f(\theta)$$

由式（4-4）可得

$$\Delta G^*_{非} = \Delta G^*_{均} f(\theta) \tag{4-11}$$

现就临界半径与生核功两个方面分别讨论非均质生核和均质生核之间区别和联系。

由式（4-3）和式（4-10）可见，就临界半径而言，$r^*_{非}$ 与 $r^*_{均}$ 的表达式完全相同。但球冠状晶核所含有的原子数比同曲率半径的球状晶核要少得多。如前所述，临界晶核是依靠过冷熔体中的相起伏提供的。热力学理论证明，各种大小的晶胚在相起伏中出现的几率主要取决于晶胚中的原子数，而与晶胚可能具有的几何形状无关。因此包含原子数目较少的球冠状临界晶核更易在小过冷度下形成。球冠状晶核所含有的原子数取决于其相对体积，即球冠体积与同曲率半径的球状晶核体积之比 $V_{冠}/V_{球}$。由式（4-6）不难看出，$V_{冠}/V_{球} = f(\theta)$，可见 $f(\theta)$ 越小，球冠的相对体积就越小，因而所需的原子数就越少，它就越易于在较小的过冷度下形成，故非均质生核的过冷度就越小。

如同均质生核过程一样，非均质生核的临界生核功也是由过冷熔体的能量起伏提供的。事实上这个能量起伏就等于形成临界球冠晶核的相起伏时所需的自由能增量。因此形成临界晶核所需的能量起伏和相起伏在本质上是一致的。而生核功和临界曲率半径则是从能量和物质两个不同的侧面反映同一个临界晶核的形成条件问题。由式（4-11）可以看出，正如上述的临界半径的分析一样，非均质生核的临界生核功 $\Delta G^*_{非}$ 与均质生核的临界生核功 $\Delta G^*_{均}$ 之间也仅相差一个因子 $f(\theta)$。$f(\theta)$ 越小，非均质生核的临界生核功就越小，因此形成临界晶核所要求的能量起伏也越小，生核过冷度也就越小。

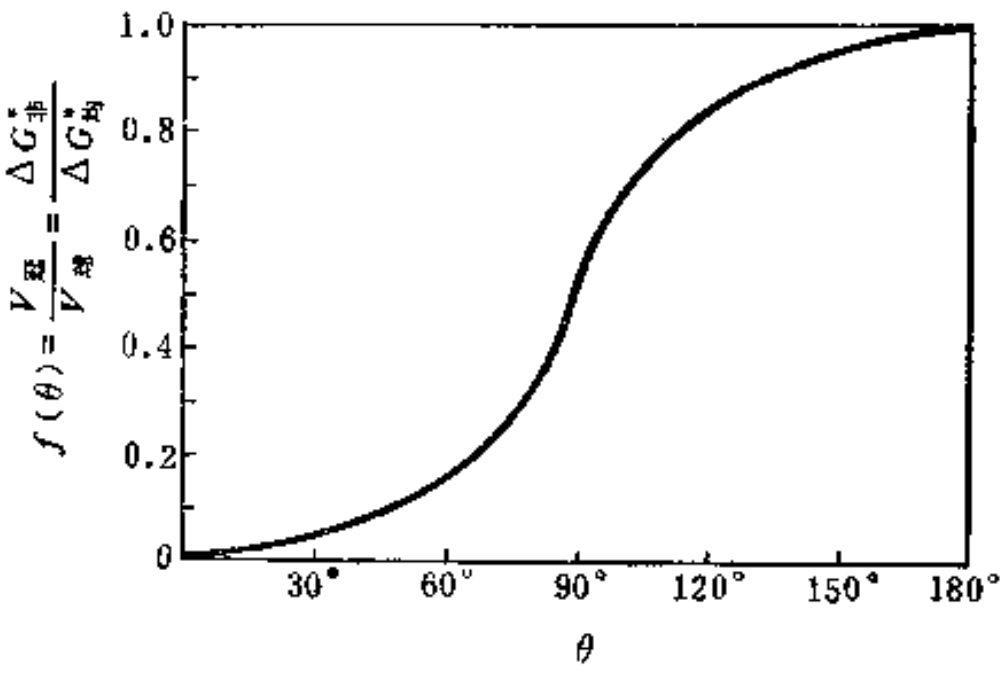


图4-4 $f(\theta)$ 与润湿角 θ 之间的关系

可见，$f(\theta)$ 是决定非均质生核性质的一个重要参数。根据定义，$f(\theta)$ 决定于润湿角 θ 的大小。由于 $0 \leqslant \theta \leqslant 180°$，因此如图4-4所示，$f(\theta)$ 也应在 $0 \leqslant f(\theta) \leqslant 1$ 范围内变化。

当 $\theta = 180°$ 时，$f(\theta) = 1$，因此 $V_{冠} = V_{球}$，$\Delta G^*_{非} = \Delta G^*_{均}$。这就是说，当结晶相不润湿衬底时，“球冠”晶核实际上是一个与均质晶核没有任何区别的球体，因此衬底不起促进生核的作用，液态金属只能进行均质生核，生核所需的临界过冷度最大。

当 $\theta = 0$ 时，$f(\theta) = 0$，因此 $V_{冠} = 0$，$\Delta G^*_{非} = 0$。这就是说，当结晶相与衬底完全润湿时，球冠晶核已不复存在。衬底是现成的晶面，结晶相可以不必通过生核而直接在其表面上生长，故其生核功为零，衬底有最大的促进生核作用。

以上是两种极端情况。一般而言，$0° < \theta < 180°$，$0 < f(\theta) < 1$，故 $V_{冠} < V_{球}$，$\Delta G^*_{非} < \Delta G^*_{均}$，因而衬底都具有促进生核的通性，非均质生核比均质生核更易进行。θ 越小，球冠的相对体积也就越小，因而所需的原子数也就越少，生核功也越低，非均质生核过程也就越易进行。

可见，出现临界晶核所必需的过冷度（即临界过冷度）ΔT^* 与 θ 的大小密切相关。它可由临界曲率半径 $r^*_{非}$（或 $r^*_{均}$）与液相中通过相起伏而产生的曲率半径的 r_c 的最大晶胚之间的关系确定。前者随 ΔT 而变化的规律取决于式(4-10)或式(4-3)，后者则决定于晶胚中所可能含有的最多原子数。对均质生核而言，球状晶胚中的原子数与其半径 $r_{c均}$ 之间是一一对应的，因此 $r_{c均}$ 与 ΔT 之间具有确定的关系。对非均质生核而言，球冠晶胚中的原子数不仅与曲率半径 $r_{c非}$，而且也与润湿角 θ 的大小有关，故 $r^*_{c非}$ 与 ΔT 之间的关系要随 θ 而变化。如图4-5所示，r^* 曲线与不同 θ 下的 r_c 曲线相交处的 ΔT^* 即为相应的临界过冷度。可见，非均质生核的临界过冷度 ΔT^* 随着 θ 的减小而迅速降低，而均质生核则具有最大的过冷。

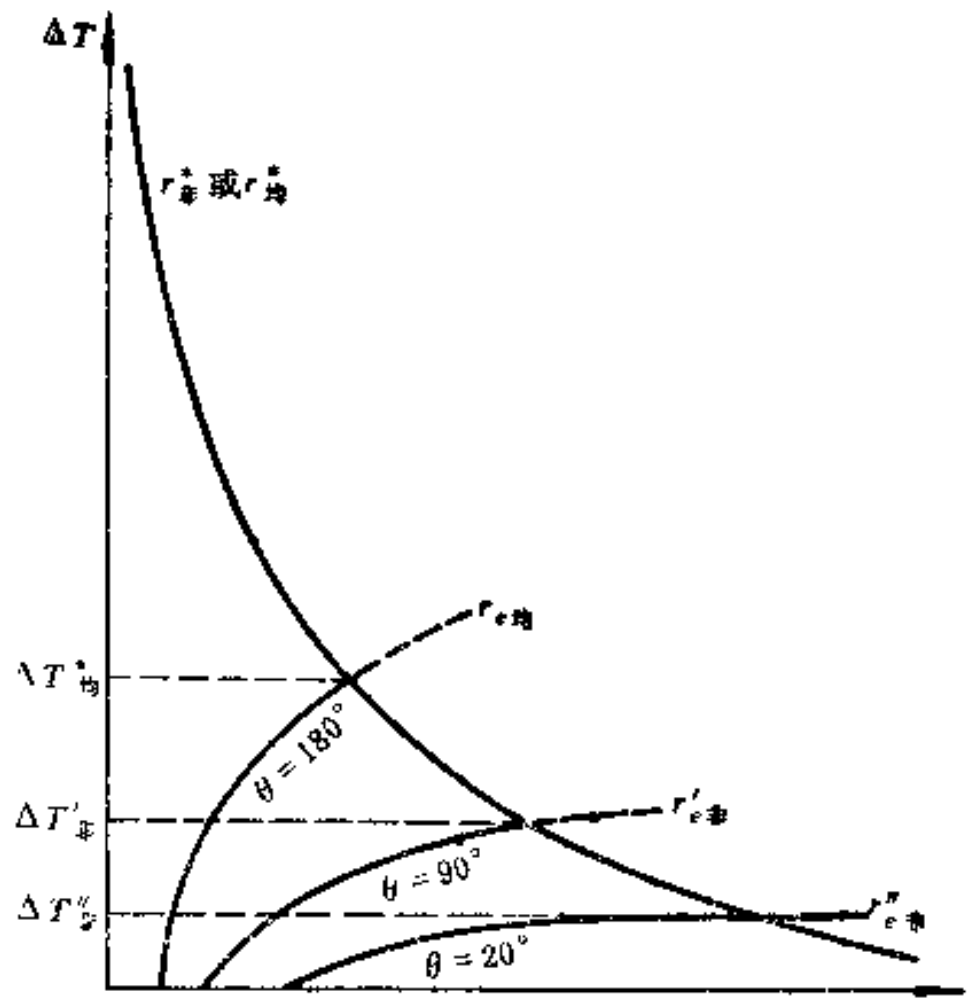


图4-5 临界过冷度 ΔT^* 的确定
（该图由文献[4]，p80. Fig. 3. 15补充而成）

综上所述，对于外来固相的平面衬底而言，其促进非均质生核的能力决定于结晶相与它之间的润湿角 θ 的大小。但对于非平面衬底的固相还应当考虑到界面的几何形状对生核能力的影响。图4-6为在三个形状不同的衬底上形成的晶核。它们具有相同的曲率半径和润湿角，但晶核所包含的原子数不一样：凸面上形成的晶核原子数最多，平面次之，凹面上最少。可见即使是同一种物质的衬底，其促进非均质生核的能力也随界面曲率的方向和大小的不同而不同：凹界面衬底的生核能力比平界面衬底强，平界面衬底的生核能力又比凸界面衬底强。对凸界面衬底而言，其促进非均质生核的能力随界面曲率的增大而减小；对于凹界面，则随界面曲率的增大而增大。在特殊情况下，高熔点衬底孔穴里可能仍残存有负临界曲率半径（即 $r^*_{非} < 0$）的结晶相(见图4-7)。由式(4-10)可知，这时 $\Delta T < 0$。因此该相可以在平衡熔点温度以上稳定存在。液态金属冷却时，这些结晶相在极小的过冷下就能直接生长，故称为“预

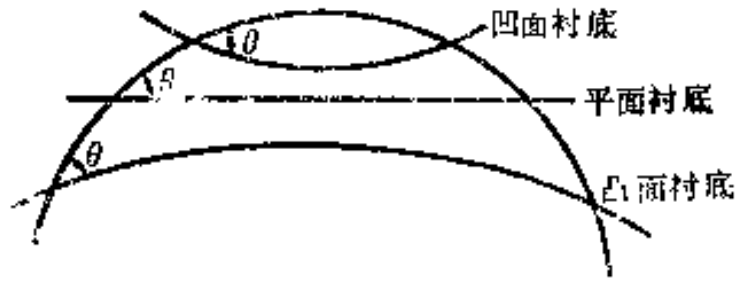


图4-6 不同形状界面下的非均质生核

衬晶核”。

以上讨论严格地说，只适用于纯金属的生核。合金的生核要涉及到多元系统的复相平衡，因此是一个十分复杂的问题。然而对Cu-Ni的合金所进行的实验观察表明，其均质生核所需的过冷度（从液相线算起）约为液相线热力学温度的0.2倍[15]，与纯金属相当；而外来衬底对大量合金初生相生核的促进作用以及初生相衬底对后续结晶相生核的促进作用均表现出与纯金属非均质生核过程相类似的规律。因此一般可采用上述理论阐述合金结晶过程中的生核问题。

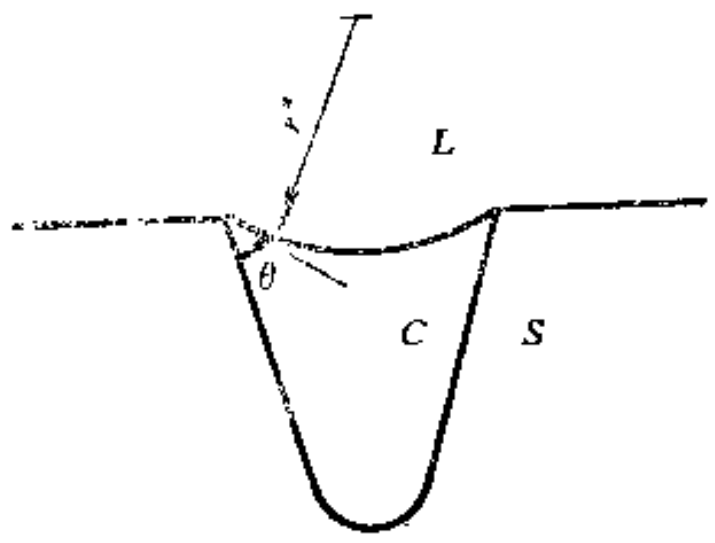


图4-7 衬底孔穴中存在的负曲率半径的结晶相

2. 生核率

单位体积的液态金属内每秒钟产生的晶核数称为生核率。研究指出，非均质生核的生核率$I_{非}$的表达式与均质生核的生核率$I_{均}$的表达式在形式上完全相同：

$$I_{非} = K_1 e^{\frac{-\Delta G_A}{kT}} e^{\frac{-\Delta G^*_{非}}{kT}} = K_1 e^{\frac{-\Delta G_A}{kT}} e^{\left(-\frac{16}{3}\frac{\pi\sigma^3_{LC}T_m^2}{L^2\Delta T^2 kT}\right)f(\theta)} \tag{4-12}$$

$$I_{均} = K_2 e^{\frac{-\Delta G_A}{kT}} e^{\frac{-\Delta G^*_{均}}{kT}} = K_2 e^{\frac{-\Delta G_A}{kT}} e^{\left(-\frac{16}{3}\frac{\pi\sigma^3_{LC}T_m^2}{L^2\Delta T^2 kT}\right)} \tag{4-13}$$

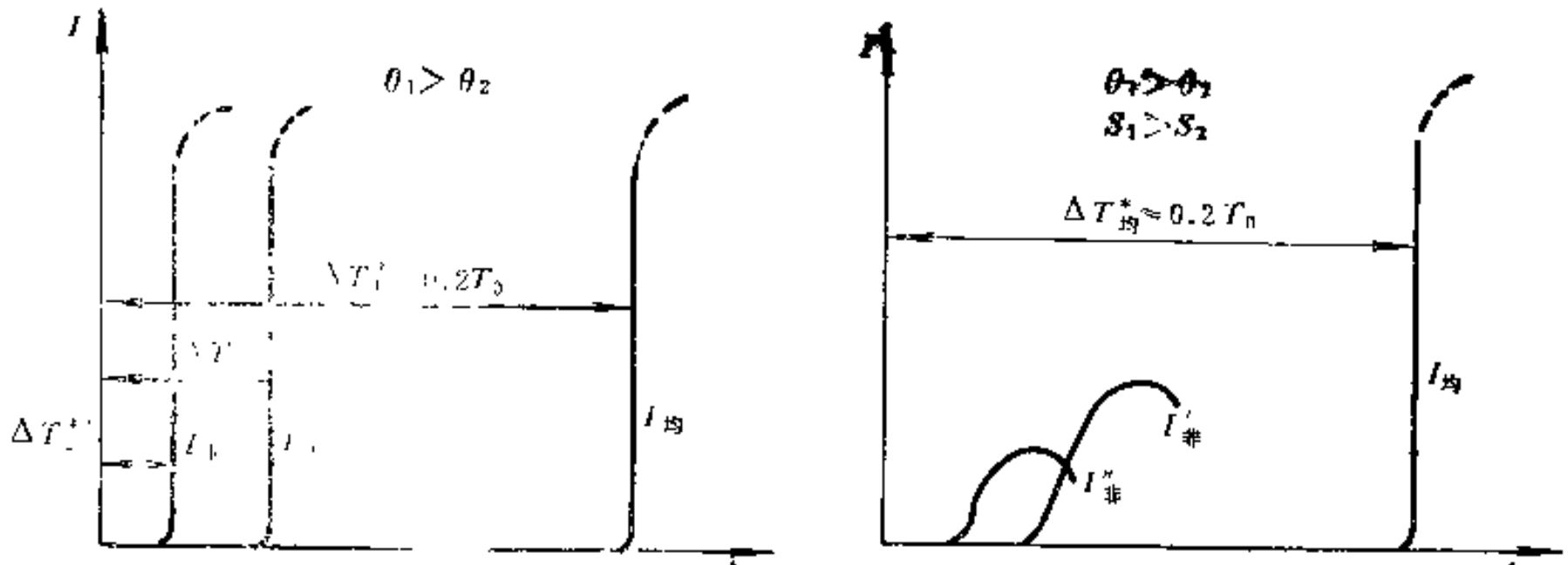
式中 K_1、K_2——系数；

ΔG_A——液态金属原子穿越固-液界面时的扩散激活能；

k——波耳兹曼常数。

由以上两式可知，生核率实际上就是形成临界晶核所必需的能量起伏的几率与液态金属原子穿越固-液界面添加到临界晶核上以形成一个稳定晶核的几率的组合。前者主要取决于指数项$e^{\frac{-\Delta G^*_{非}}{kT}}$或$e^{\frac{-\Delta G^*_{均}}{kT}}$，是相变驱动力的量度。由于$\Delta G^*_{非}$或$\Delta G^*_{均}$与$\Delta T^2$成反比，因此其影响随$\Delta T$的增加而急速地上升。后者主要取决于指数项$e^{\frac{-\Delta G_A}{kT}}$，是原子可动性的量度，其影响随$\Delta T$的增加而下降。由于$\Delta G_A$随温度面变化的情况不同，其下降速率也大不相同，这就影响到该项作用的大小，进而影响到生核率随ΔT而变化的特征。对于金属结晶来说，ΔG_A随ΔT的变化非常小，因此即使在低温下，指数项$e^{\frac{-\Delta G_A}{kT}}$也很难起到主要作用。其生核率主要受指数项$e^{\frac{-\Delta G^*_{非}}{kT}}$或$e^{\frac{-\Delta G^*_{均}}{kT}}$的控制，所以生核率随$\Delta T$而变化的曲线特征如图4-8 a所示：在生核临界过冷度范围内，由于生核功数值过大，生核率基本上保持为零；当过冷度到达临界过冷度时，晶核几乎以不连续的方式突然出现，然后曲线迅速上升，并且在看不到出现最大值处结晶过程即告结束。由于$\Delta G^*_{非} = \Delta G^*_{均} f(\theta)$，所以$I_{非}$曲线在$I_{均}$曲线以左。$\theta$越小，大量生核的临界过冷度就越小，$I_{非}$曲线就越接近纵坐标。

应该指出，式(4-12)没有考虑到衬底面积对非均质生核率的影响。事实上，随着晶核在衬底上的铺展，必然要减少新生晶核所能利用的衬底面积，从而也就降低了生核率。因此，实际上的非均质生核率曲线应当具有图4-8 b所示的形状：$I_{非}$从某一较小的临界过冷度处上升，通过最大值后下降，并在衬底面积全部为晶核铺满时中断。与均质生核率曲线相比，$I_{非}$从低到高的过渡要平缓得多。曲线所能达到的最大值随衬底面积S的增加而加大，曲线



a) b)

图4-8 金属结晶的生核率曲线[2,3]

a）由生核率公式得出的曲线 b）考虑到衬底面积影响后的实际非均质生核率曲线

$I'_{非}$—润湿角为θ_1时的生核率曲线 $I''_{非}$—润湿角为θ_2时的生核率曲线

的位置则随 θ 的减小而左移。

当液态金属中存在有多种生核能力不同的衬底物质时，则在某一过冷度下，可能会有几种物质同时都具有促进非均质生核的能力。这时液态金属的生核率应当是这几种物质所具有的生核率的总和。在此情况下，过冷度具有双重的促进作用：过冷度越大，参加非均质生核的衬底物质就越多，而同一种衬底物质促进非均质生核能力也越强，故总生核率也就越高。

3. 生核剂

研究生核过程的目的是为了控制生核。铸造生产中最常见的一种控制生核的方法是在液态金属中加入生核剂以促进非均质生核的能力，从而达到细化晶粒、改善性能的效果。促进非均质生核的衬底物质可以是生核剂的本身，也可以是它与液态金属的反应产物。在这里，关键的问题是如何选择合适的生核剂。

由非均质生核理论可见，一种好的生核剂首先应能保证结晶相在衬底物质上形成尽可能小的润湿角 θ；其次生核剂还应该在液态金属中尽可能地保持稳定，并且具有最大的表面积和最佳的表面特性(如表面粗糙或有凹坑等)。

遗憾的是由于测试上的困难，人们迄今对高温熔体中两个固相间的润湿角 θ 的大小了解甚少。由式(4-5)可知，润湿角 θ 是由结晶相、液相和固相之间的界面能确定的。如果不考虑温度的影响，对给定的金属而言，σ_{Lc} 是一定值，在一般情况下，σ_{Ls}与σ_{Lc}的值也相近，故润湿角 θ 主要取决于σ_{cs}的大小。σ_{cs} 越小，衬底的非均质生核能力就越强。因此，为了解释生核剂的行为，首先集中注意力于 σ_{cs} 的研究。在此基础上提出了选择有效生核剂的有关理论和相应准则。其中应用最广的是界面共格对应理论[16]、[17]。

该理论认为，在非均质生核过程中，衬底晶面总是力图与结晶相的某一最合适的晶面相结合，以便组成一个σ_{cs}最低的界面。因此界面两侧原子之间必然要呈现出某种规律性的联系。这种规律性的联系称为界面共格对应。研究指出，只有当衬底物质的某一个晶面与结晶相的某一个晶面上的原子排列方式相似，而其原子间距相近或在一定范围内成比例时，才可能实现界面共格对应。这时界面能主要来源于两侧点阵失配所引起的点阵畸变，并可用点阵失配度来衡量：

$$\delta = \frac{|a_s - a_c|}{a_c} \times 100\% \tag{4-14}$$

式中，a_s和a_c分别为相应的衬底晶面与结晶相晶面在无畸变下的原子间距。

当$\delta \leqslant 5\%$时，通过点阵畸变过渡，可以实现界面两侧原子之间的一一对应。这种界面称完全共格界面(图4－9 a)，其界面能σ_{cs}较低，衬底促进非均质生核的能力很强。

当$5\% < \delta < 25\%$时，通过点阵畸变过渡和位错网络调节，可以实现界面两侧原子之间的部分共格对应。这种界面称部分共格界面(图4－9 b)，其界面能稍高，衬底具有一定的促进非均质生核的能力。但随δ的加大而逐渐减弱，终至完全失去其促进生核的作用。

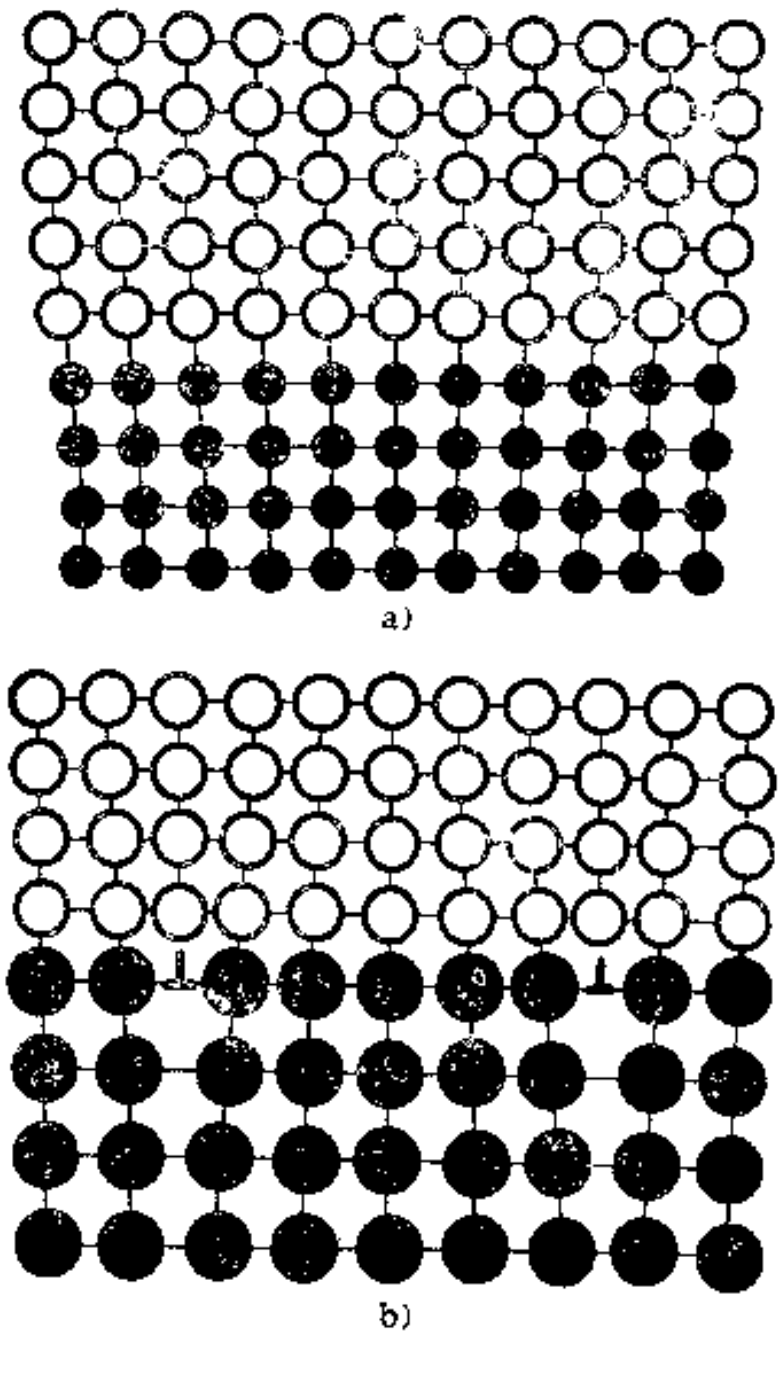


图4-9 界面共格对应理论模型
a）完全共格界面 b）部分共格界面

研究表明，在δ值较小的情况下，非均质生核临界过冷度$\Delta T^*_{非}$与δ之间存在着下述关系：

$$\Delta T^*_{非} \propto \delta^2 \qquad (4-15)$$

界面共格对应理论被很多事实所证实。例如镁和α-锆同为密集六方晶格，镁的晶格常数$a=0.3209$nm，$c=0.5210$nm，α-锆的晶格常数$a=0.3210$nm，$c=0.5133$nm，锆的熔点(1852℃)远高于镁(650℃)，因此锆是镁的非常有效的生核剂。溶有微量锆($w_{Zr}=0.03\%$)的镁合金在冷却过程中通过包晶反应而析出高弥散度的α-锆几乎可以直接作为镁的晶核，从而显著地细化晶粒；又如钛和铜虽然晶格结构不同，但钛的密集六方晶格($a=0.29506$nm，$c=0.4678$nm)的{0001}面和铜的面心立方晶格($a=0.3615$nm)的{111}面具有相似的原子排列方式，其原子间距也相近，因此钛也是铜合金的有效生核剂。

但是也存在一些相反的事实，表明该理论具有一定的局限性。其原因可能有如下几点：

1）由于点阵失配而引起的晶格畸变是共格型界面能的主要来源，但决非唯一来源。在某些情况下，界面能的化学部分(键的类型与强度)所起的作用可能比预料的大。

2）近代研究表明，物质表面具有一个偏离内部正常结构的过渡层。该过渡层的结构特性及其对界面能的影响尚有待进一步研究。

3）影响非均质生核的其它因素，如σ_{LC}与σ_{LS}的大小、生核剂的稳定性以及表面的几何形状和粗糙度等可能在某些情况下起着更大的作用。

为了从本质上进一步说明σ_{cs}的作用，Tiller. W. A. 等人于1969年提出了界面能的静电作用理论[18]。该理论在一定程度上弥补了界面共格对应理论的不足，但还不能解释生核剂的全部行为。因此直到目前为止，工业上的有效生核剂都是通过试验而获得的。

三、动力生核

以上讨论都是静止状态下的生核问题。液态金属在外界动力学因素的激励下也可能在更小的过冷度下导致生核。很多研究者在试验中都观察到这种现象[2]。对于动力生核目前尚无成熟的理论解释。比较有说服力的是Vonnegut. B的假说[19]。他认为动力学激励使液体

内部产生众多的孔穴，当孔穴崩溃时，周围的液体必然进去补充。这时流体流动的动量将足以产生很高的压力，从而引起金属熔点的改变。根据克拉布龙公式

$$\frac{\mathrm{d}T_p}{\mathrm{d}p}=\frac{T_0(V_L-V_S)}{L_0} \tag{4-16}$$

式中 $\mathrm{d}p$——压力改变量；

$\mathrm{d}T_p$——相应的熔点改变量；

T_0——一个大气压下的熔点温度；

L_0——熔化潜热；

V_L、V_S——液相和固相的体积。

由于通常金属凝固时，其体积总是减少的，因此压力的激烈增加必将导致金属熔点的激烈上升。在液态金属温度一定的情况下，这相当于增加了过冷度，从而促进了生核过程。

必须指出，在实践中，由于动力学因素的激励而导致晶粒细化并不都是由动力生核所引起的。各种晶粒游离和增殖过程（见第五章）则是一个更重要的原因。后者是已有固相熔脱和破碎的结果，与前述的生核概念根本不同。

§4-3 晶体生长界面动力学过程

晶核生成以后，通过生长完成其结晶过程。晶体生长是液相中原子不断向晶体表面堆砌的过程，也是固-液界面不断向液相中推移的过程。界面处固、液两相体积自由能的差值 ΔG_V 构成了晶体生长的驱动力，其大小取决于界面温度，对合金而言还与其成分有关。因此晶体的生长主要受下述几个彼此相关的过程所制约：

1）界面生长动力学过程；

2）传热过程；

3）传质过程。

本节主要讨论晶体生长的界面动力学问题，其余将在以后几节中讨论。

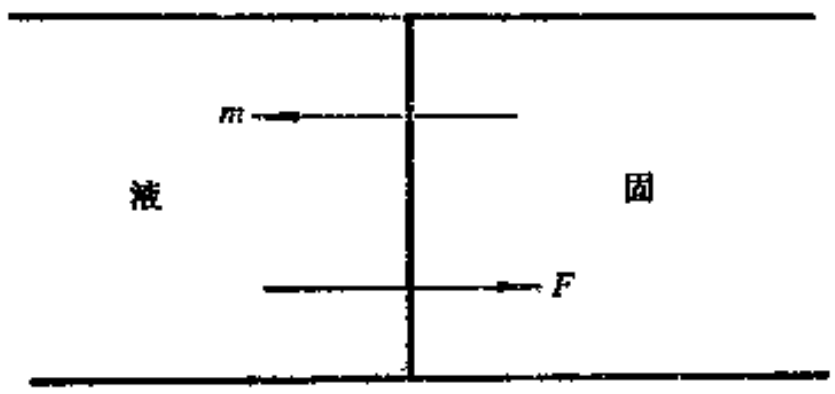


图4-10 固-液界面处的原子迁移

一、晶体生长中固-液界面处的原子迁移

在晶体生长过程中，由于能量起伏，界面两侧总有一部分原子在获得足够的能量以后会越过界面而进入另一相。因此在界面处始终存在着两种方向相反的原子迁移运动（图4-10）：固相原子迁移到液相中的熔化反应（m）；液相原子迁移到固相中为凝固反应（F）。单位面积界面处的反应速率为（参见图4-2）

$$\left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_m=N_S f_S A_m \nu_S e^{-\frac{\Delta G_A+\Delta G_V}{kT_i}} \tag{4-17}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_F=N_L f_L A_F \nu_L e^{-\frac{\Delta G_A}{kT_i}} \tag{4-18}$$

N_S、N_L 分别为单位面积界面处固、液两相的原子数，对于平界面，$N_S=N_L=N$。f_S、f_L 分别为固、液两相中每个具有足够能量的原子跳向界面的几率，一般地 $f_S=f_L=\frac{1}{6}$。A_m、A_F 分别为一个原子到达界面后不因弹性碰撞而被弹回的几率，$A_m\approx 1$，而 $A_F\leqslant$

1。A_P 与原子到达晶体表面后所具有的近邻原子数有关。晶体表面的台阶越多，迁移原子就越易于获得较多的近邻原子，因而它被弹回的几率就越小，A_P 也就越大。ν_S、ν_L 分别为界面处固、液两相原子的振动频率，可近似地认为，$\nu_S = \nu_L = \nu$。ΔG_A 为一个具有平均自由能的液相原子越过界面时所需的激活自由能。ΔG_V 为一个液相原子与一个固相原子所具有的平均体积自由能差值。根据式（4-2）

$$\Delta G_V = \frac{L(T_0 - T_i)}{T_0} \tag{4-19}$$

式中 T_i——界面温度。

显然，只有当$\left(\frac{dN}{dt}\right)_F > \left(\frac{dN}{dt}\right)_m$时，晶体才能生长，生长速度$R$应与其差值成正比

$$R \propto \left(\frac{dN}{dt}\right)_F - \left(\frac{dN}{dt}\right)_m$$

$$R \propto \frac{1}{6} N\nu e^{-\frac{\Delta G_A}{kT_i}} \left(A_P - e^{-\frac{\Delta G_V}{kT_i}} \right) \tag{4-20}$$

或

$$R \propto \frac{1}{6} N\nu e^{-\frac{\Delta G_A}{kT_i}} \left[A_P - e^{-\frac{L_0(T_0 - T_i)}{kT_0 T_i}} \right] \tag{4-21}$$

由此可见：

1）只有当 $T_i < T_0$，并满足 $A_P > e^{-\frac{\Delta G_V}{kT_i}}$ 或 $\Delta G_V > (-\ln A_P) kT_i$ 时，才有 $R > 0$，这就是说，只有当界面处于过冷状态并使相变驱动力足以克服热力学能障$(-\ln A_P) kT_i$时，晶体才能生长。晶体生长所必需的过冷度称动力学过冷度，以 ΔT_K 表示之。

$$\Delta T_K = T_0 - T_i$$

2）热力学能障 $(-\ln A_P) kT_i$ 取决于界面固相一侧所具有的台阶数量；动力学能障 ΔG_A 则取决于固、液两相结构上的差异以及液相原子向固相原子过渡的具体形式。因此界面生长动力学规律，即生长速度与过冷度之间的关系将与界面的微观结构以及晶体的生长机理密切相关。

二、固-液界面的微观结构

根据杰克逊（Jackson）50年代提出的理论[21]，从原子尺度看固-液界面的微观结构可分为两大类。

1）粗糙界面：界面固相一侧的点阵位置只有50%左右为固相原子所占据。这些原子散乱地随机分布在界面上，形成一个坑坑洼洼、凹凸不平的界面层（图4-11 a 上）；

2）平整界面：固相表面的点阵位置几乎全部为固相原子所占据，只留下少数空位；或者是在充满固相原子的界面上存在有少数不稳定的、孤立的固相原子，从而形成了一个总的来说是平整光滑的界面（图4-11 b 上）。

必须指出，所谓粗糙界面和平整界面是指原子尺度而言的。在显微尺度下，粗糙界面由于其原子散乱分布的统计均匀性反面显得比较平滑（图4-11 a 下）；而平整界面则由一些轮廓分明的小晶面所构成（图4-11 b 下）。因此粗糙界面又称非小面界面，平整界面又称小面界面。

杰克逊认为，界面的平衡结构应是界面自由能最低的结构。如果在平整界面上随机地添加固相原子而使界面粗糙化时，其界面自由能ΔG_S的相对变化量$\frac{\Delta G_S}{NkT_0}$可用下式表示

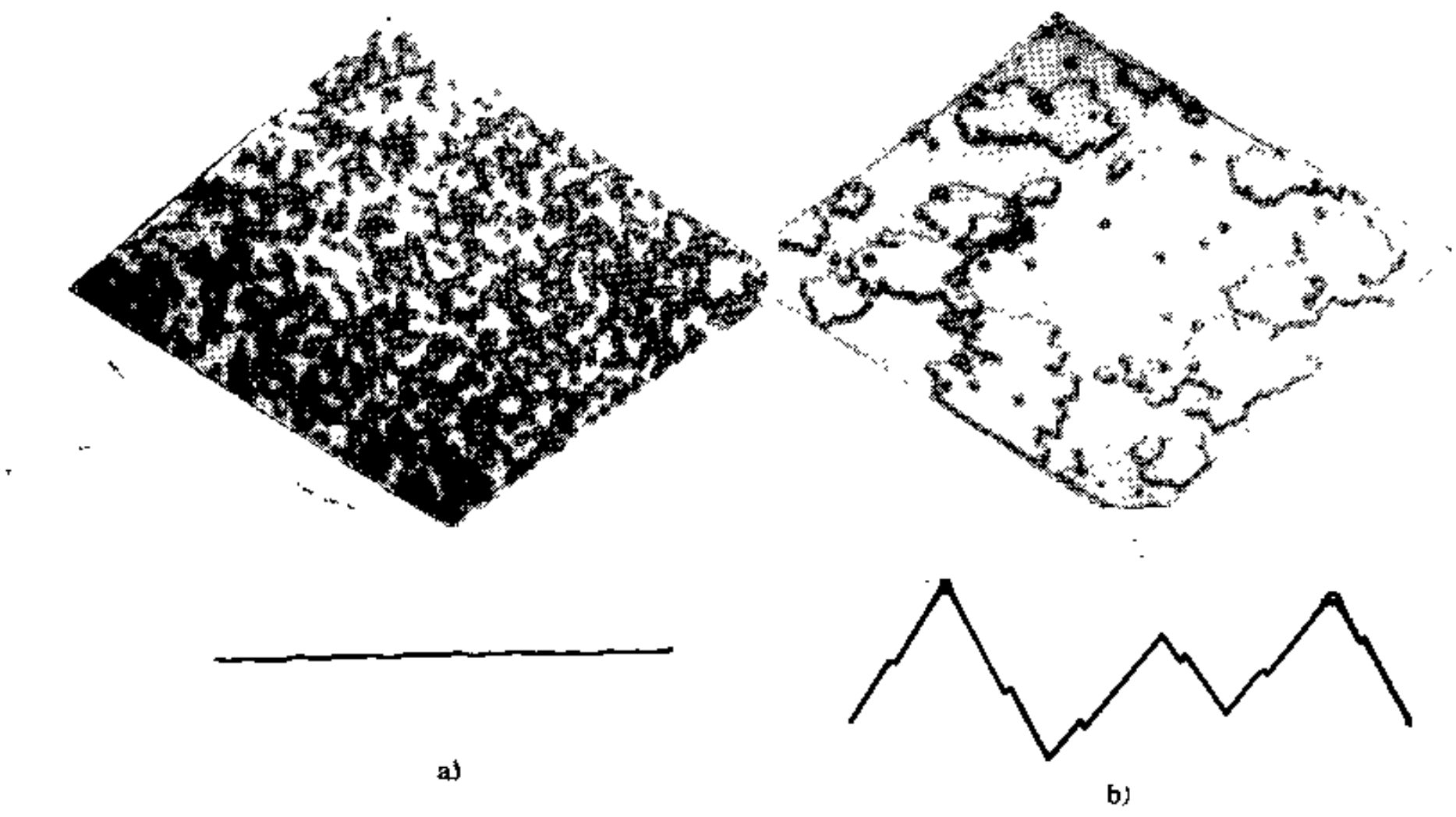


图4-11　固-液界面微观结构模型（上）和显微尺度下的界面形态（下）
a）粗糙界面　b）平整界面

$$\frac{\Delta G_S}{NkT_0}=\alpha x(1-x)+x\ln x+(1-x)\ln(1-x) \tag{4-22}$$

式中　N——界面上可供原子占据的全部位置数；

x——在全部位置中被面相原子占据位置的分数。

而

$$\alpha=\left(\frac{L_0}{kT_0}\right)\left(\frac{\eta}{\nu}\right)\approx\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)\left(\frac{\eta}{\nu}\right) \tag{4-23}$$

式中　L_0——原子结晶潜热，单位为J/原子；

R——气体常数，单位为8.31 J/(mol·K)；

ΔS_m——熔化熵，单位为J/(mol·K)；

ν——晶体内部一个原子的近邻数，即配位数；

η——原子在界面层内可能具有的最多近邻数。

根据式(4-22)，对子不同的α值，可以画出$\frac{\Delta G_S}{NkT_0}$与x之间的函数关系曲线。由图4-12曲线可见，其形状是随着α的不同而变化的。故界面自由能最低的平衡结构也随α的不同而不同：

当$\alpha\leqslant 2$时，$\frac{\Delta G_S}{NkT_0}$在$x=0.5$处具有最低值，即界面的平衡结构应有50%左右的

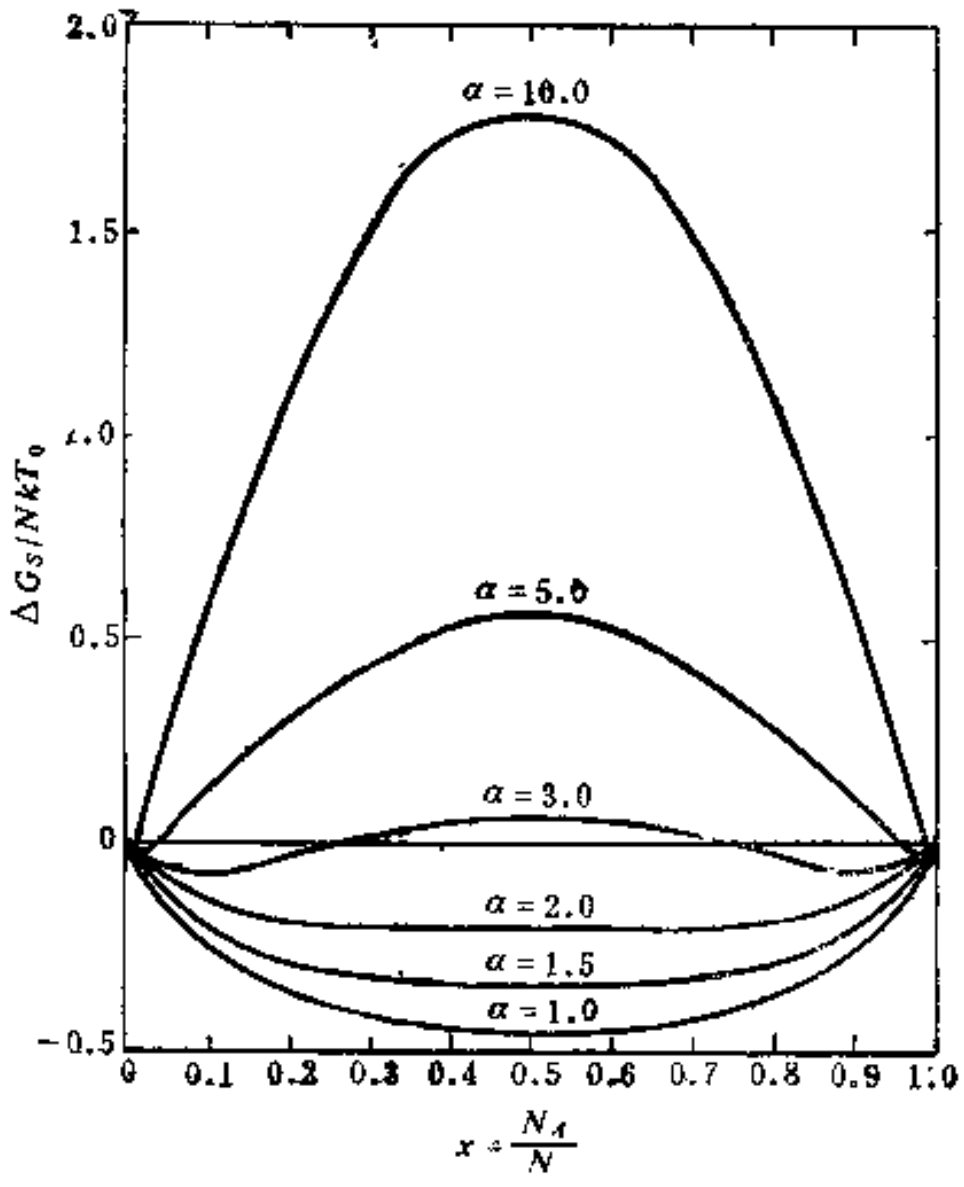


图4-12　不同α值下的$\frac{\Delta G_S}{NkT_0}$-x曲线[12]

点阵位置为固相原子所占据，因此粗糙界面是稳定的。

当 $\alpha > 2$ 时，$\frac{\Delta G_s}{NkT_m}$ 在 x 很小处及接近 1 处各有一个最低值，即界面的平衡结构或是只有少数点阵位置被占据，或是绝大部分位置被占据后面仅留下少量空位。因此，这时平滑界面是稳定的。α 越大，界面越平整。

判据 α 由两项因子构成：

1）$\frac{L_0}{kT_0}$，它取决于系统两项的热力学性质。在熔体结晶的情况下，可近似地由无量纲的熔化熵所决定。

2）$\frac{\eta}{\nu}$，称界面取向因子。它与晶体结构及界面处的晶面取向有关。如面心立方晶体的{111}面，$\frac{\eta}{\nu}=\frac{6}{12}=0.5$；{100}面为$\frac{4}{12}$。对于绝大多数结构简单的金属晶体来说，$\frac{\eta}{\nu}=0.5$；对于结构复杂的非金属、亚金属和某些化合物晶体来说，$\frac{\eta}{\nu}$有可能大于0.5，但在任何情况下均小于 1。取向因子反映了晶体在结晶过程中的各向异性，低指数的密排面具有较高的$\frac{\eta}{\nu}$值。

表4-1为部分物质熔化熵$\frac{\Delta S_m}{R}$的数据。

表4-1　不同物质的熔化熵$\frac{\Delta S_m}{R}$

物　质	$\Delta S_m/R$	物　质	$\Delta S_m/R$	物　质	$\Delta S_m/R$
Li	0.83	Mg	1.14	Bi	2.36(2.37)
K	0.85(0.825)	Cu	1.16(1.14)	In	(2.57)
Ca	0.94	Hg	(1.16)	Ge	(3.15)
Pb	0.96(0.935)	Ni	1.23	Si	(3.50)
Fe	0.97	Zn	1.26(1.26)	H_2O	(2.63)
Na	1.02	Pt	1.28	铌酸锂	(5.44)
Ag	1.06(1.14)	Cd	1.3 (1.22)	宝石(Al_2O_3)	(6.09)
Cr	1.07	Al	1.35(1.36)	联苯酰	(6.0)
Au	1.07	Sn	1.66(1.64)	水杨酸苯脂	(7.6)
W	1.14	Ga	2.23(2.18)	四溴化碳	(0.8)

注：1.括号外数据由文献[1]表4-4计算出。

2.括号内数据取自文献[8]表7-1。

由表可见，绝大多数金属的熔化熵均小于 2。因此，α 值也必小于 2。故在其结晶过程中，固-液界面是粗糙界面。四溴化碳的熔化熵与金属相仿，又是低熔点透明体，因而可以用它来模拟金属晶体的生长行为。多数非金属和化合物的熔化熵都比较大，即使在$\frac{\eta}{\nu}<0.5$的情

况下，α 值仍大于 2。故这类物质结晶时，其固-液界面为由基本完整的晶面所组成的平整界面。铋、锑、锗、硅等亚金属的情况则介于两者之间，这时$\frac{\eta}{\nu}$的大小对决定界面类型起着决定性的作用。如硅的{111}面取向因子最大$\left(\frac{\eta}{\nu}=\frac{3}{4}\right)$，$\alpha=2.67$，如以该面作为生长界面则为平整界面，而在其余情况下皆为粗糙界面。所以这类物质结晶时，其固-液界面往往具有混合结构。

杰克逊的理论分析是建立在双层结构的界面模型基础上的。但这种模型与理论本身存在着矛盾。因为如果界面是粗糙的，则根据理论推断，占据50%点阵位置的固相原子所构成的新原子层上依次又将有50%的点阵位置为新来的固相原子所占据……。如此发展下去，双层结构的粗糙界面是难以存在的，粗糙界面可为具有多层结构。特姆金的研究进一步指出[16]，结晶过程中固-液界面的总层数随物质熔化熵的降低而增多（表4-2）。除平整界面外，几乎所有的粗糙界面都是多层结构的，$\frac{\Delta S_m}{R}$越小，层数越多。多层结构的界面是一个过渡区，晶体生长时，原子通过界面层逐渐调整位置，改变落点，逐步完成自液相到固相的过渡。在这种情况下，固-液之间没有一个十分明确的边界，故又称弥散型界面。在界面层内部，$\frac{\eta}{\nu}\to 1$，所以粗糙界面是一种各向同性的非晶体学晶面，其界面性质（如界面能、界面扩散特性）主要由熔化熵大小所确定。由表4-2 可见，$\frac{\Delta S_m}{R}$较大的平整界面的确具有杰克逊所描述的双层原子结构。由于这种界面本身就是晶体的某一组特定的晶面，因此具有明确的固-液分界和鲜明的晶体学特性。故平整界面又称分离型界面或突变型界面。界面性质由熔化熵和取向因子共同确定。图4-13即为两种界面结构的一维示意图。

表4-2　不同$\frac{\Delta S_m}{R}$系统中的界面层数

物质熔化熵$\frac{\Delta S_m}{R}$	界面总层数
0.446	≈20
0.769	≈12
1.889	≈4
3.310	≈2

最后需要指出，杰克逊讨论的是界面的平衡结构，而晶体生长的本身却是一个非平衡过程。因此还应当考虑到动力学因素对界面结构的影响，这将在下面进一步讨论。

三、界面的生长机理和生长速度

根据固-液界面微观结构的不同，晶体可以通过三种不同的机理进行生长。生长速度受过冷度的支配，但它们之间的依赖关系却随生长机理的不同而不同。因此生长动力学规律与界面的微观结构及其具体的生长机理密切相关。

1. **连续生长**机理——粗糙界面的生长

如上所述，粗糙界面是一种各向同性的非晶体学的弥散型界面。界面处始终存在着50%左右随机分布的空位置。这些空位置构成了晶体生长所必需的台阶，从而使得液相原子能够连续、无序而等效地往上堆砌。进入台阶的原子由于受到较多固相近邻原子的作用，因此比

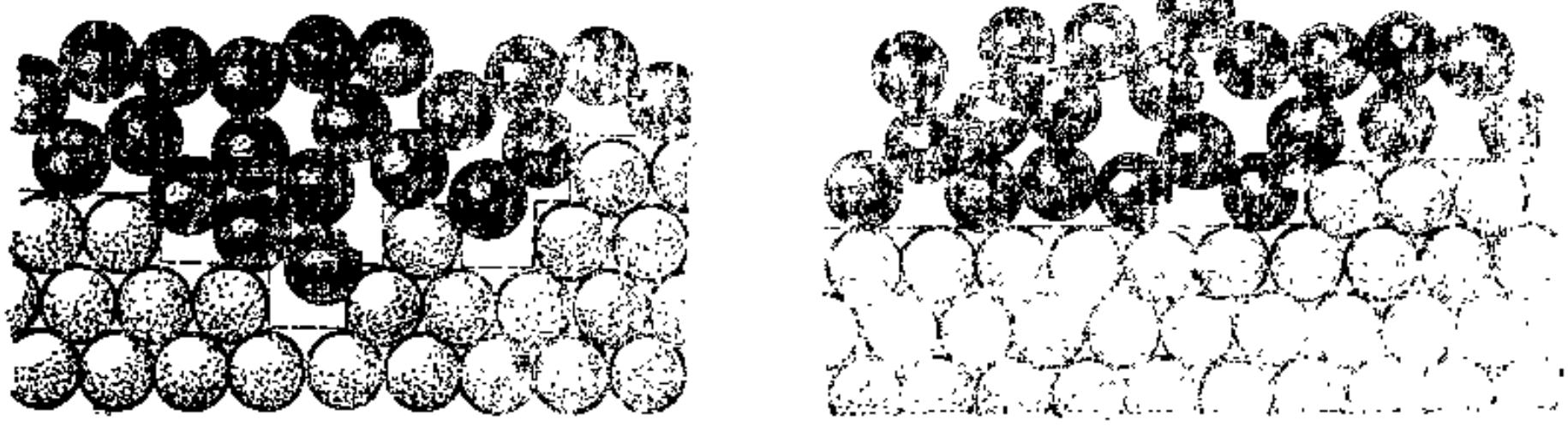


图4-13　两种界面结构的一维示意图

a）多层结构的粗糙界面　b）双层结构的平整界面

较稳定，不易脱落或弹回。于是界面便连续、均匀地垂直生长。因此这种生长被称为连续生长、垂直生长或正常生长。其特点是：

1）由于 $\alpha_F \to 1$，故生长中几乎不存在热力学能障。同时由于界面的多层结构和固态性质，其动力学能障也比较小。因此生长过程易为较小的动力学过冷所驱动，并能得到较快的生长速度。如前所述，绝大多数金属从熔体中结晶时具有粗糙界面结构，因此这种生长机理对绝大多数金属的结晶过程都是适用的。

研究指出，连续生长速度 R 与 ΔT_K 成正比

$$R = \mu_1 \Delta T_K \tag{4-24}$$

μ_1 为连续生长动力学常数。据估计 $\mu_1 \approx 1 \sim 100 \mathrm{cm}/(\mathrm{s} \cdot \mathrm{K})$，因此在很小的过冷度下就可以获得极高的生长速度。实际铸锭凝固时的晶体生长速度约为 $10^{-2}\mathrm{cm}/\mathrm{s}$，由此而推算出的动力学过冷度 $\Delta T_K \approx 10^{-2} \sim 10^{-4}\mathrm{K}$，小到无法测量的程度。

2）过冷度的大小是由界面附近的温度条件和成分条件所决定的。由于这种生长机理的界面原子迁移速度极高，故晶体的生长速度最后将由传热过程或传质过程所决定。金属的结晶潜热较低，散热条件较好，溶质扩散速度也较高，因此易于保持较高的生长速度。

2. 二维生核生长机理——完整平整界面的生长

平整界面具有很强的晶体学特性，一般都是特定的密排面。晶面内原子排列紧密，结合力较强。如果晶面上不存在缺陷，则液相中的原子要在完整的晶面上直接堆砌是很困难的。由于缺少现成的台阶，堆砌上去的原子也很不稳定，极易脱落或弹回。因此，它无法借助于连续生长机理进行生长，而是利用二维生核的方法进行生长。这就是，首先通过在平整界面上形成二维晶核而产生台阶，然后通过原子在台阶上的堆砌而使生长层沿界面铺开。当长满一层后，界面就前进了一个晶面间距。这时又必须借助于二维生核产生新的台阶，新一层才能开始生长……所以这种生长是不连续的。台阶沿界面的运动是这种生长机理的基本特征，故又称侧面生长、沿面生长或层状生长。其特点是：

二维生核控制着界面动力学过程。二维生核的热力学能障较高，同时由于界面的固态性质，其动力学能垒也比较大，因此过程需要较大的动力学过冷来驱动，生长速度也比连续生

长低。研究指出，界面生长速度R与ΔT_K的关系为

$$R = \mu_2 e^{-\frac{b}{\Delta T_K}} \tag{4-25}$$

式中 μ_2、b——该生长机理的动力学常数。

同其它具有指数形式的规律一样，该生长机理的动力学过冷度ΔT_K存在着一个临界值，低于它时R几乎为零；一旦超过它，R就迅速增大。据估计，此临界值约为1～2 K，至少是连续生长所必需的动力学过冷度的一百余倍。

3.从缺陷处生长机理——非完整界面的生长

二维生核生长机理是对理想的平整界面而言的。多数实验表明，即使在远低于上述的临界动力学过冷度的情况下，平整界面晶体仍能以可观的速度进行生长。这些结果并不表明二维生核理论的失败，而是意味着生长过程中存在着某种效应。这些效应能为界面不断提供生长台阶，从而加速生长过程。晶体中的缺陷，例如位错和孪晶就能产生这些效应。

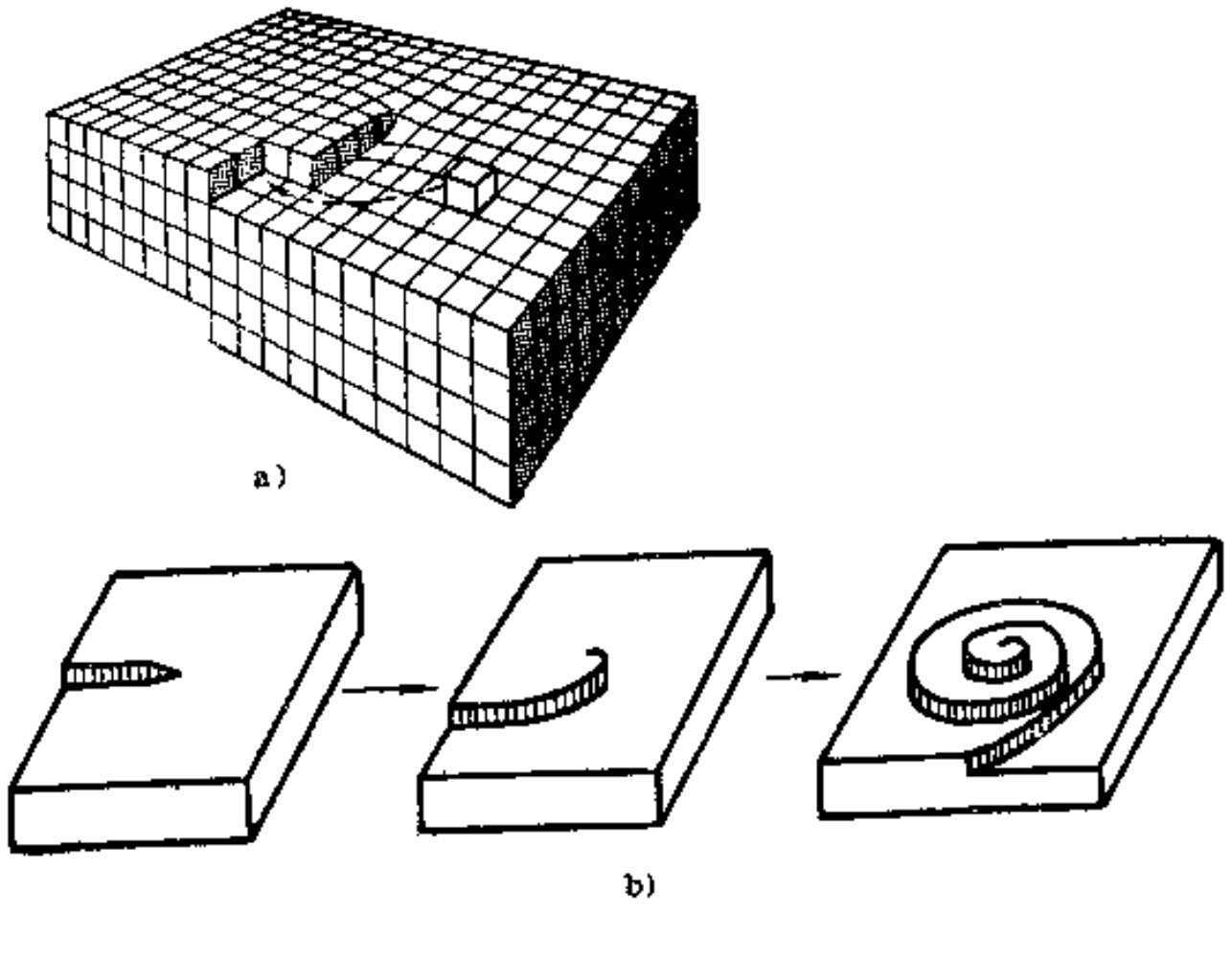


图 4-14

a）螺旋位错及其生长台阶 b）螺旋蜷线的形成

由于它们在晶体生长中的普遍存在，因而使得这种生长机理比二维生核生长具有更大的现实意义。很多合金中的非金属相都是通过该机理进行生长的。

（1）螺旋位错生长机理

当生长着的平整界面上存在有螺旋位错露头时，界面就不再是简单的平面，而是一个螺旋面，并且必然存在有现成的台阶（图4-14 a）。通过原子在台阶上的不断堆砌，晶面便围绕位错露头而旋转生长。由于靠近位错处的台阶只需堆砌少量的原子就能旋转一周，而离位错较远处则需堆砌较多的原子才能旋转一周，故生长的结果将在晶体表面上形成螺旋形的蜷线（图4-14 b）。这就是螺旋位错生长机理。

螺旋式的台阶在生长过程中是不会消失的。这样就避免了二维生核的必要性，从而大大地减小了生长过程中的热力学能障，并使生长速度加快。但由于原子仍然只能在台阶部分堆砌，因而其生长速度仍比连续生长慢。这时生长速度R与ΔT_K之间呈抛物线关系：

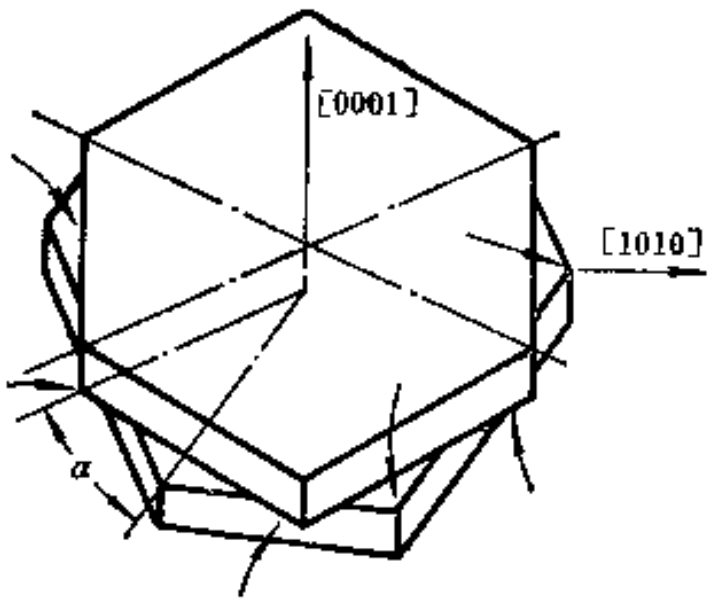
$$R = \mu_3 \Delta T_K^2 \tag{4-26}$$

μ_3为生长机理的动力学常数。$\mu_3 \approx 10^{-2} \sim 10^{-4}$cm/(s·K)，螺旋位错生长在铸铁石墨基面——{0001}面的生长中起着很大的作用[24]、[25]。在球状石墨的生长表面可以观察到螺旋蜷线构成的六角凸台[24]。

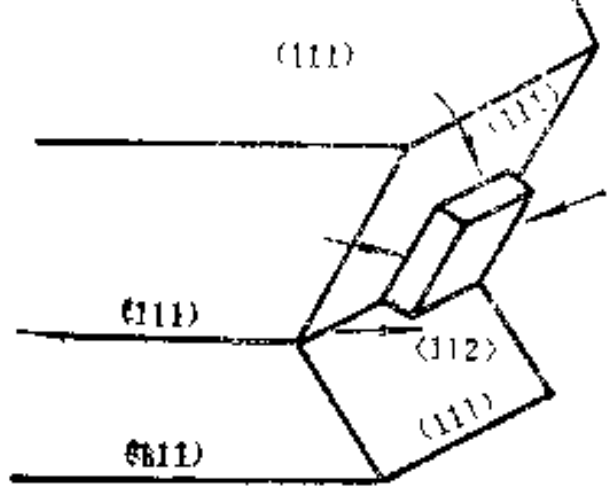
（2）旋转孪晶生长机理

旋转孪晶一般容易产生在层状结晶的晶体中。在石墨晶体的生长中也起着重要的作用。

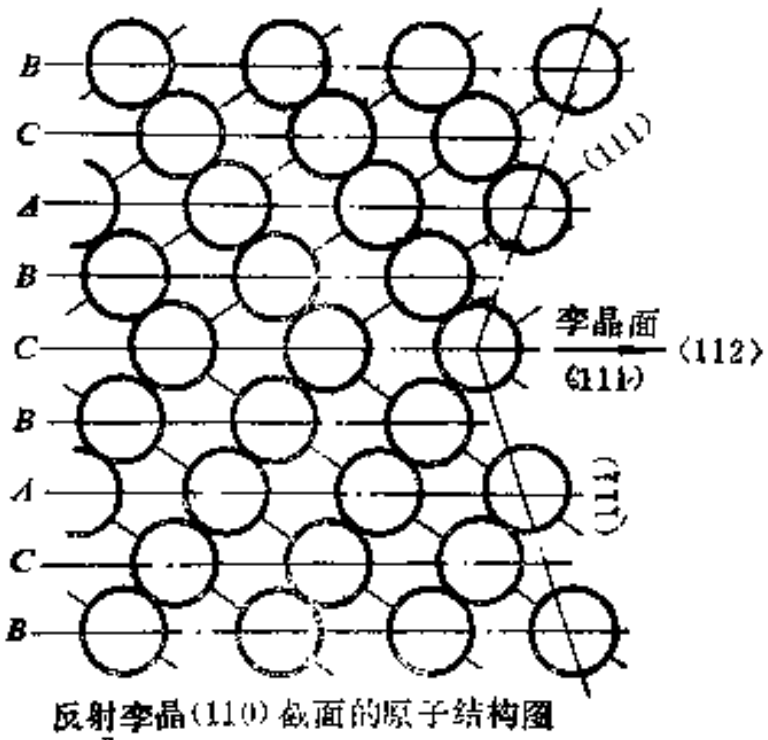
石墨晶体具有以六角网络为基面的层状结构，基面之间的结合较弱。在结晶过程中原子排列的层错好象使上下层之间产生了一定角度的旋转（图4-15 a），构成了旋转孪晶。孪晶的旋转边界上存在着许多台阶可供碳原子堆砌，使石墨晶体侧面〈10$\bar{1}$0〉方向生长大为加快而成片状[25]。



a)



反射孪晶的凹角生长



反射孪晶(110)截面的原子结构图

b)

图 4-15

a）石墨的旋转孪晶及其生长台阶 b）面心立方晶体反射孪晶及其凹角边界

（3）反射孪晶生长机理

由反射孪晶面所构成的凹角也是晶体生长的一种台阶源。图4-15 b 为面心立方晶体反射孪晶面与生长界面相交时，由孪晶的两个（111）面在界面处构成凹角的情况。此凹角为晶体生长提供了现成的台阶，原子可以直接向凹角沟槽的根部堆砌，当生长在孪晶面所含的方向上进行时，凹角始终存在，从而保证了生长不断进行。这就是反射孪晶生长机理。它在 Ge、Si 和 Bi 晶体的生长中以及金属晶体在稀熔体中生长时都具有重大的作用[26~28]。

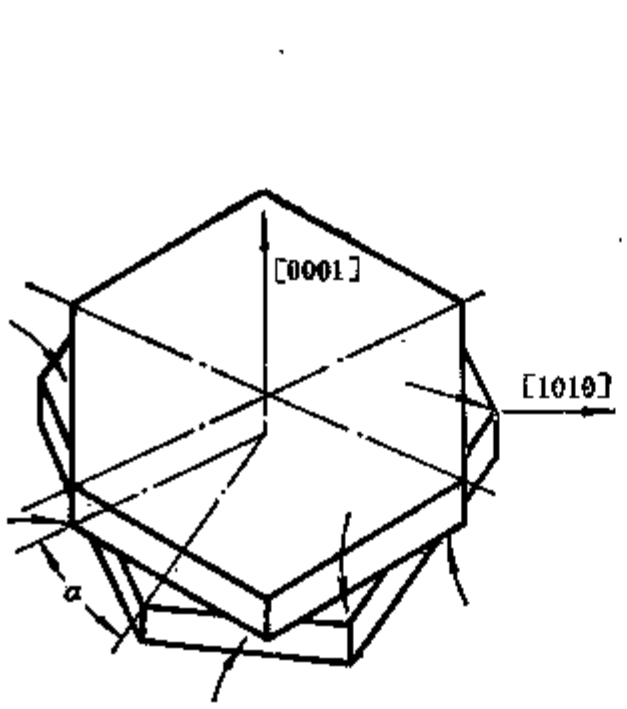
目前人们还未能对旋转孪晶和反射孪晶的生长机理作出定量的阐述。因此无法描绘出它们生长过程的动力学规律。

4. 过冷度对界面性质及动力学过程的影响

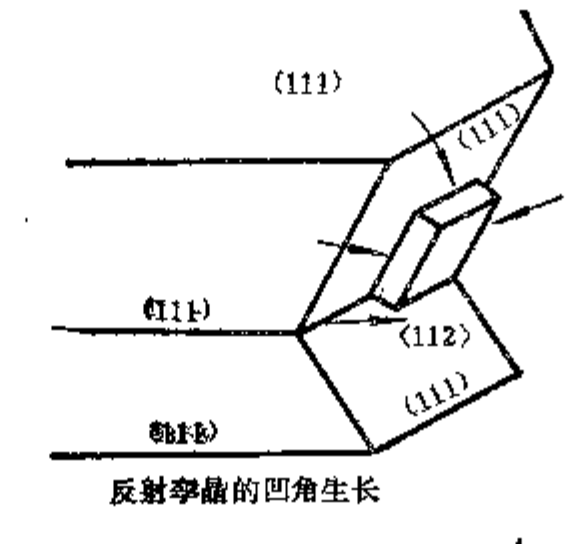
图4-16为前述三种主要生长机理的生长速度与过冷度之间关系的比较。

生长速度最快的是粗糙界面的连续生长。因为其生长界面上分布有大量现成的台阶，液相原子可以在界面各处堆砌而连续生长；螺旋位错生长机理的速度小于前者。但当 ΔT_K 增大时，界面上螺旋位错密度增加，生长加快。当过冷度达到 $\Delta T_K'$ 后，界面上螺旋位错大量

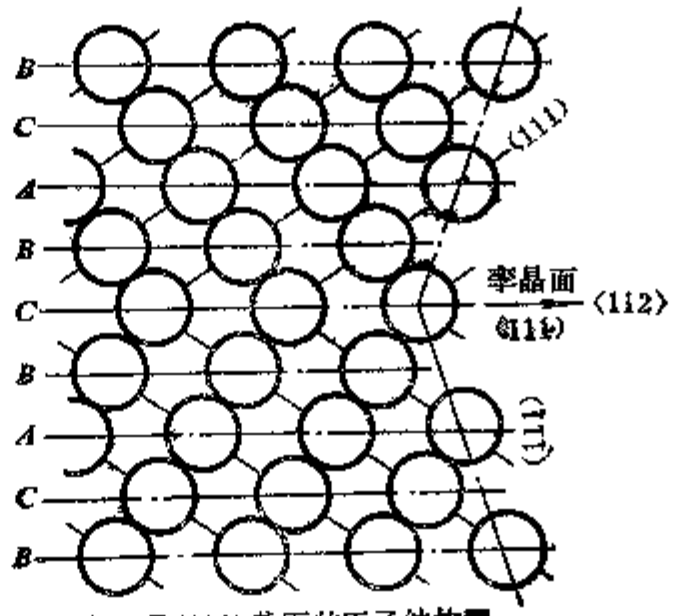
石墨晶体具有以六角网络为基面的层状结构，基面之间的结合较弱。在结晶过程中原子排列的层错好象使上下层之间产生了一定角度的旋转（图4-15 a），构成了旋转孪晶。孪晶的旋转边界上存在着许多台阶可供碳原子堆砌，使石墨晶体侧面〈10$\bar{1}$0〉方向生长大为加快面成片状[25]。



a)



反射孪晶的凹角生长



反射孪晶(110)截面的原子结构图

b)

图 4-15

a）石墨的旋转孪晶及其生长台阶 b）面心立方晶体反射孪晶及其凹角边界

（3）反射孪晶生长机理

由反射孪晶面所构成的凹角也是晶体生长的一种台阶源。图4-15 b 为面心立方晶体反射孪晶面与生长界面相交时，由孪晶的两个（111）面在界面处构成凹角的情况。此凹角为晶体生长提供了现成的台阶，原子可以直接向凹角沟槽的根部堆砌，当生长在孪晶面所含的方向上进行时，凹角始终存在，从而保证了生长不断进行。这就是反射孪晶生长机理。它在 Ge、Si 和 Bi 晶体的生长中以及金属晶体在稀熔体中生长时都具有重大的作用[26～28]。

目前人们还未能对旋转孪晶和反射孪晶的生长机理作出定量的阐述。因此无法描绘出它们生长过程的动力学规律。

4. 过冷度对界面性质及动力学过程的影响

图4-16为前述三种主要生长机理的生长速度与过冷度之间关系的比较。

生长速度最快的是粗糙界面的连续生长。因为其生长界面上分布有大量现成的台阶，液相原子可以在界面各处堆砌面连续生长；螺旋位错生长机理的速度小于前者。但当 ΔT_K 增大时，界面上螺旋位错密度增加，生长加快。当过冷度达到 $\Delta T_K'$ 后，界面上螺旋位错大量

故在显微尺度下，晶体的生长表面系由一些棱角分明的密排小晶面所组成。由于密排面的界面能最低，因此这种生长表面也是符合界面能最低原则的。同时，由于密排面的侧向生长速度较大，因此当过冷度不变时，晶体的生长方向是由密排面相交后的棱角方向所决定的（同时参见图4-35）。

§4-4 单相合金的结晶

按照液态金属结晶过程中晶体形成的特点，合金可分为两大类：

1）单相合金——在结晶过程中只析出一个固相的合金⊖。如固溶体、金属间化合物等。纯金属结晶时析出单一成分的单相组织，可视作单相合金结晶的特例；

2）多相合金——在结晶过程中同时析出两个以上新相的合金。如具有共晶、包晶或偏晶转变的合金。

单相初晶和多相结构，或两者的混合体，构成了金属结晶后具有任何微观组织的晶粒。为了深入理解这些组织的形成过程，我们将进一步讨论单相合金以及最常见的共晶型多相合金的结晶过程。晶体的生核和生长动力学基本规律已如前述，因此本节将侧重于研究固-液界面前方局部热流和成分的变化对单相合金（包括纯金属）结晶过程的影响。共晶合金的结晶过程将在下节阐述。

一、固-液界面前方的局部温度分布

固-液界面前方的局部温度分布是控制晶体生长行为的重要因素之一。根据晶体生长过程中传热特点的不同，固-液界面前方存在着两种不同的温度分布方式：

1）正温度梯度分布。如图4-18 a 所示，当界面前方液相的温度梯度 $G_L > 0$ 时，液相温度高于界面温度。液相的过热热量和界面处的结晶潜热只有通过固相排出才能保证界面的不断推进，故其特点是热流方向和晶体的生长方向相反。这种温度分布产生于单相散热的结晶过程。如铸件（锭）中柱状晶的生长过程或一般的单向凝固过程等等。

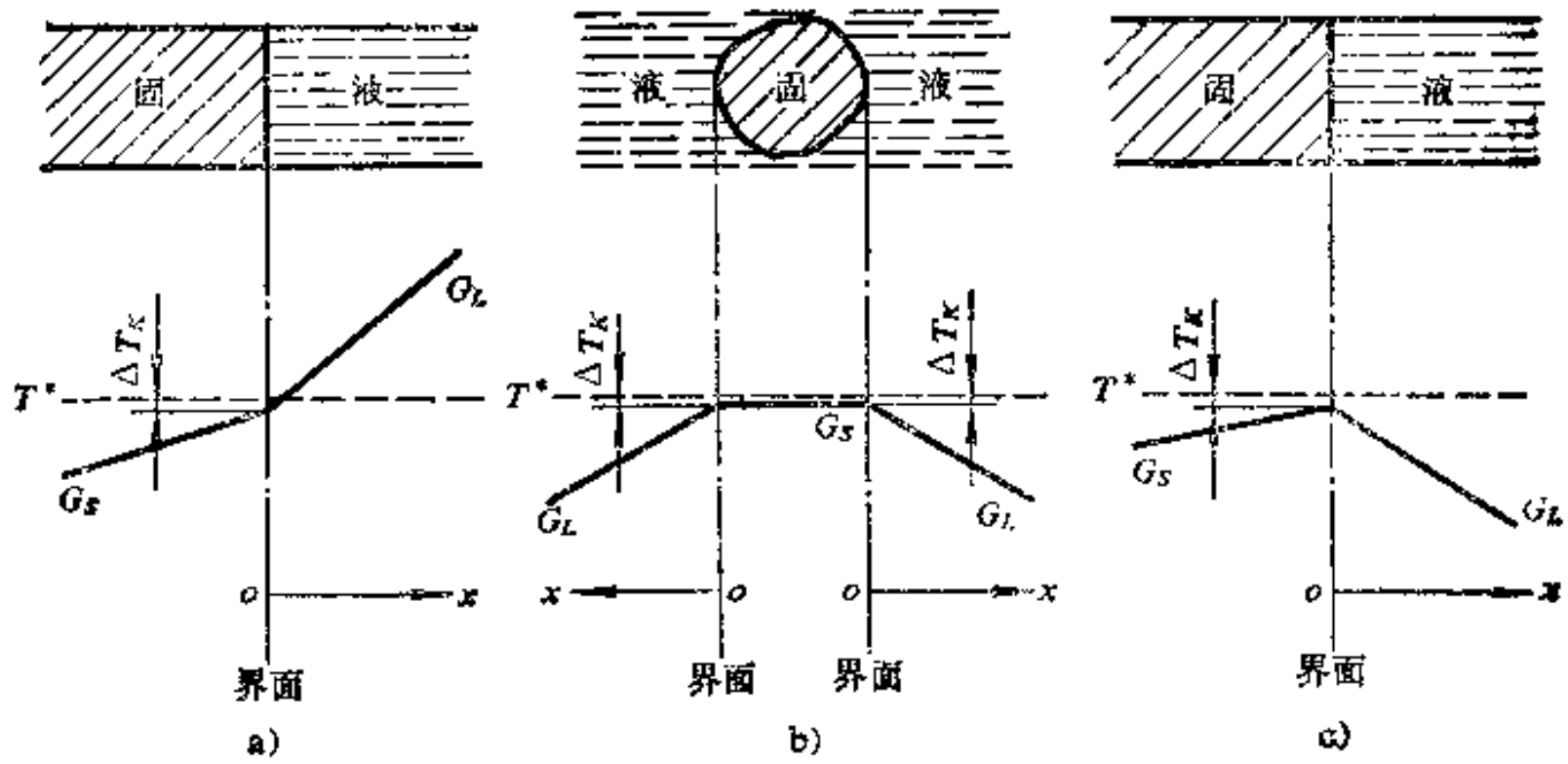


图 4-18

a）界面前方的正温度梯度 b）晶体自由生长下界面前方的负温度梯度

c）晶体单向生长下界面前方的负温度梯度

⊖ 这里仅指一次结晶过程而言，而不涉及随后的固态相变或固溶体析出过程中可能出现的多相结构问题。

2）负温度梯度分布。当界面前方液相的温度梯度 $G_L<0$ 时，液相温度低于界面温度，通过向液体内部排出结晶潜热，便能保证界面不断向前推进。故其特点是热流方向与晶体生长方向相同。形成这种温度分布的原因是生核过冷度大于晶体生长的动力学过冷度，同时，生长所排出的结晶潜热又使界面迅速上升的缘故。它一般产生于熔体内部晶体的自由生长过程（图4-18 b）；此外，当整个熔体被强烈冷却，从而在型壁生核以前就使熔体处于很大的过冷之下，单向生长的晶体界面前方也能形成这种温度分布形式（图4-18 c）。

如把界面前方的局部温度分布近似地看成直线，并且假设界面平衡结晶温度为 T^*，动力学过冷度为 ΔT_K，x 是以界面为原点沿其法向伸向溶体的动坐标。则界面前方局部温度分布可表达为

$$T(x)=T^*-\Delta T_K+G_Lx \tag{4-27}$$

二、单相合金结晶过程中的溶质再分配

结晶中的溶质再分配决定着界面处固、液两相成分变化的规律。如同局部温度分布一样，也是控制晶体生长行为的重要因素之一。

1. 溶质再分配现象的产生

除纯金属这一特例外，单相合金的结晶过程一般是在一个固液两相共存的温度区间内完成的。在区间内的任一点，共存两相都具有不同的成分。因此结晶过程必然要导致界面处固、液两相成分的分离；同时，由于界面处两相成分随着温度的降低而变化，故晶体生长与传质过程必然相伴而生。这样，从生核开始直到凝固结束，在整个结晶过程中，固、液两相内部将不断进行着溶质元素的重新分布的过程。我们称此为合金结晶过程中的溶质再分配（redistribution）。它是合金结晶的一大特点，对结晶过程影响极大。显然，溶质再分配现象起因于平衡图这一系统热力学特性所决定的界面两侧溶质成分的分离，而具体的分配形式则与决定传质过程的动力学因素密切相关。

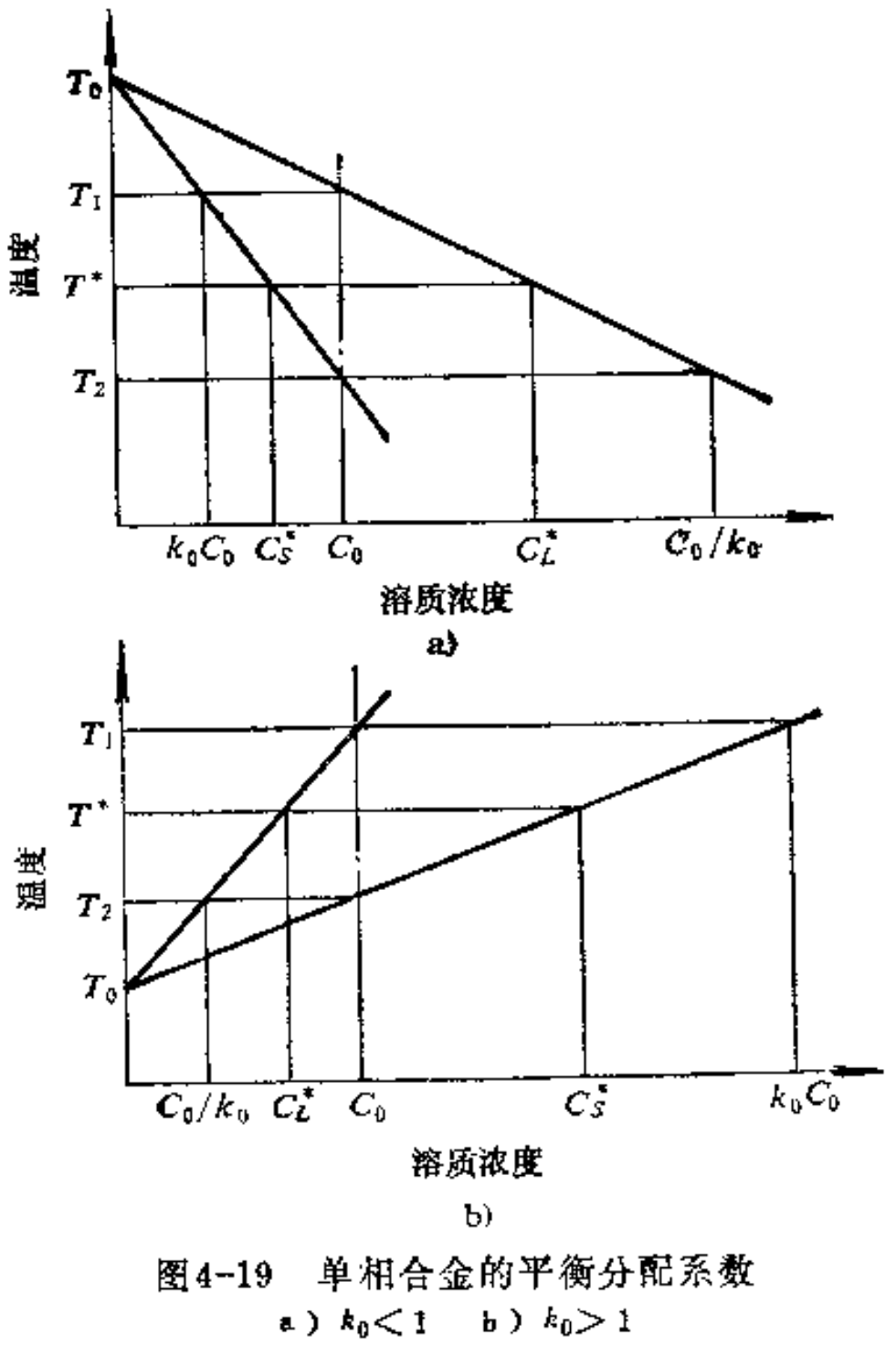


图4-19 单相合金的平衡分配系数
a）$k_0<1$ b）$k_0>1$

2. 平衡分配系数与界面平衡假设

如图4-19所示，决定界面两侧溶质成分分离的系统热力学特性可用平衡分配系数 k_0 表示之。其定义是在给定的温度 T^* 下，平衡固相溶质浓度 C_S^* 与液相溶质浓度之比，即

$$k_0=\frac{C_S^*}{C_L^*} \tag{4-28}$$

因此 k_0 实质上是描述了在固、液两项共存的条件下，溶质原子在界面两侧的平衡分配特征。如果近似地将合金的液相线和固相线都看成是直线，则不难证明，对于给定的合金系统，其 k_0 为一常数。在图4-19 a 中，合金的溶点随溶质浓度的增加而降低，$C_S^*<C_L^*$，$k_0<1$；

在图（4-19 b）中，合金熔点随溶质浓度的增加而升高，$C_S^* > C_L^*$，$k_0 > 1$。对大多数单相合金而言，$k_0 < 1$。因此下面只讨论 $k_0 < 1$ 的情况。除非另加说明，其结论对 $k_0 > 1$ 的情况也适用，读者可自行证明。

结晶是一个非平衡过程，界面不可能处于绝对的平衡状态。但如前所述，单相合金的固液界面绝大多数是连续生长的粗糙面。由于生长中能障极小，一个小到无法测量的动力学过冷（$\Delta T_K \approx 10^{-2} \sim 10^{-4}$K）便能使界面产生可观的生长速度。因此可以近似地认为，在传热、传质和界面反应这三个基本过程中，单相合金的晶体生长仅取决于热的传输和质的传递，而原子通过界面的阻力则小到可以忽略不计。界面处固、液两相始终处于局部平衡状态之中。根据相变动力学理论，局部平衡过程可以采用热力学方法处理。这就可以直接利用平衡图确定界面处固、液两相在任一瞬间的成分。从而给研究工作带来很大的方便。此即所谓界面平衡假设，是今后讨论一系列晶体生长问题的重要基础。它对速度缓慢的单晶体可控生长以及在一般凝固条件下具有粗糙界面结晶相的生长，都表现出良好的近似。但对具有平整界面结晶相的一般生长，则与事实有一定的偏离。故在研究中必须给以适当的注意。

3．平衡结晶时的溶质再分配

如果在单相合金结晶的每一个阶段，固、液两相都能通过充分传质而使成分完全均匀，从而时时都能实现两相整体上的平衡，则结晶过程将完全按照平衡相图所示的规律进行。这种结晶过程称为单相合金的平衡结晶，如图4-19所示，假设合金原始成分为 C_0，固、液两相在某一瞬间的平衡成分为 C_S^* 与 C_L^*，相应的质量分数为 f_S^* 和 f_L^*，则由平衡条件下的杠杆定律

$$C_S^* f_S^* + C_L^* f_L^* = C_0 \tag{4-29}$$

不难求得平衡结晶中的溶质再分配规律：

$$C_S^* = \frac{C_0 k_0}{1 - f_S^* (1 - k_0)} \tag{4-30}$$

$$C_L^* = \frac{C_0}{k_0 - f_L^* (1 - k_0)} \tag{4-31}$$

开始结晶时，$f_L^* \approx 0$，$f_S^* \approx 1$，因而 $C_S^* = C_0 k_0$，$C_L^* = C_0$；在结晶的任一瞬间，$f_S^* = 1 - f_L^*$，则 $C_S^* = k_0 C_L^*$；结晶将结束时，$f_S^* \approx 1$，$f_L^* \approx 0$，因而 $C_S^* \approx C_0$，$C_L^* \approx \frac{C_0}{k_0}$。与图4-19平衡图所示规律完全相同。可见平衡结晶时的溶质再分配仅决定于热力学参数 k_0，而与动力学参数无关。结晶过程中虽然存在有溶质再分配现象，但结晶完成以后将得到与液态金属原始成分完全相同的单相均匀固溶体组织。

4．非平衡结晶时溶质再分配

如果在单相合金的结晶过程中，固、液两相的均匀化来不及通过传质而充分进行，则除界面处能处于局部平衡状态外，两相的平均成分势必要偏离平衡图所确定的数值。这种结晶过程称为非平衡结晶。由于一般凝固条件下热扩散系数 a 约为 5×10^{-2}cm^2/s 数量级，而溶质原子在液态金属中的扩散系数 D_L 仅为 5×10^{-5}cm^2/s 数量级，特别是溶质原子在固相中的扩散系数 D_S 只有 5×10^{-8}cm^2/s 数量级。故扩散进程远远落后于凝固过程，因此平衡结晶是极难实现的，实际的结晶过程都是非平衡结晶。非平衡结晶时的溶质再分配规律主要取决于液相传质条件。下面讨论一个等截面的水平圆棒自左向右的单向结晶过程。假设合金原始成分为 C_0，界面前方为正温度梯度，界面始终以宏观的平面形态向前推进，并且始终忽略掉溶质原子在固相中微不足道的扩散过程。

（1）固相无扩散、液相均匀混合时的溶质再分配

现在分析一个结晶过程较慢、液态金属在任何时刻都能通过扩散、对流或强烈搅拌而使其成分完全均匀的结晶过程。其它假设条件已如前述，如图4-20所示，当液态金属左端温度到达 T_1时，结晶开始进行。这时固相成分为 k_0C_0，液相成分近似为 C_0（图4-20 b）。随着温度下降，界面不断向右推进。界面处两相成分也不断发生变化。由于固相无扩散，因而其内部成分是不均匀的，从而使其平均成分 $\bar{C}_S$ 偏离平衡图所示状态而处于虚线 1－2 的位置（图4-20 a）。然而液相成分却始终是均匀的，其平均成分 $\bar{C}_L$ 与界面处的平衡成分 C_L^* 相等（图4-20 c）。如果假设这时固、液两相的质量分数分别为 f_S 和 f_L，则根据质量守恒定律不难得出：

$$\bar{C}_S f_S + \bar{C}_L f_L = C_0 \tag{4-32}$$

与式（4-29）比较，由于在相同的温度下 $\bar{C}_S < C_S^*$，$\bar{C}_L = C_L^*$，因此必有 $f_L > f_L^*$。即在这

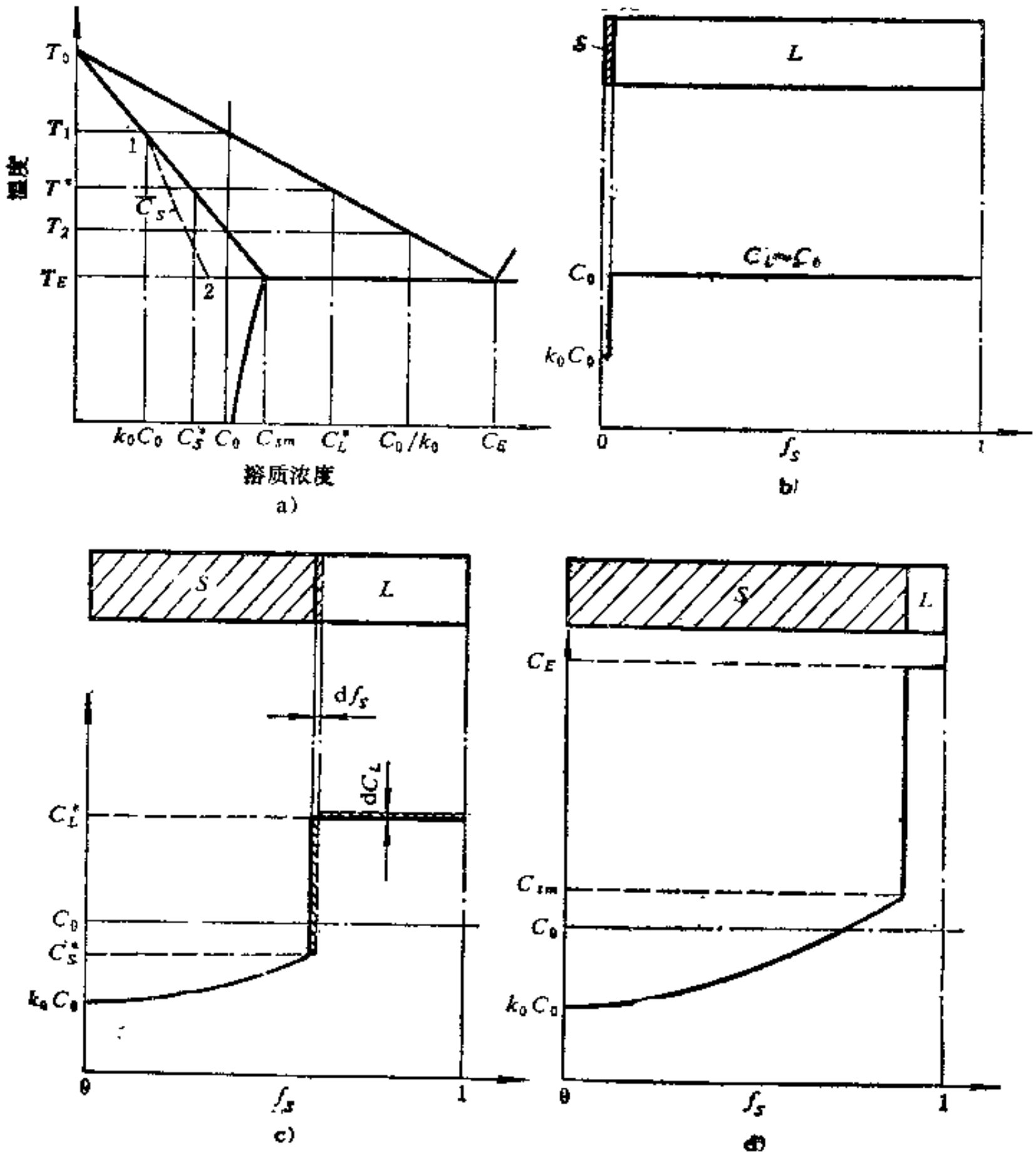


图4-20　溶质在液相中均匀混合时的溶质再分配过程（T 为界面温度）

a）平衡图　b）$T \approx T_1$　c）$T = T^*$　d）$T \approx T_E$

种情况下，剩余液相数量 f_L 必然大于平衡结晶时的相应数量 f_L，以致在平衡结晶结束温度 T_2 下还剩余有一定数量的液相，有待在更低的温度下完成其结晶过程。如果虚线1-2所示成分在温度 T_E 下仍小于 C_0，则最后将残留下一部分共晶成分（C_E）的液体，以共晶方式凝固成共晶组织（图4-20 d）。

该过程的溶质再分配规律可推导如下[51]：

假设结晶过程中的某一瞬间固、液两相在界面处的成分分别为 C_S^* 与 C_L^*；相应的质量分数分别为 f_S 与 f_L；当界面处的固相增量为 $\mathrm{d}f_S$ 时，其排出溶质量则为 $(C_L^* - C_S^*)\,\mathrm{d}f_S$，相应地使剩余液相（$1 - f_S$）的浓度升高 $\mathrm{d}C_L^*$，则

$$(C_L^* - C_S^*)\mathrm{d}f_S = (1 - f_S)\mathrm{d}C_L^*$$

由于 $C_L^* = \dfrac{C_S^*}{k_0}$，

故上式可写成

$$\frac{(1 - k_0)C_S^*\mathrm{d}f_S}{k_0} = \frac{(1 - f_S)\mathrm{d}C_S^*}{k_0}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}C_S^*}{C_S^*} = \frac{(1 - k_0)\mathrm{d}f_S}{1 - f_S}$$

积分得

$$\ln C_S^* = (k_0 - 1)\ln(1 - f_S) + \ln C$$

式中 C——积分常数。

由于 $f_S = 0$ 时，$C_S^* = k_0C_0$，故 $C = k_0C_0$，因此

$$C_S^* = k_0C_0(1 - f_S)^{k_0 - 1} \tag{4-33}$$

同样

$$C_L^* = C_0f_L^{k_0 - 1} \tag{4-34}$$

此即著名的夏尔（Scheil）公式，或称非平衡结晶时的杠杆定律。它在比较广泛的实验条件范围内描述了固相无扩散、液相均匀混合下的溶质再分配规律。其表达形式有着广泛的用途。需要注意的是，由于在推导过程中作了一系列假设，因此表达式是近似的。当 $f_S \to 1$，即当结晶临近结束时，该表达式是不适用的。

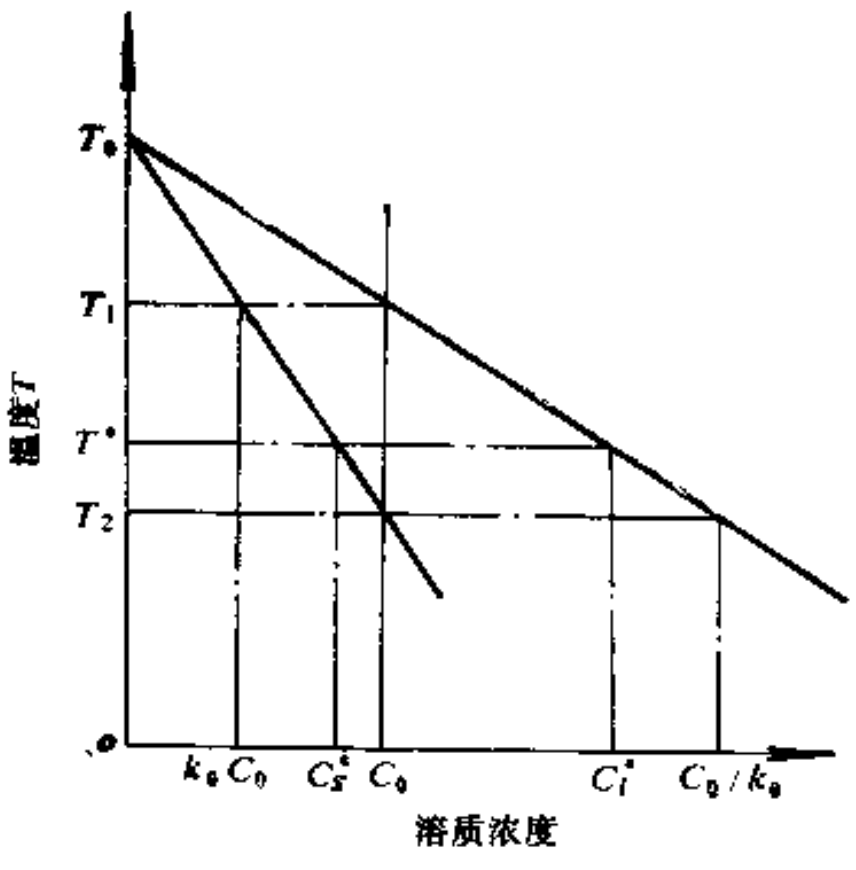
（2）固相无扩散、液相只有有限扩散而无对流或搅拌时的溶质再分配

现在分析一个原始假设与前相同，但液相只有扩散传质而不存在对流或搅拌的单向结晶过程。如图4-21所示，当液态金属左端温度到达 T_1 时，结晶开始进行，析出成分为 k_0C_0 的晶体（图4-21 b）。由于 $k_0 < 1$，随着晶体的生长，将不断向界面前沿排出溶质原子并以扩散规律向液体内部传输。设 R 为界面的生长速度；x 是以界面为原点沿其法向伸向熔体的动坐标；$C_L(x)$ 为液相中沿 x 方向的浓度分布，$\left.\dfrac{\mathrm{d}C_L(x)}{\mathrm{d}x}\right|_{x=0}$ 为界面处液相中的浓度梯度，则单位时间内单位面积界面处排出的溶质量 q_1 和扩散走的溶质量 q_2 分别为

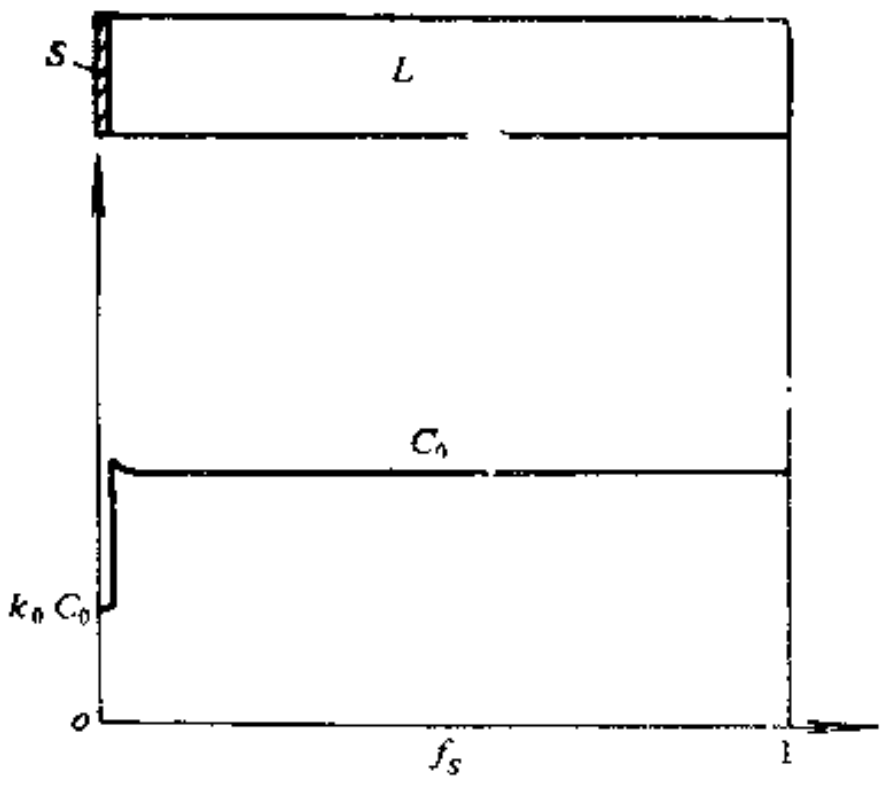
$$q_1 = R(C_L^* - C_S^*) = RC_L^*(1 - k_0) \tag{4-35}$$

$$q_2 = -D\left.\frac{\mathrm{d}C_L(x)}{\mathrm{d}x}\right|_{x=0} \tag{4-36}$$

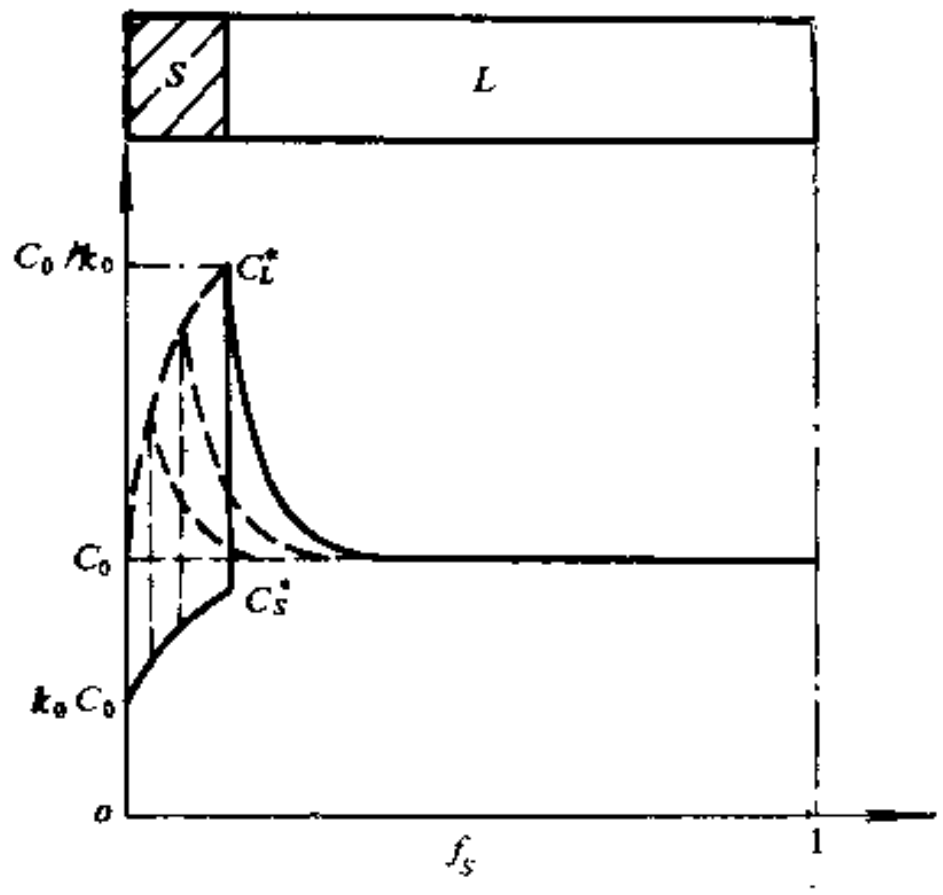
在结晶初期，$q_1 > q_2$。因此生长的结果将导致溶质原子在界面前沿进一步富集。溶质的富集降低了界面处的液相线温度，只有温度进一步降低时界面才能继续生长。所以这一时期的结晶特点是，伴随着界面的向前推进，固、液两相平衡浓度 C_S^* 与 C_L^* 持续上升，界面温度不断下降。这是晶体生长的初期过渡阶段（图4-21 c）。在该阶段，由于浓度梯度随 C_L^* 的增



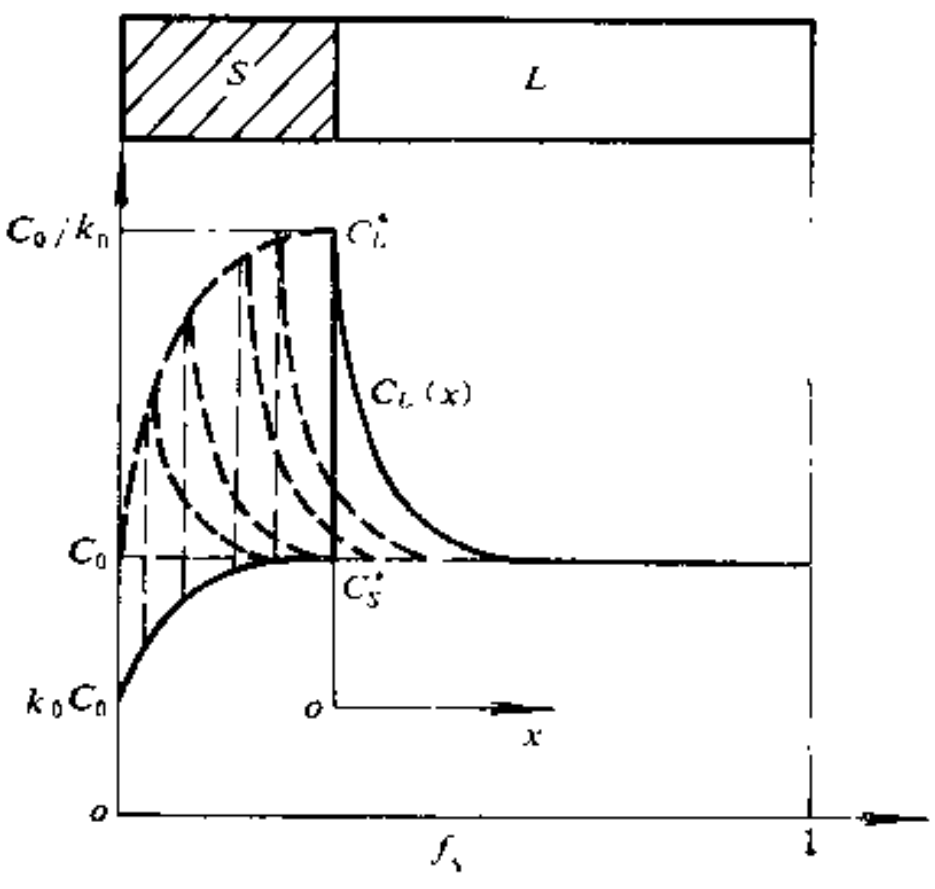
a)



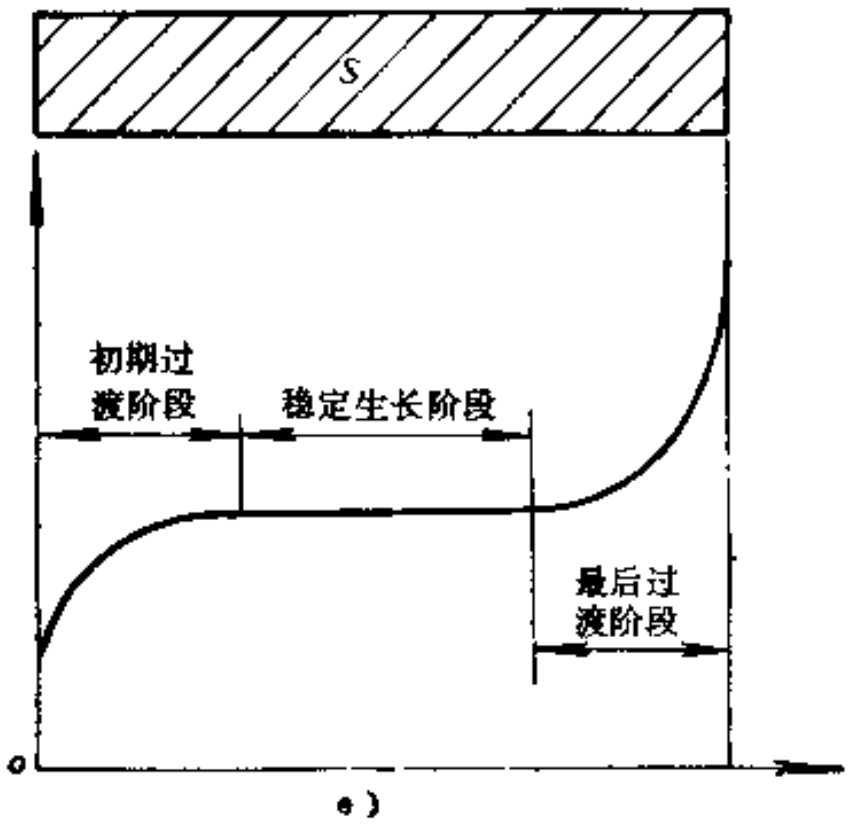
b)



c)



d)



e)

图4-21　液相中只有有限扩散传质时的溶质再分配

a）平衡图　b）开始结晶（T 稍低于T_1）　c）初期过渡阶段（$T = T_1 - T^*$）

d）稳定生长阶段（$T = T_2$）　e）完全凝固

大而急速地上升，因此 q_2增大的速率比 q_1更快。故 q_1与 q_2之间的差值随生长的进行而迅速地减小；当$q_1 = q_2$时，界面上排出的溶质量与扩散走的溶质量相等，晶体便进入稳定生长阶段。这时由于界面溶质富集不继续增大，界面处固、液两相将以恒定的平衡成分向前推进，界面必然是等温的。界面前方液相中也必然会维持着一个稳定的溶质分布状态(图4-21 d)。上述过程一直进行到生长临近结束，富集的溶质集中在残余液相中无法向外扩散，于是界面前沿溶质富集又进一步加剧，界面处固、液两相的平衡浓度复又进一步上升，形成了晶体生长的最后过渡阶段。结晶完成以后的固相浓度分布情况如图（4-21 e）所示。

界面前方液相中的浓度分布 $C_L(x)$取决于以下两个因素的综合作用：一个是由菲克第二定律所确定的，即由扩散所引起的浓度变化 $-D_L\frac{d^2C_L(x)}{dx^2}$；另一个是整个浓度分布曲线在界面带动下以 R 速度向前推进时所引起的浓度变化 $R\frac{dC_L(x)}{dx}$。在稳定生长阶段：

$$-D_L\frac{d^2C_L(x)}{dx^2} + R\frac{dC_L(x)}{dx} = 0 \tag{4-37}$$

此方程通解为

$$C_L(x) = A + Be^{-\frac{R}{D_L}x} \tag{4-38}$$

其边值条件为

a） $x = \infty$时， $C_L(x) = C_0$

b） $x = 0$时， $q_1 = q_2$

由条件 *a*） 可求得积分常数 $A = C_0$，故式（4-38）可写成

$$C_L(x) = C_0 + Be^{-\frac{R}{D_L}x} \tag{4-39}$$

由条件 *b*） 结合式(4-35)、式(4-36)、式(4-39)可求得

$$B = \frac{1-k_0}{k_0}C_0$$

因此有

$$C_L(x) = C_0\left[1 + \frac{1-k_0}{k_0}e^{-\frac{R}{D_L}x}\right] \tag{4-40}$$

这就是由蒂勒（Tiller）等人最早得出的晶体在固相无扩散、液相只有有限扩散而无对流和搅拌的条件下，稳定生长阶段界面前方液相中的溶质液度分布规律。它是一条指数衰减曲线，$C_L(x)$随着 x 的增加而迅速地下降为 C_0，从而在界面前方形成了一个急速衰减的溶质富集边界层。令 $x = 0$，即可求得界面处液相的平衡浓度 $C_L^* = C_0/k_0$以及相应的固相平衡浓度 $C_S^* = k_0C_L^* = C_0$。如果不考虑极其微小的动力学过冷，则界面温度便等于合金的平衡固相线温度T_2。由此可见，在初期过渡阶段，界面处固、液两相的平衡成分分别从$C_S^* = k_0C_0$和$C_L^* = C_0$逐渐上升到$C_S^* = C_0$，$C_L^* = C_0/k_0$，与此同时界面温度也逐渐从 T_1下降到 T_2；然后便进入稳定生长阶段；界面两侧以不变的成分 $C_S^* = C_0$与 $C_L^* = \frac{C_0}{k_0}$向前推进，界面始终处于 $T = T_2$的等温状态，一直到最后过渡阶段为止。稳定生长的结果，可以获得成分为 C_0的单相均匀固溶体。

由式(4-40)可见，在相同的原始成分 C_0下，$C_L(x)$曲线的形状与晶体生长速度 R、溶质在液相中的扩散系数 D_L 以及平衡分配系数 k_0有关。在稳定生长阶段，R 越大，D_L 或 k_0 越

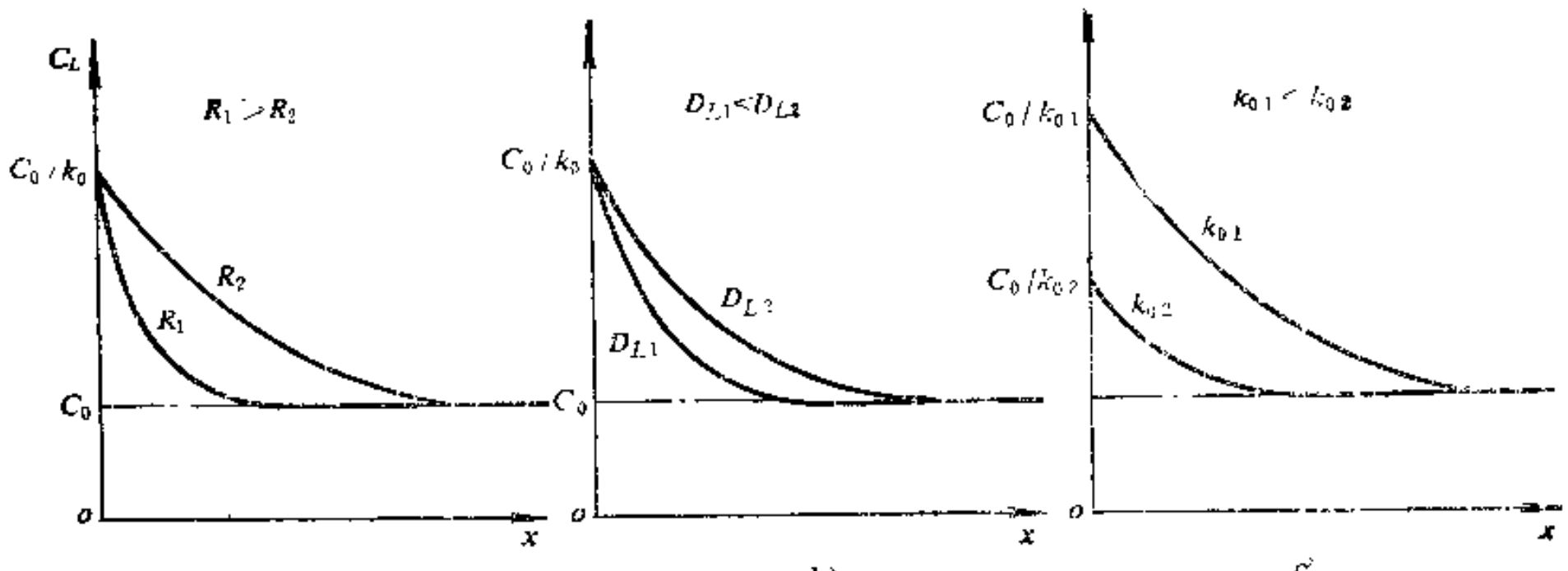


图4-22　R、D_L和k_0对稳定生长阶段$C_L(x)$曲线的影响

小，则界面前溶质原子富集越严重，曲线 $C_L(x)$就越陡(图4-22)。

（3）固相无扩散、液相存在部分混合时的溶质再分配

以上讨论的只是两种极端的情况。实际上液相既不可能达到完全均匀的混合，同时也必然存在着流动传质。故实际的晶体生长过程总是介于两者之间：在紧靠界面的前方，存在着一薄层流速作用不到的液体，称为扩散边界层。在边界层内，溶质原子只能通过扩散进行传输；在边界层外，液相则可借助流动(对流或搅动)而达到完全混合。其溶质再分配特点（如图4-23 b 所示）同样也介于上述两种极端情况之间。这里，边界层厚度 δ 起着决定性作用。δ 随着流动作用的增强而减小，当流动作用非常强，以致 $\delta \to 0$ 时，其溶质再分配规律与液相完全混合时相同(图4-23 c)；相反，当流动作用极其微弱，从而使 $\delta \to \infty$时，则其溶质再分配规律又接近于液相仅有有限扩散传质的情况(图4-23 a)。由于一般情况下溶质再分配的规律比较复杂，为简便起见，在以下的讨论中，我们仅以液相只存在扩散传质的情况为例来研究界面前方溶质再分配对晶体生长过程的影响问题。

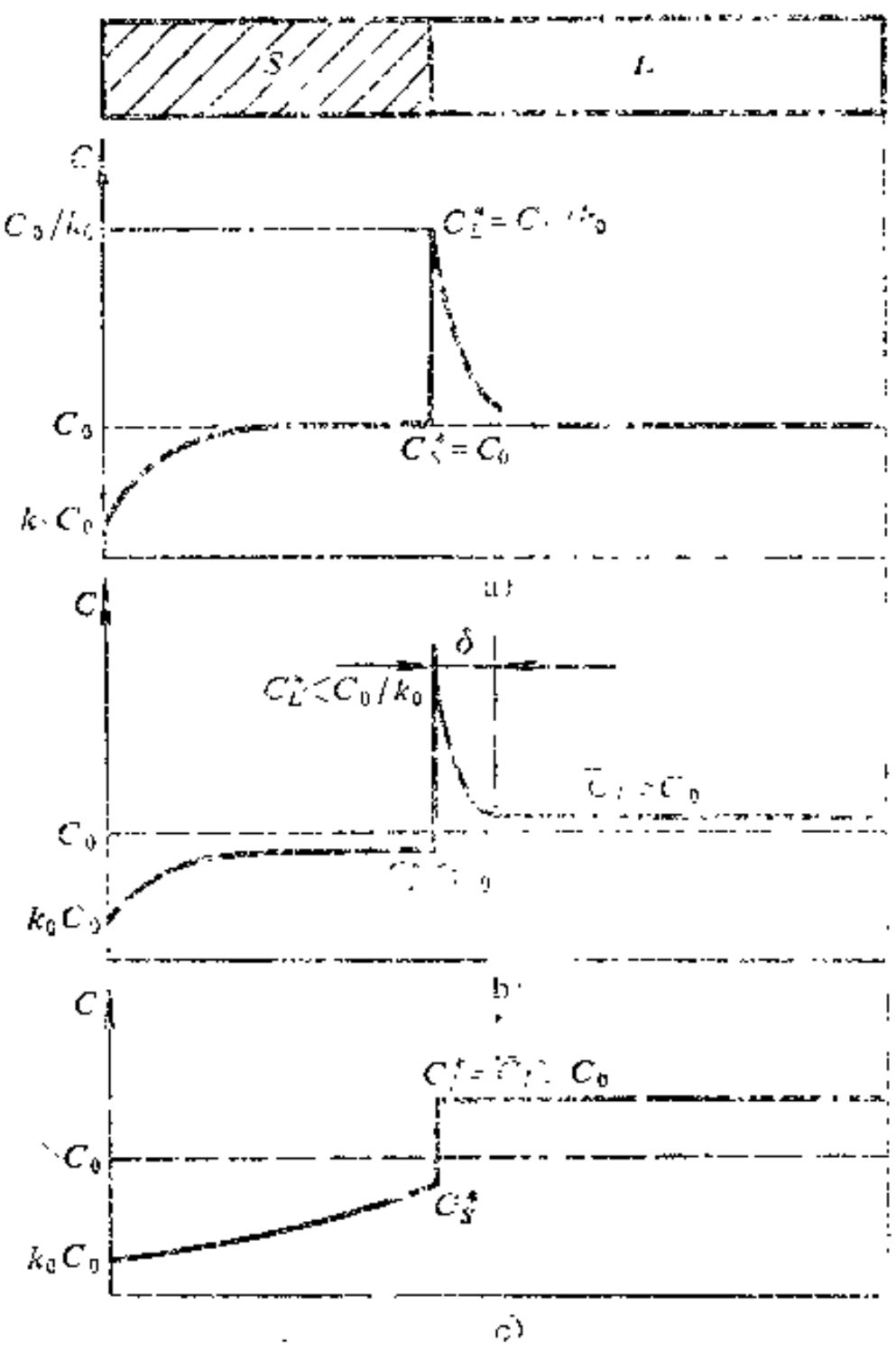


图4-23　液相传质条件对溶质再分配规律的影响
a）$\delta \to \infty$　b）一般情况　c）$\delta \to 0$

三、固-液界面前方熔体的过冷状态

固-液界面前方熔体的过冷状态取决于其局部温度的分布形式和具体的溶质再分配规律。这种过冷状态强烈地影响着界面的生长方式和晶体的形态。

1. 溶质富集引起界面前方熔体凝固温度的变化

由于合金的液相线温度随其成分而变化，故界面前方溶质分布的不均匀，必然引起熔体各部分液相线温度（开始结晶的温度）的不同。如果近似地把液相线看作直线，则其斜率 m 必为常数(当 $k_0<1$ 时，$m<0$；$k_0>1$ 时，$m>0$⊖)。因此液相线温度 T_L 与其相应成分 C_L 之间必然存在有如下关系

$$T_L = T_0 + mC_L \tag{4-41}$$

T_0为纯金属熔点。由式(4-40)和式(4-41)可写出界面前方熔体中液相线温度的变化规律

$$T_L(x) = T_0 + mC_0\left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-\frac{R}{D_L}x}\right] \tag{4-42}$$

$T_L(x)$曲线如图4-24所示。显然：

$x = 0$ 时，
$$T_L(0) = T_0 + m\frac{C_0}{k_0} = T_2 \tag{4-43}$$

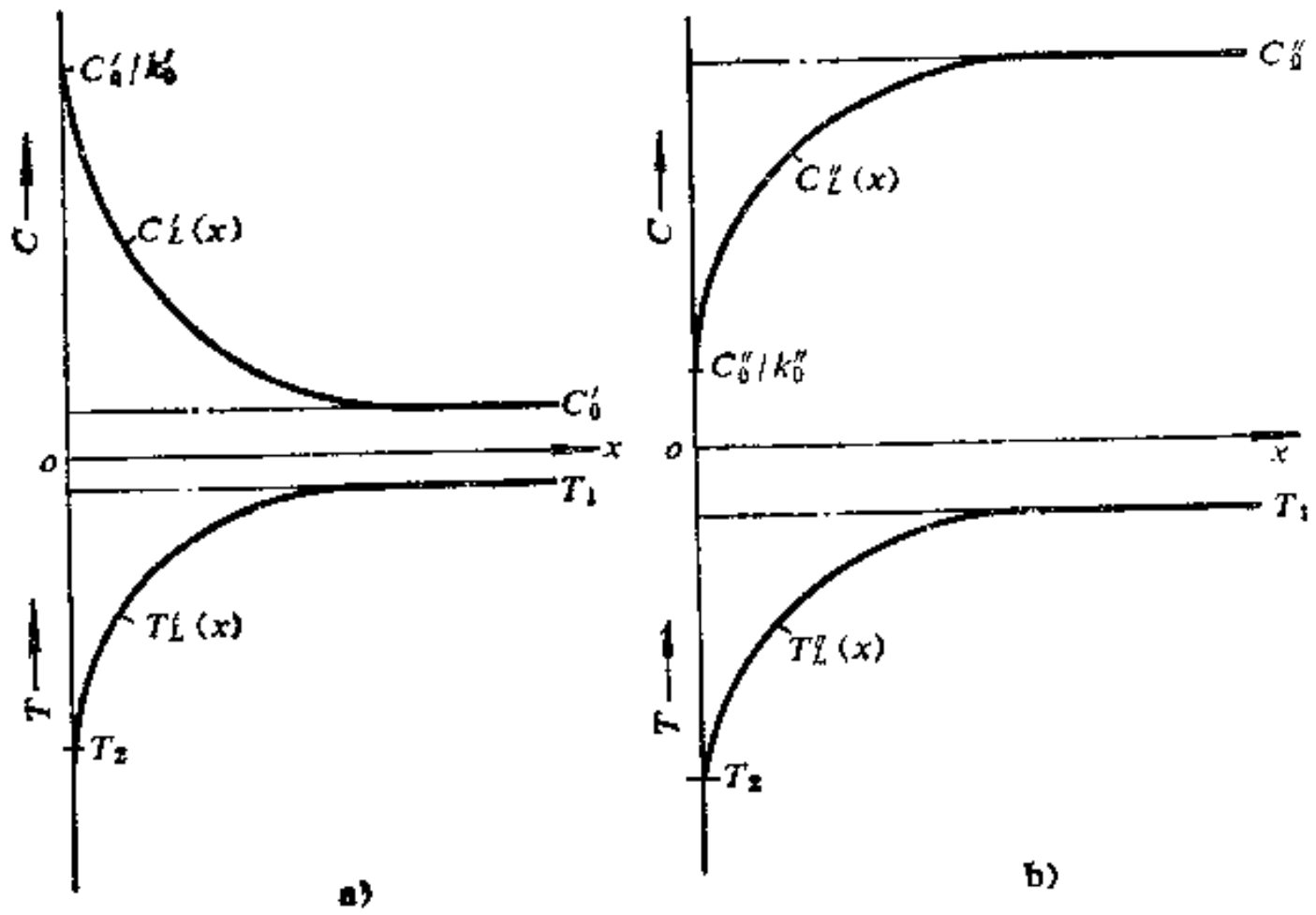


图4-24　界面前方熔体中液相线温度的变化规律

$x \to \infty$时，
$$T_L(\infty) = T_0 + mC_0 = T_1 \tag{4-44}$$

故 $T_L(x)$的变化范围是 $T_1 \sim T_2$，即合金的平衡结晶温度范围。由图可见，尽管由于 k_0 的不同而造成了两种相反的溶质分布状态，但液相线温度 $T_L(x)$在界面前方的分布规律却是相同的。

2. 热过冷与成分过冷

在纯金属和一般单相合金晶体生长过程中，根据是否存在有溶质原子的作用，在其固-液界面前方熔体内可能产生两种形式不同的过冷。对纯金属这一特例而言，由于它们在固定温度下结晶，因而其过冷状态仅与界面前方的局部温度分布有关。在式(4-27)中，纯金属界面的平衡结晶温度 $T^* = T_0$，故界面前方熔体内的过冷状态可以表示为

$$\Delta T_k = T_0 - (T_0 - \Delta T_K + G_L x) = \Delta T_K - G_L x \tag{4-45}$$

不考虑ΔT_K时
$$\Delta T_k = -G_L x \tag{4-46}$$

⊖ 在讨论晶体生长理论的早期著作中，m 的符号规定与此相反，因此在有关公式中相差一个正负号。

可见只有当界面液相一侧形成负温度梯度时，才能在纯金属晶体界面前方熔体内获得过冷（严格地说是获得大于ΔT_K的过冷）。这种仅由熔体实际温度分布所决定的过冷状态称为热过冷。对于一般单相合金，由于其结晶过程中存在着溶质再分配，界面前方熔体中的液相线温度是随其成分而变化的。因此，其过冷状态要由界面前方的实际温度(即局部温度分布)和熔体内的液相线温度分布两者共同确定，在这种情况下，不仅负温度梯度能导致界面前方熔体过冷，即使是在正温度梯度下，如图4-25所示，只要熔体某处的实际温度$T(x)$低于同一地点的液相线温度$T_L(x)$，也能在界面前方熔体中获得过冷。这种由溶质再分配导致界面前方熔体成分及其凝固温度发生变化而引起的过冷称为成分过冷(constitutional supercooling)。由图可见，产生成分过冷的条件是界面液相一侧的温度梯度G_T必须小于曲线$T_L(x)$在界面处的斜率，

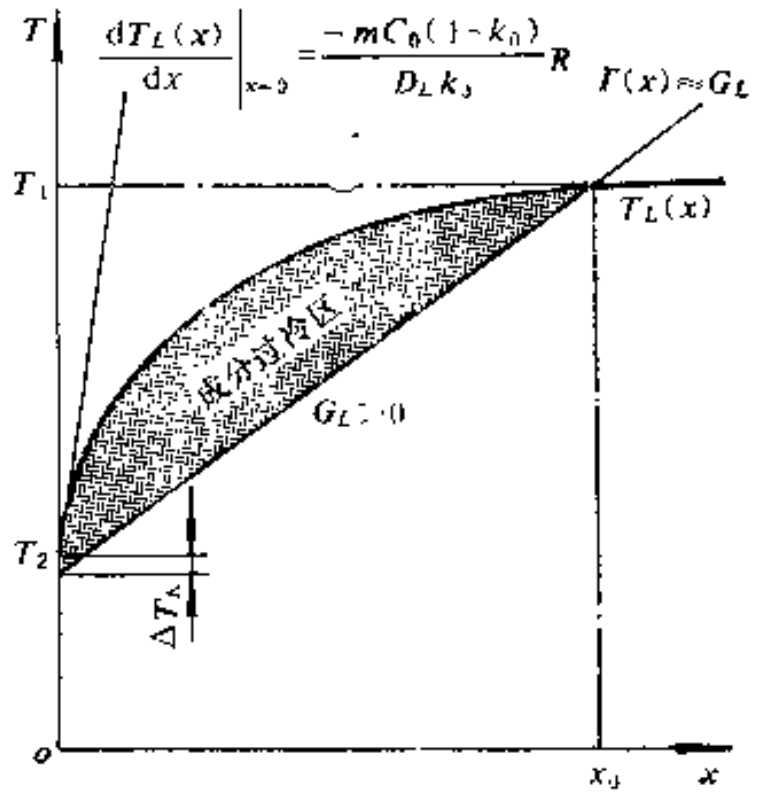


图4-25　界面前方熔体中成分过冷的形成

即
$$G_L<\left.\frac{dT_L(x)}{dx}\right|_{x=0}$$

由式(4-42)得
$$\left.\frac{dT_L(x)}{dx}\right|_{x=0}=-\frac{mC_0(1-k_0)}{D_L k_0}R$$

故有
$$\frac{G_L}{R}<-\frac{mC_0(1-k_0)}{D_L k_0} \tag{4-47}$$

此即由查默斯(Chalmers)等人首先导出的著名的成分过冷判据[33]。它给出了成分过冷产生的临界条件。当判据条件成立时，界面前方必然存在有成分过冷；反之则不会出现成分过冷。在前述假设下，式(4-27)中的界面平衡结晶温度为

$$T^*=T_0+m\frac{C_0}{k_0}$$

因此成分过冷值ΔT_C可以表示为

$$\Delta T_C=T_L(x)-T(x)$$

$$=T_0+mC_0\left(1+\frac{1-k_0}{k_0}e^{-\frac{R}{D_L}x}\right)-\left(T_0+\frac{mC_0}{k_0}-\Delta T_K+G_L x\right)$$

$$=\frac{-mC_0(1-k_0)}{k_0}\left(1-e^{-\frac{R}{D_L}x}\right)+\Delta T_K-G_L x \tag{4-48}$$

不考虑ΔT_K时

$$\Delta T_C=\frac{-mC_0(1-k_0)}{k_0}\left(1-e^{-\frac{R}{D_L}x}\right)-G_L x \tag{4-49}$$

令$\Delta T_C=0$，则可从下式求出成分过冷区的宽度x_0

$$\frac{-mC_0(1-k_0)}{k_0}\left(1-e^{-\frac{R}{D_L}x_0}\right)=G_L x_0 \tag{4-50}$$

由函数$e^{-\frac{R}{D_L}x_0}$的幂级数展开式可以近似求得

$$e^{-\frac{R}{D_L}x_0} \approx 1 - \frac{R}{D_L}x_0 + \frac{1}{2}\left(-\frac{R}{D_L}x_0\right)^2$$

将此结果代入式(4-50)，移项计算后得：

$$x_0 = \frac{2D_L}{R} + \frac{2k_0G_LD_L^2}{mC_0(1-k_0)R^2} \tag{4-51}$$

由式(4-47)、式(4-49)和式(4-51)可见，成分过冷的产生以及成分过冷值ΔT_C与成分过冷区宽度x_0的大小既取决于凝固过程中的工艺条件G_L与R，也与合金本身的性质，如C_0、k_0、m及D_L的大小有关。R、C_0和m越大，G_L、D_L越小，k_0偏离1越远，则成分过冷值越大，成分过冷区越宽，逆之亦然。

又因为

$$T_1 - T_2 = (T_0 + mC_0) - \left(T_0 + \frac{mC_0}{k_0}\right) = \frac{-mC_0(1-k_0)}{k_0} \tag{4-52}$$

故以上各式中的$\frac{-mC_0(1-k_0)}{k_0}$项均可用$(T_1 - T_2)$项取代。这就是说，单相合金C_0、m与k_0对成分过冷的影响可以归纳为结晶温度范围大小的作用。因此在相同的条件下，宽结晶温度范围的合金更易获得大的成分过冷。反之成分过冷就小，甚至不形成成分过冷。

热过冷与成分过冷之间的根本区别是前者仅受传热过程控制，后者则同时受传热过程和传质过程制约。然而如令式(4-47)、式(4-49)中$C_0 = 0$，则成分过冷判据就变成为热过冷判据，ΔT_C的表达式则变成为ΔT_K的表达式。因此，在晶体生长过程中，界面前方的热过冷只不过是成分过冷在$C_0 = 0$时的一个特例而已，两者在本质上是一致的。它们对晶体生长过程的影响也相同。

四、界面前方过冷状态对结晶过程的影响

1. 热过冷对纯金属结晶过程的影响

（1）界面前方无热过冷下的平面生长

当$G_L > 0$时，纯金属晶体界面前方不存在热过冷。这时界面能最低的宏观平坦的界面形态是稳定的。界面上偶然产生的任何突起必将伸入过热熔体中而被熔化，界面最终仍保持其平坦状态(图4-26 a)。只有当固相不断散热而使界面前沿熔体温度进一步降低时，晶体才能得以生长，而界面本身则始终处于$(T_0 - \Delta T_K)$的等温状态之下。这种界面生长方式称为平面生

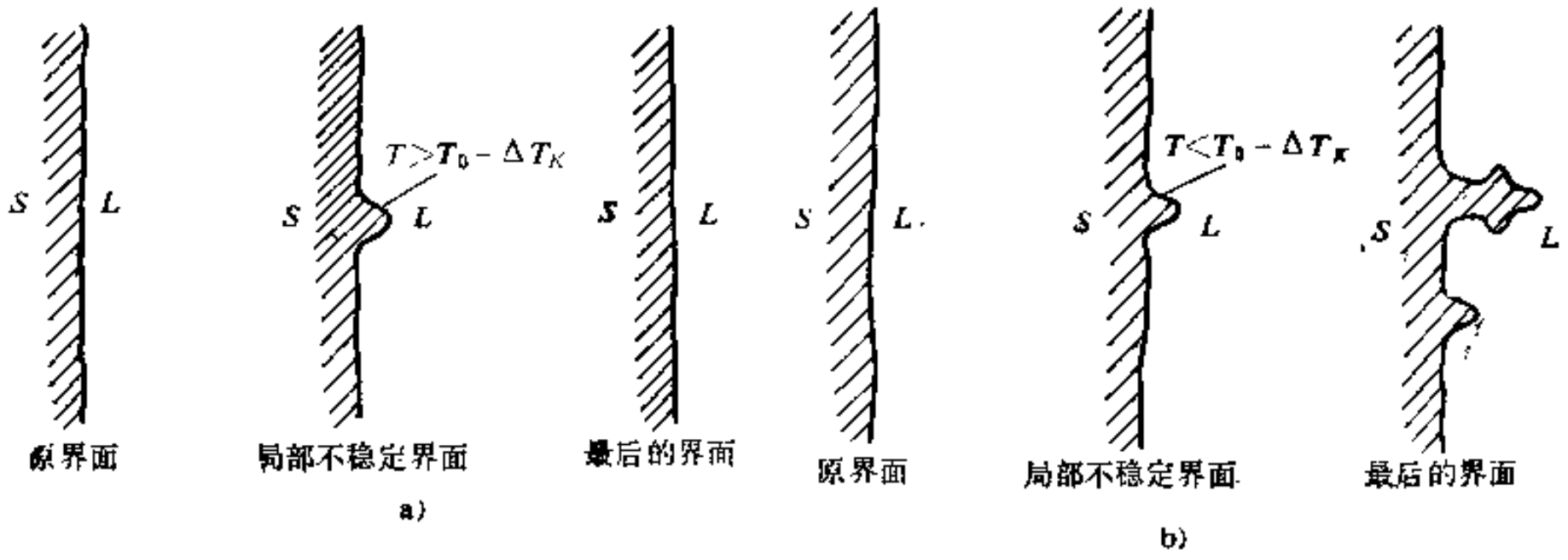


图4-26　热过冷对纯金属结晶过程的影响

a）平面生长（$G_L > 0$）　b）枝晶生长（$G_L < 0$）

长。生长中，每个晶体逆着热流平行向内伸展成一个个柱状晶。如果开始只有一个晶粒，则可获得理想的单晶体。

（2）热过冷作用下的枝晶生长

当 $G_L<0$ 时，界面前方存在着一个大的热过冷区。这时宏观平坦的界面形态是不稳定的。一旦界面上偶然产生一个凸起，它必将与过冷度更大的熔体接触而很快地向前生长，形成一个伸向熔体的主杆。主杆侧面析出结晶潜热使温度升高，远处仍为过冷熔体，也会使侧面面临新的热过冷，从而生长出二次分枝。同样，在二次分枝上还可能长出三次分枝(图4-26 b)，从而形成树枝晶。这种界面生长方式称为枝晶生长。在枝晶生长过程中，分枝迅速伸展所导致的体积自由能的降低足以抵消因此而引起的界面自由能的升高。因此，仍然是一个导致系统自由能进一步降低的自发过程。如果在结晶过程中把未凝固的液体迅速倾出（倾液法），就可以清楚地看到枝晶生长的界面形态。如图4-18 c 所示，如果$G_L<0$ 的情况产生于单向生长过程中，得到的将是柱状枝晶；如果$G_L<0$ 发生在晶体的自由生长过程中(图4-18 b)，则将形成等轴枝晶。

必须指出，这里所说的界面形态是相对于晶体（或晶粒）的大小而言。凸起的尺寸一般为 $10^{-3}\sim 10^{-4}$cm数量级，因此界面形态的问题并不涉及界面的微观结构。任何一种界面形态说可能具有粗糙界面结构，也可能具有平整界面结构。

2. 成分过冷对一般单相合金结晶过程的影响

成分过冷对一般单相合金结晶过程的影响与热过冷对纯金属的影响本质相同。但由于同时存在着传质过程的制约，因此情况更为复杂：在无成分过冷的情况下，界面也以平面生长方式长大；但随着成分过冷的出现和增大，界面生长方式将逐步转变为胞状生长方式，然后再过渡到枝晶生长方式。当成分过冷进一步发展时，生长着的界面前方的熔体内相继出现新的晶核并不断长大，则合金的宏观结晶状态还会发生由柱状枝晶的外生生长到等轴枝晶的内生生长的转变。下面将对此逐一进行分析。

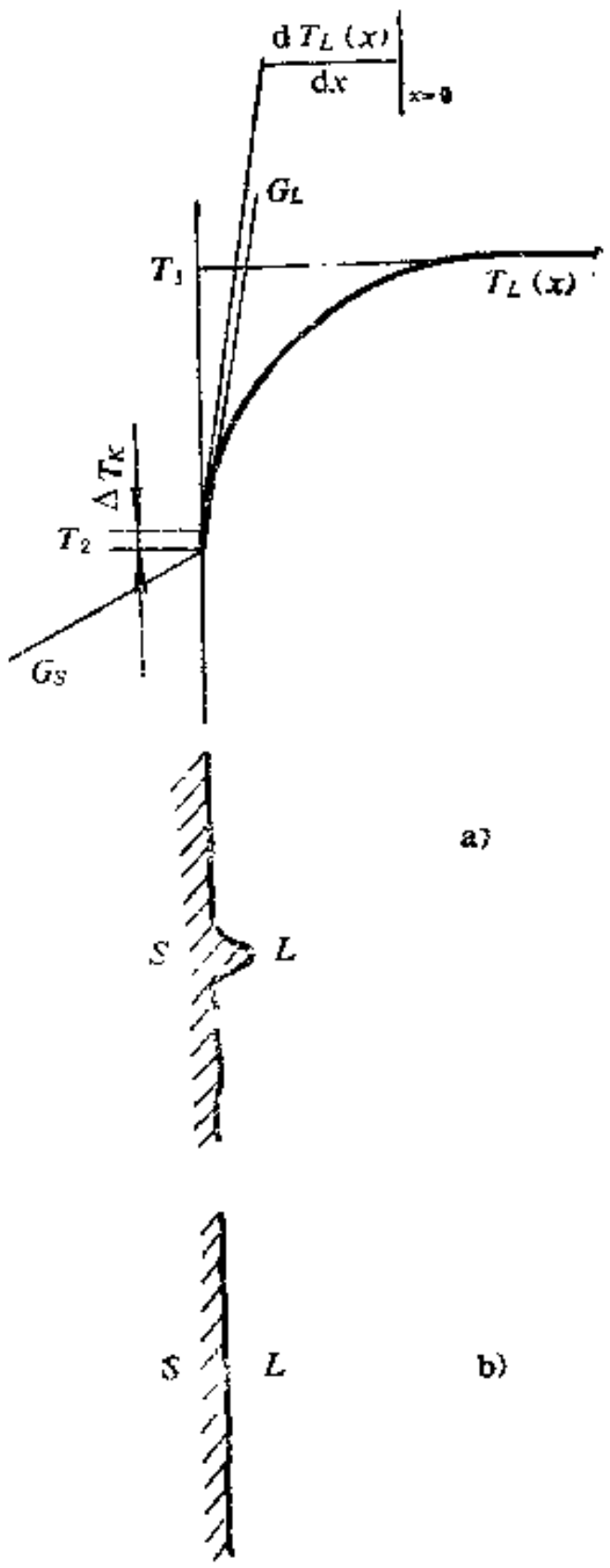


图4-27 界面前方无成分过冷时平面生长

a）局部不稳定界面 b）最终稳定界面

（1）界面前方无成分过冷时的平面生长

如图4-27所示，当一般单相合金晶体生长符合条件

$$\frac{G_L}{R}\geqslant\frac{-mC_0(1-k_0)}{D_Lk_0}\quad\left(\text{或}\geqslant\frac{T_1-T_2}{D_L}\right)\tag{4-53}$$

时，界面前方不存在成分过冷。因此界面将以平面生长方式长大。在这种情况下，除了在晶体生长初期过渡阶段和最后过渡阶段界面要发生相应的温度和成分变化外，在整个稳定生长阶段，其生长过程与纯金属的平面生长没有本质的区别。宏观平坦的界面是等温的，并以恒定

的平衡成分向前推进。生长的结果将会在稳定生长区内获得成分完全均匀的单相固溶体柱状晶甚至单晶体。

纯金属和一般单相合金稳定生长阶段的界面生长速度 R 可由界面处的热量关系导出。由于界面是等温的，故必然有

$$G_S\lambda_S = G_L\lambda_L + R\rho L \tag{4-54}$$

式中 λ_S、λ_L——固、液两相的导热系数；

G_S、G_L——两相在界面处的温度梯度；

ρ——合金的密度（近似看作常数）；

L——结晶潜热。

由此可得

$$R = \frac{G_S\lambda_S - G_L\lambda_L}{\rho L} \tag{4-55}$$

对纯金属晶体的平面生长，$G_L > 0$，故其生长速度 $R_{纯} < \frac{G_S\lambda_S}{\rho L}$；对一般单相合金晶体的平面生长，$G_L$ 应受式(4-53)的约束，故其生长速度

$$R_{合} \leqslant \frac{G_S\lambda_S}{\rho L - \dfrac{mC_0(1-k_0)}{D_L k_0}\lambda_L} \quad \left(或 \leqslant \frac{G_S\lambda_S}{\rho L + \dfrac{T_1 - T_2}{D_L}\lambda_L}\right)$$

可见，由于平面生长应以界面前方不出现过冷为前提，其生长速度不能超过某一极限值。显然，在 G_S、λ_S、ρ、L 与 λ_L 相同的情况下，确保一般单相合金平面生长的极限生长速度要比纯金属小得多。

总之，与纯金属相比，由于一般单相合金晶体生长中同时存在传质过程的影响，因此，只有在更高的温度梯度 G_L 和更低的界面生长速度 R 下，才能实现稳定的平面生长。合金的结晶温度范围（$T_1 - T_2$）越宽（或者说 C_0、$|m|$ 越大，k_0 偏离 1 越远），扩散系数 D_L 越大，实现平面生长的工艺控制要求就越严。

（2）窄成分过冷区作用下的胞状生长

如图 4-28 所示，当一般单相合金晶体生长符合条件

$$\frac{G_L}{R} \lesssim \frac{-mC_0(1-k_0)}{D_L k_0} \quad \left(或 \lesssim \frac{T_1 - T_2}{D_L}\right) \tag{4-56}$$

时，界面前方存在着一个狭窄的成分过冷区。成分过冷区的存在，破坏了平面界面的稳定性。这时宏观平坦界面偶尔扰动而产生的任何凸起都必将面临较大的过冷而以更快的速度进一步长大，同时不断向周围熔体中排出溶质（当 $k_0 < 1$ 时）。由于相邻凸起之间的凹入部位的溶质浓度比凸起前端增加得更快，而凹入部位的溶质扩散到熔体深处较凸起前端更为困难，因此，凸起快速长大的结果导致了凹入部位溶质的进一步浓集。溶质浓集降低了凹入部位熔

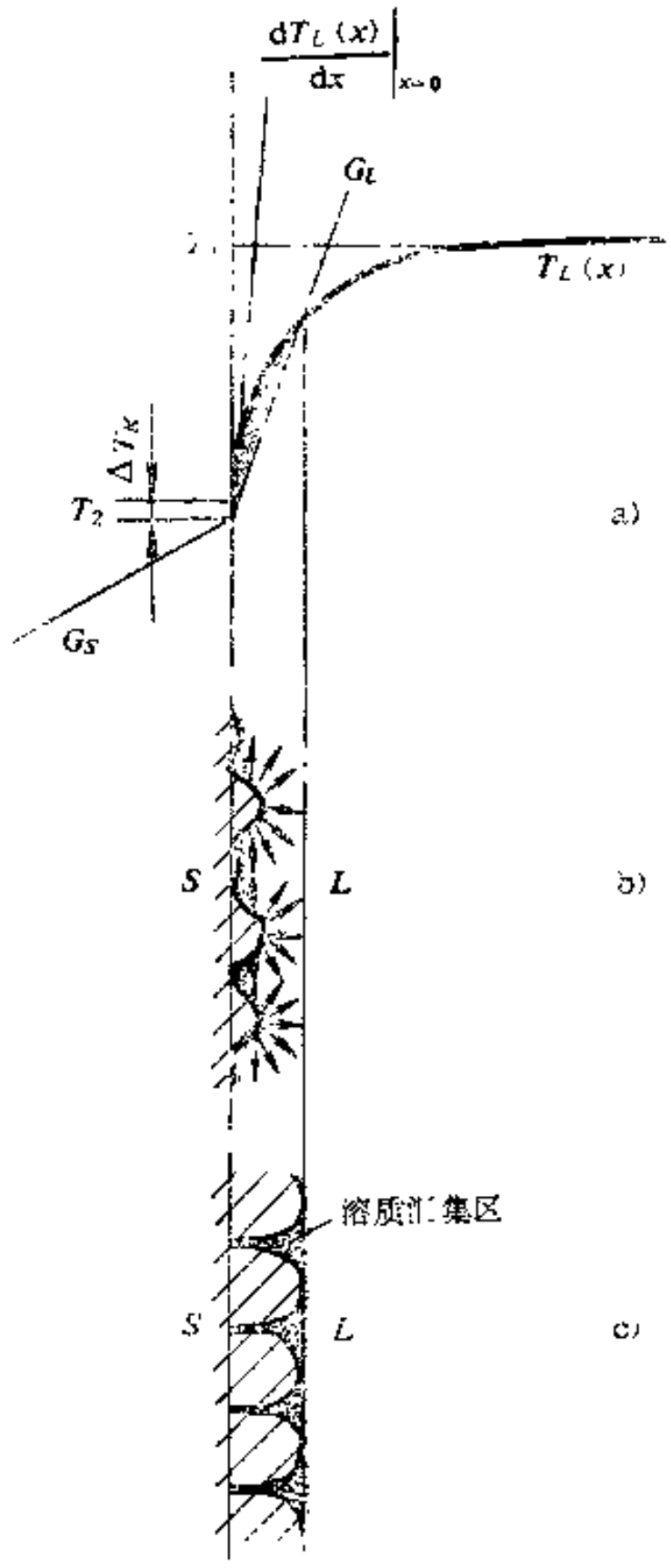


图 4-28

a）平面成分过冷区的形成 b）平界面在成分过冷作用下失去稳定 c）初生胞状界面形态的形成

体的液相线温度和过冷度，抑制着凸起的横向生长速度并形成一些由低熔点熔质汇集区所构成的网络状沟槽。而凸起前端的生长则由于成分过冷区宽度的限制，不能自由地向熔体前方伸展。当由于溶质的浓集而使界面各处的液相成分达到相应温度下的平衡浓度时（严格地说，是相应温度比液相成分所确定的平衡温度低ΔT_K时），界面形态趋于稳定。这样，在平成分过冷区的作用下，不稳定的平坦就破裂成一种稳定的、由许多近似于旋转抛物面的凸出胞和网络状的凹陷沟槽所构成的新的界面形态，称为胞状界面。以胞状界面向前推进的生长方式称为胞状生长。胞状生长的结果形成胞状晶。利用倾液法可以清晰地看到胞状界面的结构形态（图 4-29）。采用熔化熵与熔体相近的有机物进行试验，还可以直接观察到胞状界面的形成过程和胞状晶的生长形态（图 4-30）。

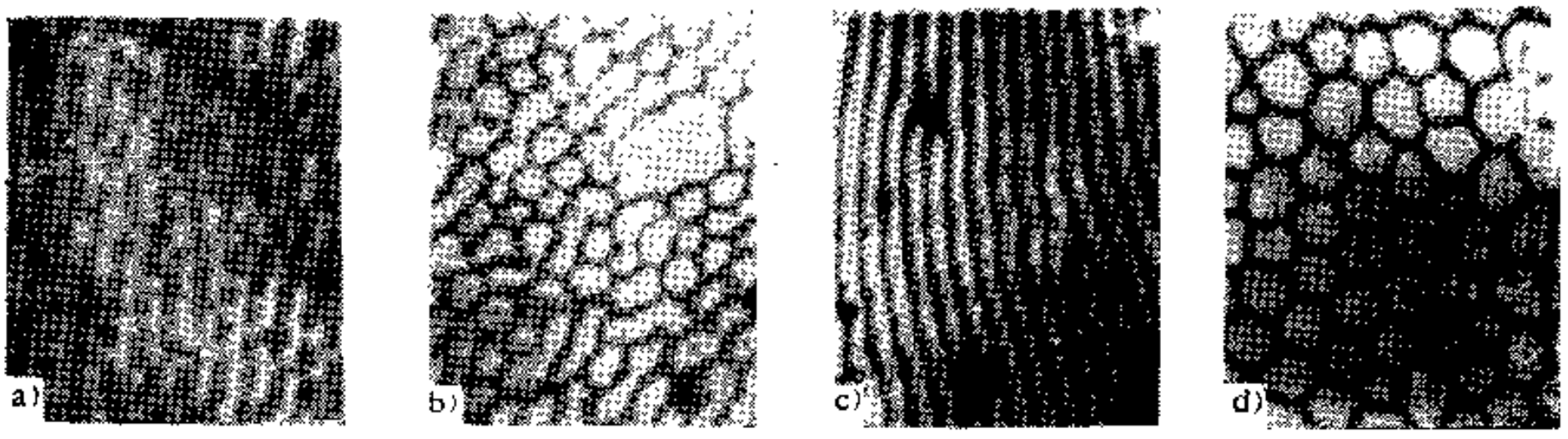


图4-29　在不同的成分过冷条件下用倾液法观察到的胞状界面形态变化[2]

a）“痘点”状界面　b）不规则胞状界面　c）狭长的胞状界面　d）规则的胞状界面

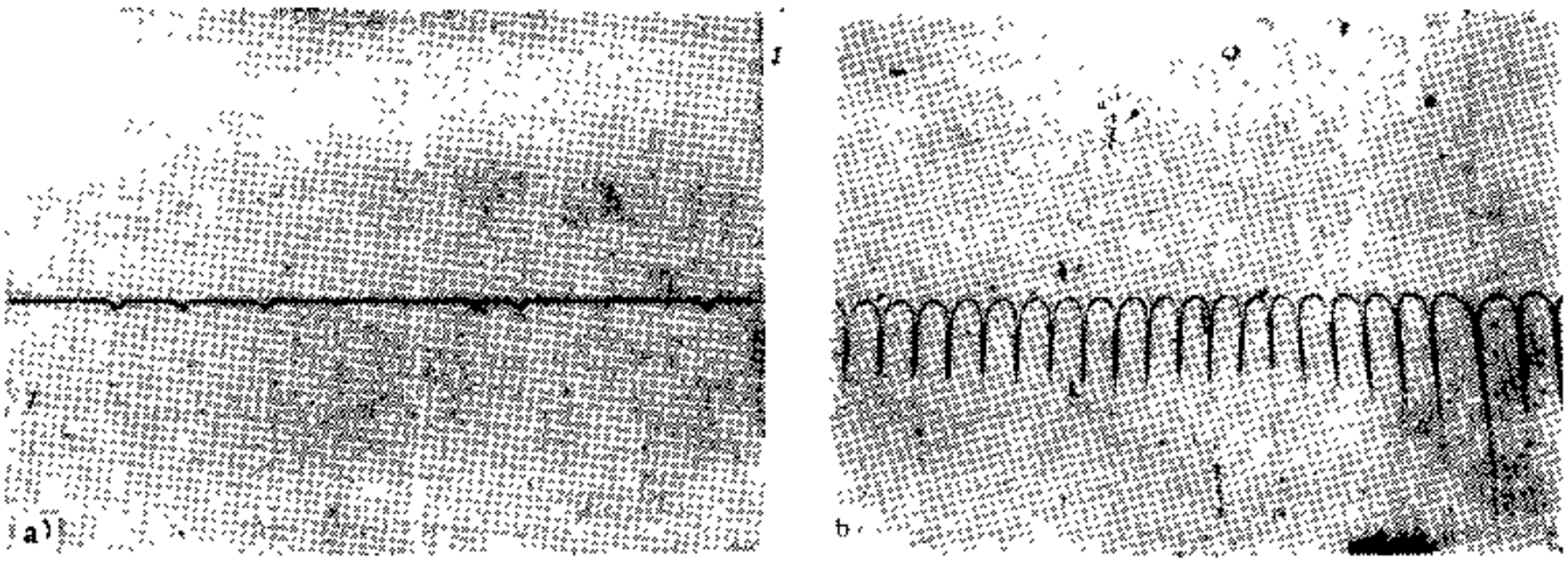


图 4-30　$CBr_4\left(\frac{\Delta S_m}{R}=0.8\right)$由平面到胞状的转变

a）平面生长　b）加入少量溶质后的胞状生长

试验表明，形成胞状界面的成分过冷区的宽度约在 0.01～0.1cm之间。发展良好的规则胞状界面具有如图 4-29 d 所示的正六边形槽沟结构。在平面形态到规则的胞状界面形态之间，随着成分过冷的不同，界面形态呈现出若干过渡形式。如图 4-29 所示，当成分过冷刚形成时，界面首先变得凹凸不平而出现若干溶质富集的洼坑（“痘点”）；随着成分过冷的增大，洼坑逐步连接而成沟槽，从而构成不规则的胞状界面；成分过冷进一步增大时，不规则的胞状界面转变为狭长的胞状界面；最后在更“大”的成分过冷下形成规则的胞状界面形态[35]。

小面生长的胞状界面的形成过程与上述情况完全相同。只不过凸起前端不是近似于旋转抛物面的圆胞，而是棱角分明的多面体。

由胞状界面生长而成的每一簇胞状晶都是一些平行排列的亚结构。它们分别由同一个晶体分裂而成，彼此间为小角度晶界所分离。根据界面形态的不同，这些亚结构或成条状、或成片状而沿纵向排列。每个胞状晶的横向成分很不均匀，$k_0<1$ 的合金，晶胞中心溶质含量最低，向着四周逐渐增高。在沟槽处溶质大量浓集，甚至在C_0不高的情况下也可能出现少量的共晶相。

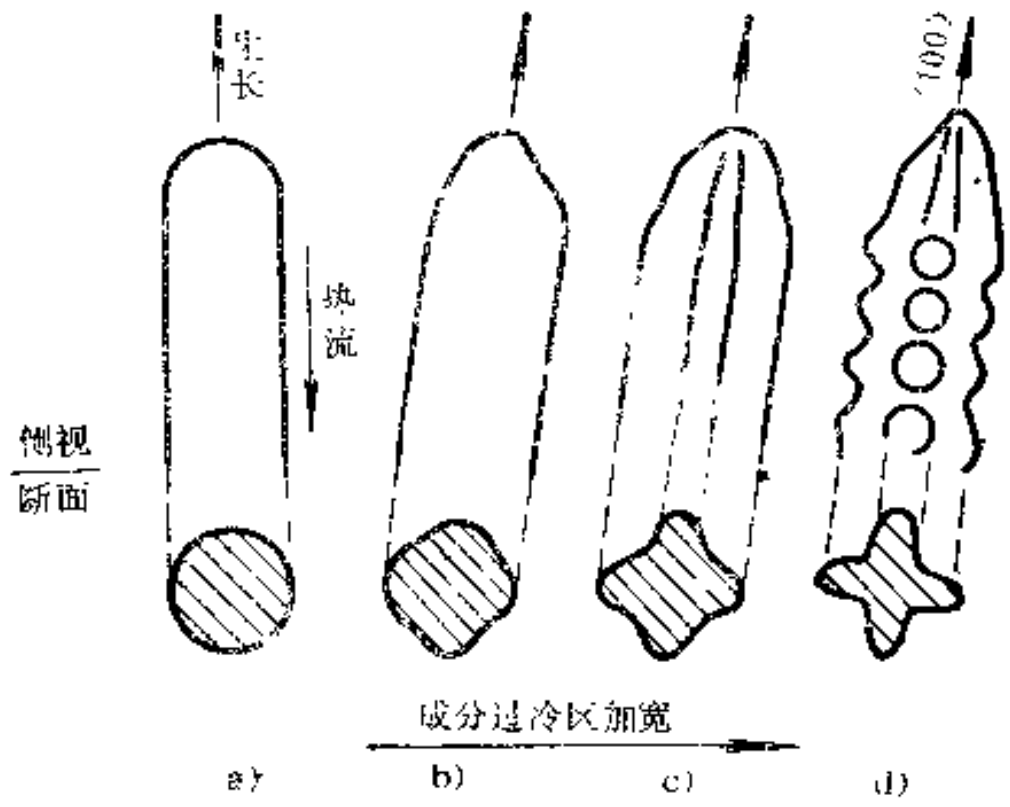


图 4-31　胞状生长向枝晶生长的转变

（3）宽成分过冷区作用下的枝晶生长

1）柱状枝晶生长

在胞状生长中，晶胞凸起垂直于等温面生长，其生长方向与热流相反而与晶体学特性无关（图 4-31 a）。随着$\frac{G_L}{R}$的减小和C_0的增加，界面前方的成分过冷区逐渐加宽，晶胞凸起伸向熔体更远。凸起前端近似于旋转抛物面的界面由于溶质的析出而在熔体中面临着新的成分过冷，因而逐渐变得不稳定：凸起前端逐渐偏向于某一择优取向（立方晶体为〈100〉），而界面也开始偏离原有的形状并出现具有强烈晶体学特性的凸缘结构（图 4-31 b）；当成分过冷区进一步加宽时，凸起前端所面临的新的成分过冷也进一步加强，凸缘上开始形成短小的锯齿状二次分枝（图 4-31 c），胞状生长就转变为柱状枝晶生长。如果成分过冷区足够大，二次枝在随后的生长中又会在其前端分裂出三次分枝。与此同时，继续伸向熔体的主干前端又会有新的二次分枝形成。这样不断分枝的结果，在成分过冷区内迅速形成了树枝晶的骨架（图 4-32）。此后随着等温面向前推移，一次分枝继续不断地向前伸展、分裂。在构成枝晶骨架的固-液两相区内，随着分枝的生长，剩余液相中溶质不断富集，熔点不断降低，致使分枝周围熔体的过冷很快消失，分枝便停止分裂和延伸。由于没有成分过冷的作用，分枝侧面往往以平面生长的方式完成其凝固过程。

和纯金属在$G_L<0$下的柱状枝晶生长不同，单相合金柱状枝晶生长是在$G_L>0$下进行的。如同平面生长和胞状生长一样，是一种热量通过固相散失的约束生长，等温面的前进约束着枝晶前端以一定的速度向液相推进，而溶质元素在液相中的扩散则支配着枝晶的生长行为。在生长过程中主干彼此平行地向着热流相反的方向延伸，相邻主干的高次分枝往往互相连接起来排列成方格网状，构成了柱状枝晶特有的板状阵列（图 4-33），从而使材料的各项性能表现出强烈的各向异性。

2）宏观结晶状态的转变和等轴枝晶生长

如图 4-34 所示，当界面前方成分过冷区进一步加宽时，成分过冷的极大值ΔT_{cM}将大于熔体中非均质生核最有效衬底大量生核所需的过冷ΔT_n^*，于是在柱状枝晶生长的同时，界面前方这部分熔体也将发生新的生核过程，并且导致了晶体在过冷熔体（$G_L<0$）的自由生长，从而形成了方向各异的等轴枝晶。等轴枝晶的存在阻止了柱状晶区的单向延伸，此后的结晶过程便是等轴晶区不断向液体内部推进的过程。

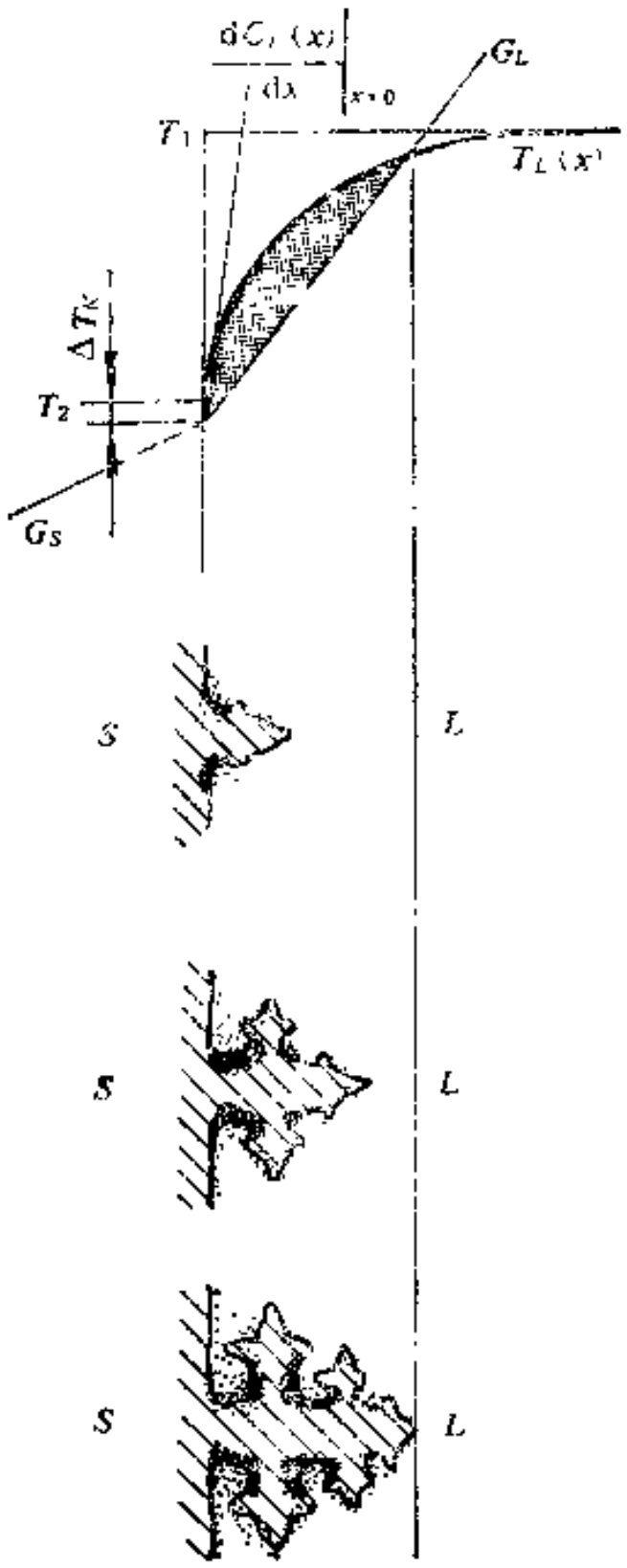


图4-32　柱状枝晶生长过程

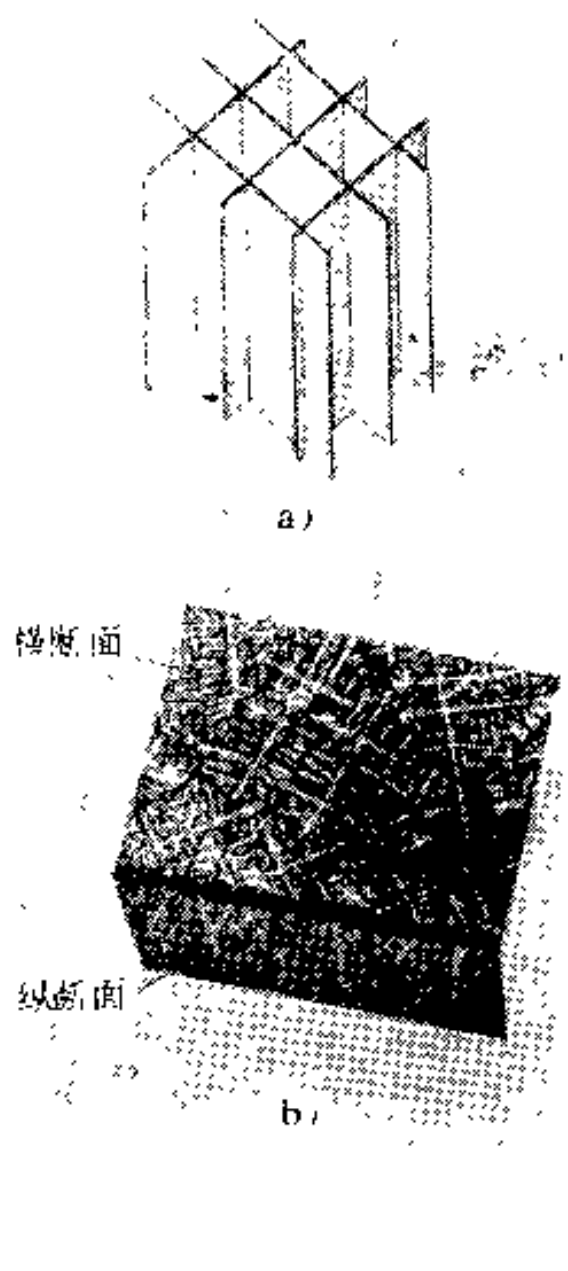


图4-33　方格网状的柱状树枝晶结构

就合金的宏观结晶状态而言，平面生长、胞状生长和柱状枝晶生长皆属于一种晶体自型壁生核，然后由外向内单向延伸的生长方式，称为外生生长。等轴枝晶在熔体内部自由生长的方式则称为内生生长。可见成分过冷区的进一步加大促使了外生生长向内生生长的转变。显然，这个转变是由成分过冷的大小和外来质点非均质生核的能力这两个因素所决定的。大的成分过冷和强生核能力的外来质点都有利于内生生长和等轴枝晶的形成。

3）枝晶的生长方向

枝晶生长具有鲜明的晶体学特征：其主干和各次分枝的生长方向均与特定的晶向相平行。图 4-35 是立方晶系枝晶生长方向的示意图。一些晶系的枝晶生长方向见表4-3。

小面生长的枝晶结构特征是易于理解的。以立方晶系为例，其生长表面均为慢速生长的密排面{111}所包围，由四个{111}面相交而成的锥体尖顶所指的方向就是枝晶的生长方向。然而迄今尚未提出完善的理论，把非小面生长的粗糙金属界面的非晶体学性质与其枝晶生长中的鲜明的晶体学特征联系起来。

4）枝晶间距（Dentrite Arm Spacings）

枝晶间距指的是相邻同次分枝之间的垂直距离，实际上则用金相视野下测得的各相邻的

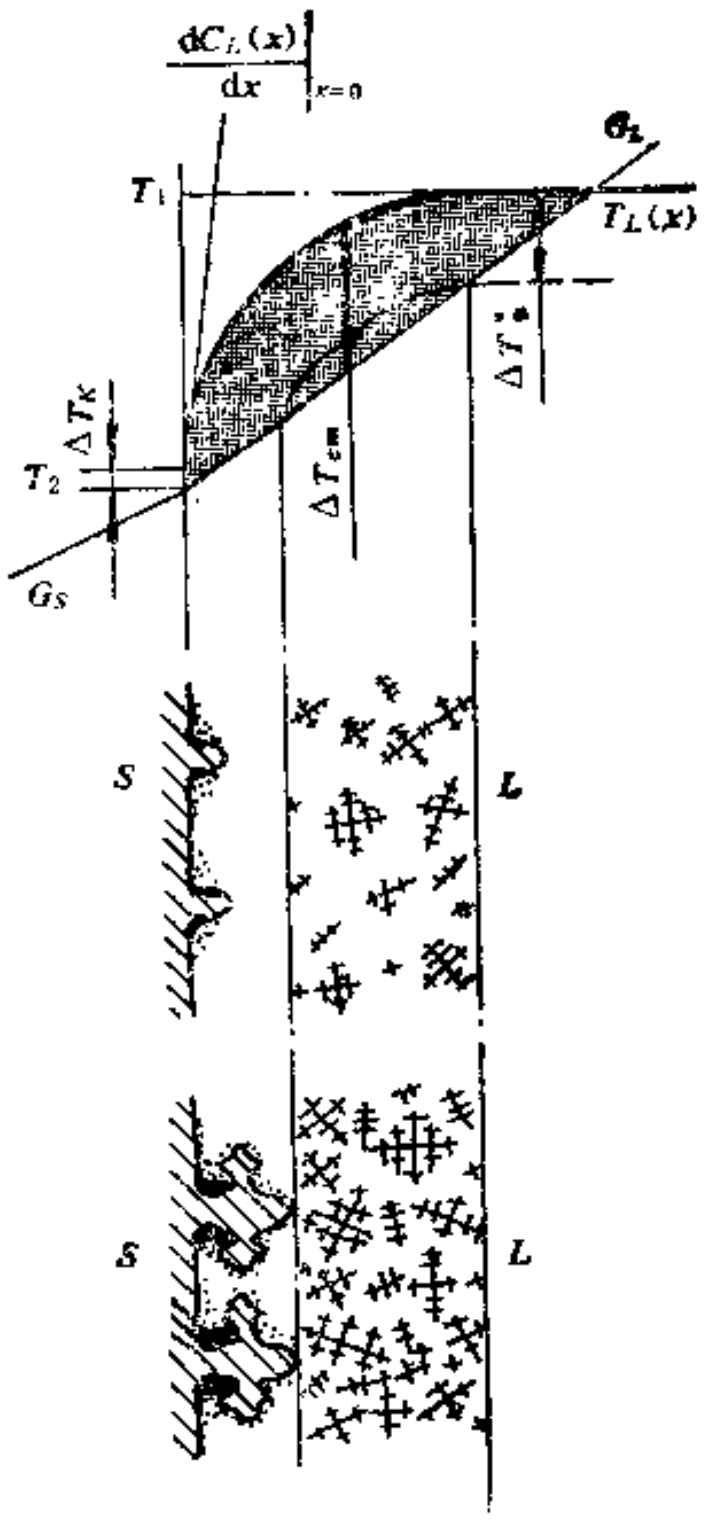


图4-34 从柱状枝晶的外生生长转变为等轴枝晶的内生生长

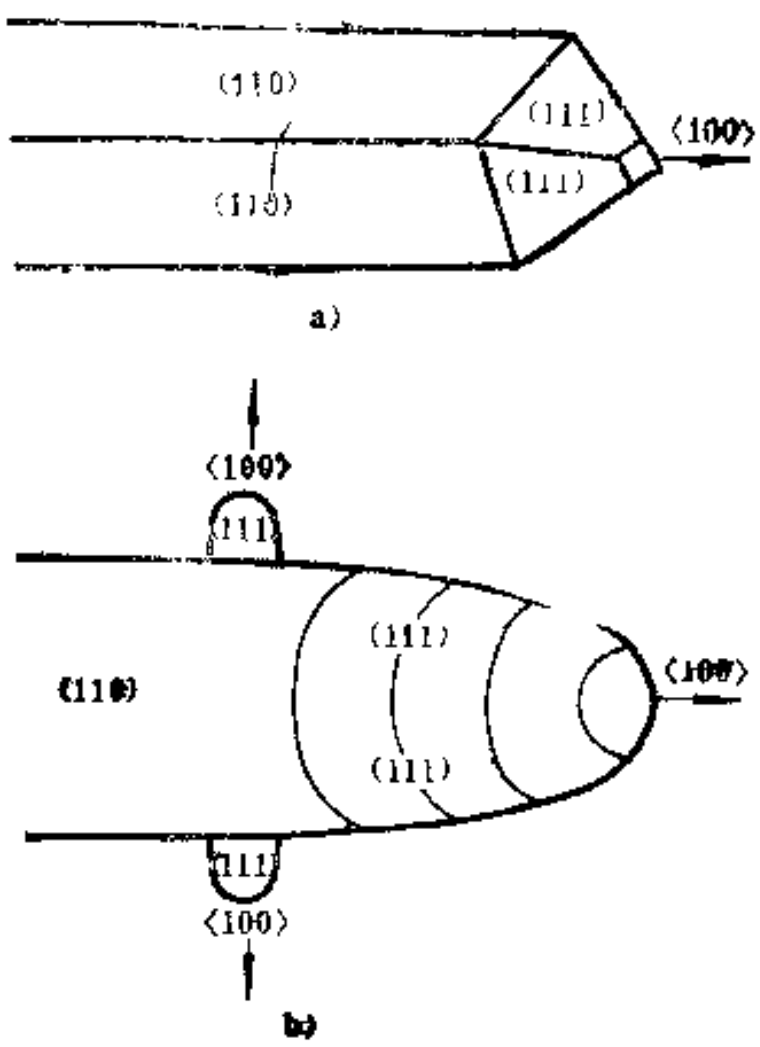


图4-35 立方晶系枝晶的生长方向
a）小面生长 b）非小面生长

表4-3 枝晶生长方向

晶体结构	枝晶生长方向	晶体结构	枝晶生长方向
面心立方	⟨100⟩	密排六方	⟨10$\bar{1}$0⟩
体心立方	⟨100⟩	体心正方	⟨110⟩

次分枝之间距离的统计平均值标志之。它是树枝晶组织细化程度的表征。枝晶间距越小，组织就越细密，分布于其间的元素偏析范围也就越小，故铸件越容易通过热处理而均匀化；这时的显微缩松和非金属夹杂物也更加细小分散，因而也就越有利于性能的提高。所以近年来枝晶间距问题日益受到人们的重视。

通常采用的有一次枝晶间距 d_1 和二次枝晶间距 d_2 两种。前者是柱状枝晶的重要参数，后者对柱状枝晶和等轴枝晶均有重要意义。研究指出，纯金属的枝晶间距决定于晶面处结晶潜热散失条件，而一般单相合金的枝晶间距则受控于溶质元素在枝晶间的扩散行为。不少人对此进行了研究[3、7、36～40]，其定性结论大致相同。一般认为

$$d_1 = a\left(\frac{1}{G_L R}\right)^{n_1} \tag{4-57}$$

$$d_2 = b\left(\frac{\Delta T_S}{G_L R}\right)^{n_2} \tag{4-58}$$

式中 a、b——与合金性质有关的常数；

G_L——测量枝晶间距部位凝固期间界面液相一侧的温度梯度；

R——界面的生长速度；

ΔT_S——该处的非平衡结晶温度范围；

指数——$n_1 \approx \frac{1}{2}$，$n_2 \approx \frac{1}{3}$。

由式（4-57）、式（4-58）可见：

1）决定枝晶间距的首要因素是G_L与R，它们对d_1、d_2的作用程度虽略有差别，但总的影响趋势相同。晶体某处液相温度梯度越高，生长速度R越快，则其枝晶间距就越小。实际上（$G_L R$）项就等于该处的冷却速度v，即$v = G_L R$。因此冈本平认为[7]，对于凝固条件伴随过程的进行而不断发生变化的铸件凝固，可以直接采用冷却速度v来描述上述关系，也就是说铸件某处的局部冷却速度越快，则其枝晶间距越小。

2）除G_L与R以外，二次枝晶间距d_2还与晶体某处的非平衡结晶温度范围ΔT_S有关。实际上$\frac{\Delta T_S}{G_L R}$就是晶体在该处的局部凝时间t_f，即$t_f = \frac{\Delta T_S}{G_L R}$。因此，晶体某处的非平衡结晶温度范围$\Delta T_S$越小，或局部凝固时间$t_f$越短，二次枝晶间距$d_2$也就越小。

3）常数项a、b表明了合金性质对枝晶间距的影响，但这方面的研究工作还远不够充分。虽然有过一些有关溶质元素和第三组元物质对枝晶间距影响的研究报道[36~40]，然而结论分歧很多。目前比较统一的看法是，随着溶质含量的增加、平衡分配系数与1之间差值的扩大以及液相线斜率对绝值的增大，二次枝晶间距进一步减小，但减小的程度则随各人的试验条件和合金种类的不同而不同。至于溶质含量对一次枝晶间距的影响，目前则存在着不同的看法。冈本平等认为[29]，一次枝晶间距随$[mC_0(1-k_0)D_L]^{\frac{1}{2}}$的增大而增大；而斯皮脱（Spiltle）等[30]在研究Pb-Sb合金时则发现一次枝晶间距或随溶质元素Sb的含量C_0的增加而减小，或与C_0无关，其具体情况当视柱状枝晶是否处于稳定生长状态以及G_L的大小而定。至于第三组元物质影响问题，近年国内相继有人通过试验证明[39、40]，液态金属中添加微量的稀土元素能有效地减小Al-Mg合金和Al-Cu合金的二次枝晶间距，但其具体作用机理尚待探讨。

实践表明，胞状生长特别是平面生长只存在于严格控制生长条件$\frac{G_L}{R}$和合金成分C_0的单向结晶或单晶生长过程中，而大多数合金在一般铸造条件下总是按枝晶生长方式结晶，并且往往呈现出高度分枝的形态。枝晶结构对铸件的机械性能有显著影响，而残存于枝晶间饱含溶质的液相行为，则是导致铸件偏析、缩松、夹杂和热裂等缺陷的重要原因。因此枝晶生长和铸件质量有着十分密切的关系。

最后，以图4-36和图4-37作为本节内容的小结。如图4-36所示，一般单相合金结晶时的界面生长方式和晶体结构形态取决于工艺条件和成分条件共同作用下的成分过冷。纯金

属的结晶特点则可作为一般单相合金在$C_0=0$下的一个结晶特例而归纳于图中，它是由温度梯度G_L所决定的热过冷所控制的。图4-37表明，对一定成分的单相合金的结晶过程，工艺条件G_L和R则是支配其结构形态和细化程度⊖的主要参数。G_L/R的数值从右下方向左上方逐次递增，晶体的结构形态也逐渐从单面前沿的柱状晶发展成为树枝状结构的等轴晶(图中灰色条带为结构形态转变区)；与此同时，G_LR的大小则控制着各种结构形态的微观尺度。随着G_LR自左下方向右上方逐渐增大，组织细化程度也逐步增加。在单向凝固中，独立地改变G_L和R，可以获得各种不同结构形态和细化程度的组织。在铸造生产中，冷却速度$v=G_LR$受到金属和铸型热物理性质的制约，其组织特征只能在图示范围内变化。快速冷却有利于组织的细化，但高的温度梯度却不利于等轴晶的形成；相反，慢速冷却又易于形成粗大的等轴晶。这些概念在下章的讨论中将是很有用的。

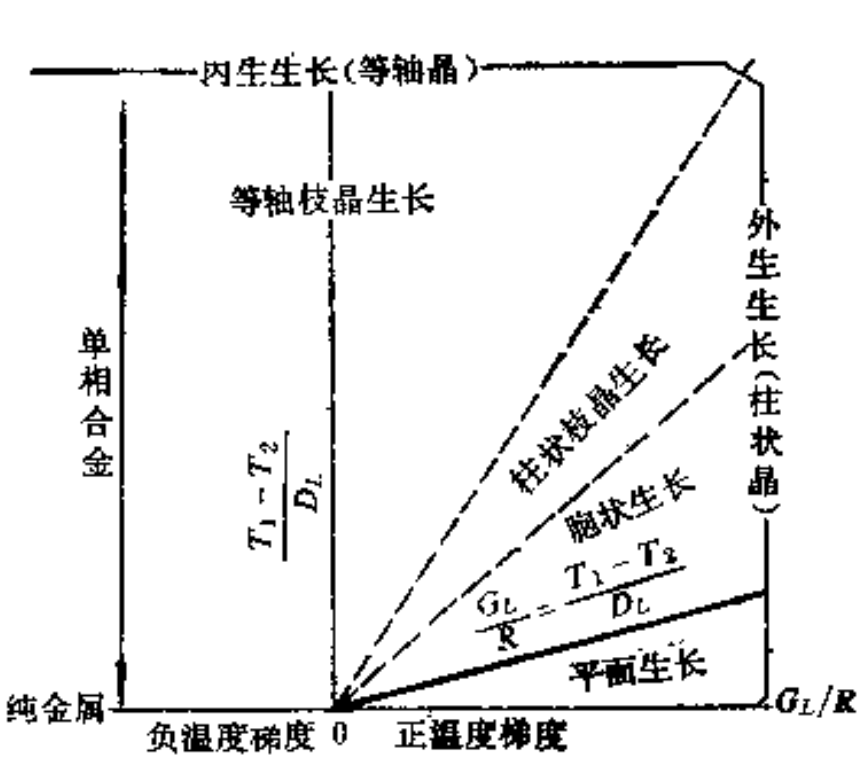


图4-36 金属性质$\frac{T_1-T_2}{D_L}$和工艺条件$\frac{G_L}{R}$对纯金属和一般单相合金结晶特点影响的示意图

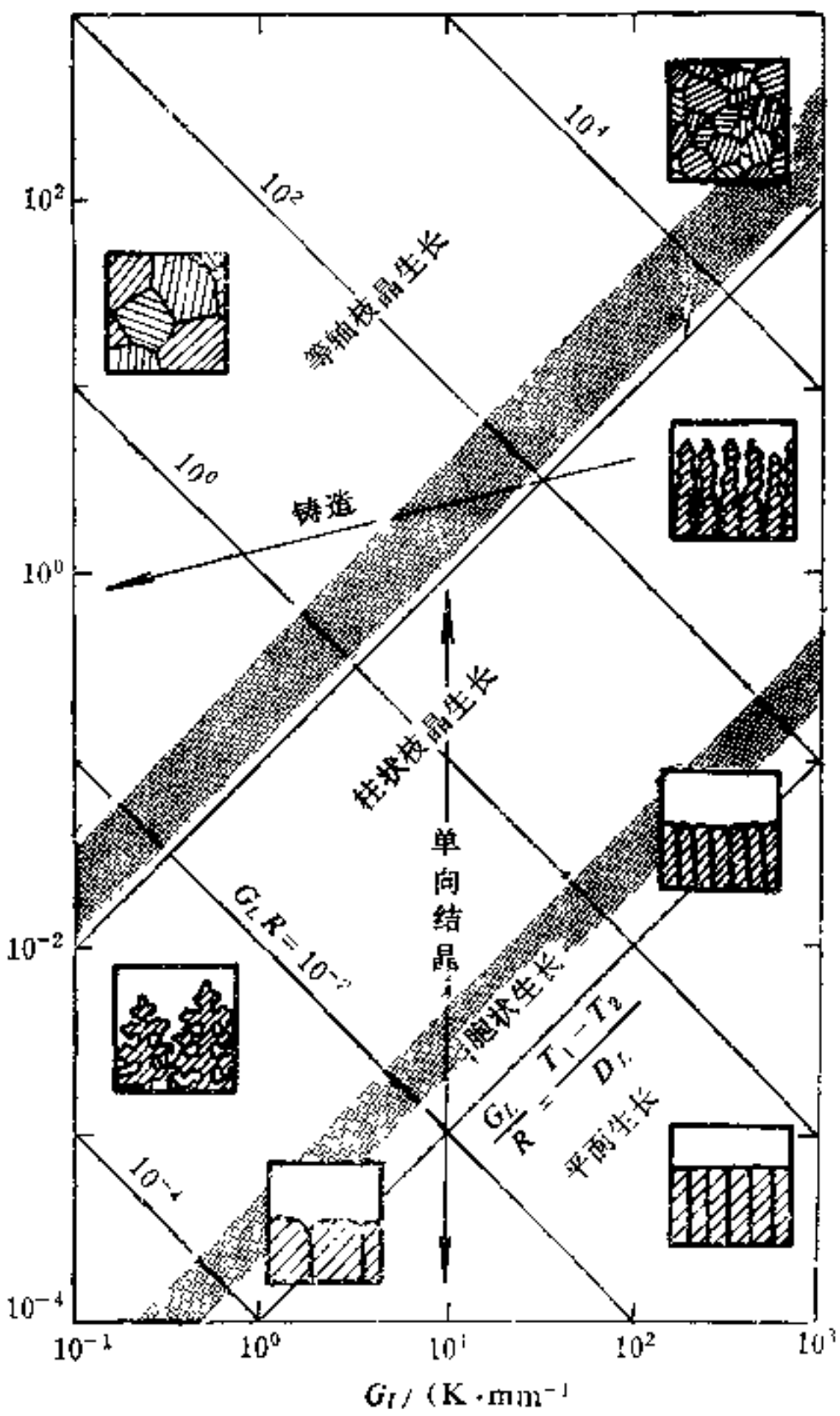


图4-37 工艺参数G_L和R对单相合金结晶特点的影点（$T_1-T_2\approx 50\,\mathrm{K}$）

§4-5 共晶合金的结晶

一、共晶组织的特点和共晶合金的分类

共晶结晶形成的两相混合物，具有多种多样的组织形态。其宏观形态，即共晶体的形状与分布的形成原因与单相合金晶体相类似，并随着结晶条件的改变，同样也呈现出从平面生

⊖ 研究指出，胞晶间距与一次枝晶间距具有相同的表达式，因此胞晶的细化程度也与G_L和R密切相关。

长、胞状生长到枝晶生长，从柱状晶（共晶群体 eutectic colony）到等轴晶（共晶团 eutectic cell）的不同变化。其微观形态，即共晶体内两相析出物的形状与分布，则与组成相的结晶特性、它们在结晶过程中的相互作用以及具体的结晶条件有关。在众多的复杂因素中，共晶两相生长中的固-液界面结构在很大程度上决定着其微观形态的基本特征。根据界面结构的不同，可将共晶合金分为两大类：

1）非小面-非小面共晶合金。该类合金在结晶过程中，共晶两相均具有非小面生长的粗糙界面。由于粗糙界面的连续生长是金属状态物质结晶的基本特点，故又称为金属-金属共晶合金。它包括了所有的金属与金属之间以及许多金属与金属间化合物之间的共晶合金。如Sn-Pb、Ag-Cu、Al-Al_2Cu 和Al-Al_3Ni 等都属于此类。

2）非小面-小面共晶合金。该类合金在结晶过程中，一个相的固-液界面为非小面生长的粗糙界面，另一个相则为小平面生长的平整界面。故又称金属-非金属共晶合金。它包括了许多由金属和非金属以及金属和亚金属所组成的共晶合金。如Fe-C、Al-Si 这两种工业生产中广泛使用的重要合金以及Pb-Sb、Sn-Bi 和Al-Ge 等共晶合金。此外，许多金属-金属氧化物和金属-金属碳化物共晶也属此类。

事实上，就共晶系本身而言，还存在着另一类小面-小面共晶，即非金属-非金属共晶。然而它已不属于合金的范畴，故不予以讨论。

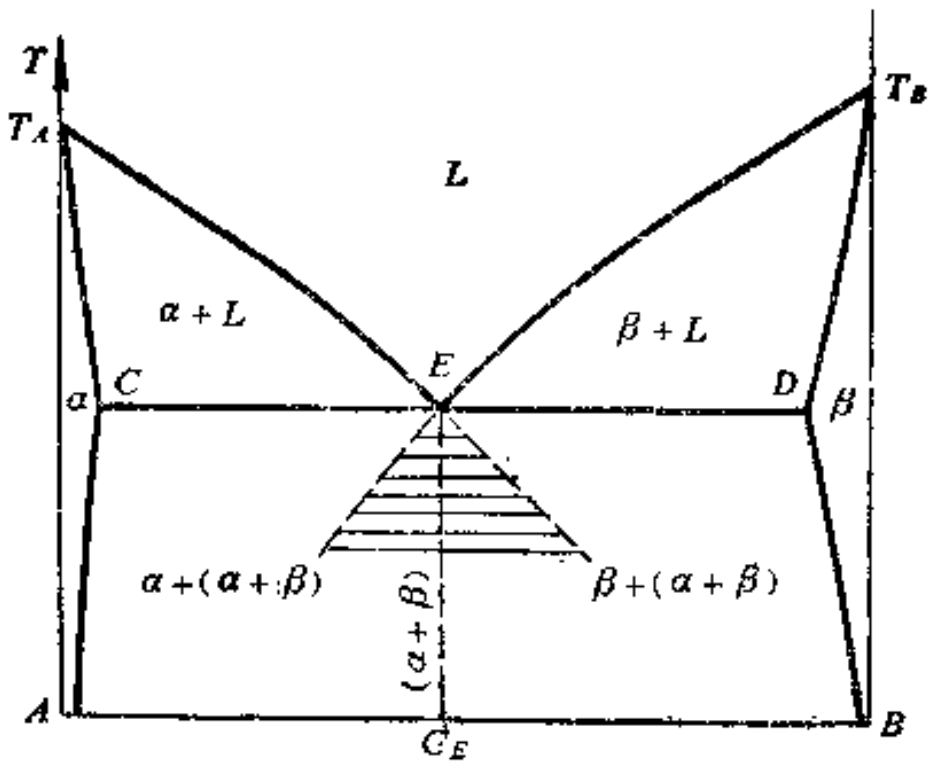


图 4-33

二、共晶合金的结晶方式

共晶结晶起因于合金液在平衡共晶温度以下的过冷。如图 4-38 所示，当合金液过冷到两相液相线的延长线所包围的影线区域内时，导致了熔体内两相组元的过饱和，从而提供了共晶结晶的驱动力，两相倾向于同时析出。但实际上析出总是有先有后，通常是先析出一个领先相㊀，然后再在其表面上析出另一个相。于是便开始出现两相竞相析出的共晶结晶过程。

研究指出，在不同的结晶条件下，由于共晶两相在竞相析出过程中所表现出的相互关系的不同，共晶合金可以采取共生生长（coupled growth）或离异生长（divorced growth）这两种不同的方式进行结晶。而领先相的结晶特性、另一相在其表面上的生核能力以及两相的生长速度则对共晶合金的结晶方式起着决定性的作用。

1. 共晶合金的共生生长

实践表明，大多数共晶合金在一般情况下是按共生生长的方式进行结晶的。结晶时，后析出相依附于领先相表面而析出，形成具有两相共同生长界面的双相核心；然后依靠溶质原子在界面前沿两相间的横向扩散，互相不断地为相邻的另一相提供生长所需的组元而使两相彼此合作地（co-operatively）一起向前生长（图 4-46 b）。两相共同生长的固-液界面称共生界面。形成具有共生界面的双相核心的过程是共生共晶的生核过程；两相彼此合作地一

㊀ 领先相指的是在熔体中率先析出、能为第二相提供有效衬底，并促使第二相在其表面上析出，从而确保共晶得以进行的那一个相。它可能是初生相，也可能不是初生相。

起向前生长称共生生长，是共生共晶的生长过程。生长的结果，形成了两相交连、紧密掺合的共晶体。领先相独立生核、并在自由生长条件下长大的共晶体具有球团形辐射状结构，称为共晶团（图 4-39a），如果领先相属于初生相的一部分，则共晶团为近似于扇形的半辐射状[illegible]；共晶合金可在约束生长条件下形成（如共晶合金的单向结晶等），这时得到的则是被称为共晶群体的柱状共晶体组织（图 4-48）。

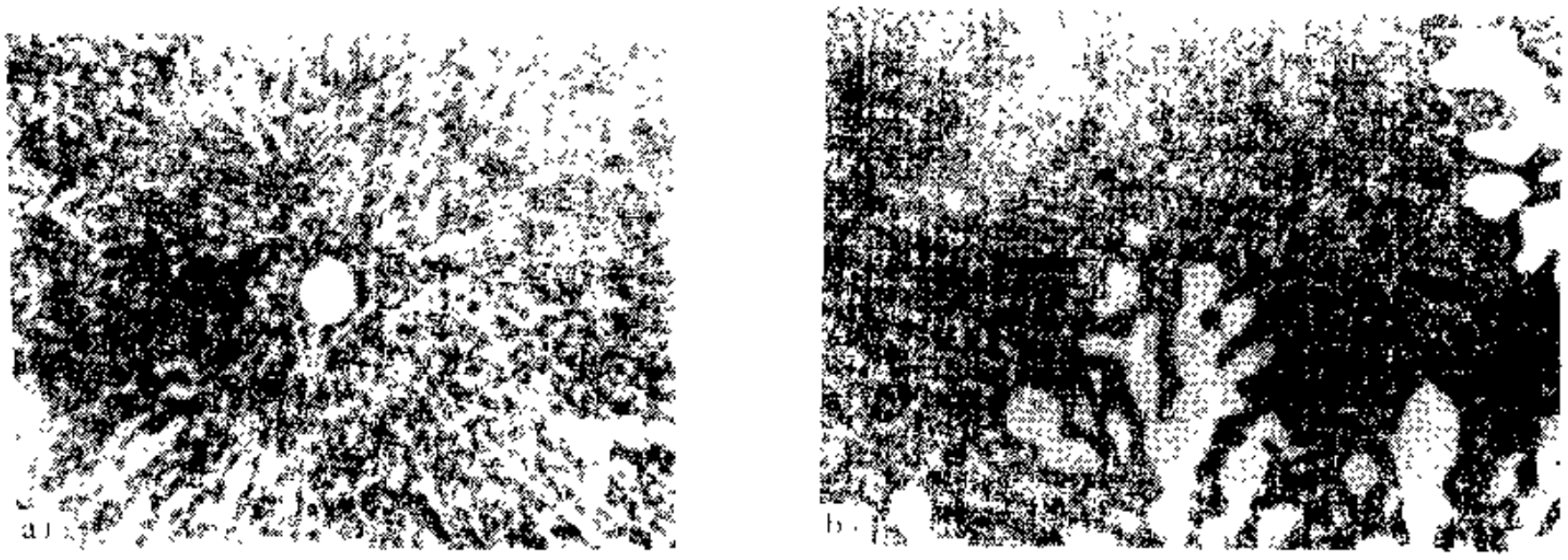


图 4-39

a）球团共晶团　b）扇形半辐射状共晶团

两类不同共晶合金共生生长的具体细节问题，以后将作进一步讨论。

2. 共晶合金的共生区

如上所述，共生生长应该满足两个基本条件：其一是共晶两相应有相近的析出能力，并且两析出相应易于在领先相的表面生核，从而便于形成具有共生界面的双相核心；其二是界面前沿溶质原子的横向扩散应能保证共晶两相的等速生长，使共生生长得以继续进行。实验指出，只有当合金液过冷到一定的温度和成分范围内，以上条件才能得到满足。也就是说，共生生长只能发生在某一特定的温度和成分范围内。若把这个特定范围标在相应的平衡图上，便可得到所谓的共生区（图 1-10）。

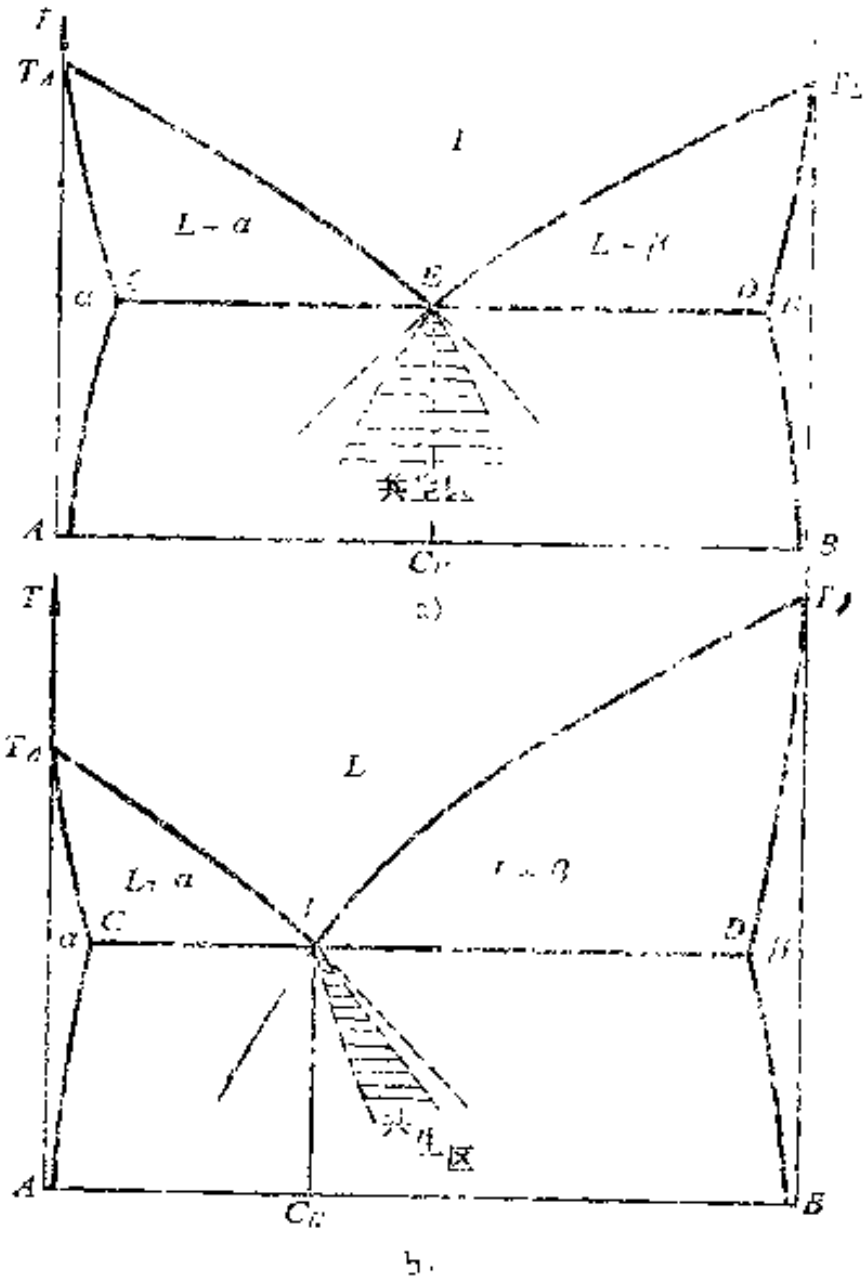


图 4-40　共生区（影线部分）示意图

a）对称型　b）非对称型

如果单从热力学观点看，如前所述，只要把合金液过冷到图 4-38 的影线区域内，则都能发生共晶结晶。包亦瓦尔（Бочвар）等曾将此区域取名为伪共晶区，并以此解释非共晶成分合金液结晶时，获得了 100% 共晶组织的不平衡结晶现象。然而共生共晶的结晶过程不仅与热力学因素有关，而且在很大程度上还取决于两相在结晶动力学上的差异。因此，实际上共晶合金的共生区与单从热力学观点考虑的伪共晶区之间存在着一定

程度的偏离。根据偏离程度的不同，共生区可分为两大类[41]：

1）对称型共生区（图 4-40 a）。当组成共晶的两个组元熔点相近、两条液相线形状彼此对称时，共晶两相性质相近，两相在共晶成分附近析出能力相当，因而易于形成彼此依附的双相核心；同时两相在共晶成分附近的扩散能力也接近，因而也易于保持等速的合作生长。因此其共生区也以共晶成分C_E为轴线而左右对称。过冷度越大、则共生区越宽。大部分非小面-非小面共晶合金的共生区属此类型。

2）非对称型共生区（图 4-40 b）。当共晶两组元的熔点相差较大，两条液相线不相对称，而共晶点往往偏向于低熔点组元一侧时，共晶两相的性质则相差较大。由于浓度起伏和扩散的原因，共晶成分附近的低熔点相在非平衡结晶条件下较高熔点相更易于析出，其生长速度也更快。因此结晶时往往容易出现低熔点组元一侧的初生相。为了满足共生生长所需的基本条件，就需要合金液在含有更多高熔点组元成分的条件下进行共晶转变。因而其共生区便失去对称性而偏向于高熔点组元一侧。两相性质差别越大，则偏离越甚。大部分非小面-非小面共晶合金的共生区属此类型。

共生区的概念是现代共生共晶结晶理论的一个重要的组成部分。它把建立在纯粹热力学基础上的平衡图概念和不平衡共晶结晶动力学过程联系了起来，则可以利用平衡图这个工具阐述共晶结晶动力学的有关问题，从而加深了对共晶结晶过程的认识。通过它不仅可以满意地解释诸如非共晶成分的合金可以结晶成 100%的共晶组织，而共晶成分的合金结晶时反而得不到 100%共晶组织等一系列非平衡结晶现象，而且还有助于对共生生长和离异生长这两种不同的共晶结晶方式作进一步的分析和探讨。共生区的概念与平衡图并不矛盾。在无限缓慢的冷却条件下，共生区退缩到共晶点E，合金液即按平衡图所示的规律进行结晶。

3. 离异生长和离异共晶

合金液可以在一定的成分条件下通过直接过冷而进入共生区，也可以在一定的过冷条件下通过初生相的生长使液相成分发生变化而进入共生区。合金液一旦进入共生区，两相就能借助于共生生长的方式进行共晶结晶，从而形成共生共晶组织。然而研究表明，在共晶转变中也存在着合金液不能进入共生区的情况。在这种情况下，共晶两相没有共同的生长界面，它们各以不同的速度而独立地生长。也就是说，两相的析出在时间上和空间上都是彼此分离的，因而在形成的组织中没有共生共晶的特征。这种非共生生长的共晶结晶方式称离异生长，所形成的组织称离异共晶（图 4-41）。

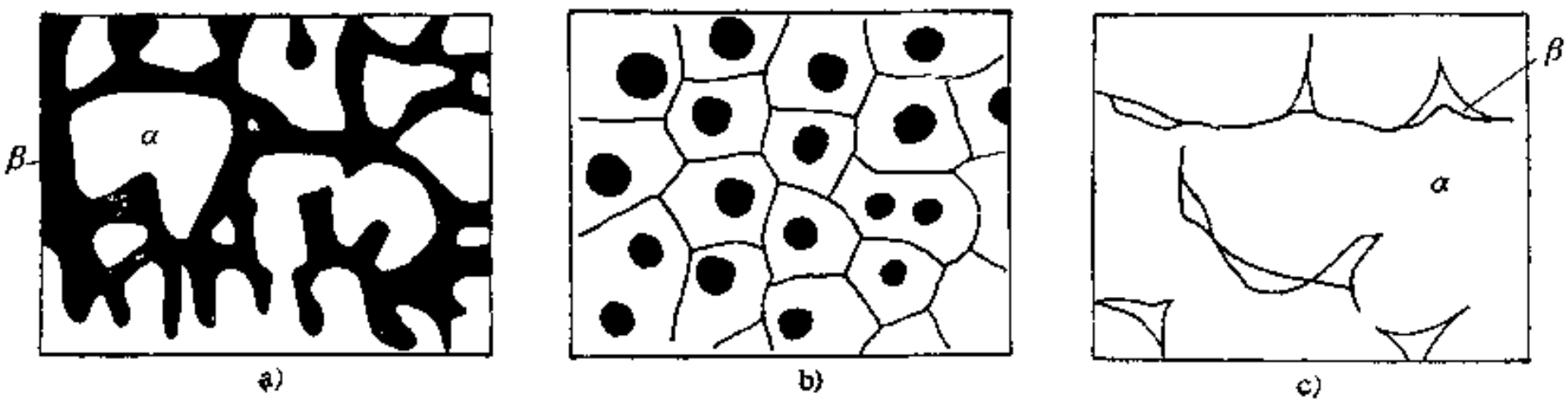


图4-41　几种离异共晶组织

在下述情况下，共晶合金将以离异生长的方式进行结晶，并形成几种形态不同的离异共晶组织。

1）由于以下两种原因造成一相大量析出，而另一相尚未开始结晶时，将形成晶间偏析型离异共晶组织。

a．由系统本身的原因所造成：当合金成分偏离共晶点很远，初晶相长得很大，共晶成分的残留液体很少，类似于薄膜分布于枝晶之间。当共晶转变时，一相就在初晶相的枝晶上继续长出，而把另一相单独留在枝晶 间（图 4-41 a）。

b．由另一相的生核困难所引起：合金偏离共晶成分，初晶相长得较大。如果另一相不能以初生相为衬底而生核，或因液体过冷倾向大而使该相析出受阻时，初生相就继续长大而把另一相留在枝晶间（图 4-41 b）。

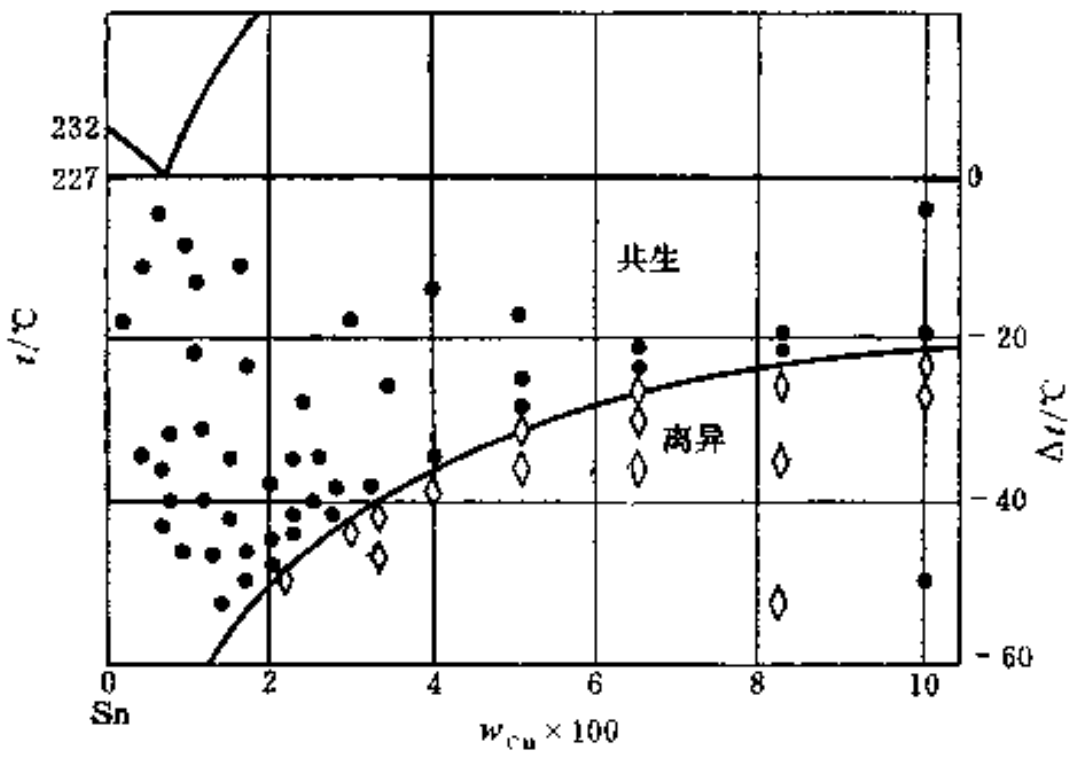


图4-42　Sn-Cu系中离异生长的成分与过冷度的关系[42]

合金偏离共晶成分越远、共晶反应所需的过冷度越大，则越容易形成这种类型的离异共晶。以Sn-Cu 合金为例，产生离异共晶的过冷度与成分间的关系见图 4-42。

2）当领先相为另一相的“晕圈”所封闭时，将形成领先相呈球团状结构的离异共晶组织。

在共晶结晶过程中，有时可以看到第二相环绕着领先相表面生长而形成一种镶边外围层的情况。我们称此外围层为“晕圈”。关于晕圈的成因，虽然目前还存在着种种不同的看法，但一般认为是由两相在生核能力和生长速度上的差别所引起的。故在两相性质差别较大的非小面-小面共晶合金中能更经常地见到这种晕圈组织。这时领先相往往是高熔点的非金属相，金属相则围绕着领先相而形成晕圈。如果领先相的面-液界面是各向异性的，第二相只能将其慢生长面包围住，而其快生长面仍能突破晕圈的包围并与熔体相接触，则晕圈是不完整的。这时两相仍能组成共同的生长界面而以共生生长的方式进行结晶（图4-43 a）。灰铸铁中的片状石墨与奥氏体的共生生长则属此类。如果领先相的固-液界面全部是慢生长面，从而能被快速生长的第二相晕圈所封闭时，则两相与熔体之间就没有共同的生长界面，而只有形成晕圈的第二相与熔体相接触（图4-43

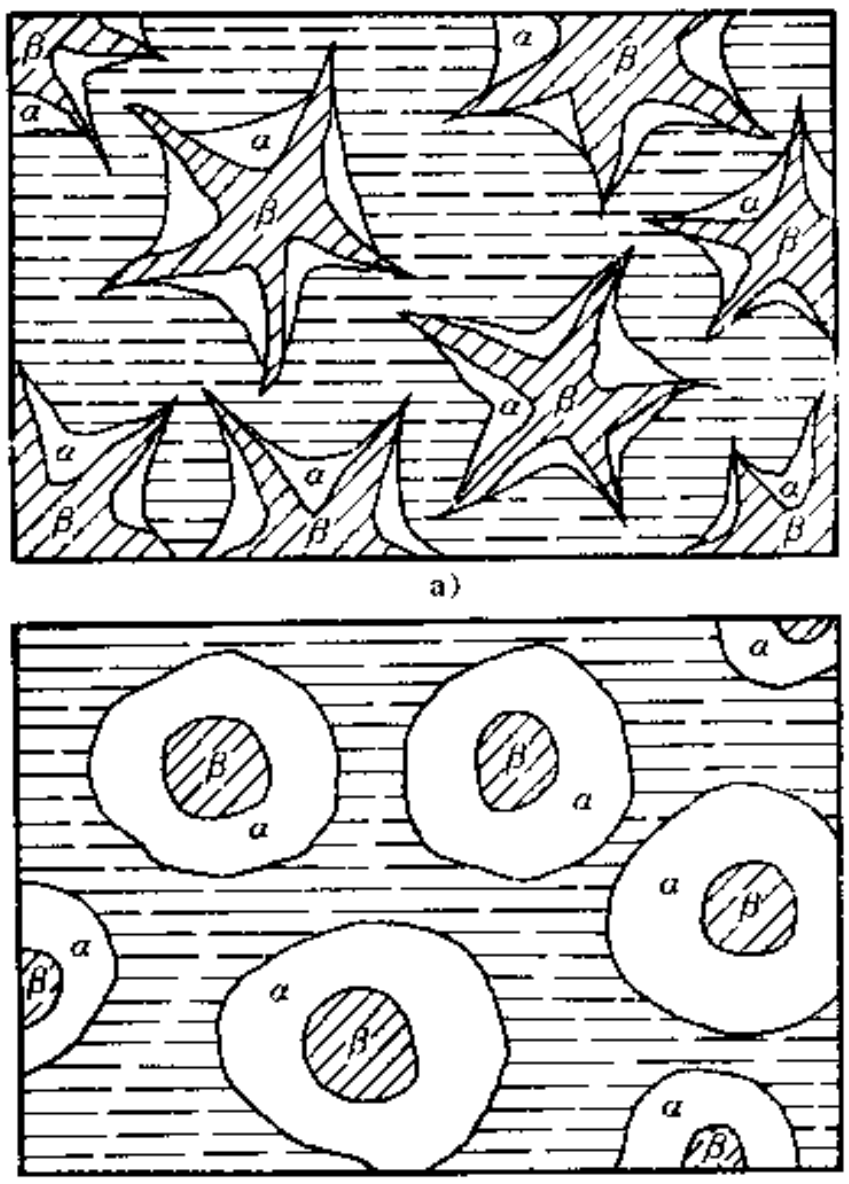


图4-43　共晶结晶时的晕圈组织

a）不完整晕圈下的共生生长　b）封闭晕圈下的离异生长

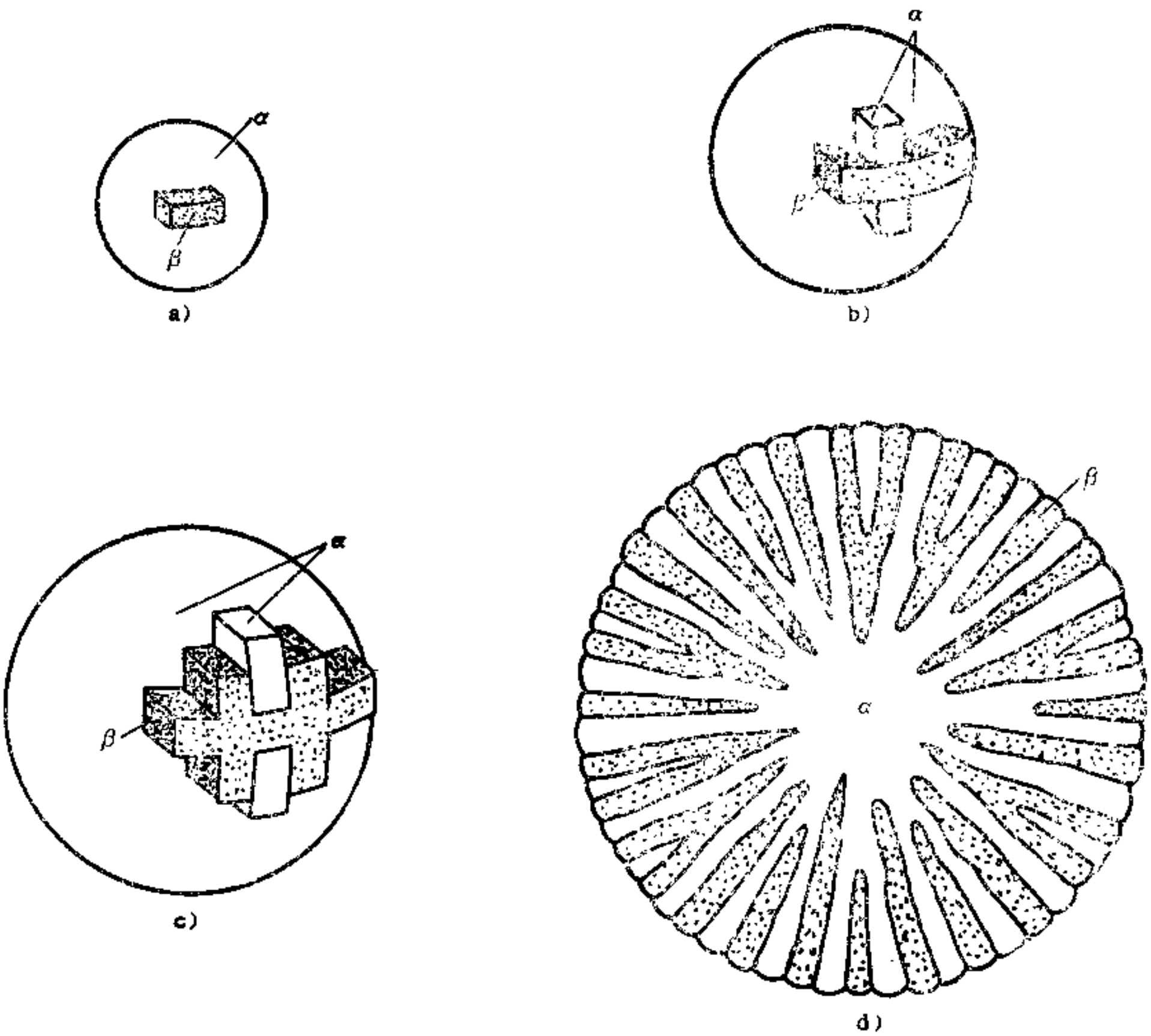


图4-45　层片状共晶结晶生核过程示意图

a）、b）、c）为双相核心的形成过程　d）为双相核心剖面图

也可以沿着界面的 x 方向作横向扩散。扩散速度正比于溶质的浓度梯度，而浓度梯度又取决于扩散距离和浓度差。对 y 方向，其扩散距离与边界层厚度 δ 相当。在自然对流条件下，δ 约为 1 mm左右。两组元的浓度差则分别为$(\Delta C_{L\alpha})_y = C_{L\alpha} - C_E$ 和$(\Delta C_{L\beta})_y = C_E - C_{L\beta}$。对 x 方向，其扩散距离等于相邻两相层片厚度之和的一半，即图4-46中的$(S_\alpha + S_\beta)$，其数值一般小于5×10^{-3}mm。两组元的浓度差皆为$(\Delta C_L)_x = C_{L\alpha} - C_{L\beta}$。这样，$x$ 方向的扩散距离只有 y 方向的0.5%，而其浓度差却大约比 y 方向大一倍。因此，横向扩散速度大约要比纵向大400倍。由此可见，在共生生长过程中，横向扩散是主要的，纵向扩散一般则可忽略不计。共晶两相通过横向扩散不断排走界面前沿积累的溶质，且又互相提供生长所需的组元。彼此合作、相互促进，并排地快速向前生长。在共生界面液相一侧形成如图4-46 d 所示的成分分布。由于横向扩散的主导作用，这种成分不均匀分布仅存在于界面前沿极薄的一层液体中，其数量级与层片的平均厚度$(S_\alpha + S_\beta)$相当。在此范围内，成分沿 x 方向波动的幅度随着离开界面距离的增大而迅速地减小。当 $y \geqslant (S_\alpha + S_\beta)$时，液相成分仍然保持着均匀的共晶成分 C_E(图4-46 e、f）。

同--相层片之间的中心距离称层间距，以 λ 表示之。如图4-46 b 所示，它在数值上等于相邻两相层片厚度之和，即 $\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta)$。层间距是度量组织细化程度的参量。对于非层片状组织，其细化程度也可参照层间距的定义另作规定。λ 的大小与生长速度 R 有关。为了保持共生界面的稳定生长，共生两相在任一瞬间向界面前沿排出溶质的数量应该等于同时间内通过扩散而输走的数量。因此一定的生长速度必然对应着一定的横向扩散速度。当生长速度发生变化时，横向扩散速度也必须进行相应的调整。这种调整是通过改变横向扩散距离，也就是通过改变层间距 λ 的大小来进行的。生长速度越快，排出的溶质数量就越多，因而所要求的横向扩散速度也就越大，故此层间距 λ 也就越小。理论计算和实验数据都证明了 λ 与 R 之间存在着下述关系[4]：

$$\lambda \propto R^{-\frac{1}{2}} \tag{4-59}$$

在球状共晶团生长过程中，随着球形共生界面的增大，层间距 λ 也逐渐增大。为了保持与一定生长速度相适应的层间距，两相在生长过程中还会不断地生长出新的层片。新层片的形成同样也不必重新生核，而只需要通过上述的搭桥方式分枝而成。共晶团球形共生界面的共生生长就是在不断通过搭桥方式分枝出新的层片又不断通过横向扩散而向前生长的过程中进行的。由此可见，共晶团内部两个组成相是各自连结在一起的。每一个相的许多层片都是

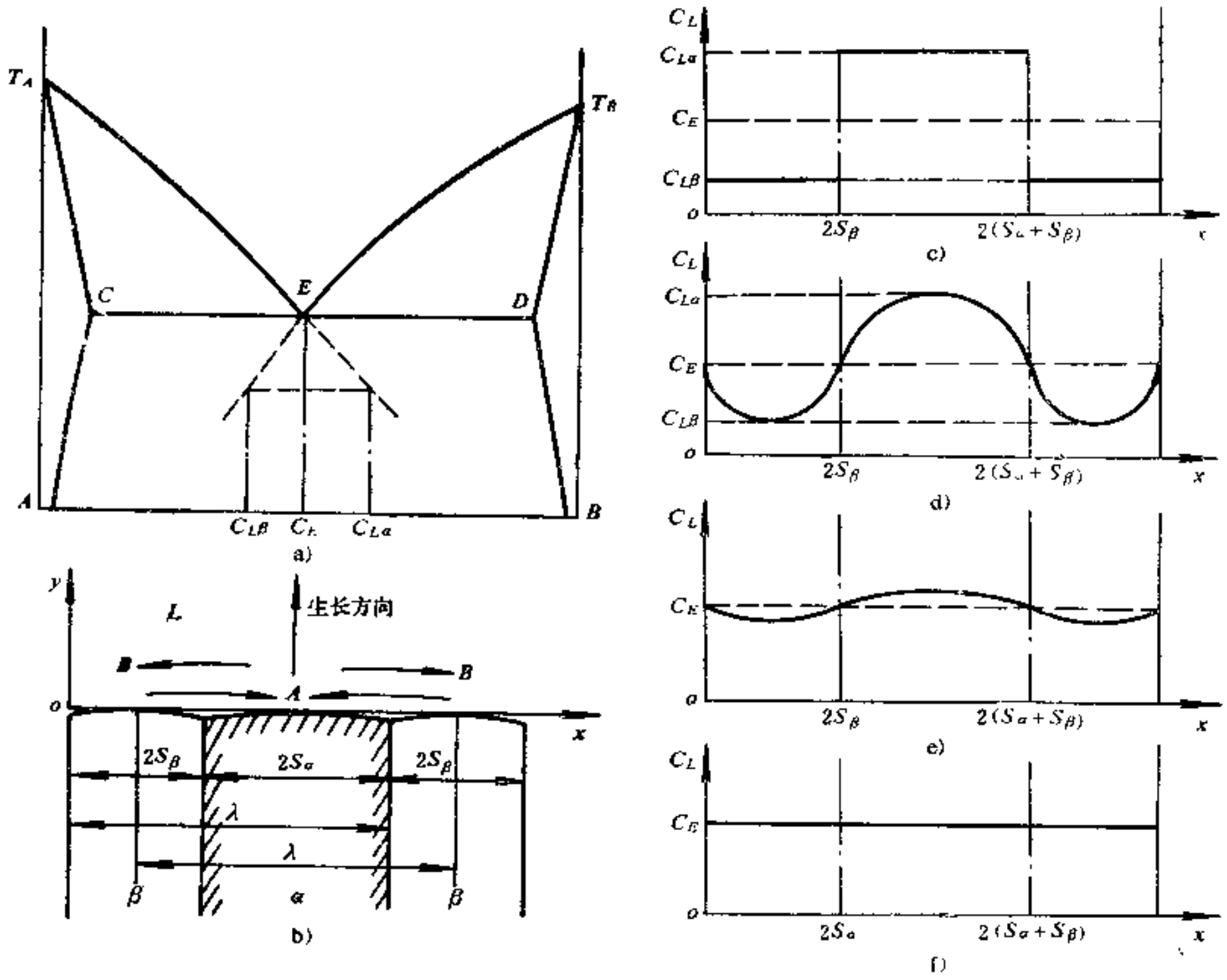


图4-46 层片状共晶界面前沿液相内的成分分布

a）共晶两相界面处的液相成分 b）界面前沿的溶质扩散 c）两相固-液界面处（$y = 0$）液相浓度差的形成 d）界面处（$y = 0$）由横向扩散而形成的成分分布 e）在界面前沿 $y = 0.2(S_\alpha + S_\beta)$ 处的成分分布 f）在界面前沿 $y \geqslant (S_\alpha + S_\beta)$ 处的成分分布

由同一个晶体所长出的种种分枝。或者说，一个共晶团是由两个高度分枝的晶体互相依附、互相掺和而生成的。共晶团的这种结构特点已为X射线和电子衍射结果所证实[3]。

2. 棒状共晶组织的形成

棒状共晶是另一类常见的非小面-非小面共生共晶组织。在该组织中一个组成相以棒状或纤维状形态沿着生长方向规则地分布在另一相的连续基体中，形成了如图(4-44 b)所示的组织。棒状共晶与层片状共晶的结晶过程基本上相似，决定其组织形态的基本因素是两个固相之间的总界面能以及第三组元存在的影响。

（1）共晶组织中两相间总界面能的影响

相间总界面能是支配上述两种组织形态的重要因素。在相同条件下，共晶合金总是倾向于结晶成总界面能最低的组织形态。总界面能E等于两相间各界面的面积S_i与其相应的单位界面能$(\sigma_{\alpha\beta})_i$的乘积之和。即$E=\sum_i S_i(\sigma_{\alpha\beta})_i$。当界面各向同性时，$\sigma_{\alpha\beta}$为常数，则总面能将完全取决于两相间的界面总面积：$E=\sigma_{\alpha\beta}\sum_i S_i$。研究指出，界面总面积$\sum_i S_i$的大小与两相的相对体积有关。因而共晶组织的形态将由两相所占的体积分数所决定。当某一相α（β亦然)的体积分数$\frac{V_\alpha}{V_\alpha+V_\beta}<\frac{1}{\pi}$时，则该相呈棒状结构的界面总面积小于呈层片状结构的界面总面积。因而棒状组织的相间总界面能将低于层片状组织的相间总界面能。故结晶时倾向于形成棒状共晶组织；反之，当$\frac{V_\alpha}{V_\alpha+V_\beta}>\frac{1}{\pi}$时，则由于层片状组织具有更小的界面总面积，其总界面能也低，因而结晶倾向于形成层片状共晶组织；当$\frac{V_\alpha}{V_\alpha+V_\beta}\approx\frac{1}{\pi}$时，则可能形成介于二者之间的条带状组织（图4-44 c）或两者同时存在的混合型组织。

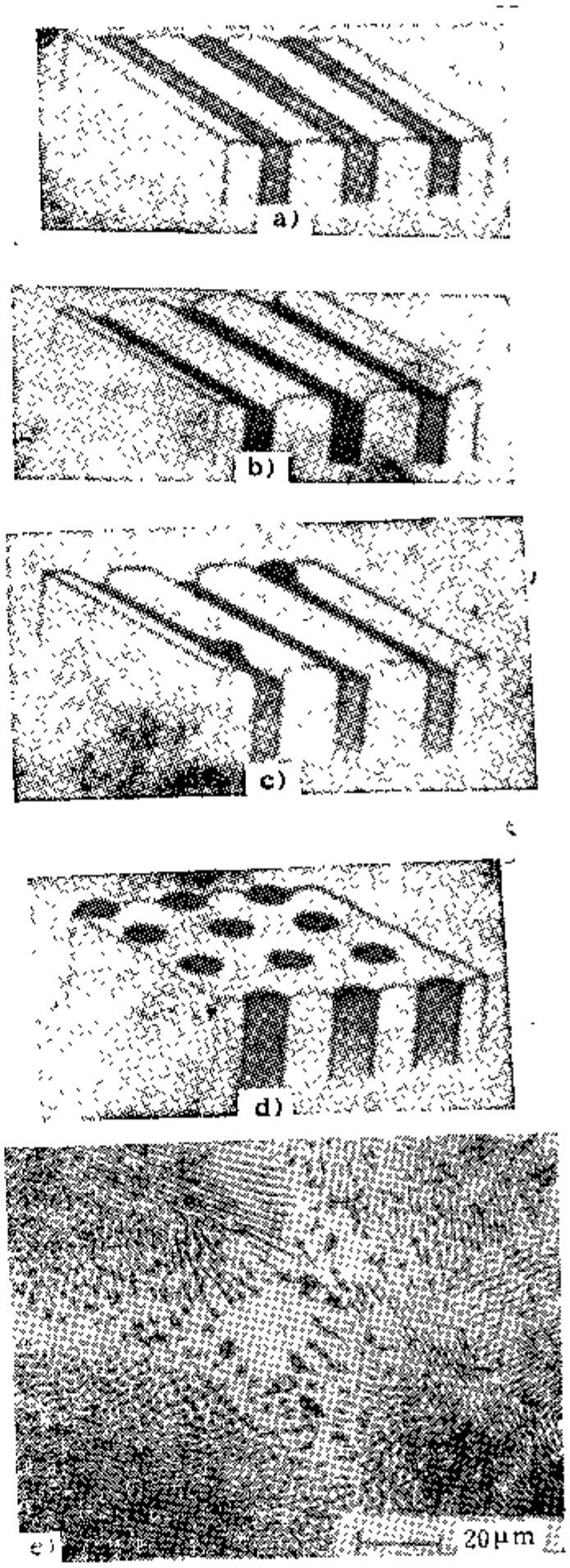


图 4-47

a)～d）棒状共晶形成过程示意图

e）层片状共晶团交界处的棒状共晶组织

必须指出，事实上在不同组织的不同相界面处，两相间的晶体学位向关系并不完全相同，因而其$\sigma_{\alpha\beta}$也不尽相等。故体积分数的判据只有近似的意义。进一步研究必须考虑到$\sigma_{\alpha\beta}$的作用，然而目前尚缺少有关$\sigma_{\alpha\beta}$的具体数据，故难于进行定量分析。一般而言，层片状共晶中两相间的位向关系要比棒状共晶更强，因而在$\sum_i S_i$

相近的情况下，层片状组织两相间的总界面能可能比棒状组织更低。在这种情况下，即使$\frac{V_\alpha}{V_\alpha+V_\beta}<\frac{1}{\pi}$，也可能形成层片状组织。基于同样原因，迄今尚未发现在$\frac{V_\alpha}{V_\alpha+V_\beta}>\frac{1}{\pi}$时出现棒状组织的情况。

（2）第三组元存在的影响

后面即将谈到第三组元的存在将会引起共生界面前沿出现成分过冷的问题。如果第三组元在共晶两相中的平衡分配系数相差较大，则可能出现第三组元仅引起一个组成相产生成分过冷的情况。在这种情况下，如图4-47 a ～ d 所示，产生成分过冷相的层片在生长过程中将会越过另一相层片的界面而伸入液相中。这样，通过搭桥作用，落后的一相将被生长快的一相分隔成筛网状，并最终发展成棒状组织。通常在层片状共晶团交界处看到的棒状共晶组织就是这样形成的(图4-47 e)。

3. 共生界面前沿的成分过冷

如上所述，在纯二元共晶合金结晶时，由于存在着横向扩散的主导作用，固-液界面前沿的成分不均匀区很薄。A、B两组元的原子在界面前的富集层仅相当于层片厚度数量级，远小于导致单相合金成分过冷的溶质边界层厚度。因此，通不会引起共生界面前沿的成分过冷。在单相结晶中一般容易得到宏观平坦的共生界面。当合金中存在着$k_0\ll 1$的第三组元(杂质）时，每个相在生长中都要排出这种原子，并在界面上形成富集层。这个富集层无法依靠界面上的横向扩散来消除，只能向液体内部扩散。因此，和单相合金结晶过程一样，这个富集层将达到几百个层片厚度数量级。在适当的工艺条件下（如G_L较小、R较大时），将使界面前方液体产生成分过冷，从而导致界面形态⊖的改变：宏观平坦的共生界面将转变为类似于单相合金结晶时的胞状界面(图4-48 a)。在胞状生长中，共晶两相仍以垂直于界面的方式进行共生生长。故两相的层片或棒将会发生弯曲面形成扇形结构。当第三组元浓度较大，或在更大的冷却速度下，成分过冷进一步扩大，胞状共晶将发展为树枝晶状共晶组织（图4-48 b)，甚至还会导致共晶合金自外生生长到内生生长的转变。

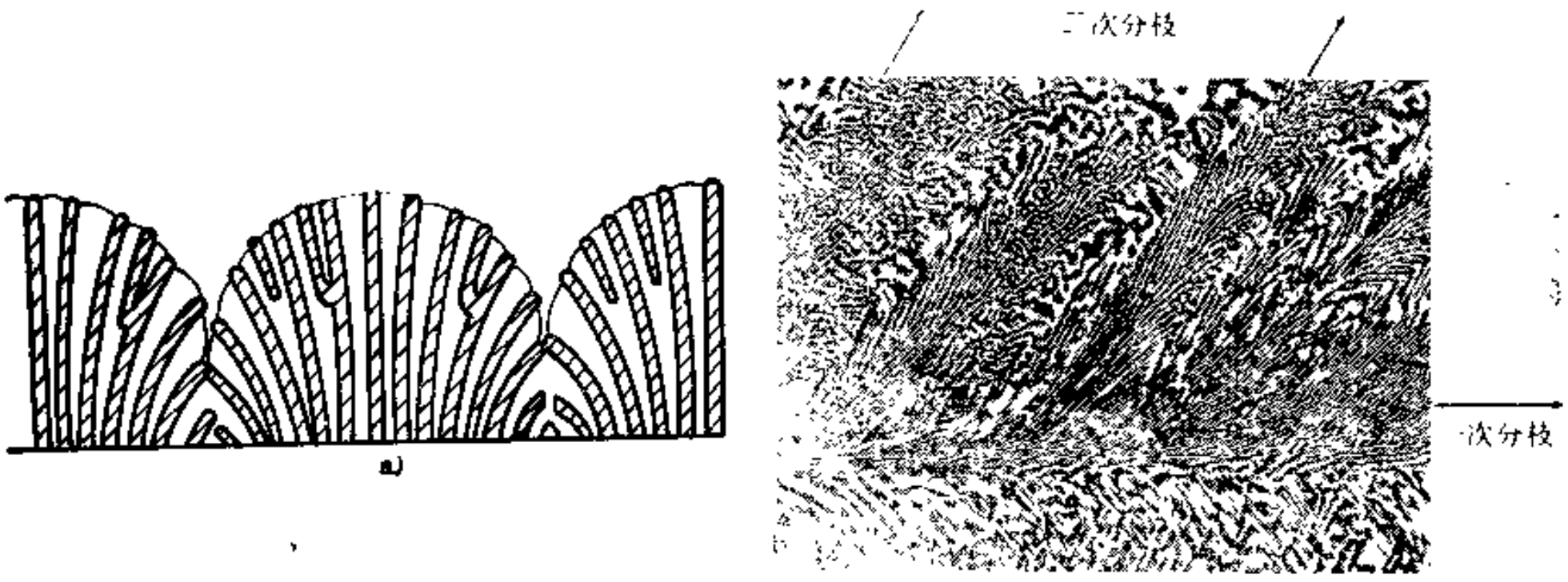


图4-48　共晶合金的胞状生长（图 a ）和枝晶生长（图 b ）

以上讨论，实际上是假定第三组元在共晶两相中的平衡分配系数是相近的。这时成分过冷所引起的界面形态的变化属于双相不稳定变化。如果第三组元在两相中的平衡分配系数[illegible]

⊖ 这里是指比层片间距大几个数量级的界面形态而言的。

差较大，则可能引起共生生长中的单相不稳定。小的单相不稳定可以导致共晶结构的转变(如前述的层片状→棒状转变)，而大的单相不稳定则可能破坏两相共生生长并导致初生相枝晶的形成。

四、非小面-小面共晶合金的结晶

这类共晶合金两相性质差别较大，共生区往往偏向于高熔点的非金属组元一侧。小面相在共晶生长中的各向异性生长行为决定了共晶两相组织结构的基本特征。由于平整界面本身存在着多种不同的生长机理，故这类共晶合金比非小面-非小面共晶合金具有更为复杂的组织形态变化。即使是同一种合金，在不同的条件下也能形成多种形态互异、性能悬殊的共生共晶甚至离异共晶组织。同时对生长条件的变化也表现出高度的敏感。最具有代表性的是Fe-C和Al-Si两种合金。

迄今，只有为数不多的几种非小面-小面共晶合金得到了比较深入的研究。但是，由于它们比较复杂，所以仍有许多问题没有被彻底弄清。

1. 非小面-小面共晶合金的共生生长

非小面-小面共晶合金结晶的热力学和动力学原理与非小面-非小面共晶合金相同。其根本区别在于由共晶两相在结晶特性上的巨大差异所引起的结构形态上的变化。实践证明，这种共晶合金的领先相往往是小面生长的高熔点非金属相。在共生区偏向高熔点组元一侧的情况下，领先相的析出与生长往往引起液相成分进一步偏离共生区。因此，第二相的析出并不能立即引起两相交替搭桥生长，而往往是第二相以镶边的形式迅速地将领先相包围起来形成晕圈状的双相结构。如前所述，晕圈结构的特点取决于小面生长相生长机理并决定着共晶合金的结晶方式。如果晕圈结构是非封闭的，则随着第二相的生长，液相成分逐渐回到共生区，并以共生生长的方式进行结晶。在前述的非小面-非小面共晶合金的共生生长中，两相的固-液界面都是平衡且等温的，两相齐头并进、相互依存。在非小面-小面共晶合金的共生生长中，小面相的固-液界面是非等温的，呈各向异性生长。共晶两相虽以合作的方式一起长大，但共生界面在局部是不稳定的。小面相的快速生长方向伸入到界面前方的液体中率先进行生长，而第二相则依靠领先相生长时排出的溶质的横向扩散获得生长组元，跟随着领先相一起长大，因面整个固-液界面是参差不齐的（图4-49 a 、 b 、 c)。领先相的生长形态决定着共生两相的结构形态。例如，在Fe-C合金的共生生长中，领先相石墨以旋转孪晶生长机理顺着〈$10\bar{1}0$〉方向呈片状生长(图4-15 a)，而奥氏体则以非封闭结圈形式包围着石墨片的{0001}面跟随着石墨片一起长大。在生长中，伸入液相的石墨片前端通过旋转孪晶的作用不断改变生长方向而发生弯曲，并不断分枝出新的石墨片。奥氏体则依靠石墨片生长过程中在其周围形成的富Fe液层而迅速生长，并不断将石墨片的侧面包围起来。最终形成的共生共晶组织是在奥氏体的连续基体中生长着一簇方向与其热流方向大致相近，但分布却是高度紊乱的石墨片的两相混合体(图4-49 c)。在Al-Si 合金共生生长中，当领先相Si以反射孪晶生长机理在界面前沿不断分枝生长时(图4-15 b)，形成的共生共晶组织是在α-Al 的连续基体中分布着紊乱排列的板片状Si的两相混合体(图4-50 a)。当领先相Si呈三维蛛网状层片生长时，则形成蛛网状结构的共生共晶组织(图4-50 b)。在金相磨片上，共晶组织中的Si片似乎是互不相连的独立小板片，而扫描电镜观察表明，如同Fe-C合金中的共晶石墨片一样，它们都是相互连结在一起的整体(图4-51 a 、 b)。

2. 第三组元的影响与变质处理

图 4-49

a）Fe-C共晶合金平衡界面定向凝固　b）Al-Si共晶合金液-液界面定向凝固

c）Fe-C合金共晶团的固-液界面（自由生长）

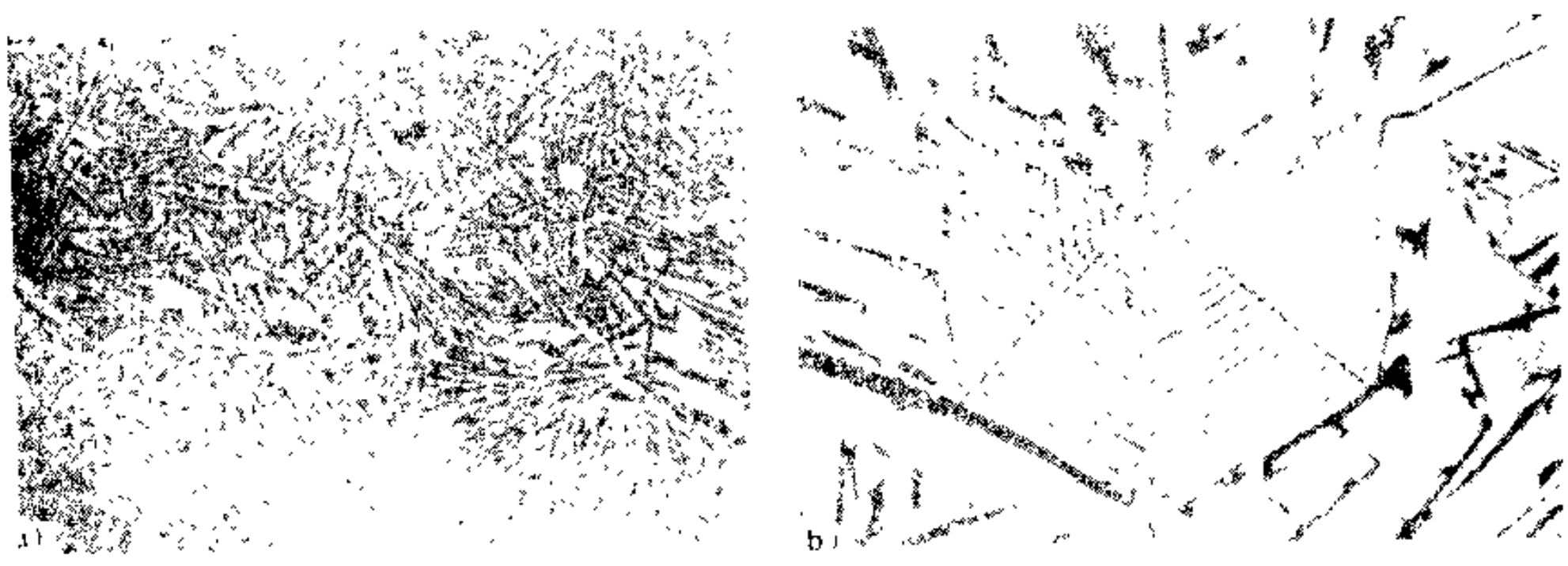


图4-50　Al-Si合金的共生共晶组织

a）板片状结构　b）蜂窝状结构

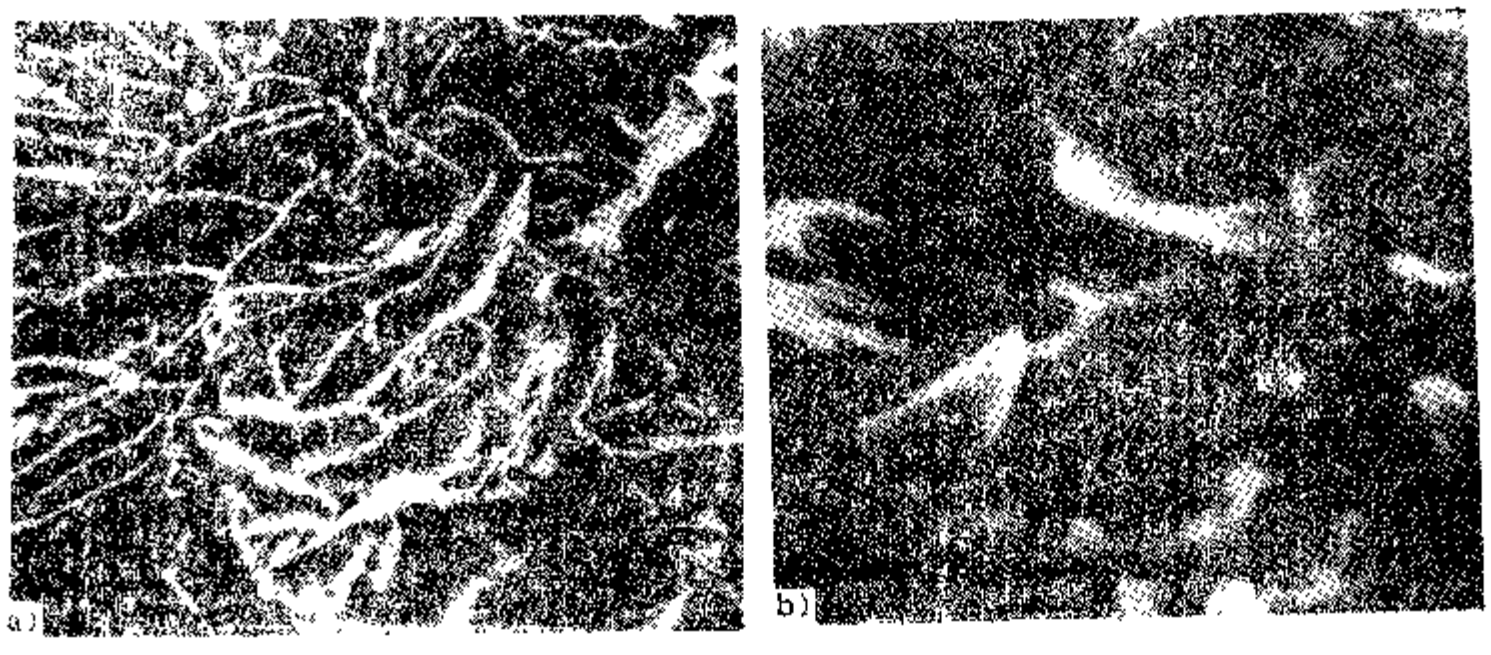


图4-51 Fe-C（图a）、Al-Si（图b）合金共生共晶的扫描电镜照片

在非小面-小面共晶合金中，共晶两相的结构特征对其机械性能有着非常重大的影响。如上所述，共晶两相的结构特征是由小面相的各向异性生长行为，即其界面生长动力学过程所决定的。实践证明，微量第三组元的存在能大大地影响小面相的界面生长动力学过程，从而支配着共晶两相组织结构的变化。例如，在高纯度Fe-C合金共晶凝固中，往往出现领先相石墨的{0001}面按螺旋位错生长机理沿〈0001〉方向垂直生长，从而形成珠状石墨结构的离异共晶组织。在一般工业用Fe-C合金中，由于氧、硫等第三组元杂质的影响，共晶石墨则以旋转孪晶生长机理沿〈$10\bar{1}0$〉方向生长，从而形成片状石墨结构的共生共晶组织。如果在这种铁液中加入微量的镁或铈等所谓球化元素，则也可在工业用Fe-C合金中得到球状石墨的离异共晶组织。当该合金中同时存在有其它一些被称为反球化元素的微量杂质，或者是球化元素作用不足时，则又会形成片状石墨或各种具有中间结构形态石墨的共晶组织。再如，在Al-Si共晶合金中加入微量Na，可使板片状Si大大细化，并逐渐转变为纤维状Si的共晶组织。

虽然各种第三组元物质对不同的非小面-小面共晶合金结构形态的影响机理仍是一些众说纷纭而尚待进一步深入探讨的问题，但这种现象的存在已被人们所认识，并被广泛地应用于生产实践中。在工业中，通过向金属液加入某些微量物质以影响晶体的生长机理，从而达到改变组织结构，提高机械性能的目的。这种处理工艺称为变质(modification)。目前变质处理已经成为控制铸件结晶组织的一种非常重要的手段。

思考与练习

1. 何谓液态金属结晶？它对铸件质量有何影响？

2. 怎样从相变理论理解液态金属结晶过程中的生核、生长机理？

3. 试述均质生核与非均质生核之间的区别与联系，并分别从临界晶核曲率半径、生核功两个方面阐述外来衬底的湿润能力对临界生核过冷度的影响。要满足纯金属非均质生核的热力学要求，液态金属必须具备哪两个基本条件？

4. 物质的熔点就是固、液两相平衡存在的温度。试从这个观点出发阐述式（4-8）中r^*与ΔT之间关系的物理意义。

5. 衬底曲率对非均质生核过程有何影响？

6. 液态金属生核率曲线特点是什么？在实际的非均质生核过程中这个特点又有何变化？

7. 一种理想的生核剂应该具有哪些基本条件？

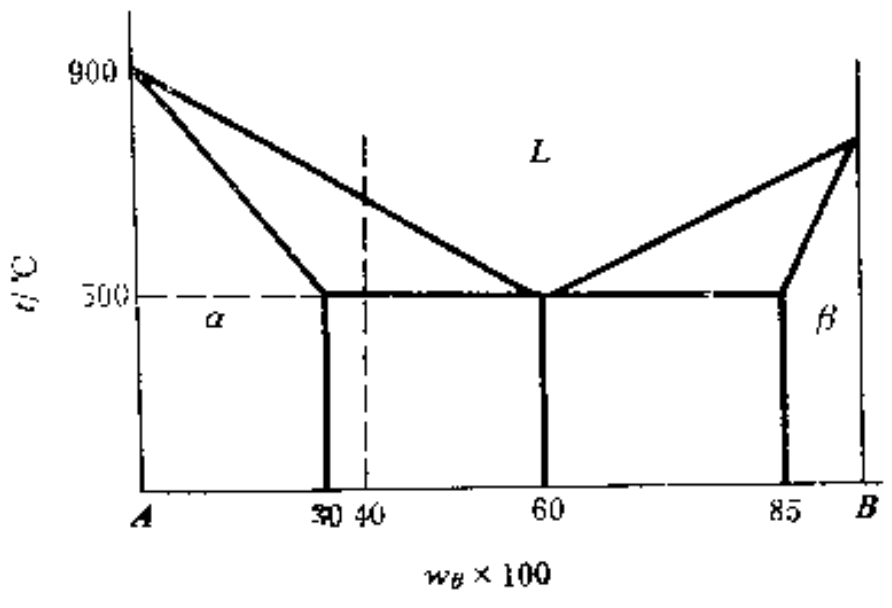
8. 界面共格理论的主要内容是什么？其局限性原因何在？

9. 从原子尺度看，决定固-液界面微观结构的条件是什么？各种界面结构与其生长机理和生长速度之间有何联系？它们的生长表面和生长方向各有什么特点？

10. 我们是从什么尺度着眼讨论单相合金的结晶过程的？它与结晶的原子过程以及最后的晶粒组织之间存在什么联系？

11. 何谓结晶过程中的溶质再分配？它是否仅由平衡分配系数 k_0 所决定？当相图上的液相线和固相线皆为直线时，试证明 k_0 为一常数。

12. 某二元合金相图如右所示。合金液成分为 $w_B = 40\%$，置于长瓷舟中并从左端开始凝固。温度梯度大到足以使固-液界面保持平面生长。假设固相无扩散，液相均匀混合。试求：①α 相与液相之间的平衡分配系数 k_0；②凝固后共晶体的数量占试棒长度的百分之几？③画出凝固后的试棒中溶质 B 的浓度沿试棒长度的分布曲线，并注明各特征成分及其位置。



13. 假设上题合金成分为 $w_B = 10\%$。

① 证明已凝固部分（f_S）的平均成分 $\bar{C}_S$ 为

$$\bar{C}_S = \frac{C_0}{f_S}[1 - (1 - f_S)^{k_0}]$$

② 当试棒凝固时，液体成分增高，而这又会降低液相线温度。证明液相线温度 T_L 与 f_S 之间关系为

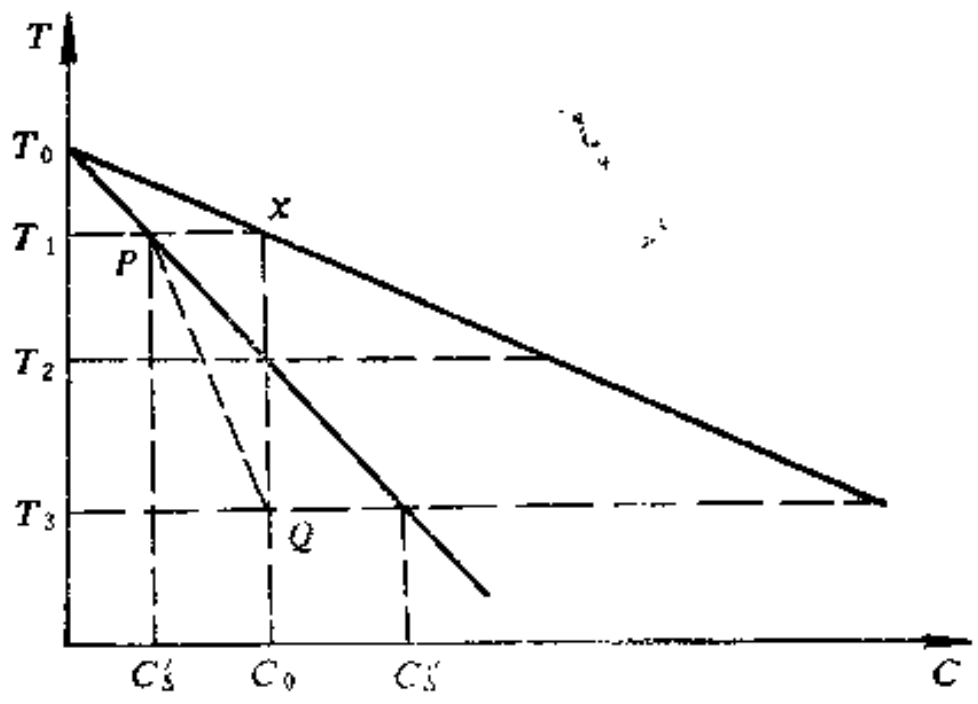
$$T_L = T_0 + mC_0(1 - f_S)^{k_0 - 1}$$

式中 T_0 为 A 的熔点，m 为液相线斜率。

③ 在相图上标出 T_L 分别为 750℃、700℃、600℃与 500℃下的固相平均成分。问试棒中将有百分之几按共晶凝固？

14. 固相无扩散、液相均匀混合。假设下图 PQ 线是 C_S'（T_1 时固相成分）与界面处固相成分 C_S^* 的算术平均值，试证

$$C_S^* = C_0(2 - k_0)$$



15. 试述成分过冷与热过冷的涵义以及它们之间的区别和联系。

16. 何谓成分过冷判据？成分过冷的大小受哪些因素的影响？它又是如何影响着晶体的生长方式和结晶状态的？所有的生长方式都仅仅由成分过冷因素决定吗？

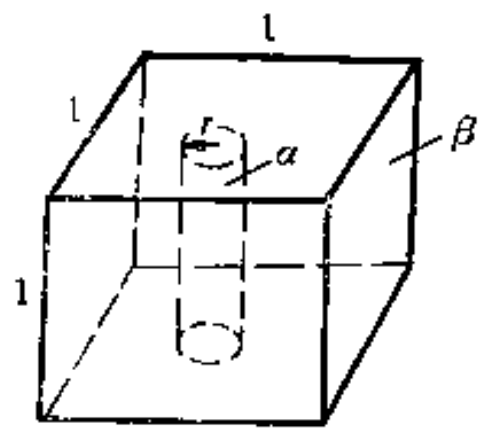
17. 已知在铸锭和铸件中 $R>2.5\times10^{-3}$cm s；多数金属在液相线温度下 $D_L\approx10^{-5}$cm^2/s；$|m|>1$。假设 $\rho_s=\rho_L$，试分别求出下表中当 $C_0=10\%$（质量分数，下同）、1%、0.01%以及 $k_0=0.1$ 与 0.1 时确保平面生长所必须的 G_L 值。考虑到铸锭或铸件中一般情况下 $G_L<3\sim5$℃/cm，根据计算结果你能得出什么结论？

C_0 / G_L / k_0	10%(重量)	1%(重量)	0.01%(重量)
0.4			
0.1			

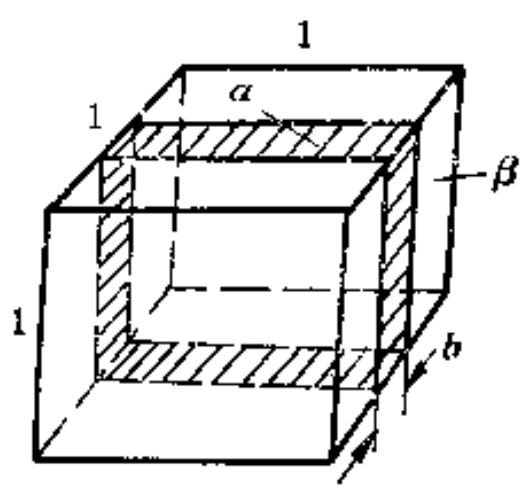
18. 细化枝晶间距与提高铸件质量之间有什么联系？

19. 共晶结晶中，满足共生生长和离异生长的基本条件是什么？共晶两项的固-液界面结构与其共生区结构特点之间有何联系？它们对共晶合金的结晶方式有何影响？

20. 下图为某二元共生共晶体积元的示意图，设体积元是一个边长为 1 的立方体。若 α 相为棒状，其体积为 $V_r=\pi r^2$，α、β 相间面积为 $S_r=2\pi r$（式中 r 为棒横截面半径）；若 α 为片状，则其体积为 $V_b=b$，相间面积为 $S_b=2$。试证明：①当 $V_r=\frac{1}{\pi}$时，$S_r=S_b$；②当 $V_r>\frac{1}{\pi}$时，$S_r>S_b$；③当 $V_r<\frac{1}{\pi}$时，$S_r<S_b$。请用上述结果说明相间界面能对共生共晶中的棒状→片状组织转变的规律。



α 相为棒状



α 相为片状

21. 试述非小面-非小面共生共晶组织的生核机理和生长机理、组织特点和转化条件？

22. 小面-非小面共晶生长的最大特点是什么？它与变质处理原理之间有什么关系？

参 考 文 献

〔1〕 李庆春等，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1982

〔2〕 G. J. Davies 著，陈邦迪、舒震译，凝固与铸造，机械工业出版社，1981

〔3〕 M. C. Flemings 著，关玉龙等译，凝固过程，冶金工业出版社，1981

〔4〕 B. Chalmers, Principles of Solidification, John Wiley, New York, 1964

〔5〕 胡汉起，金属凝固，冶金工业出版社，1985

〔6〕 王家炘等，金属的凝固及其控制，机械工业出版社，1983

〔7〕 岗本平，铸件的凝固，铸物，№10，№11，№12，1977；№1、№2，1978

〔8〕 冈乃本，晶体生长的物理基础，上海科技出版社，1985

〔9〕 张克从等，晶体生长，科学出版社，1981

〔10〕 R W Cahn 著，上海钢铁学院金属物理小组译，物理金属学，中册，[illegible]出版社，1985

〔11〕 W Kurz, Crystallization and Solidification，来华讲学笔记，1982

〔12〕 布，刘克斯等编，上海工业大学等译，工铁冶金学，机械工业出版社，1983

〔13〕 王健安，金属学与热处理，上册，机械工业出版社，1980

〔14〕 J. H. Hollomon and D. Turnbull, Progr. Met. Phys., V. 4, 1953

〔15〕 G. M. Pound, Liquid Metals and Solidification, ASM, 1958. 见译本《液态金属和凝固》，1962

〔16〕 A. Cibula, J. Inst. Metals, V. 76, 1949

〔17〕 D Turnbull and B. Vonnegut, Ind. Eng. Chem., V. 44 1952

〔18〕 W A Tiller and T. Takahashi, Acta. Met., 1958

〔19〕 B Vonnegut, Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM, Cleveland, 282

〔20〕 J D Verhoeven 著，卢光熙等译，物理冶金学基础，1980

〔21〕 K. A. Jackson, 同〔15〕

〔22〕 E. Kaldis and H. J. Scheel, Crystal Growth and Mater., North-Holland, 80, 1967

〔23〕 D E. Temkin, Crystallization Process, Consultants Bureau, 15, 1966

〔24〕 陈殿臣，哈尔滨工业大学研究论文集，№4，1978

〔25〕 I Minkoff 41st Inter. Foundry Congress, Paper, 9, 1974

〔26〕 G A Chadwick, Metallography of Phase Transformations, 1972

〔27〕 R S Wagner, Acta Metallurgica, V. 8, 1960

〔28〕 D R. Hamilton, J. Appl. Physics, V. 31, 1960

〔29〕 K. A. Jackson, Progr. Solid State chem, V. 4, 1967

〔30〕 W. J. Cahn, Acta Met. V. 12, 1964

〔31〕 E. Scheil, Z. Metallk, V. 34, 1942

〔32〕 W. A. Tiller, J. W. Rutter, K. A. Jackson and B. Chalmers, Acta Met., V. 1, 1953

〔33〕 J. W Rutter and B. Chalmers, Can. J. Phys. V. 31, 1953

〔34〕 K A. Jackson, Crystal Growth, Proc. Inter. Conf. 7, 1967

〔35〕 李庆春、安国英、唐多光，哈尔滨工业大学学报，1，1981

〔36〕 T. Z. Kattamis, J. C. Coughlin and M. C. Flemings. Trans. AIME, V 293, 1967

〔37〕 J. A Herwath and L. F. Mondolfo, Acta. Met. V. 10, 1962

〔38〕 J. A. Spittle and D. M. Lloyd, Solidification and Casting of Metals, 1979

〔39〕 胡汉起，钟玉琦，北京钢铁学院学报，№1，1982

〔40〕 李庆春、陈玉勇、蒋祖龄，机械工程学报，V 21，1985

〔41〕 A. Kofler, Z. Mettallk, V. 41, 1950

〔42〕 B. Lux, AFS Cast Metals Research J. V. 8, 1972

〔43〕 K. A. Jackson, Trans. Met. Soc. AIME, V. 236, 1966

〔44〕 G. A. Chadwick, Progr. in Materials Sci, V. 10, 1963

〔45〕 顾德大、陈玉勇，安国英，冷却速度测定凝固装置的研究，军航学报，№2，1988

〔46〕 安国英、刘立新，一次枝晶间距的理论模型，哈尔滨工业大学学报，录用，1985

第五章　铸件结晶组织的形成和控制

铸件的结晶组织，仅宏观状态而言，指的是铸态晶粒的形态、大小、取向和分布等情况；铸件微观结构的概念包括晶粒内部的结构形态，如树枝晶、胞状晶等亚结构形态、共晶团内部的两相结构形态，以及这些结构形态的细化程度等。两者表现形式不同，但其形成过程却密切相关，并对铸件的各项性能，特别是机械性能产生强烈的影响。

有关铸造晶粒的各种微观结构形态的问题，已在第四章中进行过详细的讨论。本章则侧重于分析铸件宏观组织的成因以及各种因素的影响。在此基础上总结出生产中控制铸件结晶组织的各种有效方法。

§5-1　铸件宏观结晶组织的形成及其影响因素

如图5-1 a 所示，铸件的宏观结晶组织可能包含有下列三个不同的晶区：1）表面细晶粒区。它是紧靠型壁的一个外壳层，由紊乱排列的细小等轴晶所组成；2）柱状晶区。由自外向内沿着热流方向彼此平行排列的柱状晶所组成；3）内部等轴晶区。由紊乱排列的粗大等轴晶所组成。表面细晶粒区比较薄，只有几个晶粒厚，其余两个晶区则比较厚。事实上并不是所有的铸件都具有三个晶区的组织。铸件宏观组织中的晶区数目以及柱状晶区和等轴晶区的相对宽度都随合金的性质和具体的凝固条件而变化。在一定的条件下，甚至可以获得完全由柱状晶或等轴晶所组成的宏观结晶组织（图5-1 b、c）。

对三个晶区形成机理的认识，经历过一个由浅入深的历史发展过程。在过去相当长的一段时间内，人们曾认为，铸件中的每一个晶粒都代表着一个独立的生核过程，而铸件结晶组织的形成则是这些晶核就地生长的结果。然而这种静止的观点并没有反映出铸件结晶的全部真实过程。致使在以往对三个晶区形成机理的解释中，留下了许多难以理解的问题。只是在近二三十年来，当人们发现并逐步深刻地认识到晶粒游离在铸件结晶组织形成过程中所起的重大作用以后，对于三个晶区的形成机理才有了一个基本明确而日趋一致的认识。实际上，在铸件结晶过程中，由于各种因素特别是液态金属流动作用的影响，除直接借助于独立生核以外，还会通过其它方式在熔体内部形成大量处于游离状态的自由小晶体。其作用相当于无数的“晶核”，而铸件中的等轴晶粒则基本上是由这些“晶核”生长而成的。游离晶的形成过程及其在液流中的漂移和堆积，影响到等轴晶的数量、大小和分布状态，从而决定着铸件宏观结晶组织的特征。因此在讨论三个晶区形成机理之前，必须深入研究铸件结晶过程中的晶粒游离问题。

一、铸件结晶中的晶粒游离

1. 液态金属流动的作用

在铸件形成过程中，存在着多种形式的液态金属流动。其中与晶粒游离过程有关的是液态金属在浇注过程中的流动以及液态金属在凝固期间的对流。后者分为自然对流和强迫对流。自然对流主要指的是热对流。它是由于铸型和液面的散热作用，使其附近液体温度降

烈的温度波动。科尔（Cole）和文加德（Winegard）[12]以及以后的弗莱明斯[3、13]等都曾测出了液态金属中的温度波动。他们的研究指出，温度波动的大小与对流的强弱密切相关。当改变工艺条件而使液态金属内部的对流加强时，相应的温度波动也随之加大（图5-2a、b）。正如下面将要指出的那样，这种温度波动对已凝固层晶体的脱落、分枝的熔断以及晶体的增殖等晶粒游离现象具有极大的影响。

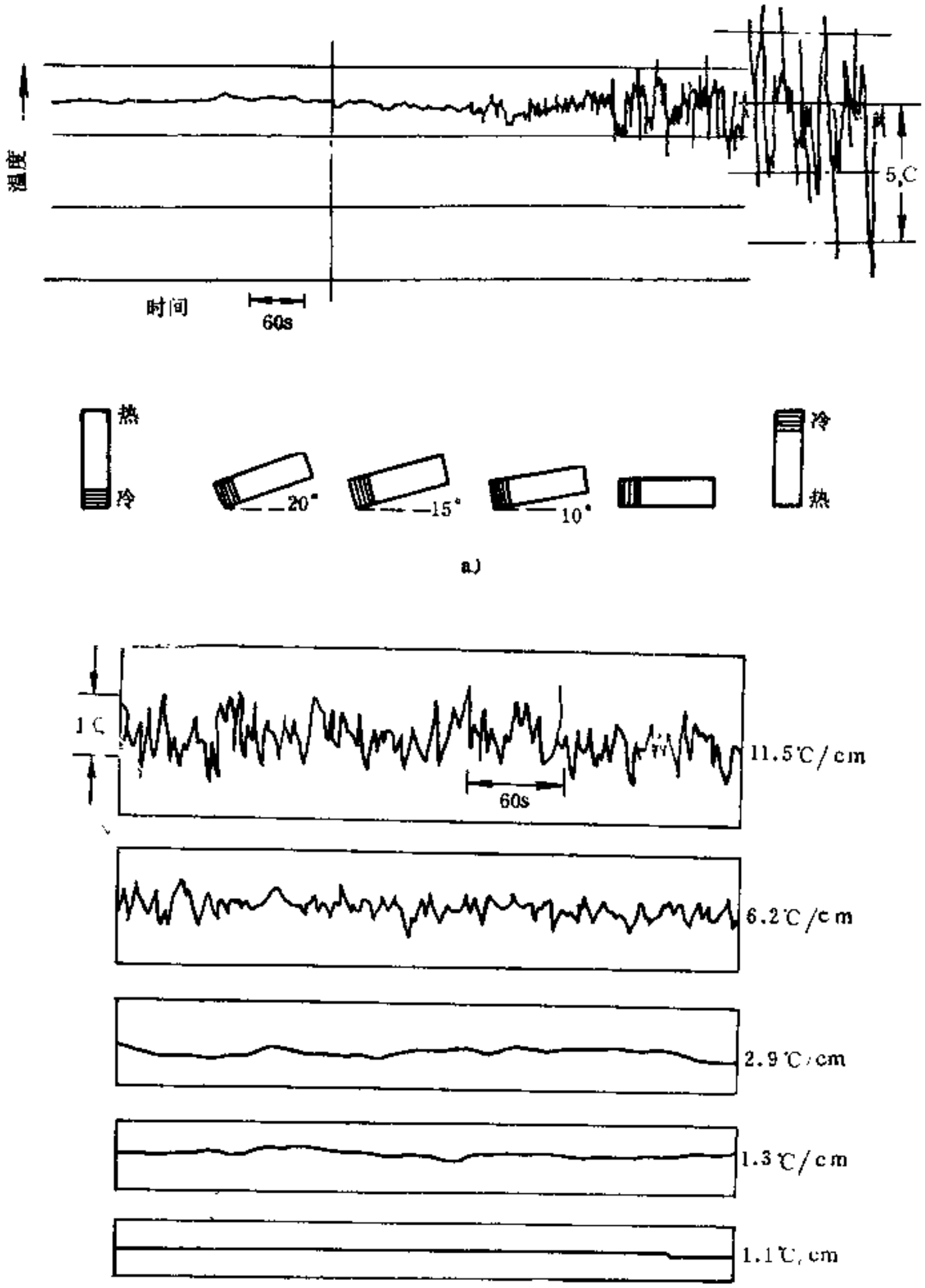


图 5-2

a）液态金属在凝固界面处的温度波动与凝固方向的关系[12] b）水平试样的单向结晶中，液态金属的温度波动与温度梯度的关系[13]

在传质方面，液态金属流动的最大作用就在于导致游离晶粒的漂移和堆积，并使各种晶粒游离现象得以不断进行。同时，流动也能改变界面前沿的溶质分布状态。加速流体宏观成分的均化，但却导致流体内部微观成分的波动。

2. 铸件结晶中的晶粒游离

大量试验证实，在铸件结晶过程中可能存在有下列几种形式的晶粒游离：

1）游离晶直接来自过冷熔体中的非均质生核。在铸件浇注和凝固过程中，特别是当液态金属内部存在有大量有效生核质点的情况下，由于浇道、型壁及液面等处的激冷作用而使其附近的熔体过冷，并通过非均质生核作用在其内部形成大量处于游离状态的小晶体。当先形成的游离晶随着液流向深处漂移的时候，新过冷的熔体中又会不断地形成新的游离晶……。在铸件结晶过程中，只要存在有满足非均质生核条件的过冷熔体和相应的有效生核质点，这种晶粒游离现象总是存在的。

2）由型壁晶粒脱落、枝晶熔断和增殖所引起的晶粒游离[4、14~17]。如前所述，铸件结晶时，依附型壁生核的合金晶粒在其生长过程中必然要引起界面前方熔体中熔质浓度的重新分布。其结果将导致界面前沿液态金属凝固点的降低从而使其实际过冷度减小。溶质偏析程度越大，实际过冷度就越小，其生长速度就越缓慢。由于晶体根部紧靠型壁，溶质在液体中扩散均化的条件最差，故其偏析程度最为严重，该处生长受到强烈抑制。与此同时，远离根部的其他部位则由于界面前方的溶质易于通过扩散和对流而均化，因此面临较大的过冷，其生长速度要快得多。故在晶体生长过程中将产生根部“缩颈”现象，生成头大根小的晶粒。在流体的机械冲刷和温度反复波动所形成的热冲击的作用下，熔点最低而又最脆弱的缩颈极易断开，晶粒自型壁脱落而导致晶粒游离（图5-3）。大野笃美利用显微镜对 Sn-Bi10%合金的凝固过程进行了直接观察和连续摄影，证实了凝固初期通过型壁晶粒脱落而产生的晶粒游离过程[4]。

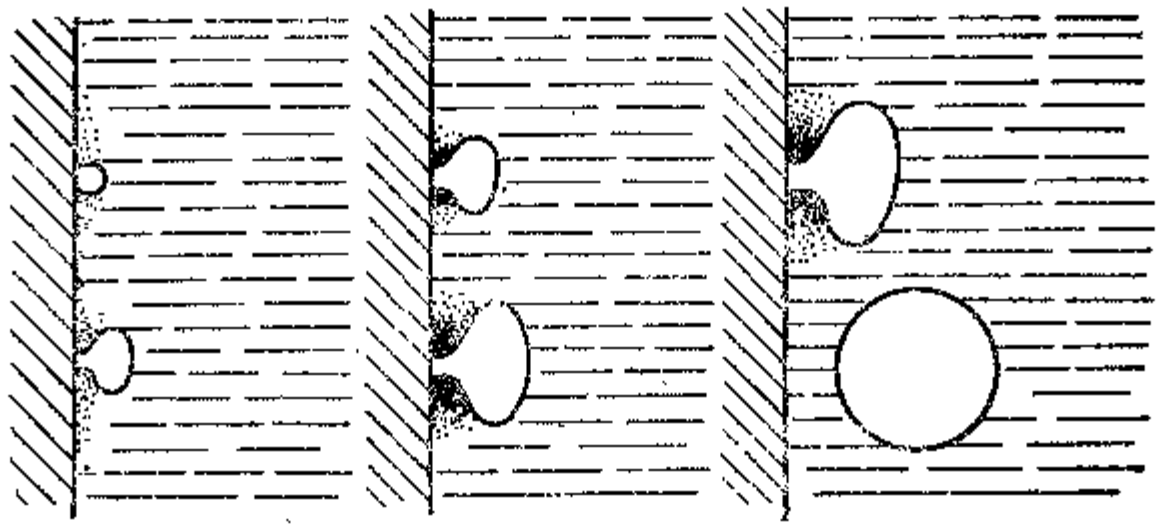


图5-3 型壁晶粒脱落示意图[4]

实际上，缩颈现象不仅存在于型壁晶粒的根部，而且也存在于树枝晶各次分枝的根部[15]。这是因为枝干生长过程中在其侧面形成的溶质偏析层阻碍了侧面的生长，当偶然产生的凸出部分突破此层后，便进入较大的成分过冷区内，长出较粗大的分枝，从而在分枝根部留下缩颈。如同型壁晶粒游离过程一样，已凝固层上生长着的树枝晶的各次分枝在液流的作用下，其熔点最低且又最脆弱的根部缩颈最易熔断，并被液流卷入液体内部而产生游离（图5-4）。

值得注意的是，处于自由状态下的游离晶一般都具有树枝晶结构。当它们在液流中漂移时，要不断通过不同的温度区域和浓度区域，不断受到温度波动和浓度波动的冲击，从而使其表面处于反复局部熔化和反复生长的状态之中。这样，分枝根部缩颈就可能断开而使一个晶粒破碎成几部分，然后在低温下各自生长为新的游离晶（图5-5）。这个过程称为晶粒增

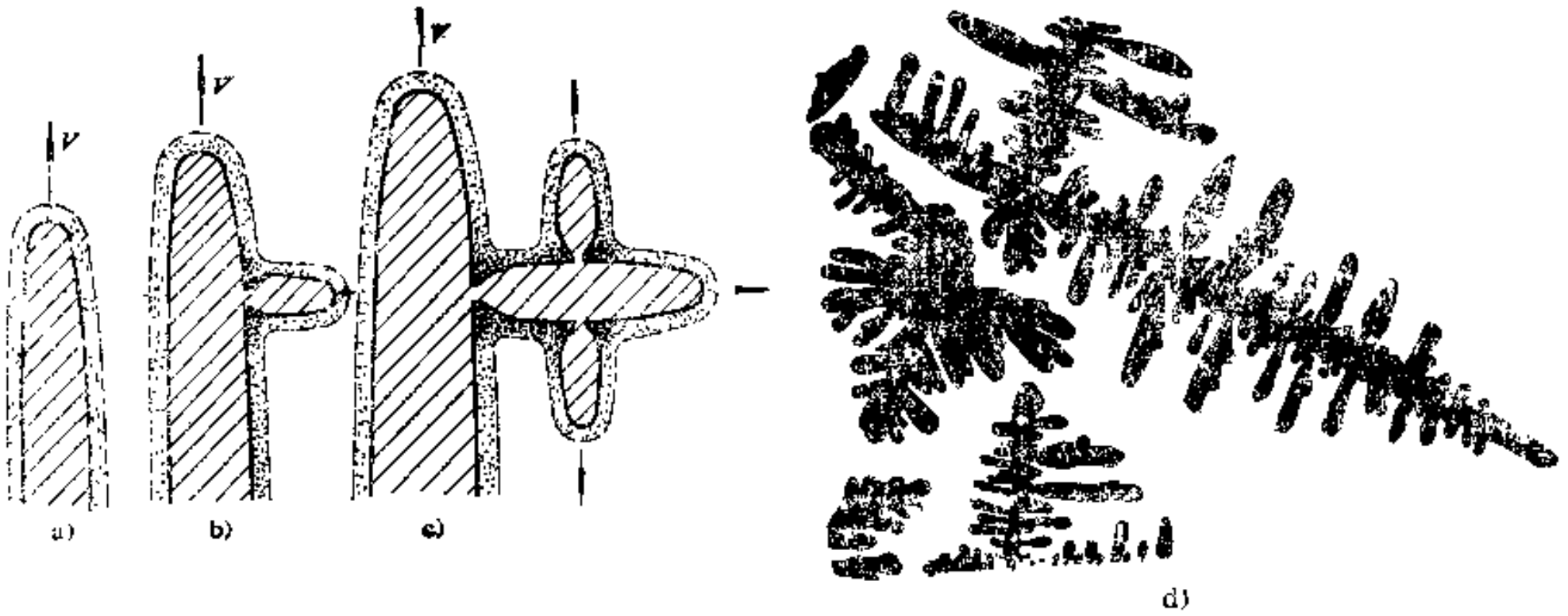


图5-4　枝晶分枝“缩颈”的形成[18]

a）、b）、c）为二、三次分枝缩颈形成示意图，其中虚线表示富溶质富集层，F为枝晶生长方向　d）环已胺的枝晶，可明显看出分枝的缩颈

殖，也是一种非常重要的晶粒游离现象[4、16]。

3）液面晶粒沉积所引起的晶粒游离[19]。凝固初期在液面处形成的晶粒或预凝固层脱落的分枝由于密度比液体大而下沉也能导致晶粒游离的产生。如果在铸型中安置一个用不锈钢丝制成的隔网，注入铝合金后，立即把隔网中间的孔盖上，把液面处下落的游离晶挡住，则在所得的铸锭的宏观组织中，隔网下方基本上是柱状晶和少量的内部等轴晶，而隔网上方则集中了大部分等轴晶（图5-6），从而证实了这种晶粒游离现象的存在。一般认为，这种晶粒游离现象多发生在大型铸锭的凝固过程中，而在一般铸件结晶过程中是较少发生的。

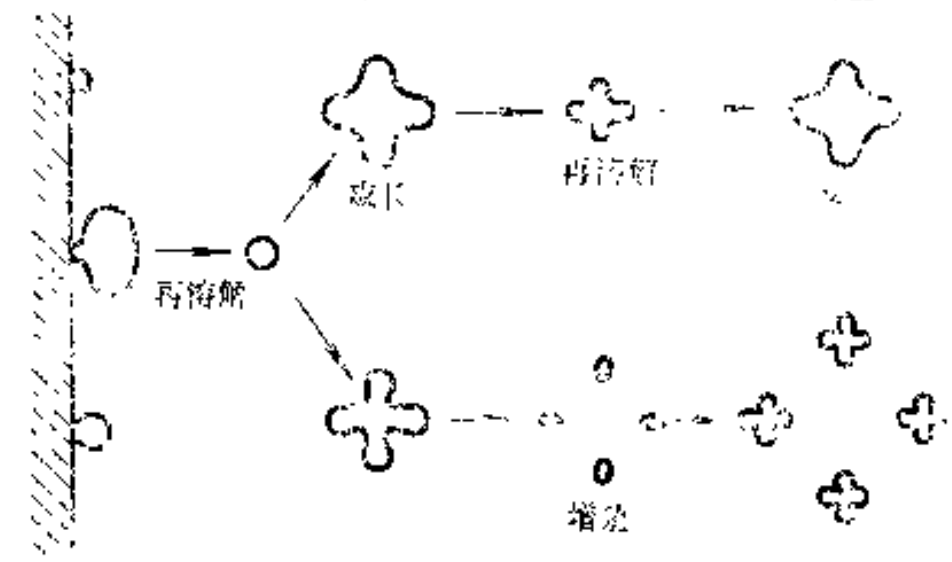


图5-5　大铸型游离晶[19]

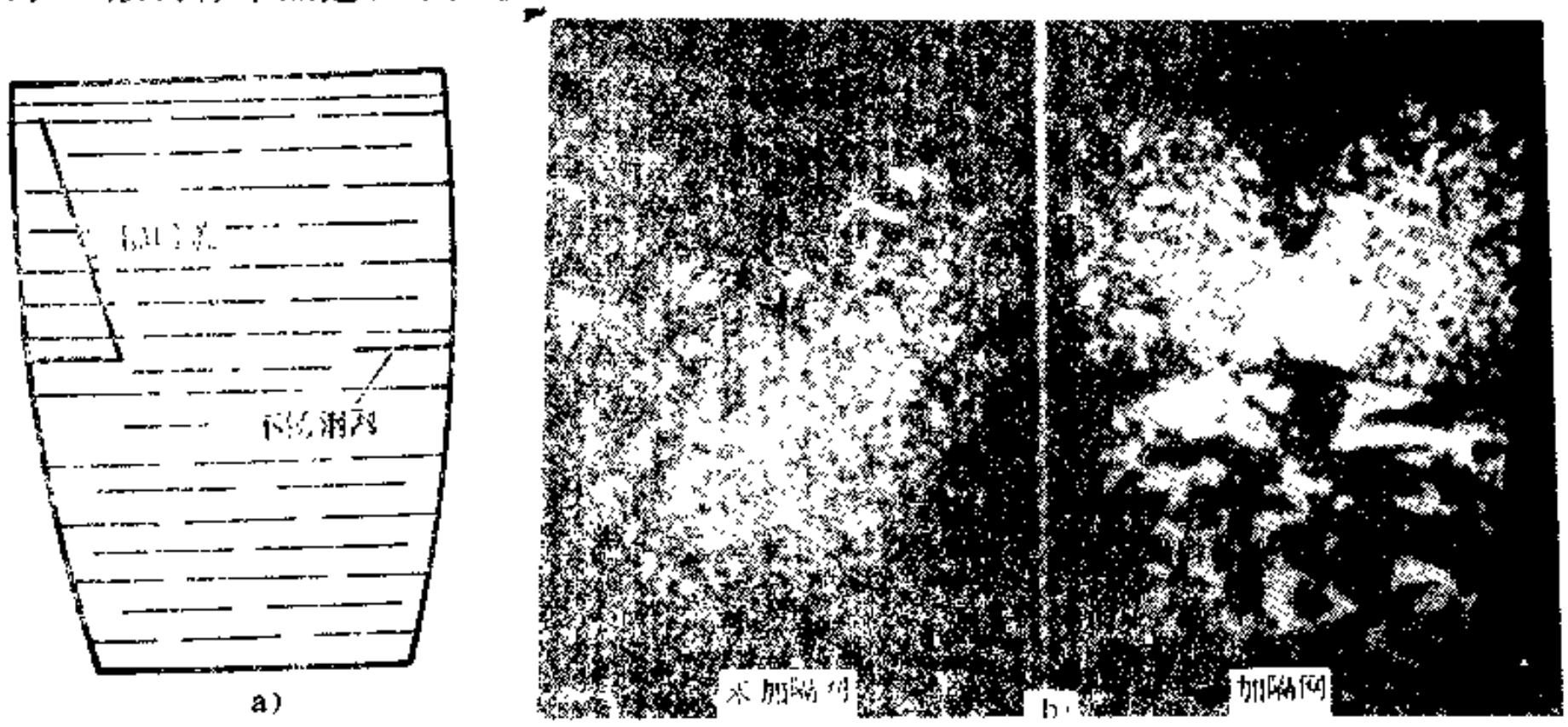


图　5-6

a）铸型示意图　b）铸件宏观组织

晶粒游离方式决定了铸件结晶中等轴晶“晶核”的来源。深入研究不同形式的晶粒游离过程，对进一步分析铸件宏观结晶组织的成因和能动地控制组织的形成过程都是十分必要的。

二、表面细晶粒区的形成

根据传统理论，当液态金属浇入温度较低的铸型中时，型壁附近熔体由于受到强烈的激冷作用而大量生核。这些晶核在过冷熔体中迅速生长并互相抑制，从而形成了无方向性的表面细等轴晶组织。故以往常把表面细等轴晶称为“激冷晶”。传统理论认为，表面细晶粒区的形成与型壁附近熔体内是否存在有大量的非均质生核条件有关。因此表面细晶粒区的大小和等轴晶的细化程度主要取决于型壁散热条件所决定的过冷度和凝固区域的宽度，同时也与型壁和熔体中杂质微粒的生核能力有关[5、20]。

现代研究表明，除了非均质生核过程以外，各种形式的晶粒游离也是形成表面细晶粒区的“晶核”来源。型壁附近熔体内部的大量生核只是表面细晶粒区形成的必要条件，而抑制铸件形成稳定的凝固壳层则为其充分条件。因为稳定的凝固壳层造成了界面处晶粒单向散热的条件，从而促使晶粒逆着热流方向择优生长而形成柱状晶（见下节）。因此稳定的凝固壳层形成得越早，表面细晶粒区向柱状晶区转变得也就越快，表面细晶粒区也就越窄；一旦型壁晶粒互相连结而构成稳定的凝固壳层，柱状晶区就直接由凝固层向内发展，表面细晶粒区将不复存在。研究指出，对铸件形成稳定凝固壳层的抑制是通过型壁晶粒游离实现的。如前所述，导致型壁晶粒游离的内因是晶粒根部由于溶质偏析而形成的低熔点缩颈，而其外因则为液态金属的流动。大野笃美通过大量试验证实[4]，在不存在溶质偏析的纯金属铸件中或在无对流的结晶条件下，即使借助于激冷也无法形成表面细晶粒区。相反，为了通过型壁晶粒游离抑制稳定凝固壳层的产生以确保表面细晶粒区的形成，凝固过程中必然存在有不同程度的溶质偏析现象和液态金属的对流。当然这也为其他形式的晶粒游离创造了条件。大量试验证实，表面细晶粒区中的等轴晶粒不仅直接来源于过冷熔体中的非均质生核，而且也还来自包括型壁晶粒脱落、枝晶熔断和晶粒增殖等各种形式的晶粒游离过程。至于何者更为重要，当视具体凝固条件而定[2、15、21]。

型壁激冷虽然能增大其附近熔体的非均质生核能力，但也使型壁上的晶核数目大大增加，从而促使型壁晶粒很快连接而形成稳定的凝固壳并最终阻止表面细晶粒区的形成。因此，如果在凝固开始阶段不存在强的型壁晶粒游离条件（如高的溶质含量和强烈的液态金属流动等），那么，过强的型壁激冷能力反而不利于表面细晶粒区的形成。大野笃美将750℃的Al-Ti0.1%合金浇注到用冰水激冷的不锈钢杯于中，其铸件组织由外部的柱状晶区和内部的等轴晶区组成[4]，从而证实了上述结论。

三、柱状晶区的形成

柱状晶区开始于稳定凝固壳层的产生，而结束于内部等轴晶区的形成。因此柱状晶区的宽窄程度及存在与否取决于上述两个因素综合作用的结果。在一般情况下柱状晶区是由表面细晶粒区发展而成的，但也可能直接从型壁处长出甚至在内部等轴晶处形成（图5-7）。稳定的凝固壳层一旦形成，处在凝固界面前沿的晶粒在垂直于型壁的单向热流的作用下，便转而以枝晶状单向延伸生长。由于各枝晶主干方向互不相同，那些主干与热流方向相平行的枝晶，较之取向不利的相邻枝晶生长得更为迅速。它们优先向内伸展并抑制相邻枝晶的生长。在逐渐淘汰掉取向不利的晶体过程中发展成柱状晶组织（图5-8）。这个互相竞争淘汰的晶体生长过程称为晶体的择优生长。由于择优生长，在柱状晶向前发展的过程中，离开型壁的距

离越远，取向不利的晶体被淘汰得就越多，柱状晶的方向就越集中，同时晶粒的平均尺寸也就越大。对于纯金属，其凝固前沿基本上呈平面生长，故其择优生长并不明显。在纯金属的凝固过程中，设有根部缩颈现象的晶粒沿着过冷度最大的型壁方向迅速生长而形成稳定的凝固壳。然后凝固前沿以平面生长的方式逆着热流方向向内伸展而成为柱状晶组织。当金属中逐渐掺入溶质元素时，柱状晶区的亚组织能呈现出从平面生长、胞状生长直到枝晶生长等各个阶段的结构形态。此外，当液态金属中有少数游离晶粒偶尔被界面前沿“捕获”时，则柱状晶区中将有一些孤立的等轴晶存在。

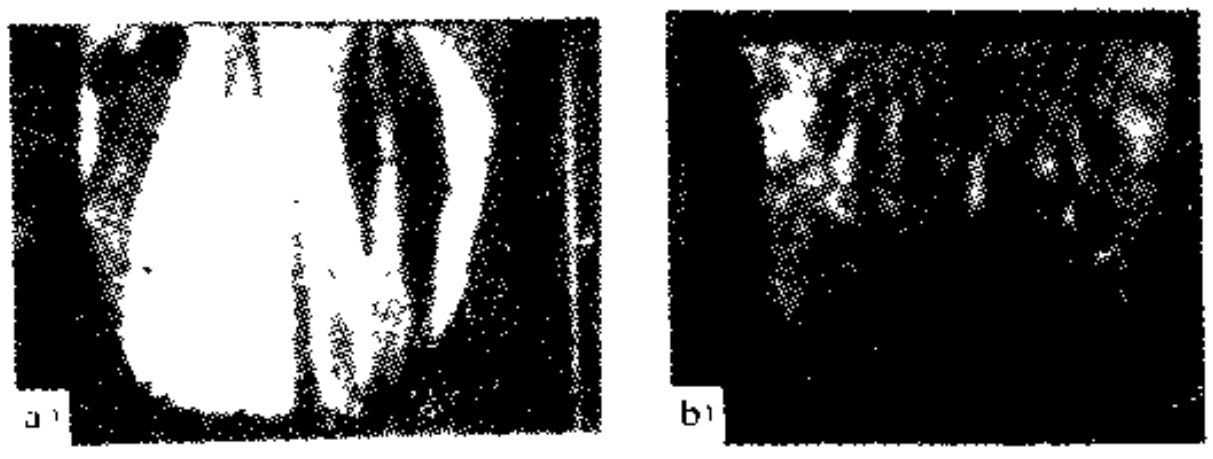


图 5-7

a）由型壁处直接长出的柱状晶[4]　b）由内部等轴晶区形成的柱状晶[84]

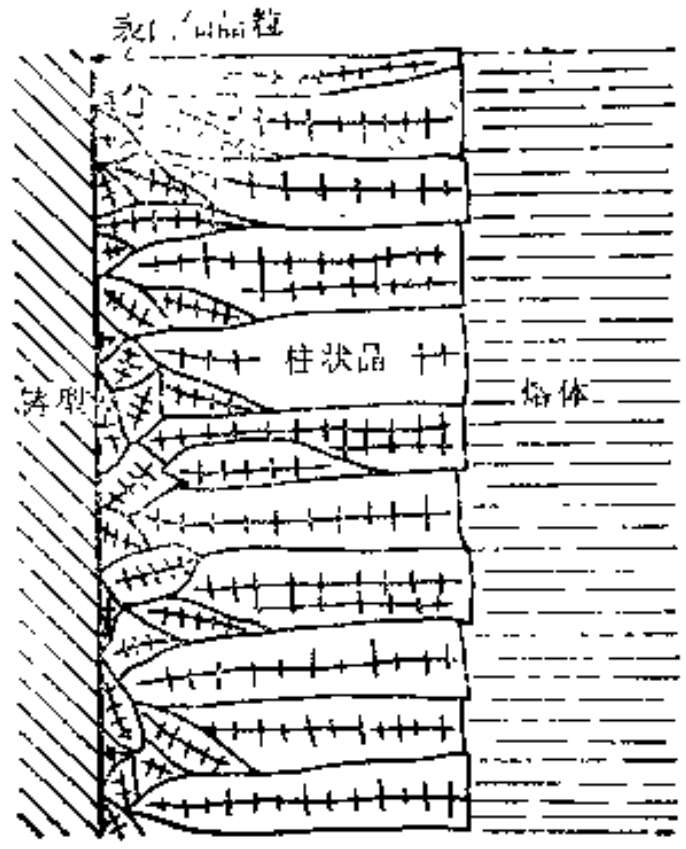


图5-8　柱状晶择优生长示意图

控制柱状晶区继续发展的关键因素是内部等轴晶区的出现[2~4]。如果界面前方始终不利于等轴晶的形成与生长，则柱状晶区可以一直延伸到铸件中心，直到与对面型壁长出的柱状晶相遇为止，从而形成所谓的穿晶组织。如果界面前方有利于等轴晶的产生与发展，则会阻止柱状晶区的进一步扩展而在内部形成等轴晶。

四、内部等轴晶区的形成

从本质上说，内部等轴晶区的形成是由于熔体内部晶核自由生长的结果。但是，关于等轴晶晶核的来源以及这些晶核如何发展并最终形成等轴晶区的具体过程，至今仍是争论不休而尚未彻底解决的课题。现将有关问题分述如下。

1. 等轴晶晶核的来源。存在着多种等轴晶晶核来源的理论，大致可以分为以下三类：

1）过冷熔体直接生核理论。该理论认为，随着凝固层向内推移，固相散热能力越益削弱，液相中的溶质原子越来越富集，从而使界面前方成分过冷逐渐增大。当成分过冷大到足以发生非均质生核时，便导致内部等轴晶的形成[22]。基于下述原因，目前一般认为该过程发生的可能性不大。首先，凝固时的热分析结果往往与以上的分析不相符合[23、24]；其次，也很难理解非均质生核所需要的微小过冷度为什么会迟到柱状晶区已充分长大以后才能形成[23]；第三，该理论无法解释大量有关内部等轴晶形成的实验现象。例如，将一定温度的Al-Cu 2％合金浇入石墨铸型中，得到了由三个晶区组成的铸锭；但如果将该合金以相同的温度浇入中部置有一根很薄的不锈钢管的同样石墨铸型中，尽管管内外具有与前一个试验相同的温度分布规律，但得到的组织却是，管外由三个晶区所组成，而管内则全部为柱状晶[17]。类似的实验结果使人怀疑直接生核理论的可靠性。但是向单向结晶的液态金属中加入生核剂而引起等轴晶形成的事实又似乎说明[6]，当存在有大量有效生核质点的情况下，成分

过冷所导致的非均质生核过程仍然可能是内部等轴晶晶核的有效来源之一。

2）界面前方晶粒游离理论。杰克逊等人提出[15]，生长着的柱状枝晶在凝固界面前方的熔断、游离和增殖导致了内部等轴晶晶核的形成。奥氏体枝晶的端在单向结晶条件下的熔断和游离就是一个很好的例证（图5-9）。而索辛（Southin）等人则认为，液面晶粒下雨似地沉积在柱状晶区前方的液体中则是铸锭凝固时内部等轴晶晶核的主要来源[19]。图5-6所示的例子就是一个最好的佐证。

3）激冷晶游离理论[4、5]。根据这一理论，无论是表面的细等轴晶，还是内部等轴晶，其晶核均来源于浇注期间和凝固初期的激冷晶游离（图5-10 a、b）。这些游离晶一部分留在型壁附近形成表面细晶粒区，另一部分则随着液流漂移到铸件心部，通过增殖，长大而形成内部等轴晶，大量的试验证实了这一过程的存在。在默斯等人认为游离激冷晶主要来自型壁附近过冷熔体的大量生核[5]，而大野笃美则认为这纯属型壁晶粒游离的结果[4]。

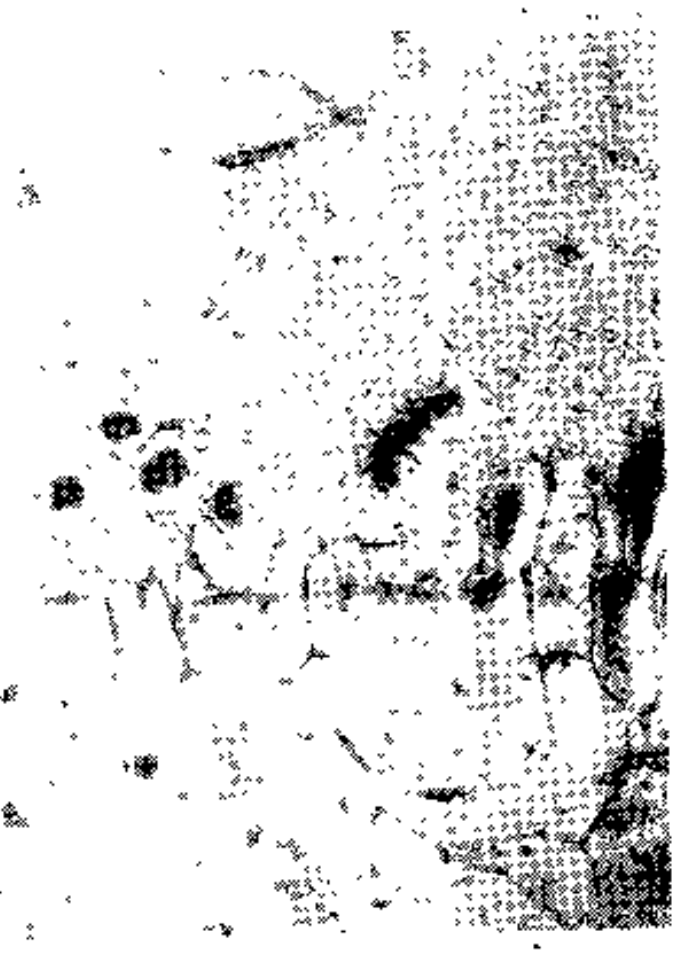
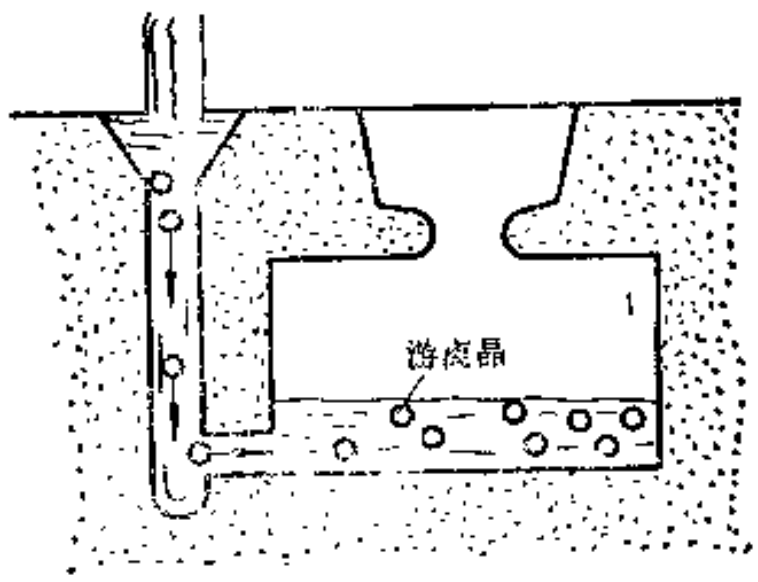
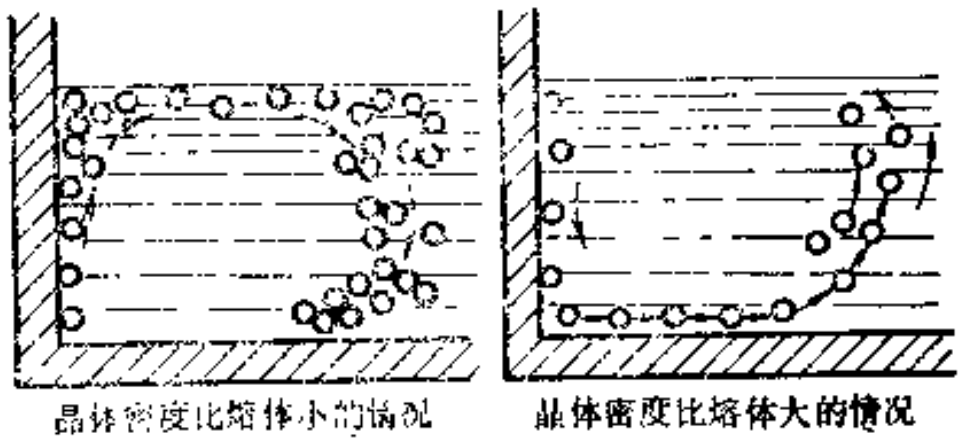


图5-9　单向结晶条件下奥氏体枝晶前端的熔断和游离[6]



a)



b)

图　5-10

a）由于浇注温度低，在浇注期间形成的激冷晶游离

b）凝固初期形成的激冷晶游离

2. 关于等轴晶区的形成过程。在承认存在有等轴晶晶核的前提下，对于这些晶核到底是通过什么途径形成内部等轴晶区这一具体问题，目前也存在着不同的看法：

1）索辛等人认为，内部等轴晶区的形成不仅要求界面前方存在有等轴晶的晶核，而且还要求这些晶核长到一定的大小，并形成网络以阻止柱状晶区的生长。这样，内部等轴晶区才能形成；

2）弗兰爵克逊（Fredriksson）则认为，内部等轴晶区的产生并不要求游离晶形成网络阻止柱状晶区的生长，而是由一部分游离晶的沉淀和一部分游离晶被侧面生长着的柱状前沿捕获后而形成的；

3）我国有些学者认为[34]，内部等轴晶区的形成是由于凝固界面的生长速率 R 与游离晶垂直于界面的运动速率 v 之间互相作用的结果。当两者之差远大于界面捕获游离晶所必需的临界速率 $v_{临}$，即 $R - v \gg v_{临}$ 时，即可形成内部等轴晶区。

无论是关于等轴晶晶核的来源问题，还是等轴晶区形成的具体过程问题，上述理论与看法均有自己的实验根据，然而也受到各自实验条件的限制。虽然有关细节问题尚需进一步探讨，但是轻率地否定任何一种说法似乎都是片面的。目前比较统一的看法是，中心等轴晶区的形成很可能是多种途径的。在一种情况下，可能是这种机理起主导作用；在另一种情况下，可能是另一种机理在起作用，或者是几种机理的综合作用，而各自作用的大小当由具体的凝固条件所决定。

五、影响铸件宏观结晶组织形成的因素

综上所述，铸件中三个晶区的形成是相互联系、彼此制约的。稳定凝固壳层的产生决定着表面细晶粒区向柱状晶区的过渡，而阻止柱状晶区进一步发展的关键则是中心等轴晶区的形成。因此，从本质上说，晶区的形成和转变乃是过冷熔体独立生核的能力和各种形式晶粒游离、漂移与沉积的程度这两个基本条件综合作用的结果。铸件中各晶区的相对大小和晶粒的粗细就是由这个结果所决定的。凡能强化熔体独立生核，促进晶粒游离及有助于游离晶的残存与堆积的各种因素都将抑制柱状晶区的形成和发展，从而扩大等轴晶区的范围，并细化等轴晶组织。这些因素包括以下几个方面：

1. 金属性质方面

1）强生核剂在过冷熔体中的存在；

2）宽结晶温度范围的合金和小的温度梯度 G_L。这既能保证熔体有较宽的生核区域也能促使较长的脆弱枝晶的形成；

3）合金中溶质元素含量较高、平衡分配系数k_0值偏离 1 较远。因此凝固过程中树枝晶比较发达，缩颈现象也就比较严重；

4）熔体在凝固过程中存在着长时间的、激烈的对流。

2. 浇注条件方面

1）低的浇注温度。这时熔体的过热度较小，当它与浇道内壁接触时就能产生大量的游离晶粒。此外，低过热度的熔体也有助于已形成的游离晶粒的残存，这对等轴晶的形成和细化有利。图5-11为等轴晶大小、柱状晶区宽度和浇注温度之间的关系。

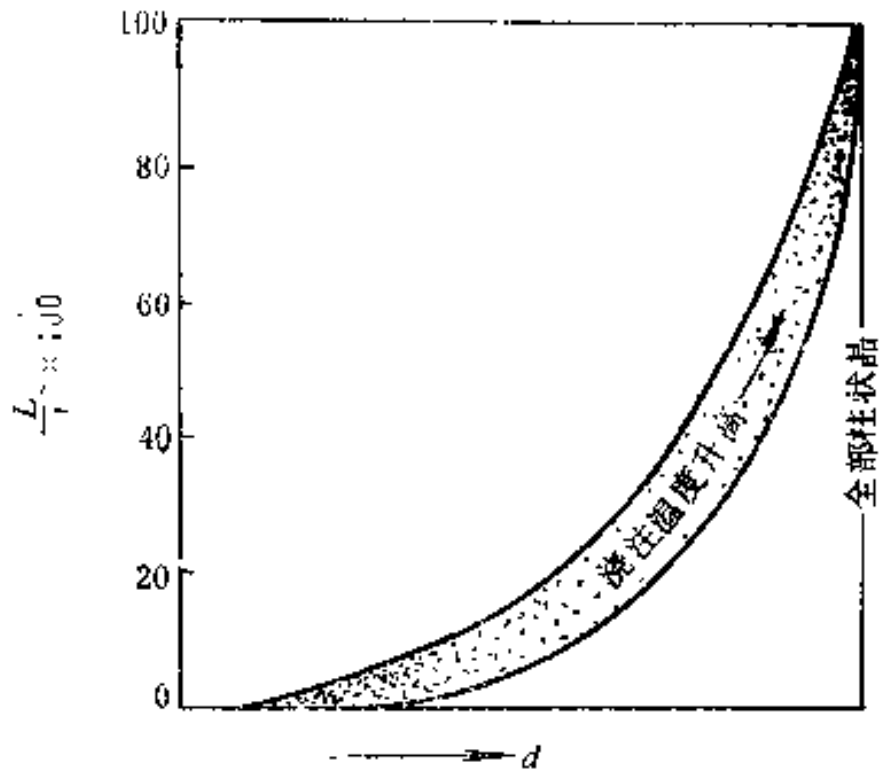


图5-11 等轴晶大小 d 与柱状晶长度 L 的关系（r 为试样半径）[6]

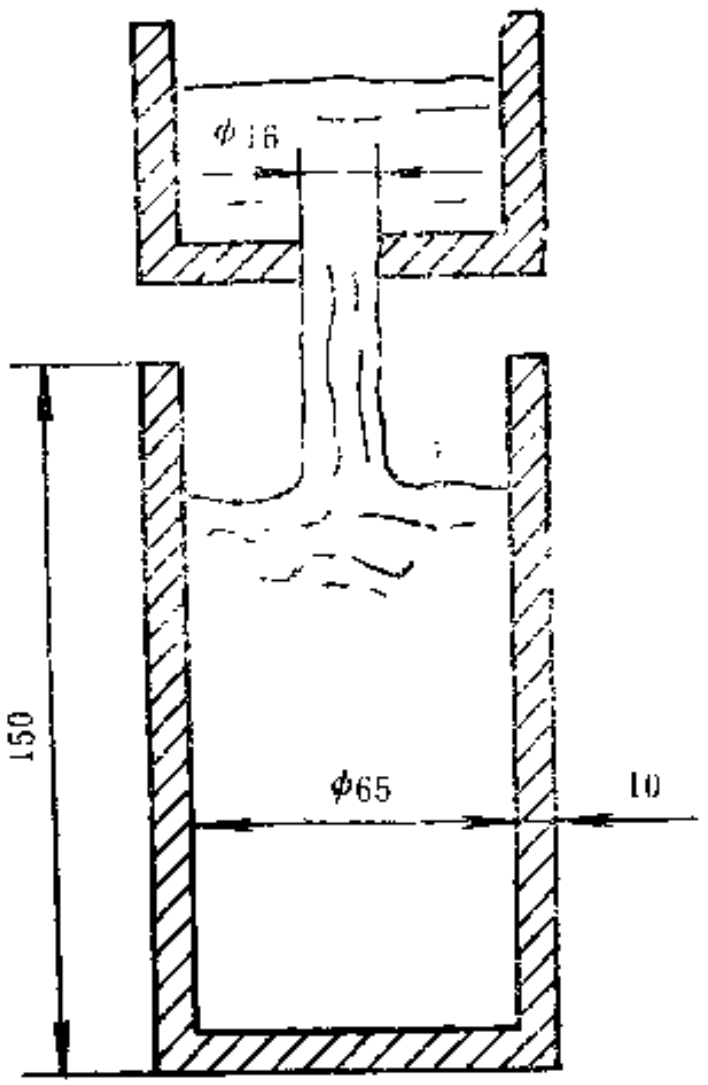
2）合适的浇注工艺。凡能强化液流对型壁冲刷作用的浇注工艺均能扩大并细化等轴晶区（图5-12）。

3. 铸型性质和铸件结构方面

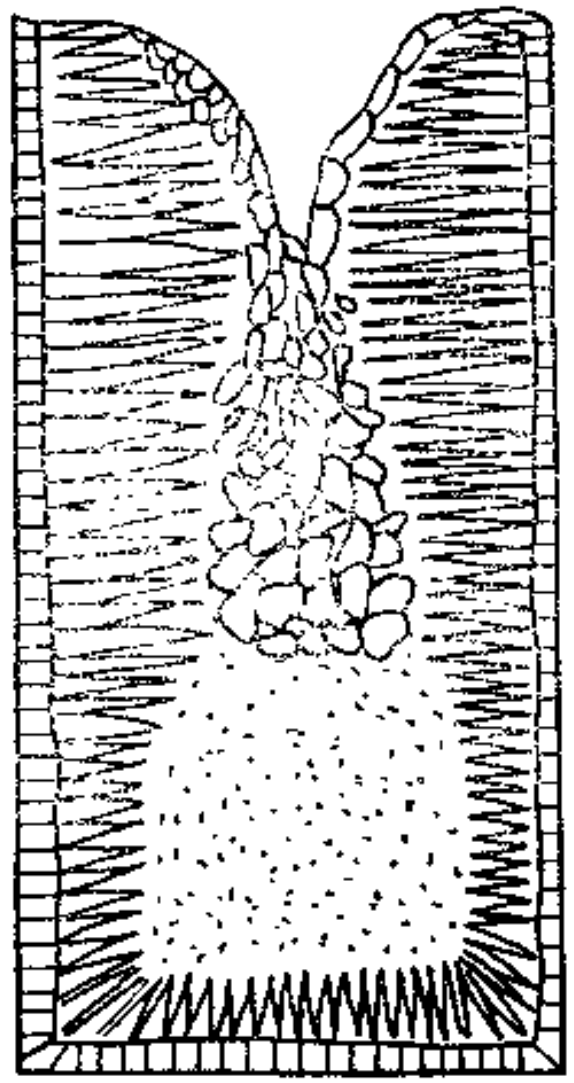
这方面的因素均与散热情况有关，但其影响却是十分复杂的。

对于薄壁铸件而言，激冷可以使整个断面同时产生较大的过冷。铸型蓄热系数越大，整个熔体的生核能力越强。因此这时采用金属型铸造比采用砂型铸造更易获得细等轴晶的断面组织。

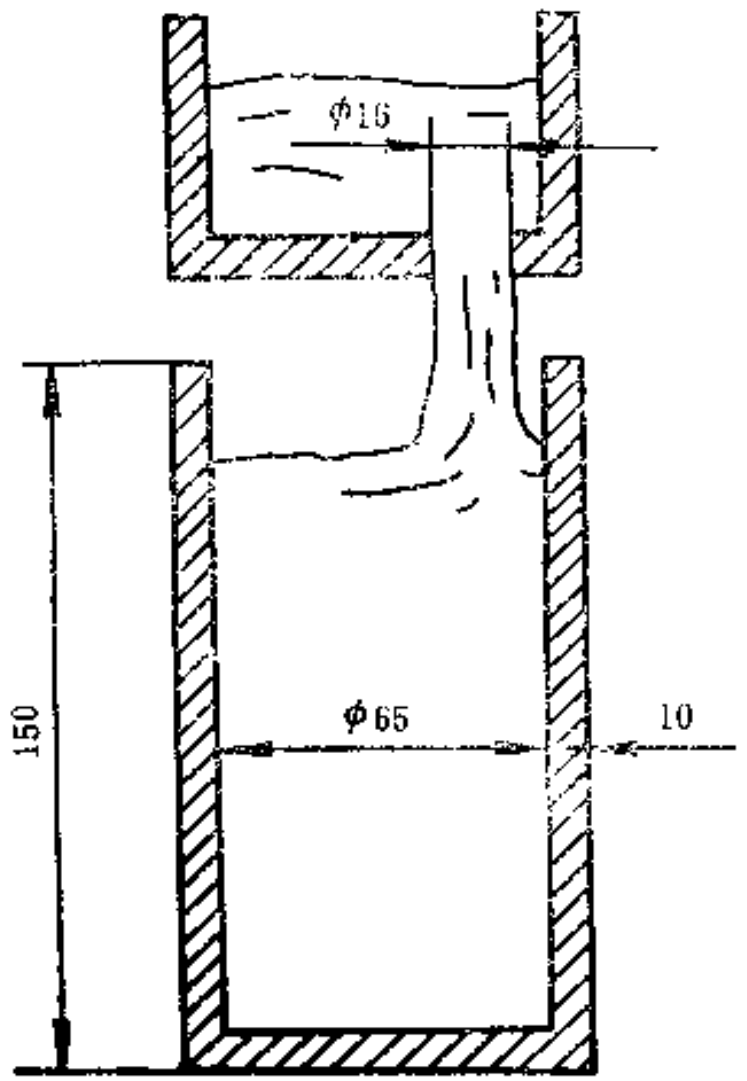
对于型壁较厚或导热性较差的铸件而言，铸型的激冷作用只产生于铸件的表面层。在这种情况下，等轴晶区的形成主要依靠各种形式的晶粒游离。这时铸型冷却能力的影响是矛盾

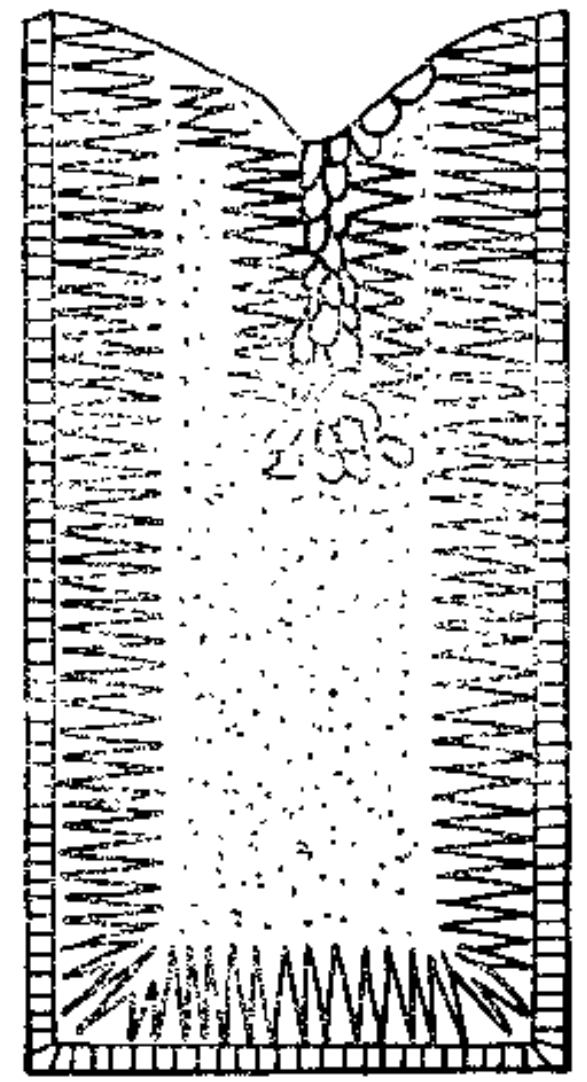


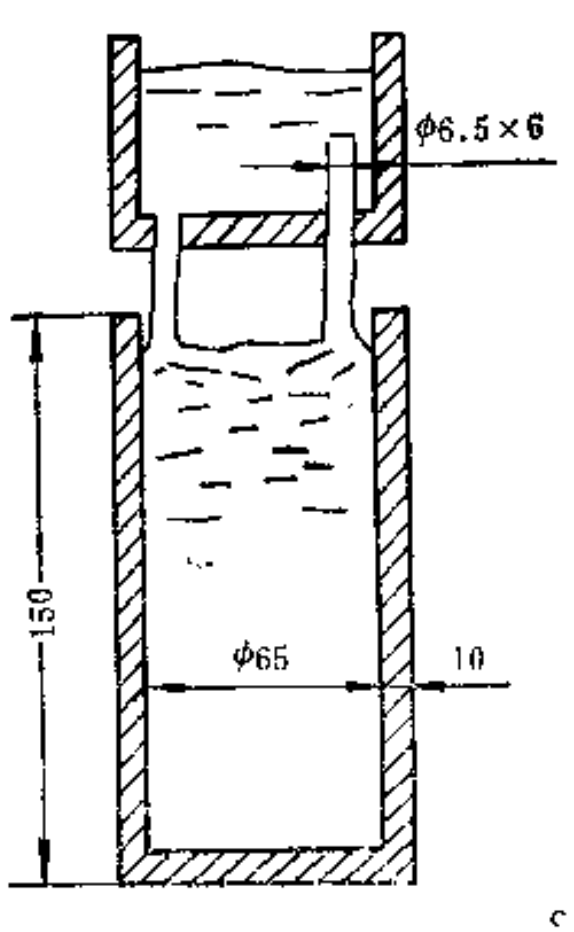
a)



b)







c)

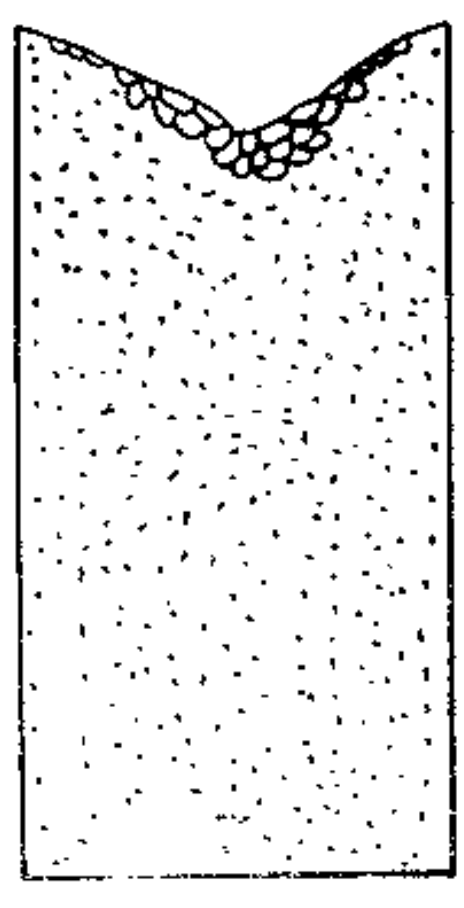


图5-12　不同浇注工艺Al-Cu0.2%合金的宏观结构组织（石墨型）[4]

a）中心上注法　b）靠近型壁上注法　c）通过六个孔靠近型壁上注法

的。一方面，低蓄热系数的铸型能延缓稳定凝固壳层的形成，有助于凝固初期激冷晶的游离，同时也使内部温度梯度 G_L 变小，凝固区域加宽，从而对增加等轴晶有利；另一方面，它减慢了熔体过热热量的散失，不利于已游离晶粒的残存，从而减少了等轴晶的数量。通常，前者是矛盾的主导因素，因此在一般生产中，除薄壁铸件外，采用金属型铸造比砂型铸造更易获得柱状晶，特别是高温下浇注更是如此。但砂型铸造所形成的等轴晶粒比较粗大。如果促使非均质生核与晶粒游离的其他因素，如强生核剂的存在、低的浇注温度、严重的晶粒缩颈以及强烈的熔体对流和搅拌等足以抵消其不利影响，则无论是金属型铸造还是砂型铸造，皆可获得细的等轴晶粒。当然，在相同的情况下，金属型铸造获得的等轴晶粒更为细小。

§5-2 铸件结晶组织的控制

一、铸件结晶组织对铸件质量和性能的影响

铸件的质量和性能与其结晶组织密切相关。就宏观组织而言，表面细晶粒区一般比较薄，对铸件的质量和性能影响不大。铸件的质量与性能主要取决于柱状晶区与等轴晶区的比例以及晶粒的大小。

柱状晶在生长过程中凝固区域较窄，其横向生长受到相邻晶体的阻碍，树枝晶得不到充分的发展，分枝较少。因此结晶后显微缩松等晶间杂质少，组织比较致密。但柱状晶比较粗大，晶界面积小，并且位向一致。因而其性能具有明显的方向性：纵向好、横向差。此外，其凝固界面前方常汇集有较多的第二相杂质，特别是当不同方位的柱状晶区相遇而构成晶界时，大量夹杂与气体等在该处聚集将导致铸件热裂，或者使铸锭在以后的塑性加工中产生裂纹。尽管改进铸件结构可以减轻这种影响（图 5-13），但在柱状晶区发达的铸件中，其不利作用是难以避免的。

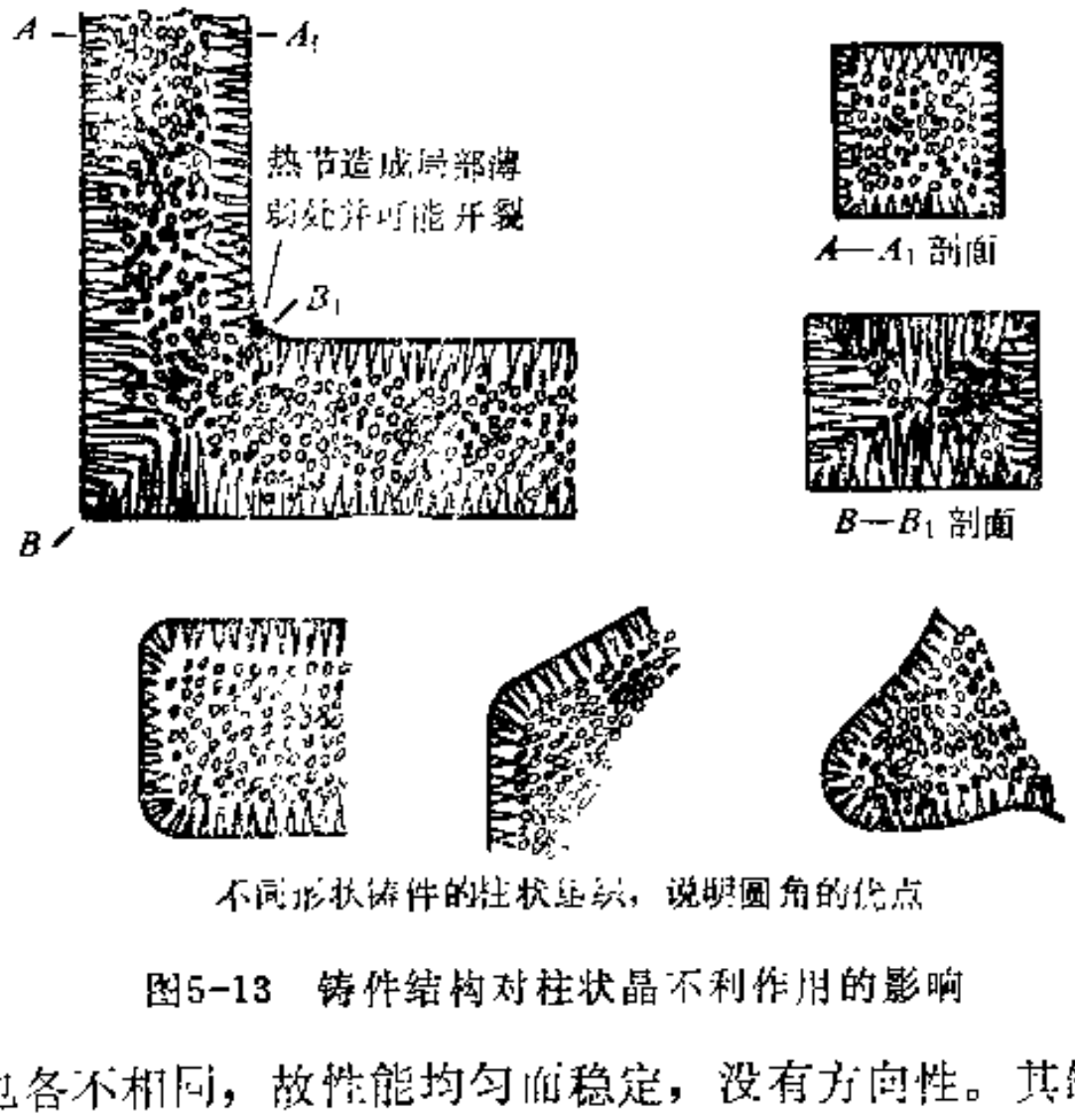


图5-13 铸件结构对柱状晶不利作用的影响

等轴晶区的晶界面积大，杂质和缺陷分布比较分散，且各晶粒之间位向也各不相同，故性能均匀而稳定，没有方向性。其缺点是枝晶比较发达，显微缩松较多，凝固后组织不够致密。等轴晶细化能使杂质和缺陷分布更加分散，从而在一定程度上提高各项性能。一般说来，晶粒越细，其综合性能就越好，抗疲劳性能也越高。

基于上述原因，在生产中对一些本身塑性较好的有色金属及其合金和奥氏体不锈钢铸锭，为使其致密度增加，往往在控制易熔杂质和进行除气处理的前提下，希望得到较多的柱状晶。对一般钢铁材料和塑性较差的有色金属及其合金铸锭，特别是一般的异形铸件，为避免柱状晶区不利作用的危害，则希望获得较多的等轴晶组织。对于高温下

工作的零件，晶界降低蠕变抗力，特别是垂直于拉应力方向的横向晶界是工件的最薄弱环节。通过单向结晶可以获得没有横向晶界，全部由平行于拉应力方向的柱状晶所构成的零件，其性能和寿命大幅度地提高（图 5-14)。图 5-15 是在航空发动机叶片上应用的实例。此外，单向结晶的柱状晶组织还在磁性材料中得到应用。

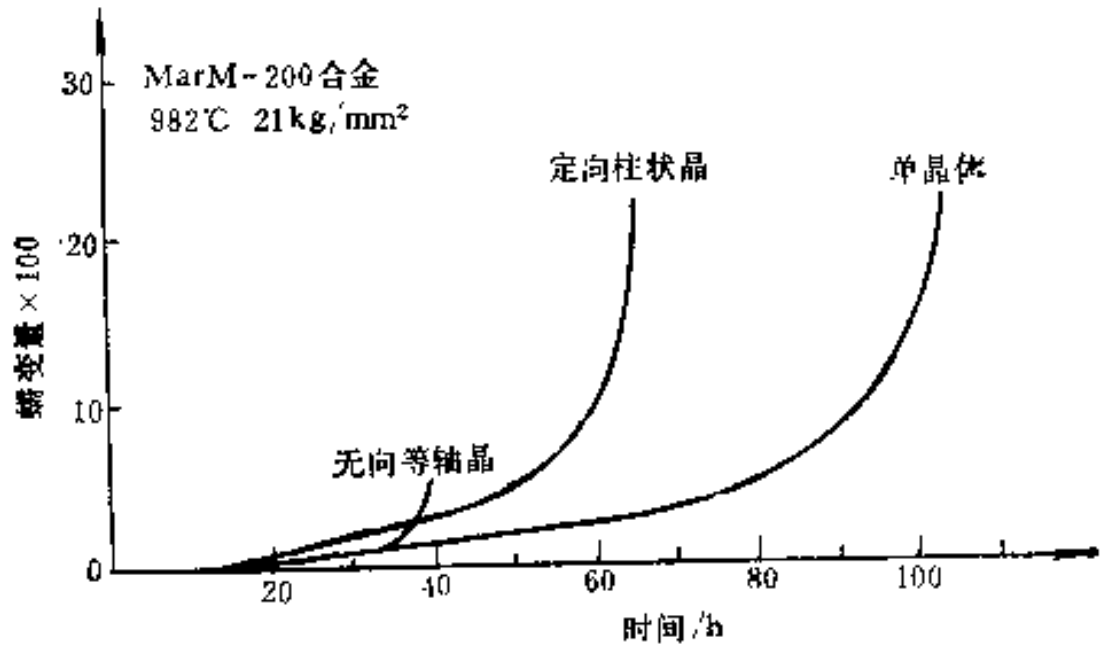


图5-14　三种不同晶粒组织材料的蠕变曲线[25]

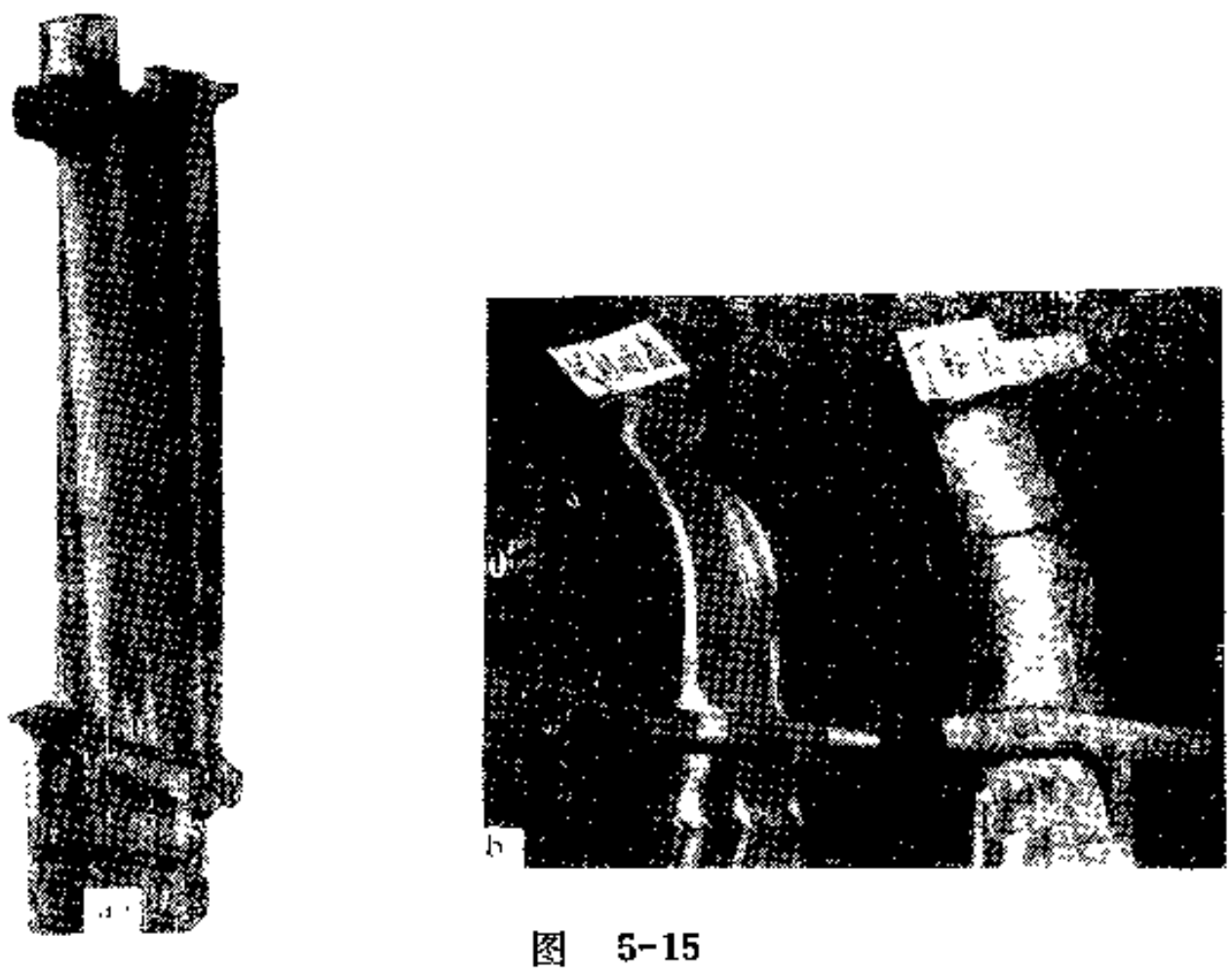


图　5-15

a）单向结晶下获得的完全柱状晶叶片　b）柱状晶和等轴晶叶片弯曲试验比较

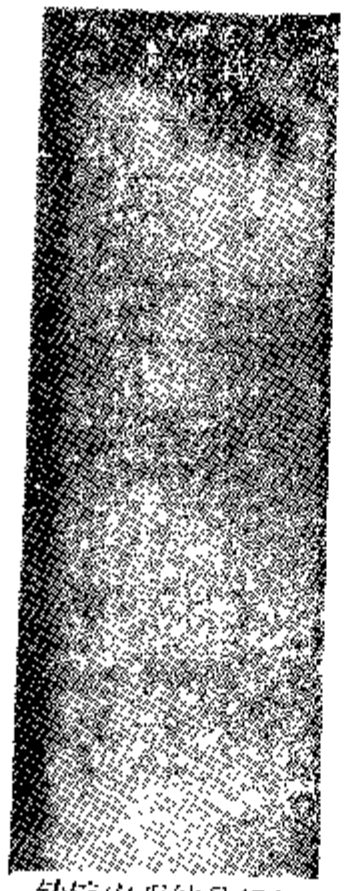
除宏观状态外，结晶组织的微观结构对铸件的质量和性能也有强烈的影响。在其他条件相同时，平面生长柱状晶的质量和性能优于胞状结构的柱状晶，更胜过树枝状结构的柱状晶组织；而没有树枝状结构的球状晶组织的质量与性能则比树枝状结构的等轴晶组织更强；树枝晶的枝晶间距(特别是二次枝晶间距)越小，铸件的夹杂和缺陷越分散，致密性就越好，机械性能也就越高。共晶合金之类的多相合金，其铸件的质量与性能则更多地与其组成相间的结构和分布状态有关。因此，在合理控制宏观组织的前提下，进一步改进铸件组织的微观结构，将更有利于其质量和性能的提高。

二、等轴晶组织的获得和细化

通过强化非均质生核和促进晶粒游离以抑制凝固过程中柱状晶区的形成和发展，就能获

大。因此降低浇注温度的措施是有一定的限度的。同样，强化液流对型壁冲刷作用的浇注工艺虽然能有效地促进细等轴晶的形成，但必须注意不要因此而引起大量气体和夹杂的卷入，而导致铸件产生相应的缺陷。

2）合理控制冷却条件。控制冷却条件的目的是形成宽的凝固区域和获得大的过冷从而促进熔体生核和晶粒游离。小的温度梯度G_L和高的冷却速度v可以满足上述要求。但就铸型的冷却能力而言，除薄壁铸件外，这二者不可兼得。由于高的散热速度不仅使凝固过程中G_L变大，而且在凝固开始时还促使稳定凝固壳层的过早形成。因此对厚壁铸件，一般总是采用冷却能力小的铸型以确保等轴晶的形成，再辅以其他晶粒细化措施以得到满意的效果。如果是采用冷却能力大的金属型则需配合以更强有力的晶粒游离措施才能得到预期效果，因此比前者要困难得多。在合理控制冷却条件方面的一个比较理想的方案是既不使铸型有较大的冷却作用以便降低G_L的数值，又要使熔体能够快速冷却。悬浮铸造法能满足这一要求。所谓悬浮铸造法就是在浇注过程中向液态金属中加入一定数量的金属粉末，这些金属粉末象极多的小冷铁均匀地分布于液态金属中，起着显微激冷作用，加速液态金属的冷却，促进等轴晶的形成和细化。它与通常的孕育处理的最大区别就在于金属粉末的加入量较大，一般为2～4%，约相当于通常孕育剂用量的10倍。因此其主要作用是显微激冷[28]。但由于金属粉末的选择也需要遵循界面共格对应原则，而在液态金属凝固过程中，即将熔化掉的粉末微粒也起着非均质核心的作用，所以也可以把悬浮铸造法看成是一种特殊的孕育处理方法。


铸锭宏观结晶组织

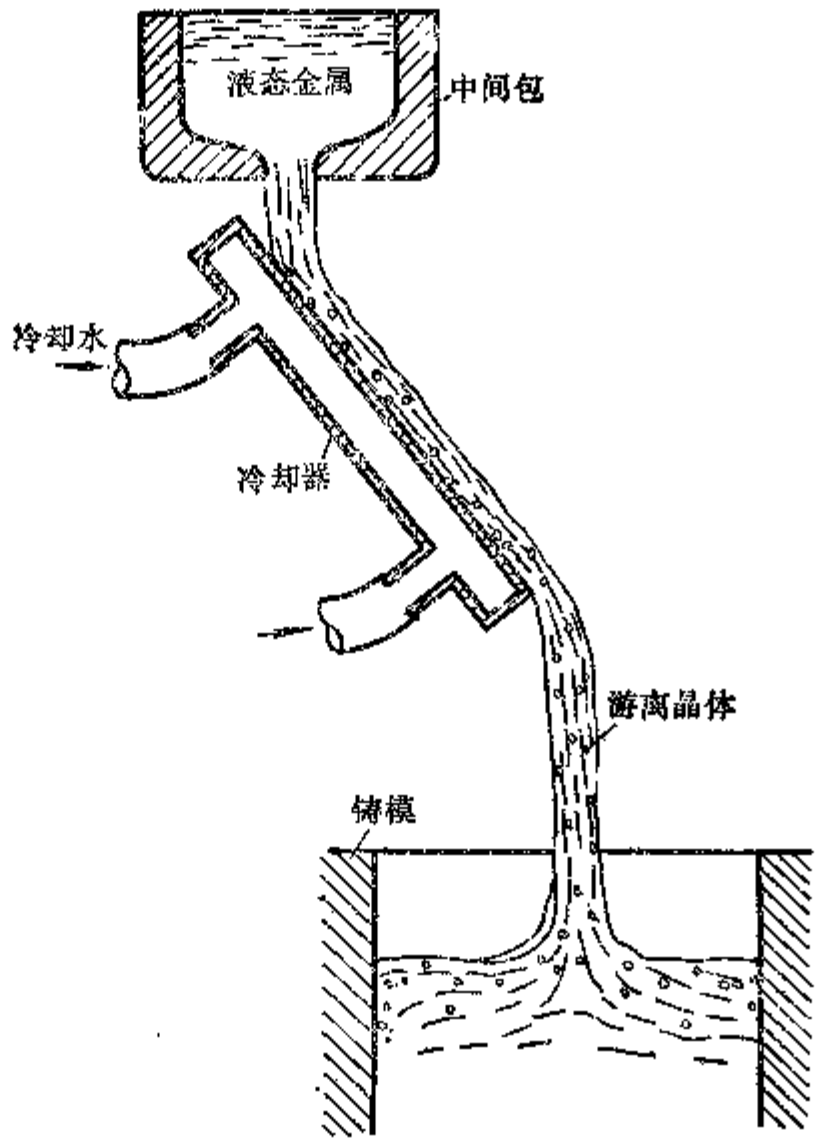


图5-17　用以浇注Al-Cu0.2%合金的低温浇注装置示意图[40]

2. 孕育处理（Inoculation）

孕育处理是向液态金属中添加少量物质以达到细化晶粒、改善组织之目的的一种方法。目前这种方法的技术术语很不统一。如在铸铁中一律称孕育，在有色合金中常称变质，在钢中则两种混用。从本质上说，孕育主要是影响生核过程和促进晶粒游离以细化晶粒；而变质则是改变晶体的生长机理，从而影响晶体形貌。虽然它们之间存在着密切的联系和影响，然而作用各不相同。变质在改变共晶合金的非金属相的结晶形貌上有着重要的应用，而在等轴晶组织的获得和细化中采用的则是孕育方法。

（1）合理选用孕育剂

孕育剂的种类很多，其作用也各不相同。根据目前对孕育剂作用原理的认识，可将孕育剂归纳为如下两类：

1）生核剂（见§4-2）

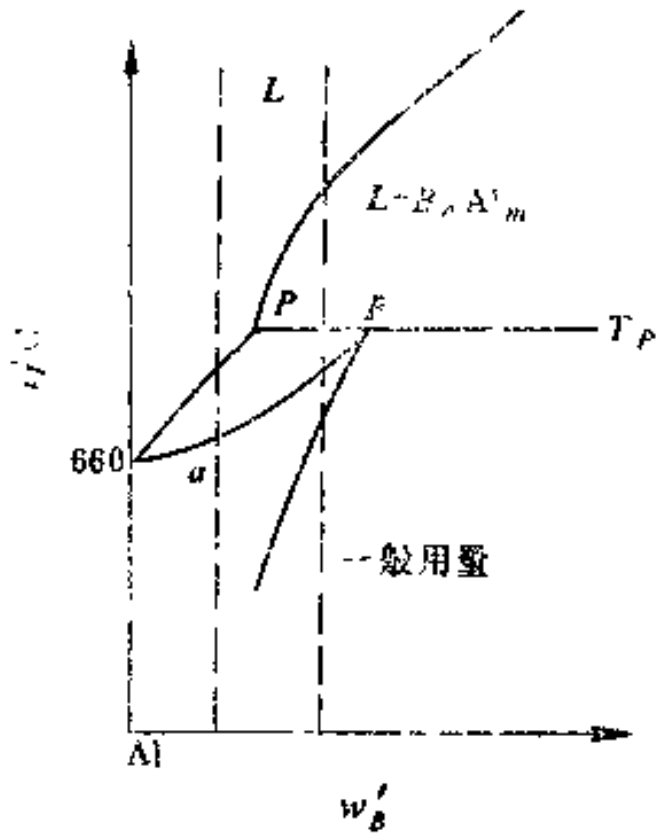
其主要作用是强化非均质生核过程。有：

a．直接作为外加晶核的生核剂。这是一些与欲细化相具有界面共格对应的高熔点物质或同类金属碎粒。它们在液态金属中可直接作为欲细化相的有效衬底而促进非均质生核。前述的悬浮铸造也可归入此类。已经证明，在高锰钢中加入锰铁[28]，在高铬钢中加入铬铁都可以直接作为欲细化相的非均质晶核而细化晶粒并消除柱状晶组织。

b．通过与液态金属的相互作用而产生非均质晶核的生核剂。这里有两种情况：

a）生核剂能与液相中某些元素（最好是欲细化相的原子）组成较稳定的化合物。此化合物因与欲细化相具有界面共格对应关系而能促进非均质生核。如钢中的 V、Ti 就是通过形成能促进非均质生核的碳化物和氮化物而达到细化等轴晶的目的的。在这种情况下，构成包晶反应的生核剂具有特别大的优越性。它先析出化合物 B_nMe_m，弥散分布在液相中，当 α 相结晶时则可作为 α 相的晶核。因此有很好的孕育效果。§4-2 中所述的钛在钢中的作用就是一个显著的例子。此外 Al 合金中也有几种类似的生核剂，其情况列于表 5-1。

表5-1　细化α-Al的常用生核剂

状　　态　　图	生核剂	状态图特征			B_nAl_m		工业用量
		特征点成分		T_e/℃	名　称	点　　群	
		P	F				
	Ti	0.19%	0.28%	668	$TiAl_3$	正方 $a=5.41$ Å $c=8.59$ Å	0.05最好 0.2～1.3 %
	Zr	0.11%	0.28%	660.5	$ZrAl_4$	正方 $a=4.01$ Å $c=17.32$ Å	0.1～0.2 %
	V	0.10%	0.37%	661	VAl_{10}	面心立方 $a=3.0$ Å	0.03～0.05%

注：Ti0.05% + B(0.03～0.05%) 联合应用时细化作用更好。

b）通过在液相中造成很大的微区富集而迫使结晶相提前弥散析出的生核剂。如硅加入铁水中瞬时间形成了很多富硅区，造成局部过共晶成分迫使石墨提前析出。而硅的脱氧产物 SiO_2 及硅中的某些微量元素形成的化合物可作为石墨析出的有效衬底而促进非均质生核。

2）强成分过冷元素孕育剂

这类孕育剂的 k_0 值比较小，在生长界面前沿的富集而使晶粒根部和树枝晶分枝根部产

生细弱缩颈，从而促进晶粒的游离。此外，强成分过冷也能强化熔体内部的非均质生核，而孕育剂富集抑制了晶体生长也能促使组织细化，从而最终有利于等轴晶的获得和细化过程。

根据式（4-49）和式（4-52）可知，溶质元素的成分过冷作用是随$\frac{-mC_0(1-k_0)}{k_0}$或（T_1-T_2）的增大而增大的。因此其孕育效果也随上述参量的增大而加强。Tashis 的试验结果便是一个很好的例证（图 5-18）[29]。

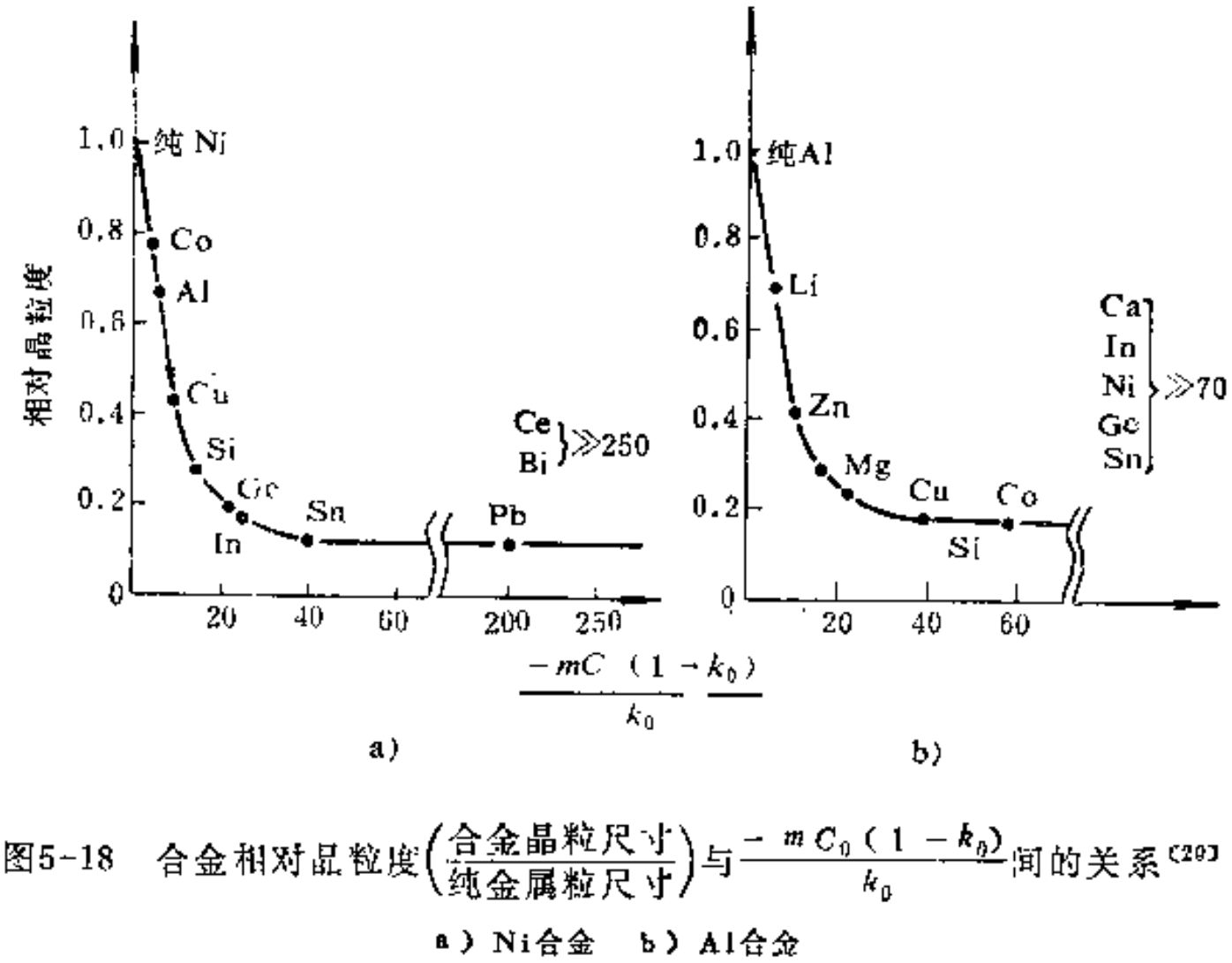


图5-18　合金相对晶粒度$\left(\frac{\text{合金晶粒尺寸}}{\text{纯金属粒尺寸}}\right)$与$\frac{-mC_0(1-k_0)}{k_0}$间的关系[20]

a）Ni合金　b）Al合金

强成分过冷元素生核剂的联合使用，可得到更强的孕育效果，故复合孕育剂的优点更多。

表 5-2 中例举了一些常用合金的孕育剂及其可能产生的作用原理。必须强调指出，孕育作用是一个极其复杂的物理化学过程，其详细情况还远未被人们彻底认识。有效生核剂的选择受到了界面共格对应关系以外的其他因素的制约（见 § 4-2），而强成分过去元素的选用原则又似乎不能给解决孕育衰退问题以有益的启迪。因此直到目前为止，反复进行试验仍然是寻找有效孕育剂的一个非常重要的手段。

表5-2　常用合金的孕育剂

合金类型	孕　育　剂	一般用量w_i	备　　注
碳钢及低合金钢	V	0.06～0.3%	形成TiN、TiC、VN、VC为晶核
	Ti	0.1～0.2%	
	B	0.005～0.01%	可能起成分过冷作用
高锰钢	$CaCN_2$	0.15%	消除穿晶，细化晶粒
高铬钢	Ti	0.8～1%	细化晶粒，减小脆性
硅钢（Si3%）	TiB_2粉粒		溶解并析出TiN、TiC
铸铁	石墨粉		增加石墨晶核　细化共晶团

（续）

合金类型	孕育剂	一般用量(wt)	备注
灰铸铁	Ca、Sr、Ba	与FeSi配成复合生核剂	CaC_2、SrC_2、BaC_2的(111)与石墨的(0001)对应，且能除S、O并增强Si的生核作用
	FeSi	0.1～1.5%	Si局部浓度起伏区提前析出石墨质点，宜采用瞬时加入的工艺
过共晶Al-Si	P	>0.02%	以Cu P、Fe P或Al-P合金加入，形成AlP细化初生硅，但不细化共晶硅
铝、Al-Cu、Al-Mg Al-Mn、Al-Si	Ti、Zr、V、Ti+B		以中间合金或盐类加入，明显细化α晶粒
Mg、Mg-Zn	Zr	0.3～0.7%	800～850℃以K_2ZrF_6加入，Mg Zr的包晶开始成分约Zr0.58%。α_{Zr}晶格与Mg一致，但Al起干扰作用
Mg-Al	C		坩埚中过热增碳，或加入六氯乙烷，形成Al_4C_3作为晶核，Zr起干扰作用
Mg-Al-Zn	V	0.1%	以Al V、Al Ti、Al B合金加入
	Ti+B	Ti0.05%+B0.01%	
Mg-Mn	Ti或V	0.03～0.1%	
	B或Zr	0.03～0.05%	
铜	Li	0.005～0.02%	成分过冷作用
	Bi	0.5%	
	Li+Bi	Li0.05%+Bi0.05%	
一般铜合金	Fe	>1%	包晶开始Fe2.8%，γ_{Fe}晶格与Cu一致，用于含Fe的铜合金
铝青铜(Cu-Al-Fe)	V、B、W、Zr、Ti	0.05～0.1%	当存在碳时，碳化物质点起晶核作用，B仅细化β相
	V+B	V0.05%+B0.02%	
Cu-Sn、Cu-Zn	Ti+B	Ti0.05%+B0.02%	
	V+B	V0.05%+B0.05%	
Cu-Zn-Pb(HPb59-1)	混合稀土	0.05%	消除柱状晶，细化晶粒
镁合金	B	0.05～0.1%	硼化物和碳化物起晶核作用
	B+Zr	w_{B+Zr}=0.1～0.15%	

（2）合理确定孕育工艺

试验指出，几乎所有的孕育剂都有一个时间效应的问题，即在处理后存在孕育衰退现象。因此孕育效果不仅取决于孕育剂的本身，而且也与孕育处理工艺密切相关。一般说来，处理温度越高，孕育衰退越快。因此在保证孕育剂均匀溶解的前提下，应尽量降低处理温度。孕育剂的粒度也要根据处理温度和具体的处理方法来选择。为了使孕育衰退的副作用降低到最小限度，近十余年来发展了一系列后期（瞬时）孕育方法。其中包括各种形式的液流孕育法和型内孕育法。前者是借助于一定的方法使孕育剂在浇注期间随着液流一起均匀地进入铸型

的方法；后者则可通过在浇注系统内散上孕育剂粉末或安放上孕育块来实现。此外在某些场合下，将含有特定孕育剂的涂料直接涂复在型腔或砂芯的表面，可使铸件表层晶粒局部细化，从而减轻铸件的热裂倾向并提高其抗疲劳性能。例如，可用 Fe_3O_4 40%或 TiC 20%掺入涂料中以细化高合金钢铸件的表面晶粒；对于 Zn、Al、Mg、Pb、Cu、Sn 和 ZG1Cr18Ni9Ti 等也有在砂型、陶瓷型、金属型中用涂料细化表面晶粒的试验报导[31]。

3．动态晶粒细化

大量试验证实，在铸件凝固过程中，采用振动（机械振动、电磁振动、音频或超声波振动），搅拌（机械、电磁搅拌或利用气泡搅拌）或旋转等各种方法，均能有效地缩小或消除柱状晶区，细化等轴晶组织。所有方法都涉及到某种程度的物理扰动，其区别仅在于产生这种扰动方法的不同。故将此过程统称为动态晶粒细化。其作用机理可能存在有动力生核（见§4-2）的影响，但大多数研究者认为[2,3]，已凝固晶体在外界机械冲击特别是由此而引起的内部流体激烈运动的冲击下所发生的脱落、破碎、熔断和增殖等晶粒游离过程则可能是更重要的原因。动态晶粒细化的方法很多，仅举数例说明如下：

1）振动。利用振动方法细化晶粒并改善铸件质量，近年来国内外都有大量报道[6,7]。除了可以采取不同的振动源外，还存在着各种不同的振动方法。例如可以直接振动铸型，也可以在浇注过程中振动浇注槽或浇口杯。对于小钢锭或形状简单的铸件，还可将振动器直接插入液态金属中进行振动。研究指出，振动频率对晶粒细化一般没有明显的作用，但振幅大小的影响却很大（图 5-19）。此外，为了抑制稳定凝固壳层的形成以阻止柱状晶区的产生，最佳的振动开始时间应在凝固初期[4]。对铸型振动或内部金属直接振动而言，如使振动保持在整个凝固过程中，先游离的晶粒即使熔化，新游离的晶粒仍在不断产生，故其细化效果受浇注温度的影响较小。对浇注装置的振动，只有当浇注槽或浇口杯四壁形成薄的凝固层从而能源源不断地产生游离晶粒时，才能得到满意的效果。在这种情况下必须认真考虑浇注温度的影响。过高的浇注温度不仅不利于浇口杯中游离晶的形成，即使形成了，也可能在铸型中被重熔，致使振动不起作用。因此，在实践中应当根据不同的振动方法通过试验合理地选用频率、振幅、浇注温度和确定相应的浇注工艺。

研究指出，除了消除柱状晶和细化等轴晶的效果外，振动还有利于加强补缩，减少偏析和排除气体与夹杂，从而使金属性能提高。表 5-3 列举了一些合金经振动结晶后的机械性能变化的情况。

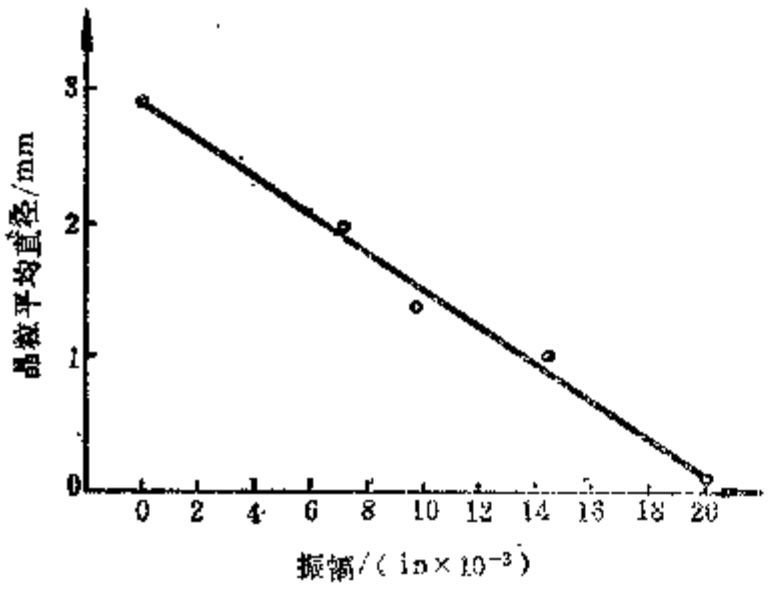


图5-19　振幅对晶粒大小的影响
（1 in = 2.54cm）

表5-3　某些合金经振动后的机械性能[32]

合　金	振动频率	强度极限/($MN \cdot m^{-2}$)	伸长率×100
ZL301	0	95	1.55
	3	103	1.75
ZL105	0	116	1.9
	3	139	2.9
铸铁 碳当量为5.75%	0	379	2.1
	50	453	2.8
ZM5	0	270	14.2
	220	316	15.8
ZG45	0	584	15.2
	220	710	18.8
30ХГСА	0	646	16.8
	220	673	21.6

2）搅拌。大野笃美指出[4]，在凝固初期，给凝固壳尚处于不稳定的部位，即型壁附近的液面以强烈的机械搅拌，可以获得良好的细等轴晶组织。但除了连续铸造过程和铸锭以外，这种机搅拌方法很难应用于一般异形铸件的凝固过程中。相比之下，电磁搅拌则是一种适用面较广的方法。

把铸型置入类似电动机定子的旋转磁场中，铸型中的液态金属由于不断切割磁力线，将象转子一样地旋转。由于铸型是不动的，凝固层与铸型一起也不参加旋转，因此旋转的液态金属不断冲刷型壁和随后的凝固层，起着一种强烈的搅拌作用，并且可以保持在整个凝固过程中，因此具有良好的动态晶粒细化效果。从理论上说，它可以施加于凝固过程的任何阶段，从而可以使铸件的不同部分获得不同的结晶组织。例如图 5-20 是在铜型中浇注的纯铝铸锭，外层为激冷层，向内长出柱状晶，一旦加上旋转磁场进行电磁搅拌后，即可获得细小的等轴晶组织[1]。

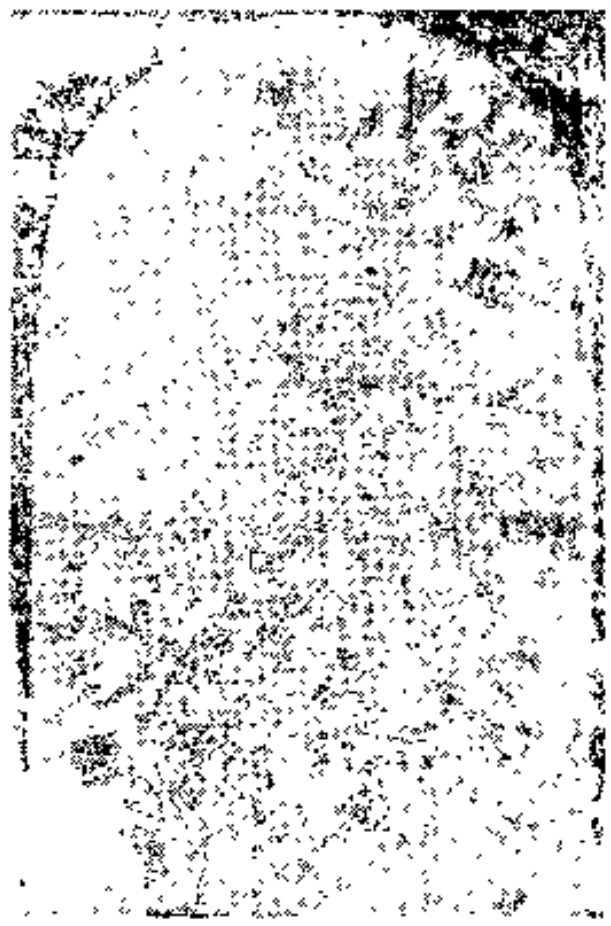


图5-20 利用旋转磁场控制晶粒组织

3）旋转振荡（rotatior/oscillation）[9]。当铸型恒速旋转时，浇入铸型的液态金属在铸型的带动下不断加速，最后以与铸型相近的速度转动。由于液体与铸型间的相对运动和液体内部的对流已被大大抑制，故凝固时反易形成柱状晶。但如果周期性地改变铸型的旋转方向和旋转速度，以强化液体与铸型及已凝固层之间的相对运动，则可利用液态金属的惯性力冲刷凝固界面而获得细等轴晶组织。这就是所谓的旋转振荡凝固技术。目前它已成功地应用于燃气轮机涡轮的整体铸造中。涡轮四周布满细薄的叶片，中部则为较厚的轮盘。如用普通方法铸造，则薄的叶片部位易形成细等轴晶，不能满足耐热性要求，而厚的轮盘本体则易形成粗大的柱状晶加等轴晶（甚至还有缩松），又不能满足强度和塑性的要求。如果采用旋转振荡技术，先将合金浇入恒速旋转的铸型中，使叶片生长成平行排列的柱状晶，然后使铸型反转 3～4 转再正转 3～4 转，如此反复进行直到凝固结束，盘体在正反振荡作用下获得了细密的等轴晶组织，从而使整铸涡轮得到了非常适合其工作条件的理想性能。

必须指出，各种动态晶粒细化措施对于单相合金及固溶体型初生相的良好效果已为无数实践所证实。但对共晶型合金来说则比较复杂，其具体情况将在下面另行论述。

4. 等轴晶枝晶间距的控制

对等轴枝晶来说，每个枝晶的一次分枝彼此相交而沿径向辐射，不同枝晶间没有任何确定的位向关系，故其一次枝晶间距意义不大。一般用另一个与其相当的重要参数——晶粒大小来衡量其作用。其详细情况已如前述。

近年来大量研究发现，等轴晶二次枝晶间距对机械性能的影响比晶粒大小更为明显。有人甚至认为，在保证获得无缩松的致密铸件的前提下，可以通过测量二次枝晶间距预测铸件的机械性能。式（4-58）及其随后的讨论表明，各种因素对等轴晶和柱状晶二次枝晶间距的影响规律相同。这说明二次枝晶间距的大小与晶体的结构形态无关，当然也与等轴晶晶粒大小没有必然的联系，亦即细的等轴晶粒并不一定意味着会具有小的二次枝晶间距。然而对此分析表明，促使二次枝晶间距细化的某些因素同样也包含在为获得细等轴晶晶粒组织而采取

的某些措施之中。因此这些措施将具有双重效益。它们是：

1）薄壁铸件的快速冷却；

2）具有显微激冷作用的悬浮铸造；

3）强成分过冷孕育剂和稀土孕育剂的应用；

4）由于低温浇注有利于加快冷却速度，因而也能在一定程度上细化二次枝晶间距。

合理地运用上述措施，将起到既能细化等轴晶粒，又能细化二次枝晶间距的良好作用，从而有利于铸件性能的进一步提高。

需要指出的是，细化二次枝晶间距所需的高温度梯度 G_L 和小的非平衡结晶温度范围 ΔT_s 原则上对等轴晶的形成是不利的，所以在采取该措施的同时必须辅以促进等轴晶形成的相应措施，方可获得令人满意的效果。

三、单向凝固（Uniclirectional solidification）和柱状晶及单晶组织的获得

1. 单向凝固原理

单向凝固的目的是为了使铸件或铸锭获得按一定方向生长的柱状晶或单晶组织。根据上节分析可知，满足上述目的的条件是：

首先，要在开始凝固的部位形成稳定的凝固壳。凝固壳的形成阻止了该部位的型壁晶粒游离并为柱状晶提供了生长基础。该条件可通过各种激冷措施达到；

其次，要确保凝固壳中的晶粒按既定方向通过择优生长而发展成平行排列的柱状晶组织。同时，为使柱状晶纵向生长不受限制并且在其组织中不夹杂有异向晶粒（单向凝固组织中的“斑点”缺陷），固-液界面前方不应存在生核和晶粒游离现象。这个条件可通过下述措施来满足：

1）严格的单向散热。要使凝固系统始终处于柱状晶生长方向的正温度梯度作用之下，并且要绝对阻止侧向散热以避免界面前方型壁及其附近的生核和长大；

2）要有足够大的 G_L/R，以便使成分过冷限制在允许的范围以内。同时要减小熔体的非均质生核能力，这样就能避免界面前方的生核现象。提高熔体的纯净度，减少因氧化和吸氧而形成的杂质污染，对已有的有效衬底则通过高温加热或加入其它元素来改变其组成和结构等方法均有助于减小熔体的非均质生核能力；

3）要避免液态金属的对流、搅拌和振动，从而阻止界面前方的晶粒游离。对晶粒密度大于液态金属的合金，避免自然对流的最好方法就是自下而上地进行单向结晶。当然也可以通过安置固定磁场的方法阻止其他单向结晶过程中的对流。

以上述条件的基本原理，60 年代以来发展了单向凝固技术。该技术可使整个铸件都获得单向的柱状晶甚至是单晶组织，并已成功地应用于航空叶片和磁钢的生产。目前正向诸如研制铸态复合材料等其他领域扩展。

2. 单向凝固过程中的枝晶间距控制

单向凝固组织一般都具有树枝晶结构。枝晶间距 d_1、d_2 越小，柱状晶就越细密挺直，性能也就越高。由式（4-57）、式（4-58）可见，对一定成分的单向相合金而言，欲使 d_1、d_2 变小，则希望单向凝固过程中（G_LR）项增大。但 R 的提高受到 G_L/R 值的制约，因此努力使 G_L 值在凝固过程中维持一个较高的水平，是单向凝固技术不断追求的目标。因为高的 G_L 值不仅可以确保单向凝固的实现，而且可以使 d_1、d_2 进一步减小。同时还由于允许 R 有更高的取值而使生产获得更大的经济效益。通常可通过下述途径提高 G_L 值：

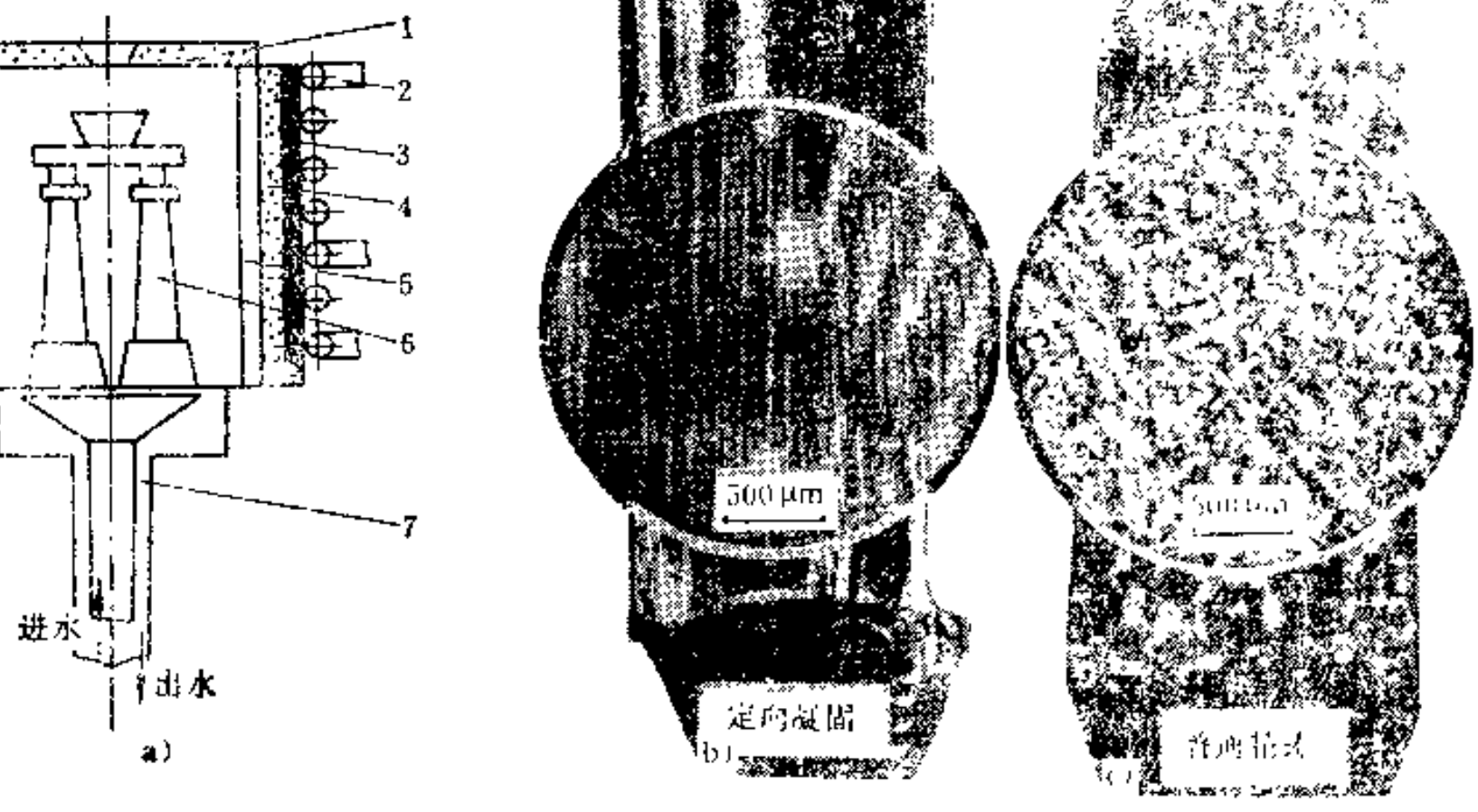


图 5-22

a）P．D法示意图　b）P．D法产生的叶片组织　c）普通铸造生产的叶片组织

1—保温盖　2—感应圈　3—玻璃布　4—保温层　5—石墨套　6—模壳　7—结晶器

h），故枝晶间距 d_1、d_2 较小，柱状晶细密挺直，生产率比P．D法高 2 ～ 3 倍；凝固区域较窄（仅为P．D法的 1／4），故有利于补缩，铸件缺陷大大减少；能在较长期间内保持恒定生长，故组织均匀，柱状晶长度可达300mm以上。

3）液态金属冷却法（L．M．C 法）

为了进一步加强 H．R．S 法的散热能力，可使结晶器连同铸型在移出隔板后尽快浸入低熔点、高沸点的液态金属（如 Sn 液等）中，利用液态金属的高散热能力使凝固区激冷。这便是L．M．C法。此法 G_L 可达200℃/cm以上，且原则上不受凝固层拉长的影响，可得到极长的单向柱状晶。

4．单晶体铸件的获得

利用单向凝固技术还可以生产单晶体铸件。目前使用的有选晶法和籽晶法两种工艺。

选晶法为图5-24 a 所示：①在铸件根部前方靠近激冷板（结晶器）处设置一个布置晶向的启动器，以便通过择优生长获得按一定晶向生长的柱状晶组织；②在启动器和铸件之间设置一个具有缩颈或拐角等各种形状的晶粒淘汰器，由于它最终只允许一个晶粒进入铸件型腔并生长，从而获得单晶体铸件。

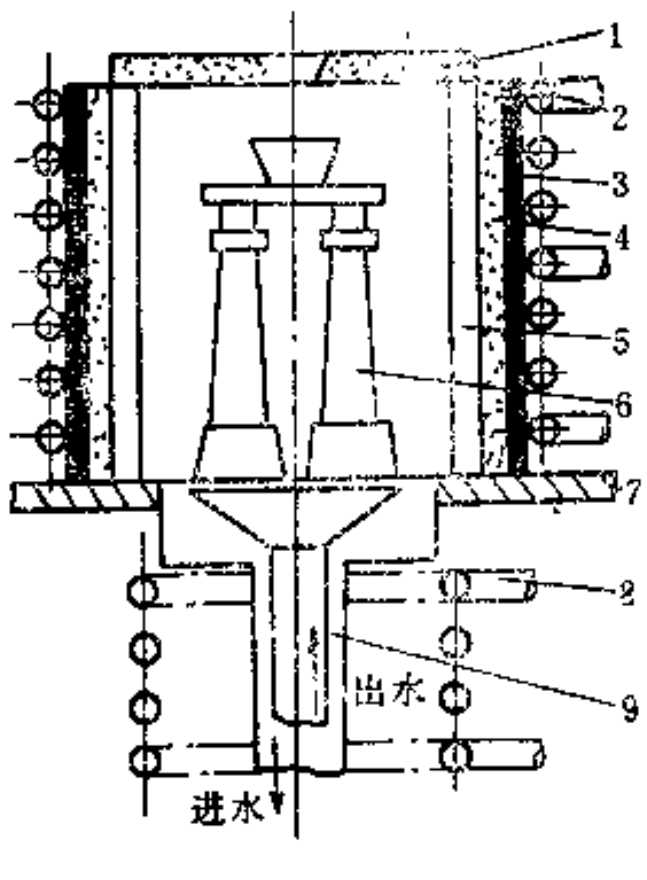


图5-23　H　R．S法示意图

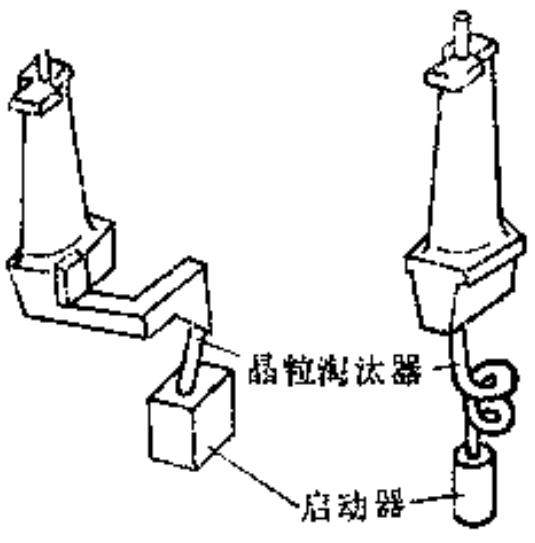
1—保温盖　2—感应圈　3—玻璃布　4—保温层　5—石墨套　6—模壳　7—档板　8—冷却圈　9—结晶器

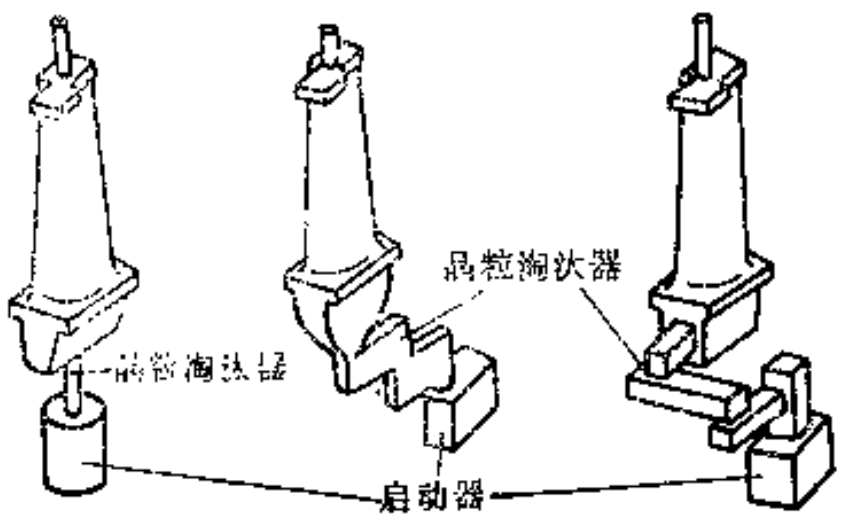
籽晶法如图5-24 b 所示，利用一个小单晶体作为引晶（籽晶），使铸件在引晶上生长而获得单晶体组织。

图5-25为单晶体叶片与柱状晶叶片的实物比较以及用于选晶法工艺的叶片蜡模照片。

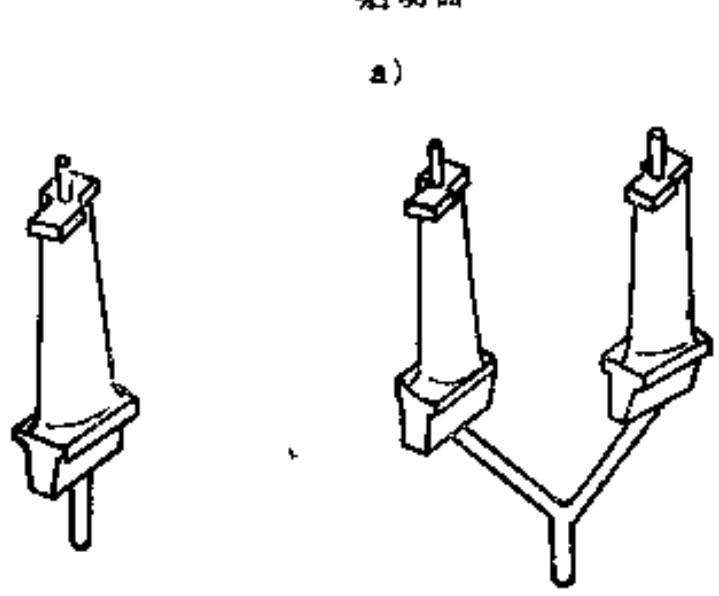
5. 连续单向凝固技术

近年来在连续铸造和单向凝固的基础上，发展了一种连续单向凝固新技术[38,40]。其具有代表性的就是大野笃美的O．C．C连续铸造法[38]。该技术与一般的连续铸造的根本区别是利用加热铸型型壁的高温以阻止晶核在型壁处形成。这样，通过端部散热使溶液在铸锭心部先凝固，而表层在脱离铸型的一瞬间才凝固，从而获得具有单向凝固组织的连续铸锭(图5-26)。利用该法不仅可以生产一般的单向柱状晶组织，而且也可以生产单晶材料。它特别适用于各种断面形状的线材和板材的批量生产。由于生产过程中避免了表层与型壁间的摩擦，因此铸锭表面光洁如镜；同时由于单向组织本身的优点，铸锭致密坚韧，可以不必通过预处理则可直接进行压延和冷拔加工。因此，这是一种很有发展前途的新技术。





a)



b)

图 5-24

a）各种选晶法示意图 b）籽晶法示意图

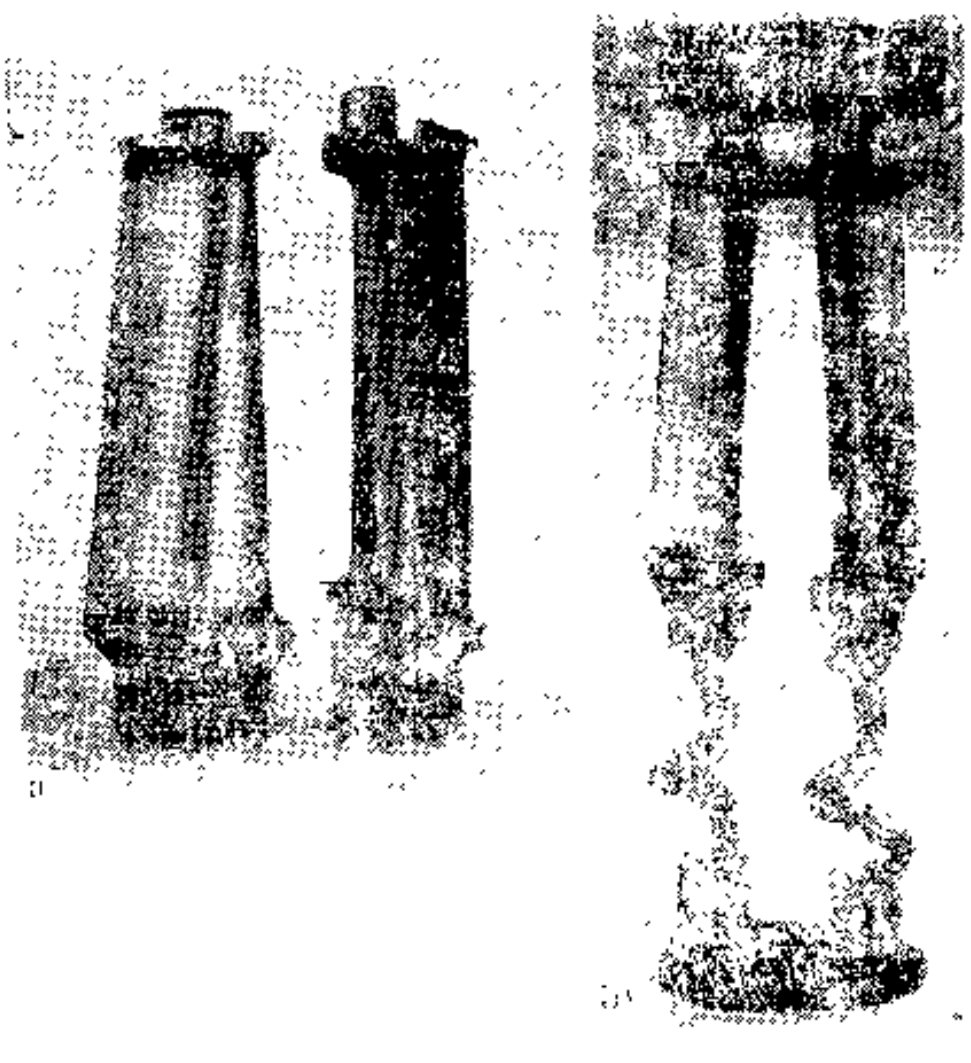


图 5-25

a）单晶体叶片（左）与柱状晶叶片（右） b）选晶法用的叶片蜡模

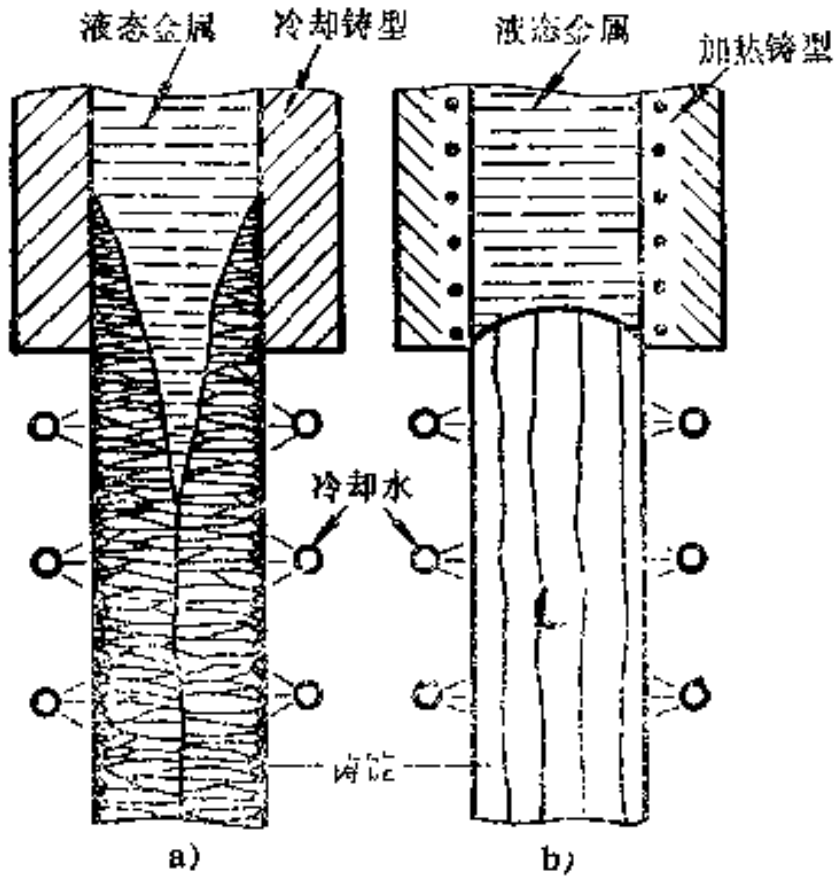


图5-26 普通连续铸造法（图a）与O．O．C法（图b）的比较[38]

四、共晶合金结晶组织的控制

至此我们所讨论的问题主要是针对单相合金而言的。它原则上也适用于共晶合金结晶组织的控制，但是情况更为复杂。

1. 关于铸件宏观结晶组织控制的几个问题

在共晶合金铸件凝固过程中，共晶团可以通过两种机理形成：其一是从领先相构成的初晶表面上生长；其二是借助于共晶体从型壁上的游离。在一般铸件中总是希望获得细小的共晶团组织，而不希望出现共晶群体结构。这可通过下述两方面措施实现。第一类措施是促使领先相在熔体中大量生核。采用针对领先相的孕育手段，或选择初晶由领先相构成的合金并加速熔体过冷的方法均可达到此目的；第二类措施是用人工方法促使领先相初晶和共晶体的游离。在这方面，各种动态晶粒细化方法都是行之有效的手段。但在采取上述措施时必须注意下面几个问题方可获得满意的效果。

1）不能因此而粗化共晶体的微观组织。实验证明，很多动态晶粒细化措施虽有助于消除共晶群体而获得细共晶团组织，但由于加强了共生界面前方液体中溶质原子的横向运动，往往导致层片间距增大，从而恶化了铸件性能；

2）不能因此而粗化领先相的初晶。特别是当初晶属于脆性相（例如Fe-C合金中的初生石墨、Al-Si合金中的初生Si等）时更是如此；

3）不应破坏共晶合金的变质效果从而恶化其晶体形貌；

4）避免几种措施的相互干扰。例如孕育和旋转振荡均能细化亚共晶灰铸铁的共晶团并使石墨组织均匀。但两者同时选用时反会促使共晶团的粗化，据认为这是因旋转振荡破坏了孕育作用之故[7]；

5）要兼顾到另一初生相的组织形态。例如奥氏体柱状树枝晶有利于灰铸铁强度的提高，因此在细化共晶团时要尽量不使其受到破坏。

总之，在共晶合金铸件宏观结晶组织的控制中一定要综合考虑，权衡利弊，以求采取的措施能取得最佳的效益。

2. 共晶合金的单向凝固

利用单向凝固技术可使非小面-非小面共晶合金的两相平行生长，形成一种层片状或棒状结构的共晶复合体（eutectic composite），从而使性能大幅度地提高（图5-27）。

研究指出，在单向凝固中只要严格保证界面以平面方式生长，以避免各相在界面上因成分过冷而产生分枝，则不但是共晶成分的合金而且还包括一部分非共晶成分的合金也能形成共晶复合组织。弗莱明斯等认为，由于界面前的扩散层比层片间距的一半（$\lambda/2$）大得多，如果忽视界面上的横向扩散，则保证非共晶成分合金界而以平面方式生长的条件为：

$$G_L/R \geqslant \frac{m(C_E - C_0)}{D_L} \tag{5-1}$$

式中，C_E 为共晶成分。

可见合金成分C_0偏离共晶成分越远，则要求 G_L/R 值也越大，因而工艺控制要求就越高。

图5-28为Sn-Pb合金单向凝固的试验结果[9]。该结果与式(5-1)的理论计算大体相符。

目前共晶合金的单向凝而技术主要用于铸态复合材料的研制。但由于成本高、生产率低等因素限制而未取得大规模发展。

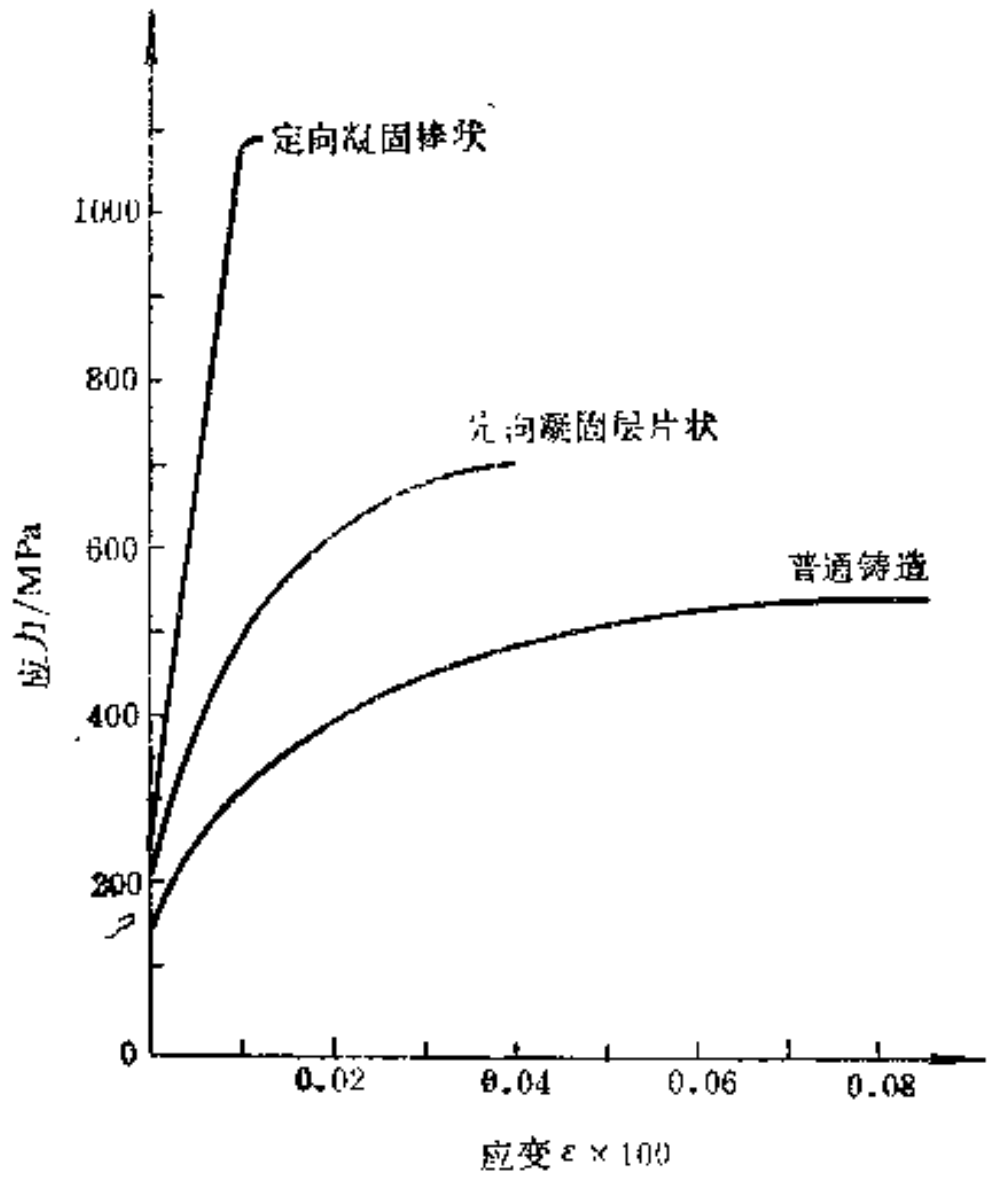


图5-27　Ta-TaC共晶合金的机械性能

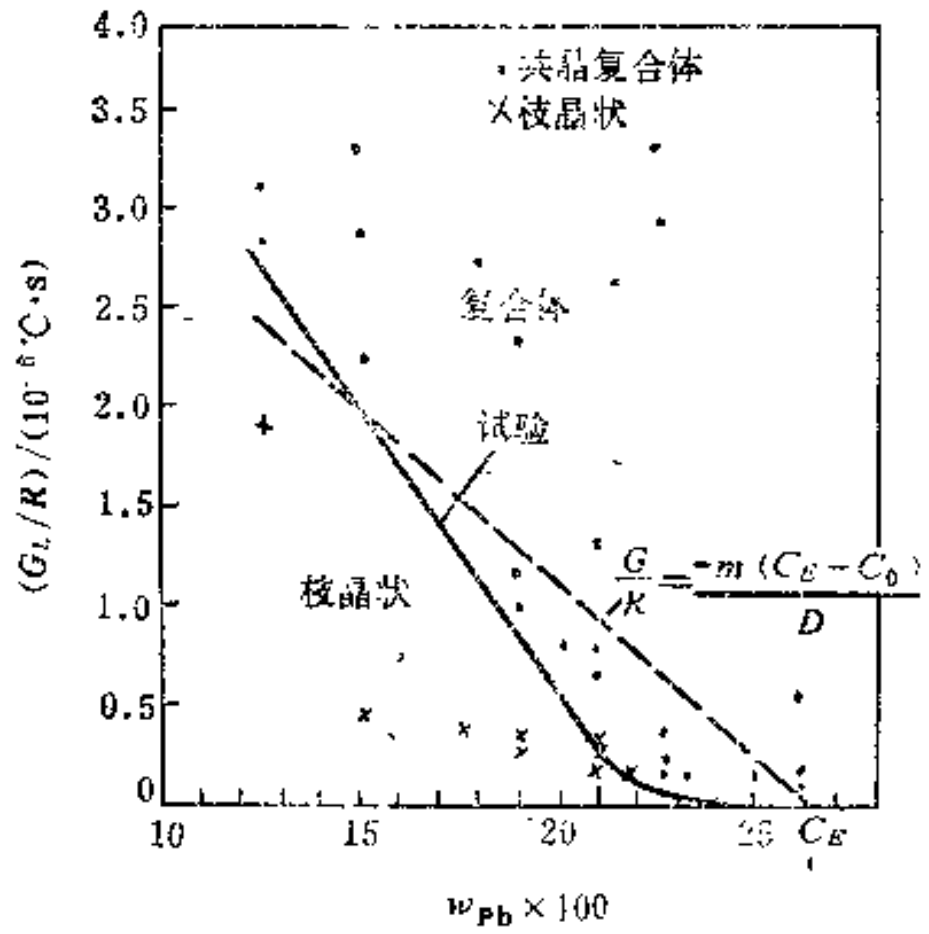


图5-28　Sn-Pb合金单向凝固时平界面的稳定性

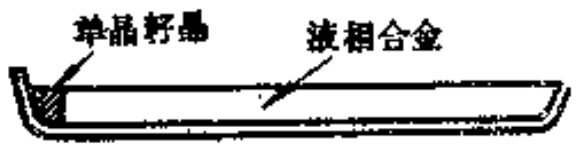
思 考 与 练 习

1. 铸件典型晶粒组织包括哪几部分？它们是怎样形成的？各种因素怎样影响它们的形成和转变？

2. 为什么在一般情况下希望获得细等轴晶组织？怎样才能获得？

3. 为什么有时又希望获得单向生长的柱状晶组织？实现定向凝固的基本原理和措施是什么？有哪些方法可以实现这些措施？

4. 设想利用上章思考与练习 13 题相图中 B 20%合金制作单晶体。其方法如下图所示，将成分相同的小单晶（籽晶）置于长瓷舟的一端，并与液体相接触，然后使液体自籽晶上开始缓慢地实现定向凝固，从而获得与籽晶位向相同的单晶体。试问：

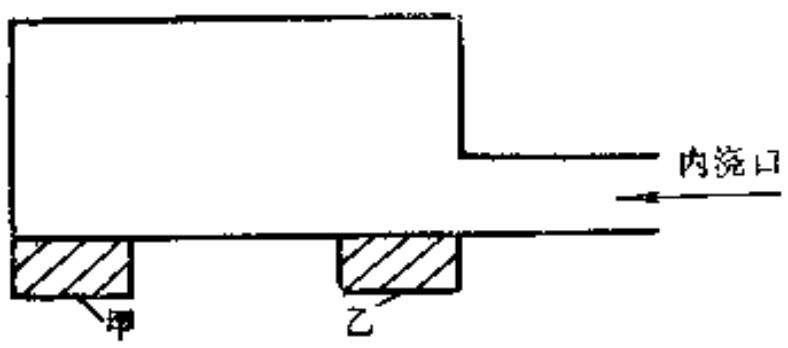


1）为确保凝固过程中平面生长所必需的液相温度梯度 G_L 有多大？

2）如果固-液界面为枝晶生长，能否仍可获得单晶？试解释之。

5. 在定向凝固过程中，使固-液界面不前进又不后退的条件是什么？

6. 下图变更冷铁（甲、乙）与快浇或慢浇，怎样组合可获得更多的等轴晶？



参 考 文 献

〔1〕 李庆春，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1982

〔2〕 G. J. Davies, Solidification and Casting, London, 1973, 中译本. 凝固与铸造，陈邦迪、舒震译，1981

〔3〕 M. C. Flemings, Solidification Processing, 1974, 中译本，凝固过程，关玉龙等译，1981

〔4〕 大野笃美著，唐产斌等译，金属凝固学，机械工业出版社，1983

〔5〕 B. Chalmers, Principles of Solidification, 1964

〔6〕 胡汉起，金属凝固，冶金工业出版社，1985

〔7〕 王家炘等，金属的凝固及其控制，机械工业出版社，1983

〔8〕 岗本平，铸件的凝固，铸物，10、11、12，1977，1、2，1978

〔9〕 J. J. Burke, Solidification Technology, Ohio, 1974

〔10〕 W. Kurz, Crystallization and Solidification, 来华讲学资料，1983

〔11〕 J. D. Verhoeren 著，卢光熙等译，物理冶金学基础，1980

〔12〕 G S. Cole, W. C. Wioegard, J. Inst Metals, V. 93, Part 5, 1964～1965

〔13〕 H. P. Utech, M. C Flemings, Crystal Growth, proc. Intern. conf. 1967

〔14〕 W. A. Tiller 等，The Solidification of Metals, ISI, 1968

〔15〕 K. A. Jackson 等，Trans. Met. Soc. AIME. V. 236, 1966

〔16〕 A. Ohno 等，AFSCMRJ, V. 11, Jkne45, 1975

〔17〕 R. T. Southin, 同〔14〕

〔18〕 G. S. Cole, Solidification, ASM, 201, 1971

〔19〕 R. T. Southin, 同〔15〕, 1967

〔20〕 J. L. Walker, Liquid Metals and Solidification, ASM, 1958

〔21〕 H. Biloni, 同〔14〕

〔22〕 W. C. Winegard and B. Chalmers, Trans. ASM. 46, 1953

〔23〕 B. Chalmers, J. Aust. Inst. Metals, 8, 1963

〔24〕 M. L. Hogan, R. T. Southin, Cast Metals Res. 4, 1968

〔25〕 F. LVersnyder 等，AFS Trans. V. 77, 1969

〔26〕 621所，定向凝固的原理及其方法，航材资料，78，08

〔27〕 D. R. Uhlmann 等，同〔15〕，V. 236, 1966

〔28〕 铸工，No. 3, 1977

〔29〕 L. A. Tarshis 等，Experiments on the Solidification structure of Alloy Casting, Met. Trass. V. 2, 1971

〔30〕 C. H. Hughes, Solidification and Structure of Castings, Progress in Cast Metals, 1972

〔31〕 J. A. Reynolds 等，J. Inst. Metals, V. 80, Oct, 93. 1951～1952

〔32〕 Г. Ф. Балалин, Машиностроение, 1973

〔33〕 R. S. Richards 等，Trnas. Am. Soc. Met. 48, 1956

〔34〕 陈东，林国荣，顾全佩，金属科学与工艺，V. 4. №2, 1985

〔35〕 R. T. Southin, Trans. Met. Soc. AIME. V. 242, 1968

〔36〕 S. Wojciechowski and B. Chalmers, Trans. Met. Soc. AIME, V. 242, 1968

〔37〕 H. Fredriksson and M. Hillert, Met. Trans., V. 3, 1972

〔38〕 邢建东，铸造技术，V. 6, 1985

〔39〕 张虎，哈工大硕士生毕业论文，1986

〔40〕 陈竖庆，哈工大硕士生毕业论文，1987

第六章　铸件化学成分的不均匀性

在铸造条件下，获得化学成分完全均匀的铸件（锭）是十分困难的。铸件（锭）中化学成分不均匀的现象称为偏析。

偏析分为微观偏析和宏观偏析两大类。前者又称短程偏析，是指微小范围内的化学成分不均匀现象；后者又称长程偏析或区域偏析，表现为铸件各部位之间化学成分的差异。

偏析也可根据铸件各部位的溶质浓度 C_s 与合金原始平均浓度 C_0 的偏离情况分类。

凡 $C_s > C_0$ 者，称为正偏析；$C_s < C_0$ 者，称为负偏析。这种分类不仅适用于微观偏析也适用于宏观偏析。

微观偏析对铸件机械性能的影响是明显的。由于成分不均匀造成组织上的差别，导致冲击韧性和塑性下降，增加铸件的热裂倾向性，有时还使铸件难于加工。

宏观偏析使铸件各部分的机械性能和物理性能产生很大差异，影响铸件的使用寿命和工作效果。例如，铅青铜容易产生宏观偏析，铅的不均匀分布使其耐磨性能变坏；锡青铜铸件的表面含锡量有时较高，使切削加工性能变坏。铸钢锭的中心和上部碳、硫、磷的含量往往较高。硫偏析破坏了金属的连续性，锻造时引起钢坯的热脆，也是零件疲劳破坏的主要原因；磷偏析使铸件产生冷脆性和回火脆性。在空气中或在腐蚀性介质中工作的铸件，偏析部位更容易遭受腐蚀破坏。

因此，偏析是铸件的主要缺陷之一。认识偏析的形成规律，对于防止偏析的产生，寻求消除偏析的工艺措施，改善铸件组织，提高铸件性能有着重要意义。

偏析也有有益的一面：利用偏析现象可以实现净化或提纯金属的目的。通过控制铸件的凝固过程，使有害的杂质偏析到指定部位而将其除去。

§6-1　微　观　偏　析

微观偏析按其形式分为胞状偏析、枝晶偏析和晶界偏析。它们的表现形式虽不同，但形成的机理是相似的，都是合金在结晶过程中溶质再分配的必然结果。

一、枝晶偏析

固溶体类型合金在结晶时发生各组元原子在相内和相间的扩散。这种扩散，特别是固相中的扩散极其缓慢。由于溶质原子的扩散系数只是热扩散率的 10^{-3}～10^{-5}，因此在实际生产条件下，铸件的凝固是非平衡结晶过程。在合金结晶时，因冷却速度快，固相中的溶质还未充分扩散，液体温度降低，固液界面向前推进，又结晶出新成分的晶粒外层，致使每个晶粒内部的成分存在差异。这种存在于晶粒内部的成分不均匀性，称为晶内偏析。由于固溶体合金多按枝晶方式生长，分枝本身（内外层）、分枝与分枝间的成分是不均匀的，故也称枝晶偏析。

在枝晶偏析区，各组元的分布规律是，使合金熔点升高的组元富集在分枝中心和枝干上；使合金熔点降低的组元富集在分枝的外层或分枝间，甚至在分枝间出现不平衡第二相，其它部位的成分介于两者之间。

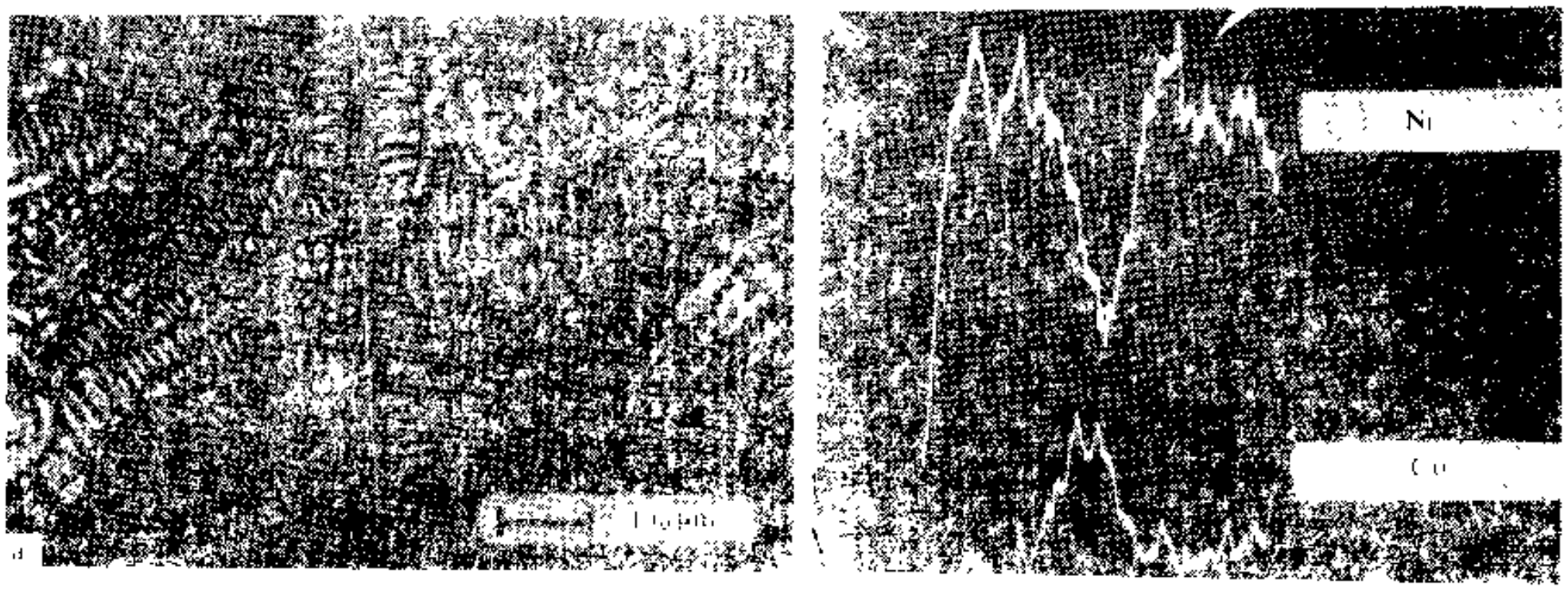


图6-1 Cu-Ni合金的铸态组织

a) Cu-Ni合金的枝晶组织 b) Cu-Ni合金中枝晶间Cu和Ni的特征X射线强度线

图6-1 a是Cu-Ni合金的显微组织，图6-1 b是与之相对应的由电子探针测得的Ni和Cu的特征X射线强度曲线。可以看出，Ni和Cu的分布正好相反，枝干上富Ni贫Cu，不易腐蚀故呈亮色，分枝间贫Ni富Cu，易腐蚀而呈暗色；其它部位的化学成分介于两者之间。

研究表明，金属以枝晶方式生长时，虽然分枝的伸展和继续分枝进行得很快，但在整个晶体中90%以上的金属是以充填分枝间的方式凝固（即分枝的侧面生长）。分枝的侧面生长往往采取平面生长方式。因此，铸件凝固后，各组元在枝干中心与其边缘之间的成分分布可近似地用Scheil方程式描述。

应该指出的是，Scheil方程是在假定固相中没有溶质扩散的条件下导出的，是一种极端情况。实际上，特别是在高熔点合金中，加碳、氮这些原子半径较小的元素，在奥氏体中扩散往往是不可忽略的。

图6-2表示Cu-Sn 8%合金单相凝固时铸态组织中Sn在枝晶横截面分布的等浓度线。可见，分枝各处Sn的分布极不均匀，枝干中心Sn的浓度最低，仅有6%，而在分枝间Sn的含量高达23%。已知Cu-Sn合金的平衡分配系数 $k_0 \approx 0.36$，如不考虑溶质在固相中的扩散，枝干中心Sn的浓度应为 $k_0 C_0 = 2.9\% < 6\%$。这说明溶质在固相中的扩散是不可忽视的。

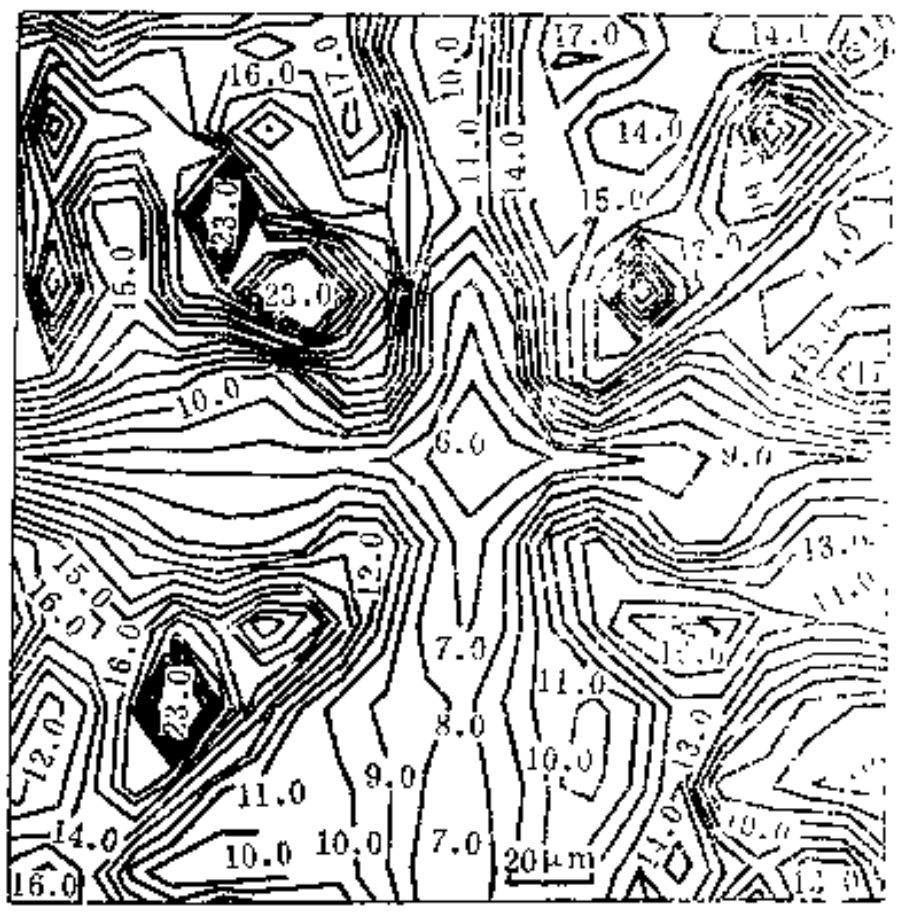


图6-2 Cu-Sn8%合金单相凝固铸态组织Sn在枝晶横截面的分布等浓度线[16]

当考虑固相中有扩散，液相均匀混合时，固液界面上固相的溶质浓度 C_S^* 与固相分数 f_S 的关系可用下式描述[20]。

$$C_S^* = k_0 C_0 \left(1 - \frac{f_S}{1 + \alpha k_0} \right) \tag{6-1}$$

$$\alpha = D_S \tau / s^2 \tag{6-2}$$

式中 D_S----溶质在固相中的扩散系数；

τ ——局部凝固时间；

s ——枝晶间距的一半；

f_s——固相分数；

C_0——原始浓度；

k_0——平衡分配系数。

由式（6-1）可知，枝晶偏析的产生主要决定于：①溶质元素的分配系数 k_0 和扩散系数 D_S；②冷却条件 τ 和枝晶间距。

各种元素在不同合金系中的分配系数 k_0 和扩散系数 D_S 是不同的，因此，枝晶偏析程度也不同。分配系数 k_0 愈小（$k_0<1$ 时）或 k_0 愈大（$k_0>1$ 时），或扩散系数 D_S 愈小，则枝晶偏析愈严重。因此，可用 $|1-k_0|$ 定性地衡量枝晶偏析的程度。$|1-k_0|$ 愈大，枝晶偏析愈严重，$|1-k_0|$ 称为偏析系数。几种元素在铁中的 k_0 和 $|1-k_0|$ 示于表6-1。可以看出，在碳钢中，硫、磷、碳是最易产生枝晶偏析的元素。

表6-1 元素在铁中的分配系数和偏析系数[5]

元素	元素的含量和 k_0 值						平均值	偏析系数
	$w_i\times100$	k_0	$w_i\times100$	k_0	$w_i\times100$	k_0	k_0	$1-k_0$
P	0.01	0.04	0.02	0.05	0.03	0.08	0.06	0.94
S	0.01	0.09	0.02	0.10	0.04	0.11	0.10	0.90
B	0.002	0.10	0.01	0.16	0.10	0.14	0.13	0.87
C	0.3	0.25	0.6	0.27	1.0	0.28	0.26	0.74
V	0.5	0.35	2.0	0.37	4.0	0.40	0.38	0.62
Ti	0.2	0.48	0.5	0.46	1.2	0.47	0.47	0.53
Mo	1.0	0.42	2.0	0.50	4.0	0.56	0.49	0.51
Mn	1.0	0.11	1.5	0.16	2.5	0.16	0.14	0.86
Ni	1.0	0.35	3.0	0.35	4.5	0.37	0.35	0.65
Si	1.0	0.64	2.0	0.66	3.0	0.66	0.65	0.35
Cr	1.0	0.62	4.0	0.63	8.0	0.72	0.66	0.34

枝晶偏析的大小可用枝晶偏析度 S_c 度量，

即

$$S_c=\frac{C_{max}-C_{min}}{C_0} \tag{6-3}$$

式中 C_{max}——某组元在枝晶偏析区内的最高浓度；

C_{min}——某组元在枝晶偏析区内的最低浓度；

C_0——该组元的原始平均浓度。

S_c 值愈大，枝晶偏析愈严重。表 6-2 是 2～3 t 钢锭中一些元素的枝晶偏析度。

表6-2 几种元素在钢锭中的枝晶偏析度 S_c

元素	S	P	C	W	V	Mo	Si	Cr	Mn	Ni
S_c	2.0	1.5	0.6	0.5	0.4	0.4	0.2	0.2	0.15	0.05

枝晶偏析程度还可用枝晶偏析比 S_R 表示，即

$$S_R = \frac{\text{枝晶中的最高溶质浓度}}{\text{枝晶中的最低溶质浓度}} \tag{6-4}$$

这些数值可由电子探针直接测得。

冷却速度 v_0 对枝晶偏析的影响是通过 τ 和 s （见式6-2）体现的。

冷却速度对镁合金铸锭中Ca枝晶偏析的影响如图 6-3 所示。可以看出，即使冷却速度很小，S_R 仍大于 1，这表明铸锭中仍存在枝晶偏析，且随冷却速度 v_0 的增大而增大；当冷却速度增大到某一值后，再继续增加冷却速度，枝晶偏析程度减轻。

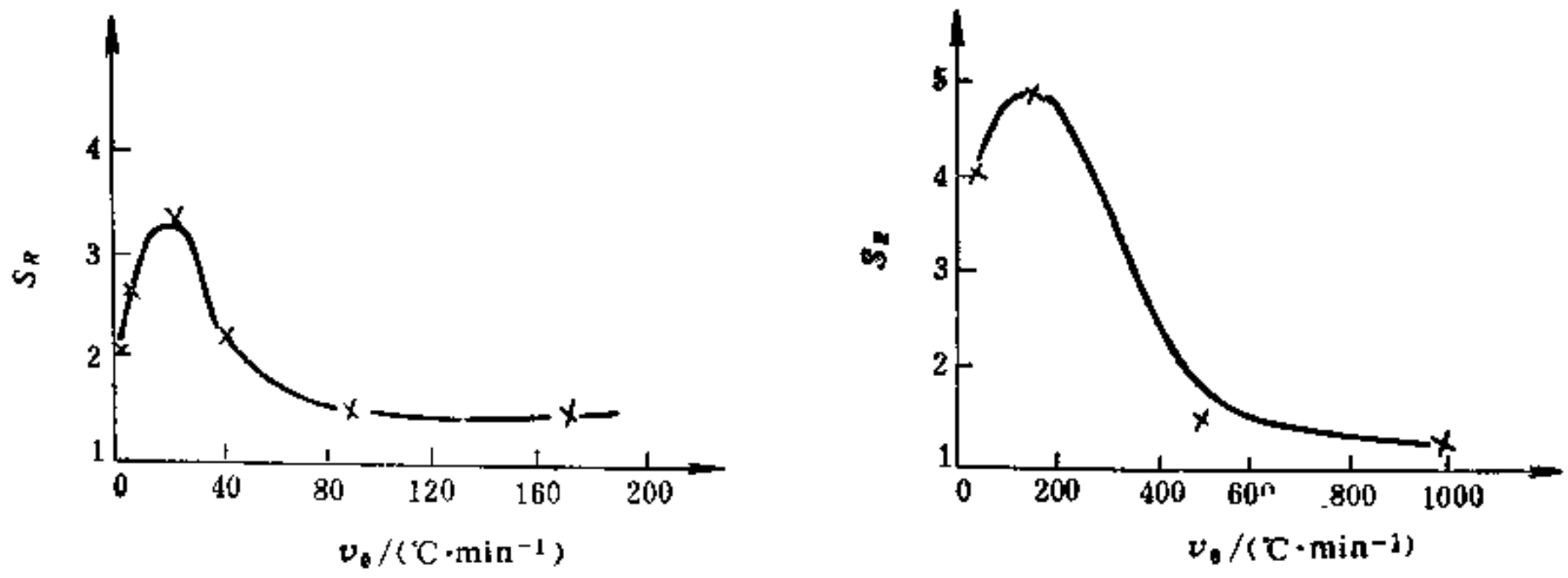


图6-3 冷却速度v_0对铸锭中Ca偏析的影响[8]

a）Mg-Ca合金（$w_{Ca}=0.2\%$） b）Mg-Mn-Al-Ca合金（$w_{Ca}=0.13\%$）

在产生枝晶偏析的同时，常在枝晶间生成不平衡第二相。几种合金出现不平衡第二相时的溶质浓度与冷却速度 v_0 的关系如表 6-3 所示。其结果与上述情况基本相似。

曾认为，冷却速度愈大，枝晶偏析愈严重。由上述结果可知，这种看法是不全面的。增大冷却速度有时反而减轻枝晶偏析，甚至当冷却速度增大到某一临界值（10^6～10^8℃/ s）时，不仅固相的扩散不能进行，液相中的扩散也被抑制，反而得到成分均匀的非晶态组织。

某元素在铸件中的枝晶偏析程度因其它元素存在而有相当大的变化。例如，硫、磷在碳钢中的枝晶偏析程度与碳含量有关，如图 6-4 所示。随着碳含量的增加，硫、磷在碳钢中的枝晶偏析程度明显增加。这可能是由于碳改变了硫、磷在钢中的分配系数和扩散系数的缘故。

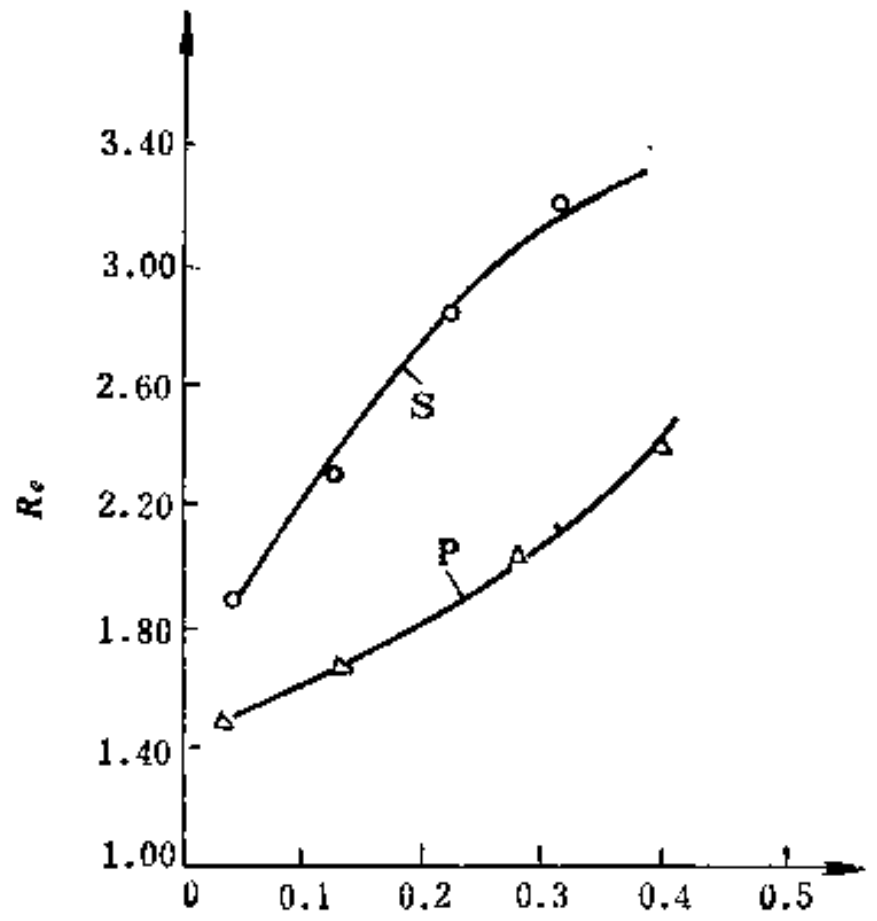


图6-4 碳对硫磷在铸锭中枝晶偏析的影响

枝晶偏析使晶粒的物理和化学性能不均匀，铸件的机械性能下降，特别对塑性和韧性的影响更为显著。

枝晶偏析是不平衡结晶的结果，在热力学上是不稳定的，如能设法使溶质原子进行充分扩散即能消除枝晶偏析。把铸件加热到低于固相

表6-3　冷却速度对合金形成不平衡共晶物的影响[10]

合　金　系	最大溶解度 质量分数×100	出现共晶物时溶质的临界含量×100 冷却速度v_0/(℃·s^{-1})		
		0.008～0.03	1.3～1.7	7
Al-Cu	5.65	0.1	0.1	0.3
Al-Mg	14.35	4.5	0.5	0.3
Mg-Al	12.90	2.0	0.1	0.3
Cu-Sn	13.50	1.8	4.0	4.0
Cu-Al	7.60	7.0	7.0	7.0

线100～200℃，长期保温，使溶质原子充分扩散，则可减轻或消除枝晶偏析。

图 6-5 为图 6-1 所示的Cu-Ni合金经均匀化退火后的组织及与之相对应的特征 X 射线强度曲线。可以看出，枝晶偏析已基本消除。

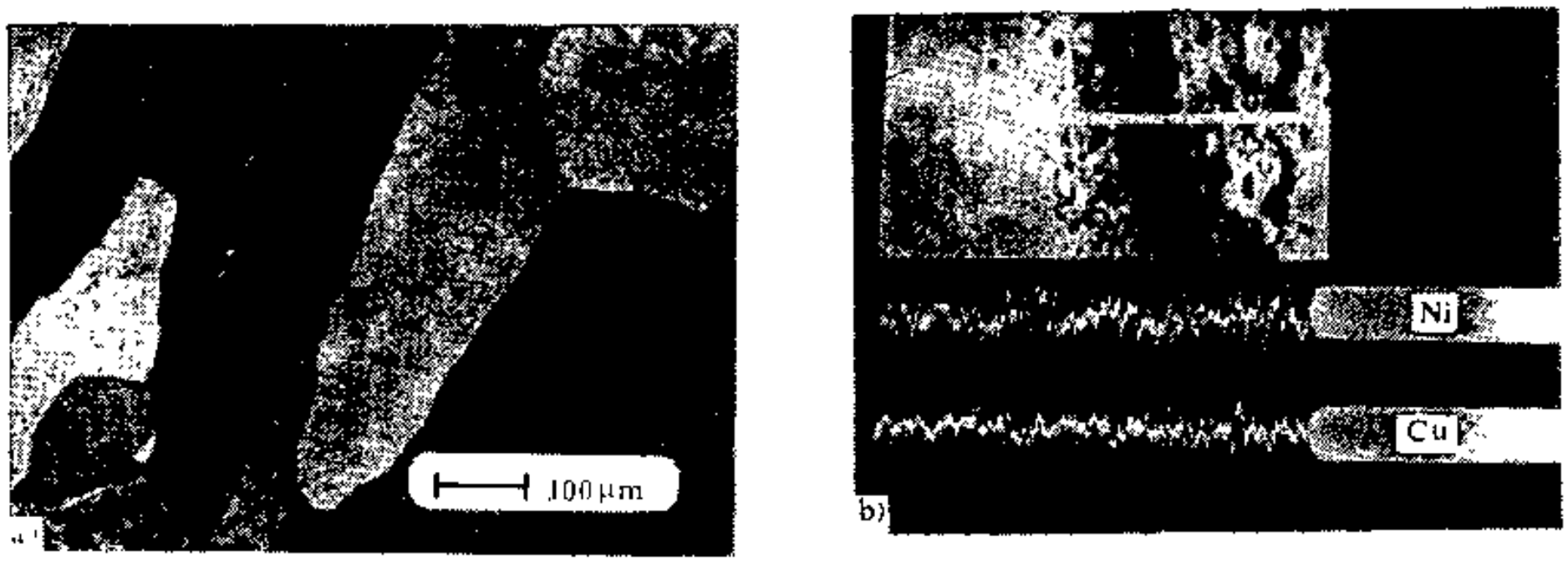


图6-5　Cu-Ni合金扩散退火后的组织

a）退火后的显微组织　b）Cu和Ni的特征 X 射线强度线

假设枝晶偏析值近似地为正弦波（图 6-6），根据扩散第二定律可解出在一定温度下经 τ 时间后的偏析幅值 A：

$$A = A_0 e^{-\pi^2 D_S \tau / s^2} \tag{6-5}$$

式中　A_0——铸态合金枝晶偏析的初始幅值，

$$A_0 = C_{max} - C_{min};$$

D_S——扩散系数；

s——枝晶间距的一半。

可见，均匀化时间取决于枝晶间距和扩散系数。

枝晶间距越小，均匀化退火时原子扩散路程越短，故均匀化时间越短。因此，凡能细化枝晶的各种工艺措施均有利于以后的均匀化退火。

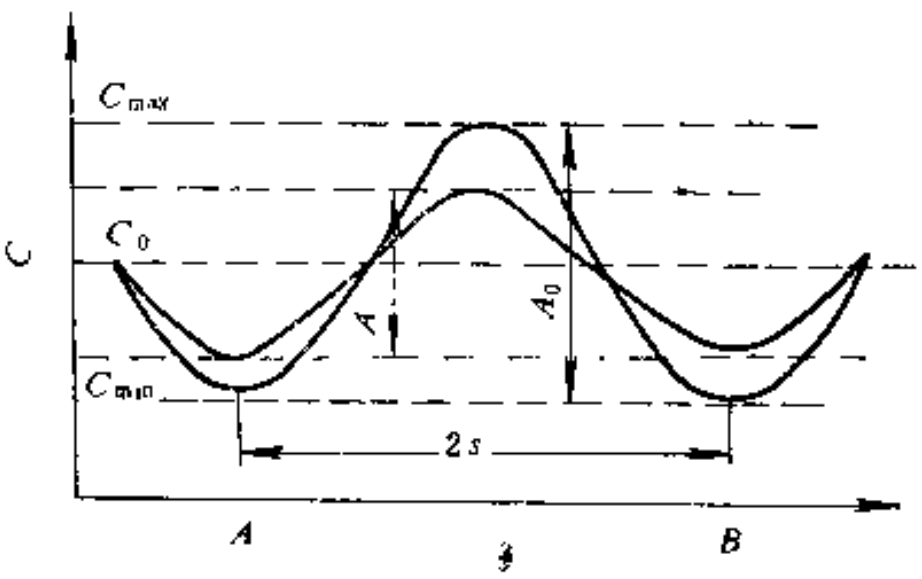


图6-6　横跨枝晶 A 到 B 的溶质变化

（枝晶偏析值按正弦波处理）

偏析元素的扩散系数愈大，在其它条件相同时，均匀化退火时间愈短。

在进行均匀化退火时，退火温度不可超过固相线温度，否则，会发生晶界熔化（过烧现

一般来说，冷端凝固速度较快，未凝的液相较少。由Scheil方程可知，冷端未凝液相中的平均溶质浓度较热端高（$k_0<1$）。当枝晶间有液体流动时，如果液体从热端流向冷端，即从溶质含量较低的区域流向含溶质较高的区域，则降低该区的溶质浓度，使该区的C_s降低，产生负偏析。反之，液体由冷端流向热端，使$\bar{C}_s$升高，产生正偏析。

当考虑枝晶间有液体流动时，枝晶的溶质分布可用下式描述[16]。

$$C_S^* = k_0 C_0 (1 - f_S)^{(k_0 - 1)/q} \tag{6-6}$$

$$q = (1 - \beta)\left(1 - \frac{u}{v}\right) \quad q > 0 \tag{6-7}$$

式中 β ——凝固收缩率；

u ——等温线移动速度；

v ——液体沿u方向的流动分速度；

C_S^* ——固液界面上固相的溶质浓度；

k_0——平衡分配系数；

C_0——原始浓度；

f_S——固相分数。

由式（6-6）可知，枝晶间有液体流动时，枝晶的溶质分布随q值的变化而变化，进而使铸件某区域的平均成分发生变化。由式（6-7）可知，在合金成分一定时，β可视为定值，q值的大小只取决于u和v。因此，u和v是影响铸件产生宏观偏析的主要原因。

当$q=1$，即$\frac{v}{u} = -\frac{\beta}{1-\beta}$时，式（6-6）与Scheil方程完全一样，此时，该区域的平均成分$\bar{C}_S = C_0$，不存在宏观偏析。

当$q<1$，即$\frac{v}{u} > -\frac{\beta}{1-\beta}$时，对于$k_0<1$的合金，由式（6-6）可知，$C_S^*$值变大，从而使该区域的平均成分$\bar{C}_S > C_0$，即产生正偏析。

当$q>1$，即$\frac{v}{u} < -\frac{\beta}{1-\beta}$时，对于$k_0<1$的合金，$C_S^*$值将变小，使该区的平均成分$\bar{C}_S < C_0$，即产生负偏析。

通过上述分析可知，可用$\frac{v}{u}$判断铸件某一区域是产生正偏析还是负偏析。

以Al-Cu4.5%合金为例，分析$\frac{v}{u}$对宏观偏析的影响（图6-9）。该合金的凝固收缩系数$\beta=0.057$，则有下述三种情况：

当$\frac{v}{u} = -\beta/(1-\beta)$，即$\frac{v}{u} = -0.006$时，$\bar{C}_S = C_0$，无宏观偏析；

当$\frac{v}{u} < -\beta/(1-\beta)$，即$\frac{v}{u} < -0.06$时，液体流动速度的绝对值要比没有宏观偏析时大，且方向与等温线移动的方向相反，即液体在两相区内由热端流向冷端，亦即液体从含Cu较低的热区流向含Cu较多的冷区，降低了该区的平均成分$\bar{C}_S$，产生负偏析；

当$\frac{v}{u} > -\beta(1-\beta)$，即$\frac{v}{u} > -0.06$时，与上述情况相反，因此产生正偏析。

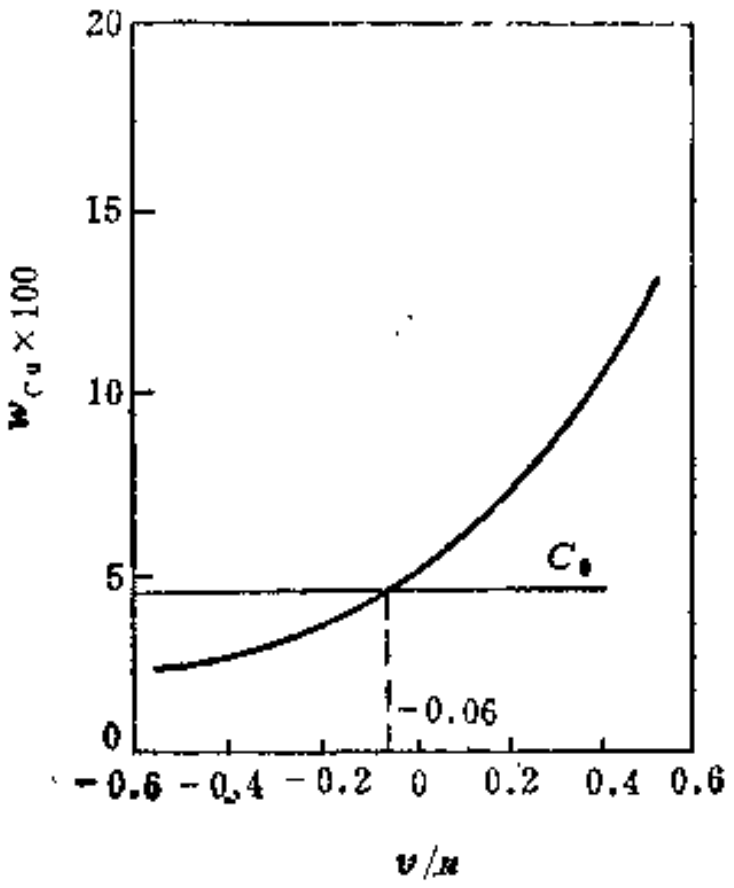


图6-9 Al-Cu4.5%合金固相平均成分w_{Cu}与$\frac{v}{u}$的关系

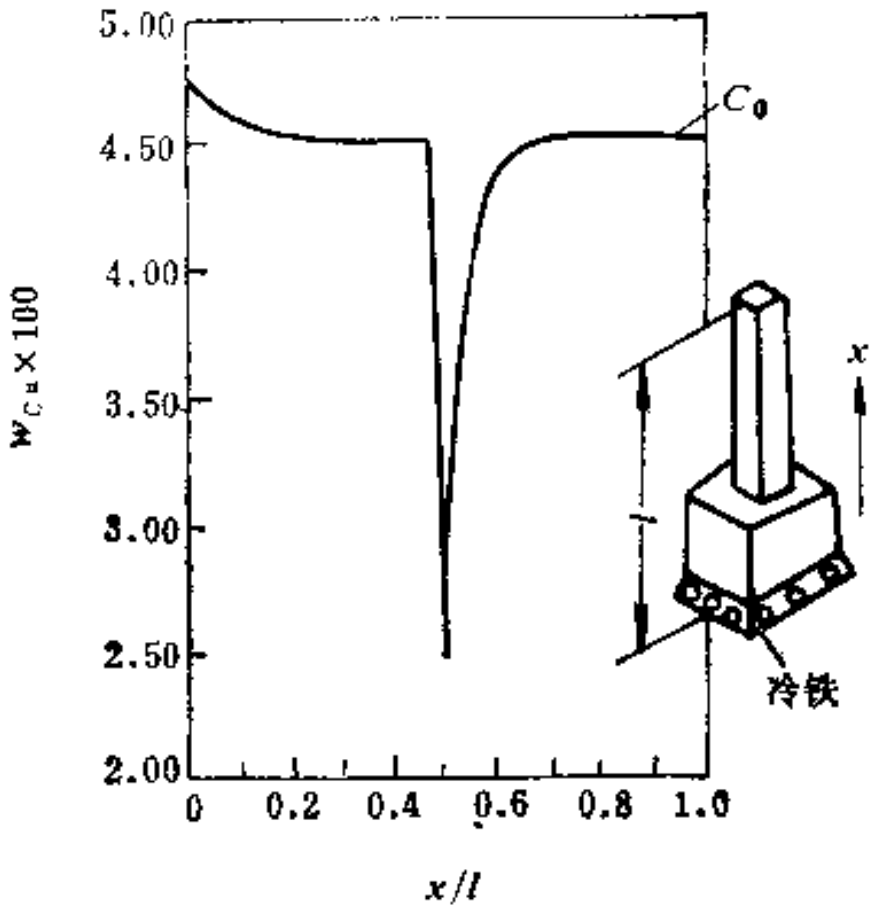


图6-10 单向由下至上凝固的Al-Cu4.5%合金铸件中Cu的分布

等温线移动速度 u 取决于铸件的冷却速度，而液体沿枝晶间的流动近似地遵守Darcy定律，即

$$v = \frac{K}{\eta f_L}(\nabla p + \rho_L g) \tag{6-8}$$

式中 ρ_L——液体的密度；

g——重力加速度；

f_L——液相的体积分数；

η——液体的粘度系数；

p——作用在枝晶间液体上的压力；

K——渗透系数，$K = \nu f_L^n$，$n = 2 \sim 3$；ν为与枝晶结构和枝晶空隙有关的常数。

在决定 v 值的诸因素中，ν显然与冷却速度有关，冷却速度越大，枝晶间隙越小，ν也越小。压力 p 还与凝固收缩有关，凝固收缩产生的负压对液体有抽吸作用，促使液体流动。图6-10 右边所示的铸件，从高度 $l/2$ 起，截面积减少到 1/9，浇注Al-Cu4.5%合金，自下而上地单向凝固。在凝固前沿的固液两相区内，靠近下部的液相铜含量高，沿凝固推进方向铜含量逐渐减少。密度大的液体始终在下部，液体的密度差不能引起液体流动，液体流动仅由凝固收缩所致，因此，流动方向与等温线移动方向相反，即$\frac{v}{u}$为负值。可想而知，在铸件截面积突然变细的地方，液体流速最大。由宏观偏析的判别式可知，此处应产生较大的负偏析。图 6-10 示出该铸件沿高度方向上的铜分布，可以看出，在 $l/2$ 处存在较大的负偏析，与上述分析完全吻合。

通过上述分析可知，液体在枝晶间的流动对宏观偏析的产生起着重要作用。因此，了解液体在枝晶间流动的规律和影响因素，对认识宏观偏析的产生规律、防止和消除宏观偏析有着重要意义。但目前这方面的研究工作刚刚起步，有待进一步深入。

二、正常偏析

当铸件（锭）凝固区域很窄时（逐层凝固），固溶体初生晶生长成紧密排列的柱状晶，

凝固前沿是平滑的或为短锯齿形，枝晶间液体的流动对宏观偏析的影响则降为次要地位，宏观偏析的产生主要与结晶过程中的溶质再分配有关。

随着凝固前沿向中心推进，“多余”的溶质原子（$k_0<1$）被排斥在周围的液体中。这部分液体的溶质浓度逐渐升高，后结晶的固相溶质浓度不断增加，导致铸件先凝固区域（铸件的外层）的溶质浓度低于后凝固区。$k_0>1$ 的合金则与上述情况相反。按照异分结晶的规律，这是正常现象，故称正常偏析。

图6-11是原始成分为C_0的合金（$k_0<1$）以平面界面单向凝固后，沿试样凝面方向上的溶质分布，曲线 b、c、d 都是正常偏析，其形或过程在第四章中已经介绍，不再赘述。

图6-12是单向凝固的Al-Cu 3 %铸锭沿凝固方向上的溶质分布。可以看出，溶质分布规律与图6-11 d 曲线基本相同，属于正常偏析。

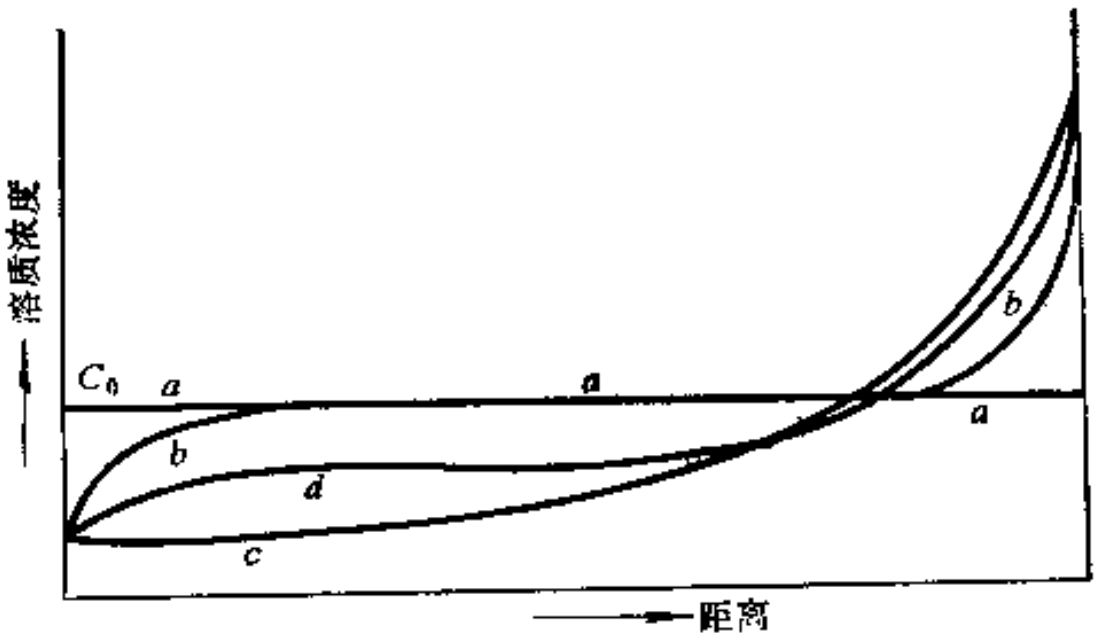


图6-11　原始成分为C_0的合金在单相凝固后的溶质分布

a—平衡　b—固相无扩散液相只有扩散　c—固相无扩散液相均匀混合　d—液相部分扩散

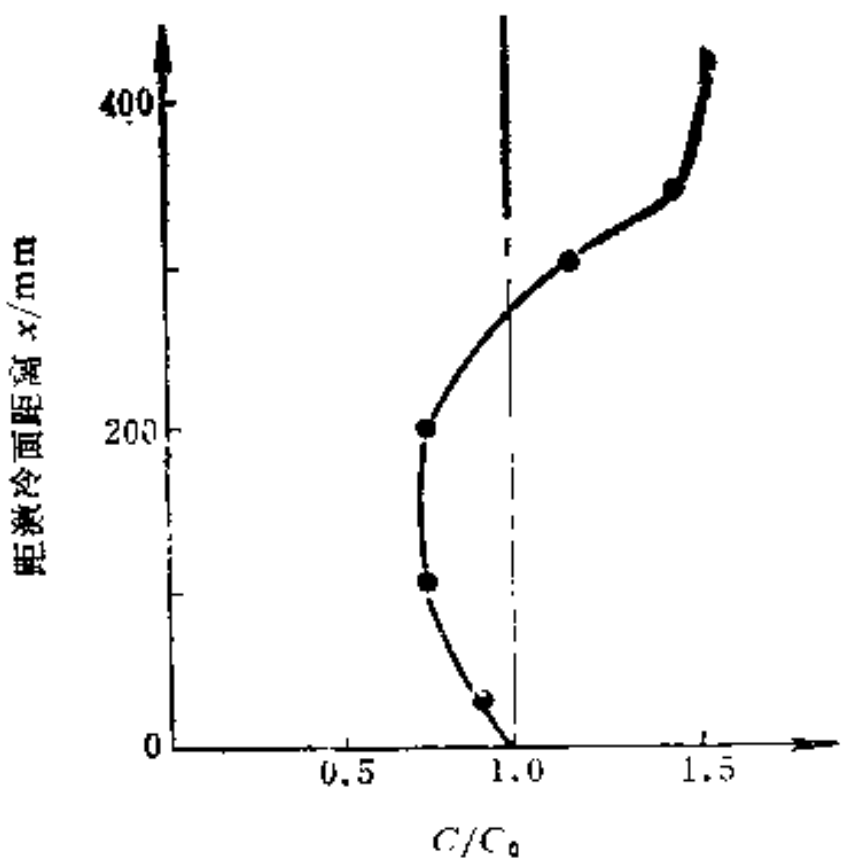


图6-12　Al-Cu3%合金铸件单向凝固时的溶质分布[4]

下面，以厚壁铸钢件为例，讨论碳、磷、硫等溶质元素的分布规律。

铸件表面细晶粒区内，钢液来不及在宏观范围内选择结晶，其平均溶质浓度为C_0（原始平均浓度）。

与细等轴晶区相连的柱状晶区，凝固由外向内依次进行，且凝固区域很窄，先凝固的部分溶质浓度较低，“多余”的溶质被排斥在周围的液体中，使未凝固的液体中的溶质浓度逐渐增高，后结晶的固相溶质浓度随之升高，结晶开始温度则相应降低。当铸件中心部位的液体降至结晶温度时，生长出粗大的等轴晶。含溶质浓度较高的液体被阻滞在柱状晶区与等轴晶区之间，该处磷、硫、碳的含量较高，如图6-13所示。中心粗大等轴晶区的平均成分也为C_0。

通过上述分析可知，铸件产生宏观偏析的规律与铸件的凝固特点密切相关。当铸件以逐层凝固方式凝固时，凝固前沿是平滑的或短锯

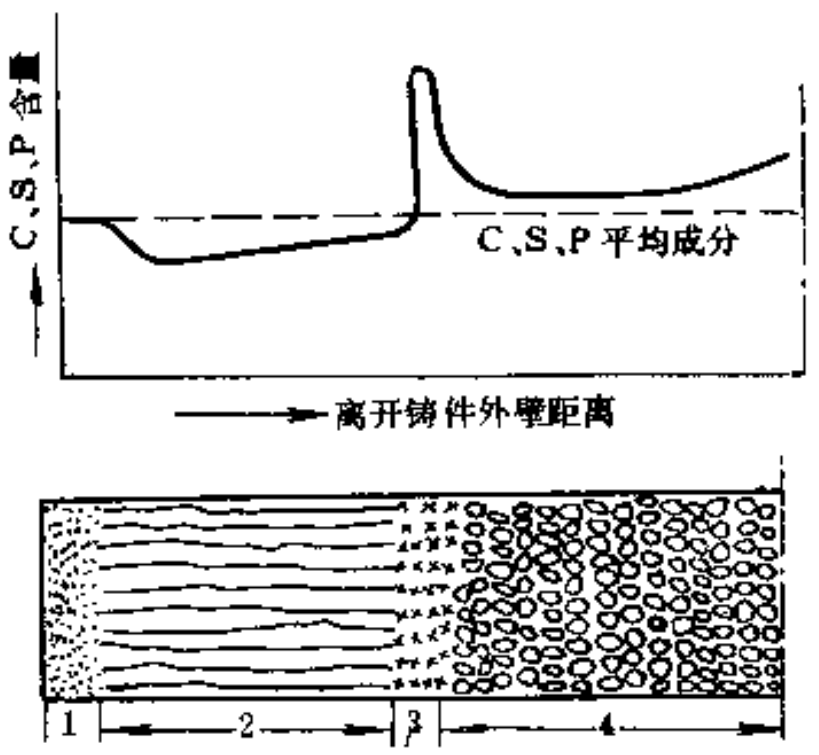


图6-13　厚壁铸钢件断面C、S、P偏析规律与结晶特点的关系

1—细晶区　2—柱状晶区　3—偏析的富集区　4—粗等轴晶区

块形，溶质原子（$k_0<1$）易于向垂直于凝固界面的液体内传输。此时，枝晶间液体的流动对宏观偏析的影响降至次要地位，枝晶干的纺锤内外层之间溶质浓度差大，正常偏析显著。

当铸件凝固区域较宽时，枝晶得到充分的发展，排出的溶质在枝晶间富集，且液体在枝晶间可以流动，从而使正常偏析减轻甚至完全消除。

正常偏析随着溶质偏析系数$|1-k_0|$值的增大而增大。但对于偏析系数较大的合金，当溶质含量较高时，铸件倾向体积凝固，反而减轻正常偏析或不产生正常偏析。

正常偏析的存在使铸件性能不均匀，随后的加工和处理也难以根本消除，故应采取适当措施加以控制。

利用溶质的正常偏析现象，可以使金属达到提纯的目的。“区熔法”就是利用正常偏析的规律发展起来的。

三、逆偏析

所谓逆偏析是指在$k_0<1$的合金中，虽然结晶是由外向内循序进行，但在表面层的一定范围内溶质的浓度分布却由外向内逐渐降低，恰好与正常偏析相反，故又称反常偏析，图6-14就是一例。Cu-Sn和Al-Cu合金是易于产生逆偏析的两种典型合金，Cu-Sn10%合金铸件表面含锡量有时高达20～25%。冷硬铸铁轧辊有时也会在表面上出现磷共晶的“汗珠”。

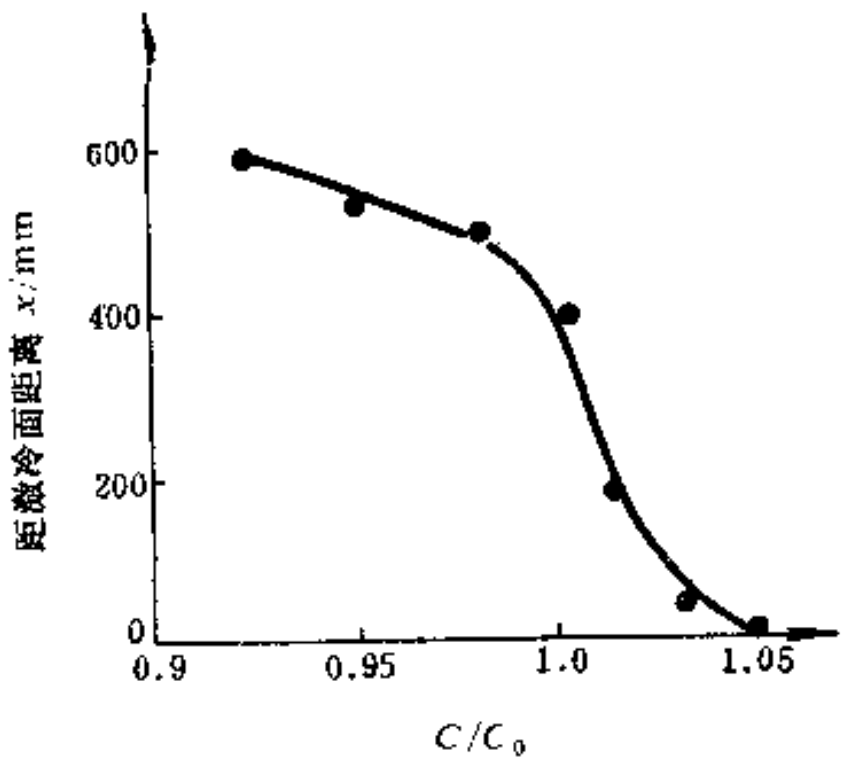


图6-14 Al-Cu9.1%合金铸件的逆偏析[4]

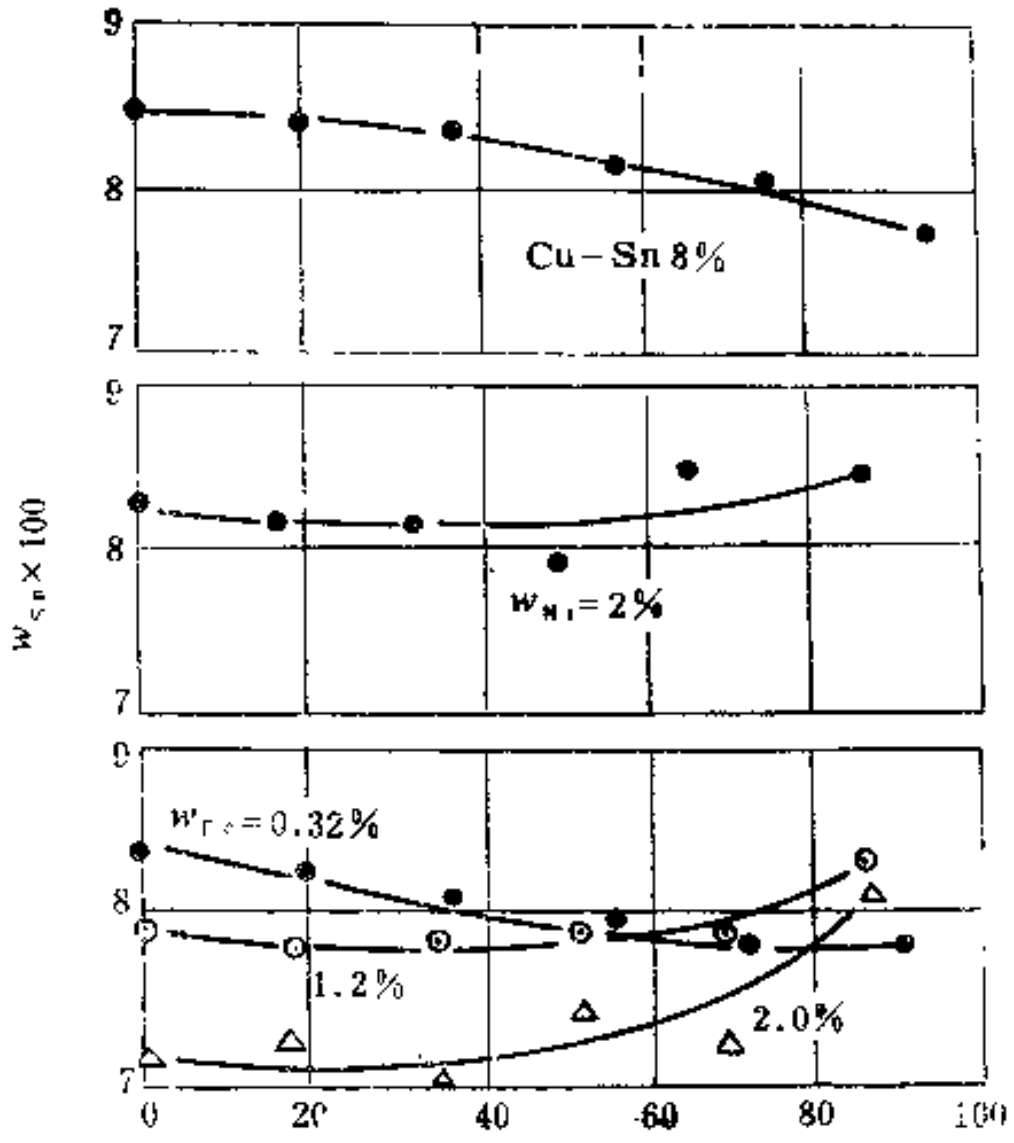
逆偏析经常在以下几种情况下产生：

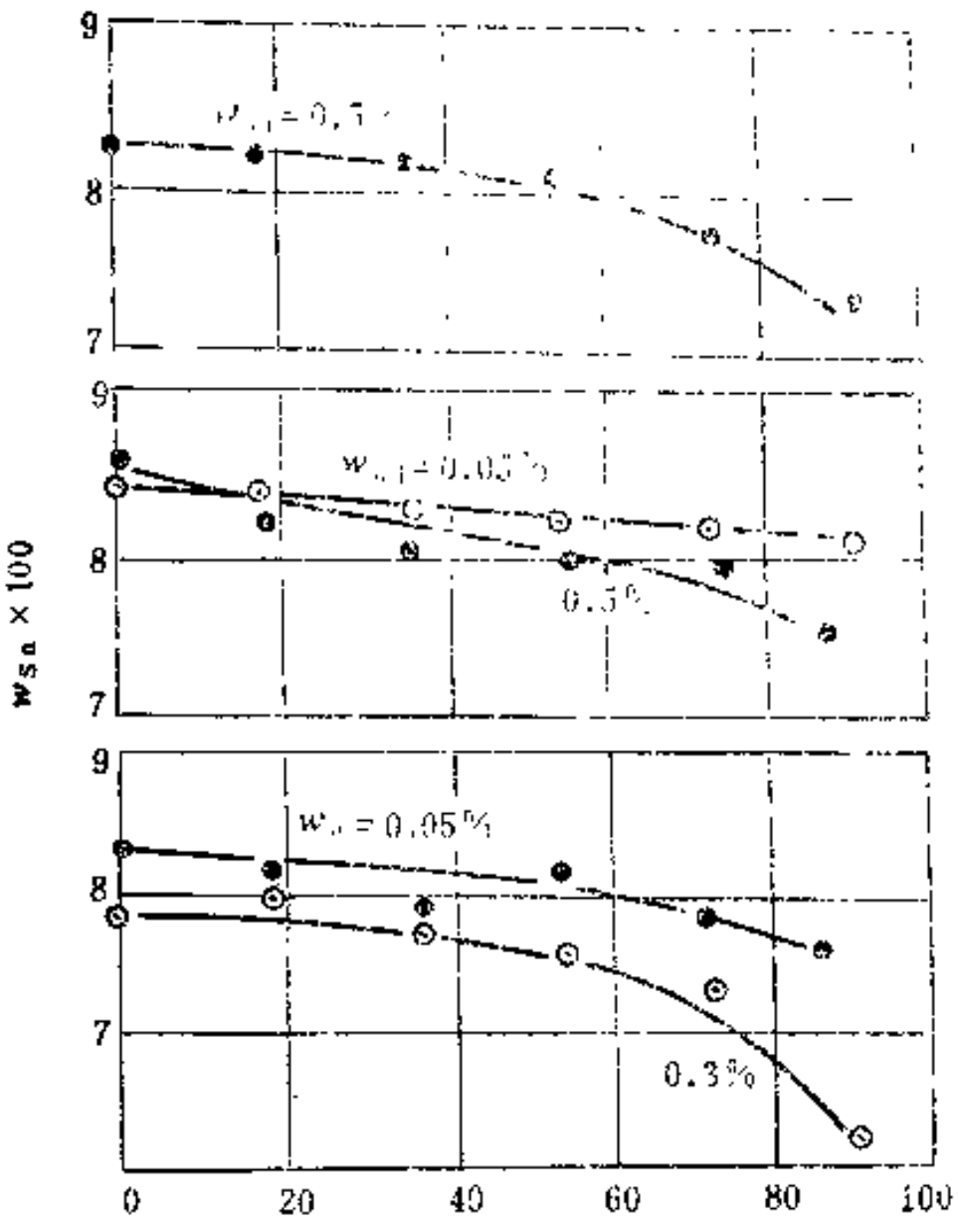
结晶范围宽的固溶体合金；铸件缓慢冷却时逆偏析程度增加；枝晶粗大时易产生逆偏析；合金液含气量较高时易出现逆偏析。

逆偏析的产生与固液两相区内液体在枝晶间流动有关。铸件表面刚刚开始凝固时，凝固收缩和液体密度差引起的液体流动尚未开始，$v=0$，即$v/u=0$，铸件表面的溶质含量大于原始溶质平均含量，产生正偏析。从图6-9可以看出，对于Al-Cu4.5%合金，当$v/u=0$时，$\bar{C}_S=5\%$。如果偏析元素使液体的熔点降低得很多，在凝固期间，枝晶间长期存在液体，在铸件继续凝固时，存在于铸件表面层枝晶间的低熔点液体在金属静压头和气体析出压力作用下，渗出表面形成汗点。

枝晶形态对逆偏析影响的研究表明[7,8]，逆偏析的产生与铸件一次分枝长度有很好的对应关系。增加一次分枝的长度促进逆偏析的形成。图6-15为一些溶质元素对Cu-Sn8%合金铸件宏观偏析的影响。向其中加入1.2～2.0%Fe(质量分数)可缩短一次分枝的长度(图6-16)，获得具有正常偏析的铸锭。当加入少量Si和Al时增加一次分枝的长度（图6-16），助长了Sn的逆偏析。但也有例外，P虽减少一次分枝的长度，但又助长Sn的逆偏析。这一事实说明逆偏析不是只与枝晶形态有关。

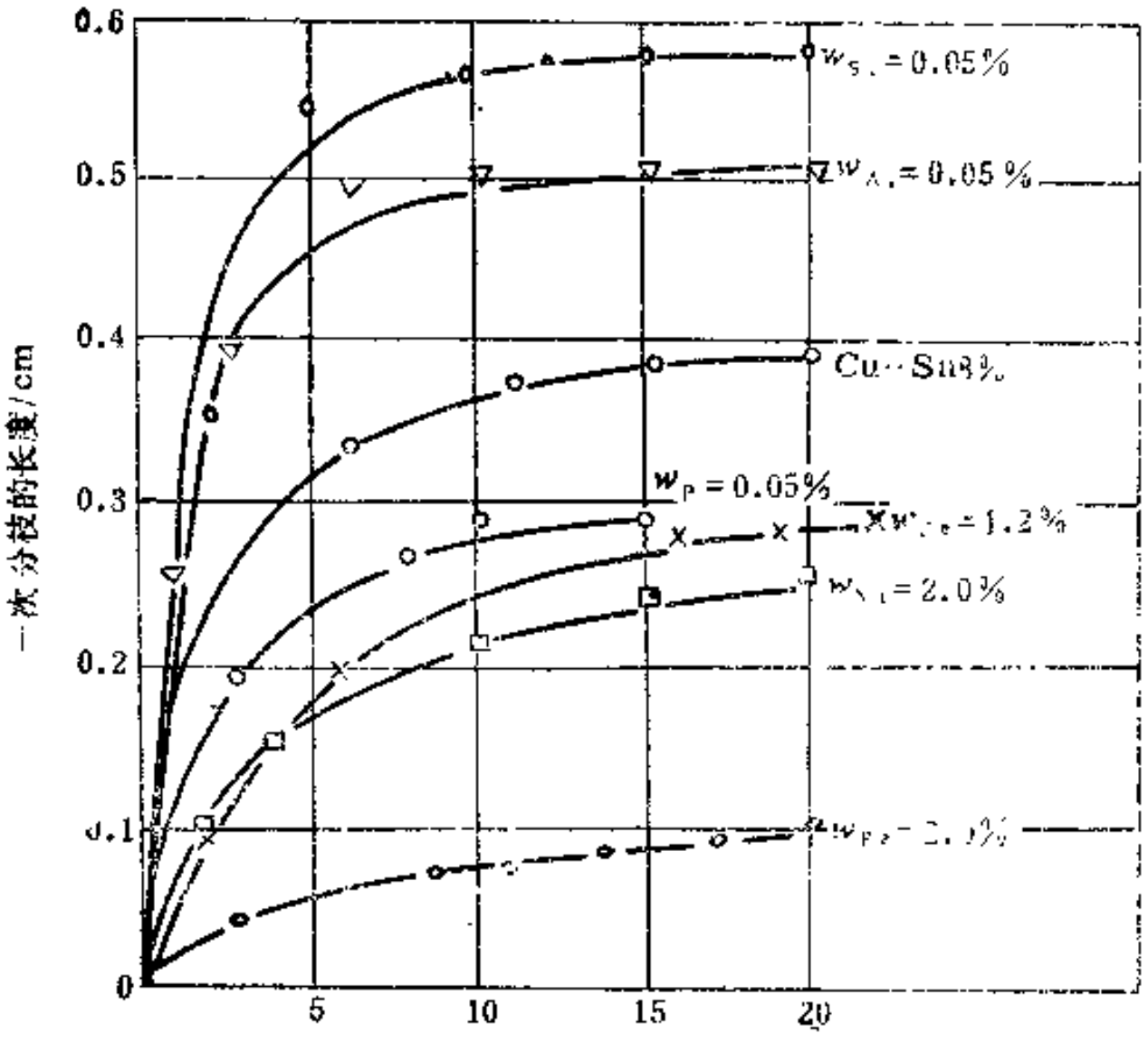
逆偏析还与铸件凝固区域的宽度、凝固收缩以及合金在凝过程中液态金属所受到的压力有关。凝固区域宽、凝固收缩大（如铝合金、镁合金和一些铜合金）以及合金含气量较高时都促进逆偏析的产生。例如，砂型铸造厚大的锡青铜铸件易产生逆偏析，改用金属型加速铸





离激冷面距离/mm

图6-15　添加元素对Cu-Sn8%合金铸锭中Sn分布的影响[57]



从液相线降低温度/℃

图6-16　加入元素对Cu-Sn8%合金一次分枝长度的影响[57]

件的冷却速度可防止“锡汗”的产生。但也有例外，采用连续铸造生产 Al-Cu 合金锭时，虽然冷却速度很快，但铜在铸锭表面富集，形成逆偏析。

四、V型和逆V型偏析

在镇静钢锭中常常观察到V型和逆V型偏析带，其中富集碳、硫和磷。图6-17为钢锭纵剖面上的V型和逆V型偏析。

一般认为，凝固初期，晶粒从型壁或固液界面脱落沉积，堆积在下部。凝固后期堆积层的收缩下沉对形成V型偏析起着重要的作用。

在钢锭凝固的各个阶段向液面添加同位素Ir^{192}，由于钢锭凝固过程中有晶体沉积，则可借助同位素判断不同时刻界面的位置，如图6-18所示。可以清楚地看到，凝固后期堆积层中央的下部发生下沉。用有机物做凝固模拟实验也可观察到随着晶体堆积层中央部位的下沉，侧向发生逆V型龟裂的现象。

铸锭凝固初期，由于初晶的沉淀，在铸锭下半部形成负偏析区。与此相反，在铸锭的上半部则形成正偏析区。

铸锭凝固过程中，堆积层中央下部的晶体收缩下沉，而上部的晶体不能同时下沉，在堆积层中则产生V型裂缝，其中被富溶质的液体充填，形成V型偏析带。

铸锭中央部分下沉同时，侧面向斜下方产生拉应力。在此拉应力作用下，铸锭产生逆V型裂缝，其中被富集溶质的低熔点液体充填，形成逆V型偏析带。

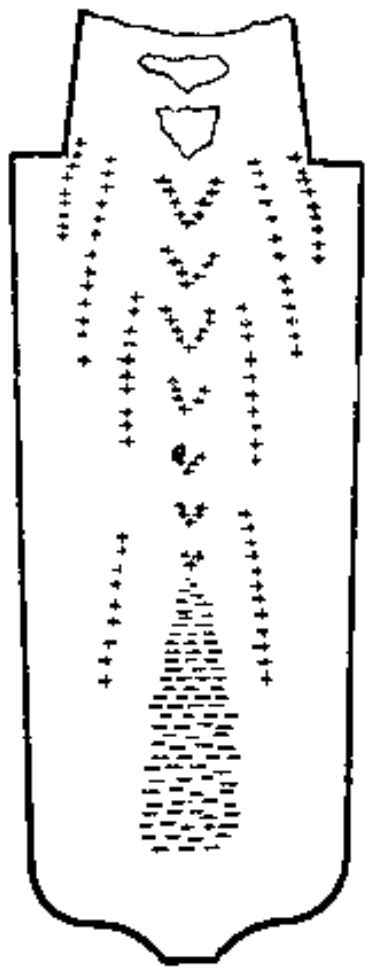


图6-17 镇静钢的宏观偏析

+—正偏析区 −—负偏析区

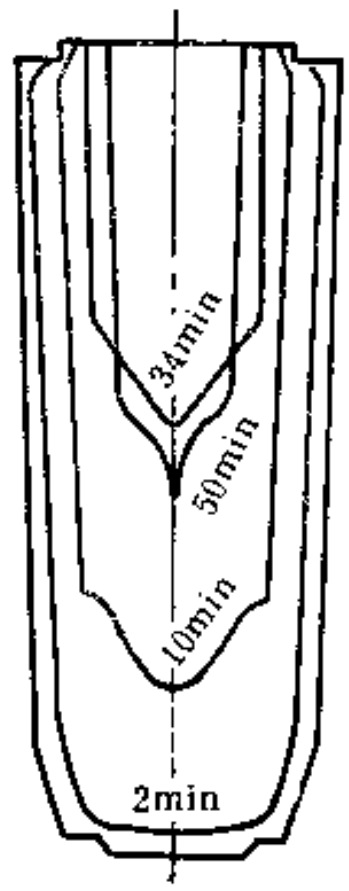


图6-18 根据同位素确定的3.5 t钢锭凝固界面

另一种看法认为，逆V型偏析是由于密度小的溶质浓化液在固液两相区内上升而引起的。例如，钢锭的残余熔体中富集着硫、磷、碳等溶质元素，其密度小、熔点低。该富集溶质的液体沿枝晶间上升，在其流经的区域，枝晶发生熔断，形成沟槽。残余液体沿沟槽继续上升，产生逆V型偏析。

降低铸锭的冷却速度，枝晶粗大，液体沿枝晶间的流动阻力减小，促进富集液的流动，增加形成V型和逆V型偏析的倾向。已经发现，当35*钢锭的凝固速度$v_0 \geqslant 0.045mm/s$时，不产生这类偏析。

关于这类偏析的形成机理仍未完全认识清楚，有待进一步深入研究。

五、带状偏析

在铸锭中有时会见到一种垂直于等温面推移方向的偏析带，被称为带状偏析。

离心铸造厚壁管时，铸管断面经腐蚀后有时可以看到不同颜色的环形带（图6-19），这是一种带状偏析。外界机械因素引起铸型振动是这种偏析产生的主要原因。然而，在没有机械

振动外因时，也会产生带状偏析。图6-20所示为Ni-C2.2%-S(150ppm) 合金单向凝固时观察到的带状偏析：亮白条区，石墨为点状；在硫的偏析部位，即暗带区石墨为条状即是一例。

在铸锭中经常观察到两种形式的带状偏析。其一是，合金单向凝固，固液界以平面向前推进时所产生的带状偏析；另一种是合金以枝晶方式生长时所观察到的带状偏析。

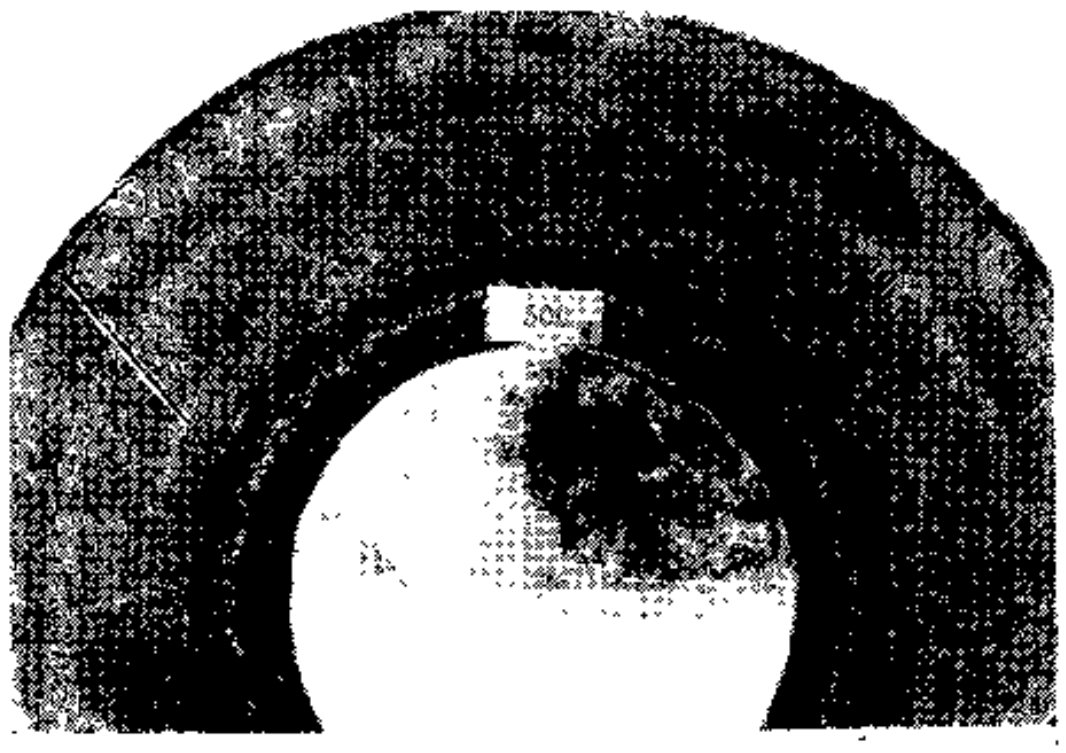


图6-19　厚壁离心铸钢管的带状偏析

图6-20　Ni-C-S合金中的带状偏析

$k_0<1$ 的合金单向凝固，其平面界面进入稳定生长阶段时，生长速度对界面前沿液相中溶质分布的影响如图6-21所示。由图可见，随着晶体生长速度的减小，进入扩散边界层的溶质总量增加；若生长速度发生波动，则要求界面前聚积的溶质量发生变化，使局部区域晶体的生长偏离稳定状态。当晶体生长速度由 R_1 突然减小到 R_2，界面前聚积的溶质量增加，析出固相的溶质含量则局部减少，固相中出现溶质贫乏区。若晶体生长的速度由 R_2 突然增大到 R_1 时，情况则相反，在固相中出现溶质富集区(见图6-22)。即由于生长速度的波动，在铸件中产生带状偏析。

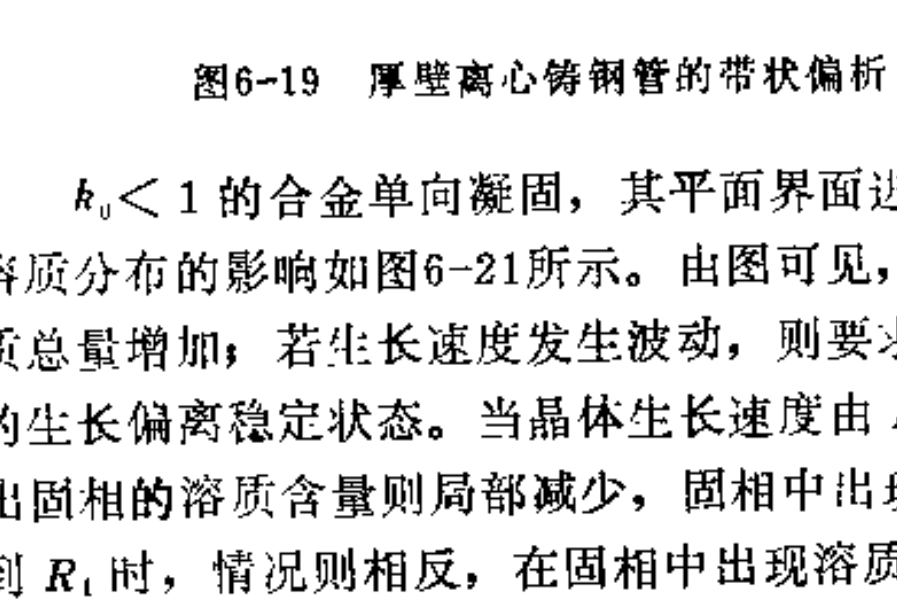


图6-21　生长速度对界面前溶质分布的影响

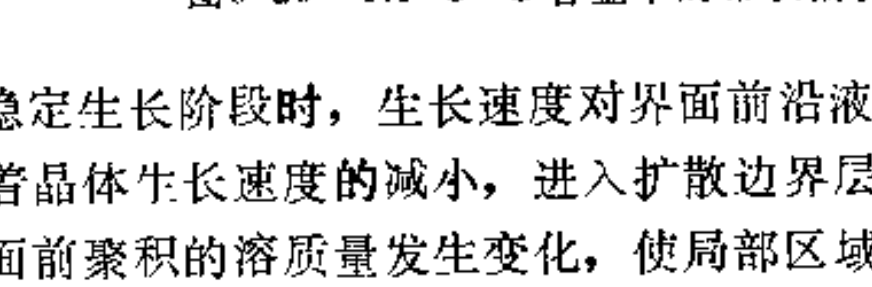


图6-22　凝固速度 R 的改变对固相中溶质分布的影响

a）长大速度由 R_1 减至 R_2　b）长大速度由 R_2 增至 R_1

当合金以树枝晶方式生长时，铸件中存在固液两相区，液体可以沿枝晶间流动。由式(6-7)可知，当合金线移动速度变化时，g 值随之变化，由前分析可知，这将导致铸件局部区域溶质平均成分的改变，而产生带状偏析。

通过以上分析可知，晶体生长形态不同时，形成带状偏析的机理是不同的。

六、重力偏析

在铸锭中经常发现底部和顶部存在着明显的成分差异。这除了是由于沿垂直方向逐层凝固而产生的正常偏析外，在许多场合，是由于固、液相之间或互不相溶的液相之间有的密度不同，在凝固过程中发生沉浮现象而造成的，故称重力偏析。

重力偏析产生在铸件凝固之前或刚刚开始凝固之际。绝大多数的合金，固相密度较液相大，所以初生晶总要下沉，所谓的“结晶雨”即指此而言，从而使铸锭上部和下部的化学成分不同。例如 Cu-Pb 合金，由于铜和铅的密度相差较大，液体存在分层现象，上部含 Cu 多，下部含 Pb 多，在浇注前即使搅拌，凝固后的铸件也会产生重力偏析。Sn-Pb 合金也易出现类似现象。

此外，铸件在凝固过程中，固液两相区内的液体存在密度差，在重力作用下，发生向上或向下流动，也形成重力偏析。

例如，一断面均匀的 Al-Cu4.5%合金铸件，水平浇注，一端设置冒口，如图 6-23 a 所示。铸件从另一端沿水平方向（x 轴方向）单向凝固，在凝固前沿的固液两相区内液体沿 x 轴方向存在温度、成分和密度差。靠近固相边界的液体含 Cu 量高，密度大，在重力作用下向下流动，导致重力偏析的产生，如图6-23 b 所示。

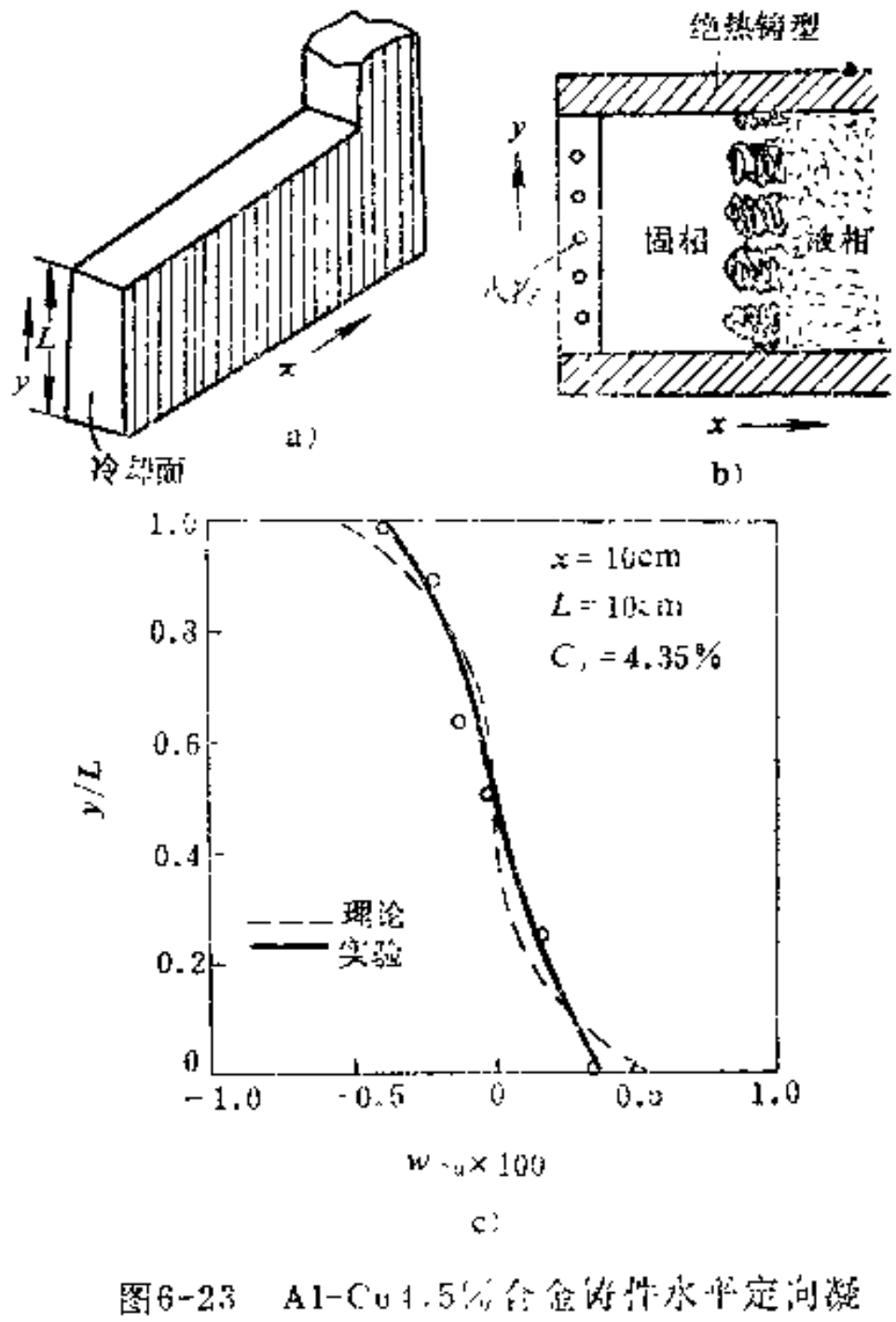


图6-23 Al-Cu4.5%合金铸件水平定向凝固的宏观偏析

在其它条件相同时，固液相之间或互不相溶的液体之间的密度差愈大，则重力偏析愈严重。因此，一些以钨、铅等重金属为溶质的合金或一些以铝镁等轻金属为溶质的合金，如何防止或减轻重力偏析是生产中的主要问题之一。加快结晶速度，机械搅拌液态金属可以减轻重力偏析。加入第三组元，形成高熔点、密度与液相相近的固相，先形成枝晶骨架，可阻止偏析相浮沉。例如，向 Pb-Sn17%合金中加入 Cu1.5%(质量分数)，首先形成 CuPb 骨架，即可减轻和消除比重偏析。

思考与练习

1. 在实际生产条件下，铸件的凝固是非平衡结晶过程，试分析溶质扩散系数 D 与溶质扩散率 α 对

枝晶偏析形成的作用。

2. 能否把枝晶偏析看成正常偏析，它与宏观正常偏析在形成过程上有何异同？

3. 试分析枝晶间液体的流动对枝晶偏析程度的影响。

4. 计算 Al-Cu4%合金铸锭在砂型中凝固时共晶体所占比例，并绘制出等浓度线的示意图。

5. 宏观正常偏析形成的条件是什么？为什么在实际生产中宏观正常偏析并不多见？

6. 根据式（6-6）计算 Al-Cu4%合金和 Al-Cu1%合金铸件表面层铜的平均含量，从计算结果分析逆偏析的形成过程。

7. 铸锭中的逆V型偏析与浓化液在枝晶间流动有关，试从影响渗透系数的因素分析逆V型偏的成因。

8. 试分析铸件凝固方式与产生宏观偏析的关系及采用离心铸造生产的铸件易产生带状偏析的原因。

9. Zn-Al28%合金铸锭为什么易产生重力偏析，应采取哪些工艺措施防止其产生？

10. 以 Cu-Zn30%和 Cu-Sn10%两种合金生产铸件，哪种合金形成第二相的可能性大？哪种合金的逆偏析倾向性大？

参 考 文 献

〔1〕 李宏春，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1982

〔2〕 戴维斯G. J，凝固与铸造，机械工业出版社，1981

〔3〕 M. C. Flemings, Solidification Processing, 1974

〔4〕 Баландин, Г. Ф., Основы теории формирования отливок в 2-х частях, машиностроение, 1979

〔5〕 Голинков. Н. И., Дендриткая ликвация в стали, металлургиздат, 1957

〔6〕 大野篤美，新訂金属凝固学，地人書館，1977

〔7〕 雄谷重夫，鋳物，No. 11, 1974

〔8〕 雄谷重夫，鋳物，No. 12, 1974

〔9〕 Дрин. М. Е, Авторабиография в металловедении, металлургиздат, 1961

〔10〕 Мовчан. Б. А. Микроскопическая неоднородность в литейных сплавах частехиздат, УССОР, 1962

〔11〕 鈴木等，鉄と鋼，63, 1977

〔12〕 松本，日本金属学会誌，32, 1968

〔13〕 梶山，鋳物，No. 5, 1975

〔14〕 Kurz. W, Metall. Trans., 12A, 1984

〔15〕 Flemings. M. C, Trans. Met. Soc. AIME, 242, 1968

〔16〕 岡本平，鋳物，No. 1, 1978

〔17〕 Menrabian. R, Met. Trans., 1: 1209, 1970

〔18〕 Kohn. A, The Iron and Steel, Inst. England, 1967

〔19〕 Flemings. M. C, In Solidification American Society for metals, Metals Park, Ohio, 1970

〔20〕 Brody. H. D, Flemings. M. C., Trans. AIME, 236: 615, 1966

〔21〕 胡汉起，金属凝固，冶金工业出版社，1985

第七章　铸件中的气体

§7-1　概　　述

一、常见气体在铸件中的存在形态

气体元素在金属中主要有三种存在形态：固溶体、化合物和气态。

若气体以原子状态溶解于金属中，则以固溶体形态存在。若气体与金属中某些元素的亲合力大于气体本身的亲合力，气体就与这些元素形成化合物。气体还能以分子状态聚集成气泡存在于金属中。

存在于铸造合金中的气体主要是氢、氧、氮及其化合物。

氢原子半径很小(0.37×10^{-10}m)，几乎能溶解于各种铸造合金中。氧是极活泼的元素，能与许多元素化合，多以化合物形态存在于铸造合金中。氮在铸钢、铸铁中有一定的溶解度，而在铝合金中几乎不能溶解。水蒸气不能直接溶解在金属中，但它是氧化性气体，能与金属反应生成氢，增加金属的吸气倾向。其它气体如CO、CO_2、碳氢化合物气体等均不能溶解在金属中。

二、气体的来源

1）在熔炼过程中，合金液直接与炉气接触，是金属吸气的主要途径。

2）炉料的锈蚀或油污、使用潮湿或含硫量过高的燃料都会导致炉气中水蒸气、氢气和二氧化硫等气体的含量增加，增加合金液的吸气。

3）合金液与铸型的相互作用，是合金吸气的另一途径。铸型中的水分（即使烘干的铸型，浇注前也会吸收水分）、粘土中的结晶水在金属液的热作用下分解、有机物的燃烧都能产生大量气体。

4）浇注系统设计不当、铸型透气性差、无足够的排气措施、浇注速度控制不当，都会使合金液在浇入型腔时发生喷射、飞溅和涡流而使空气卷入，增加合金中的气体。

三、气体溶解度的表示方法

在一定温度和该气体分压下，金属吸收气体的饱和浓度称为该条件下的气体溶解度。

气体溶解度常用100 g金属所能溶解的气体在标准状态下的体积表示，即$cm^3/(100\ g)$。有时也用质量分数表示。它们之间的换算关系是：

$$氢：\ 1.0cm^3/(100\ g)=0.9ppm$$

$$氧：\ 1.0cm^3/(100\ g)=12.5ppm$$

$$氮：\ 1.0cm^3/(100\ g)=14.3ppm$$

四、气体对铸件质量的影响

气孔是铸件中最常见的一种缺陷。它不但减小铸件的有效工作断面，还产生应力集中，成为零件断裂的裂纹源，显著降低铸件的强度和塑性。尤其是形状不规则的气孔不仅增加缺口敏感使金属的强度下降，而且还降低铸件的疲劳强度。弥散性气孔使铸件组织疏松，降低铸件的气密性。

溶解于固态金属中的气体对铸件性能和质量也有不良影响。例如，溶解在合金中的氧和氮使其强度，特别是塑性大幅度降低。溶解在钢和铜合金中的氢，易使合金产生细小裂纹而变脆。

液态金属中溶解的气体对其铸造性能也有不良影响。铸件凝固时，气体析出的反压力阻止金属液补缩，使铸件产生晶间缩松。含有气体的合金液其流动性明显降低。试验表明，含氢 0.8cm³/(100 g) 的铸铁液，其流动性为 52cm；含氢 4.1cm³/(100 g) 时，则降为 39cm。

§7-2 气体在金属中的溶解与析出

一、金属的吸气过程

金属的吸气过程是：气体分子撞击金属表面，某些气体分子离解为原子，并吸附在金属表面上，经扩散进入金属内部，最后，已溶解的气体原子在金属内均匀化。完成上述吸气过程需要一定时间，金属温度愈高，气体与金属接触的时间愈长，吸收的气体就愈多。

二、单质气体在金属中的溶解

研究表明，影响单质气体在金属中溶解度的主要因素有：与金属接触的气体中该气体的分压、温度和合金的化学成分。

1．温度和压力的影响

如不考虑金属蒸气压的影响，单质气体在金属中的溶解度与温度和压力的关系为

$$S = K_0\sqrt{P}\ \exp\left(1 - \frac{\Delta H}{2RT}\right) \tag{7-1}$$

式中 S——气体溶解度；

p——与液相平衡的气体中气体的分压；

ΔH——气体溶解热；

R——气体常数；

T——热力学温度；

K_0——系数。

当压力不变时，温度对气体溶解度的影响主要视溶解过程的热效应而定。对于溶解气体为吸热过程的金属，气体溶解度随温度升高而增加；反之，气体溶解度随温度升高而降低，如图7-1所示。

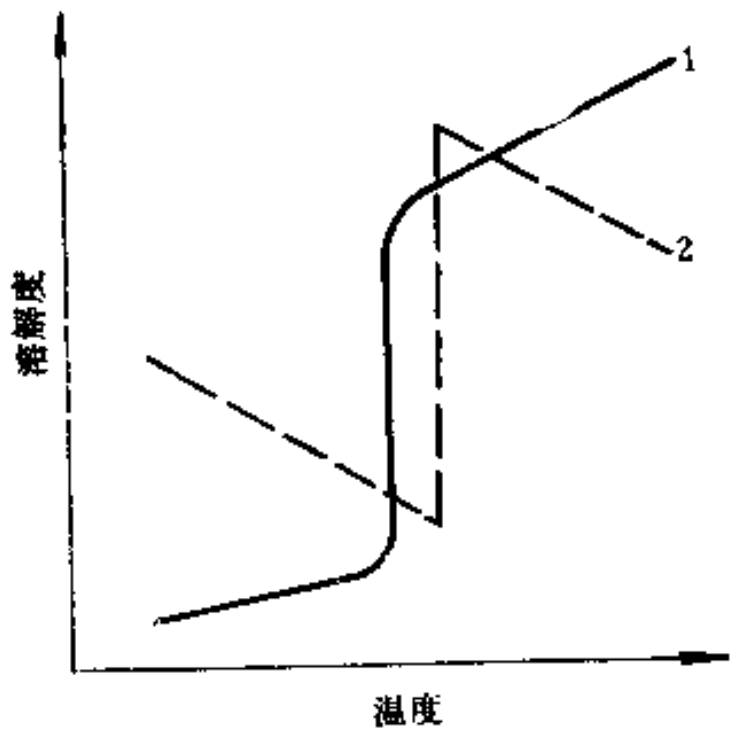


图7-1 热效应和温度与气体溶解度关系示意图

1—吸热溶解 2—放热溶解

氢在 Fe、Ni、Co、Cu、Cr、Al、Mg 等金属中溶解，以及氮在 α-Fe 中溶解是吸热过程，故在这些合金中氢、氮的溶解度随温度升高而增大（图7-2）。

氢在 Th、Ti、V、Zr、Pd等金属中溶解是放热过程，故在上述合金中氢的溶解度随温度升高而下降(图7-3)。

从图7-1和图7-2还可以看到，金属发生相变时，气体的溶解度陡然变化。气体溶解度的突变是铸件产生气孔的主要原因之一。

2．金属蒸气压的影响

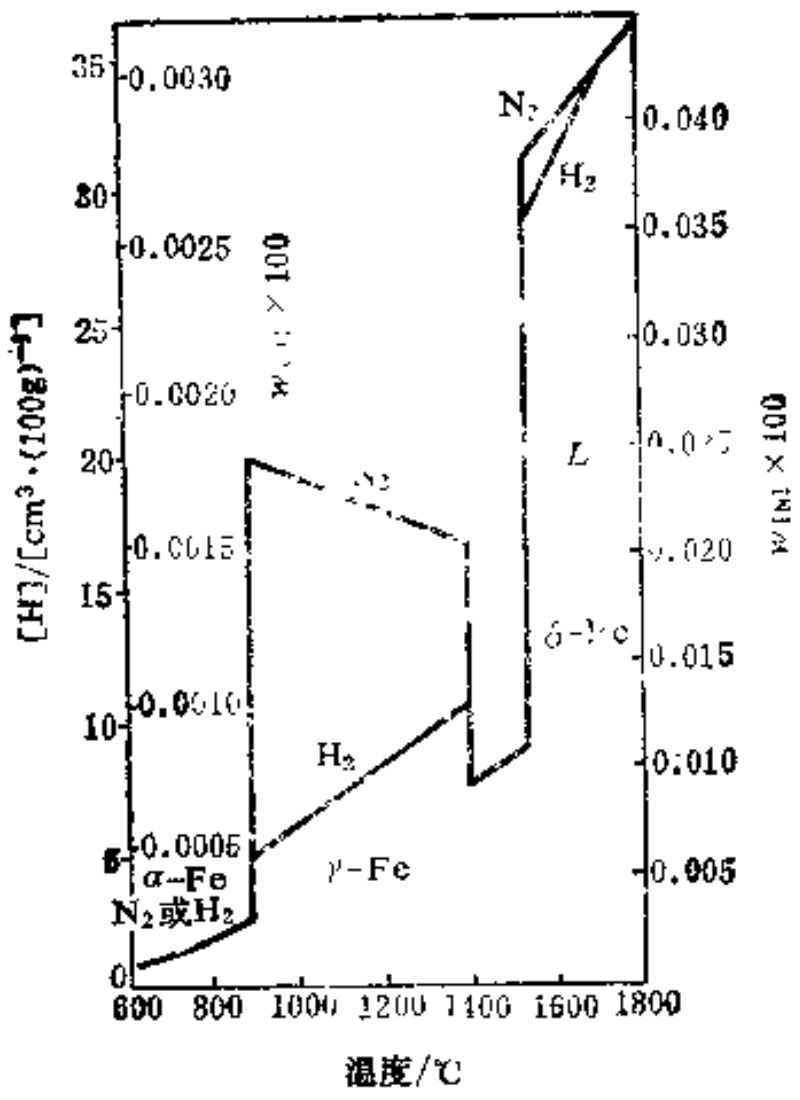


图7-2 在标准大气压下氢和氮在铁中的溶解度[6]

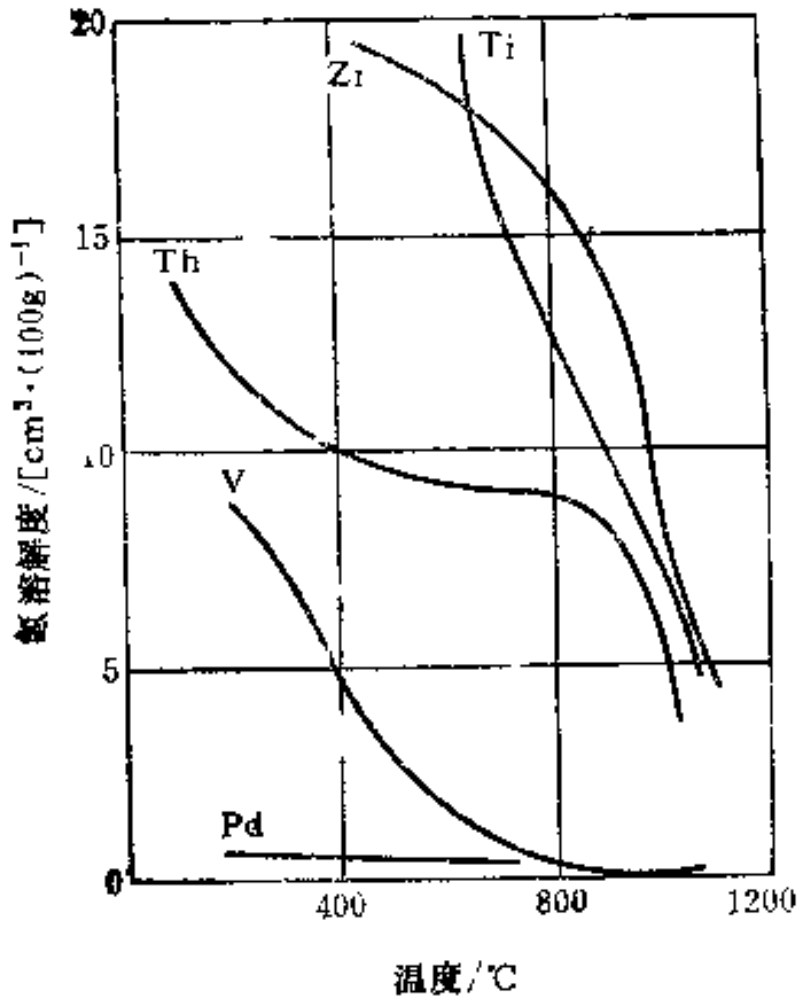


图7-3 氢在一些金属中的溶解度[8]

气体在金属中的溶解度随金属蒸气压的升高而降低。事实上，式(7-1)并不是在任何温度下都适用。当金属液温度接近沸点时，其溶解度逐渐降低，在沸点时，气体的溶解度为零，如图7-4所示。

金属蒸气压的大小标志金属挥发的难易程度，蒸气压大说明金属易挥发。镁、锌、镉等金属中，气体溶解度随金属液过热度增加有所降低；难挥发金属，如Fe-C、铜合金等，在正常过热度下，蒸气压很小，对气体的溶解度影响不大。

3. 合金成分的影响

合金中常含有多种元素，它们与气体元素相互作用，使合金液中气体的活度系数发生变化，进而影响气体的溶解度。以氢、氮在铁合金中的溶解为例，其溶解反应为：

$$1/2H_2 \rightleftharpoons [H] \qquad 1/2N_2 \rightleftharpoons [N] \tag{7-2}$$

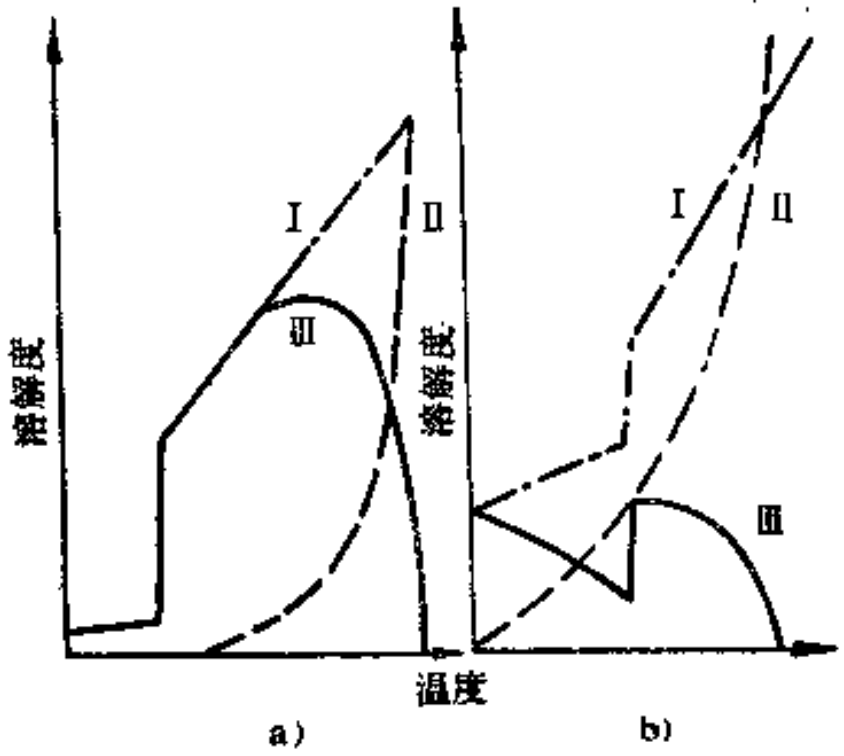


图7-4 气体在金属中的溶解度

a）难挥发金属 b）易挥发金属

Ⅰ—不考虑金属蒸气压时的溶解度 Ⅱ—蒸气压影响溶解度的减少量 Ⅲ—受蒸气压影响的溶解度

平衡常数K_H、K_N分别表示为

$$K_H = \frac{a_H}{p_{H_2}^{1/2}} = \frac{f_H[\%H]}{p_{H_2}^{1/2}}$$

$$K_N = \frac{a_N}{p_{N_2}^{1/2}} = \frac{f_N[\%N]}{p_{N_2}^{1/2}}$$

或

$$\lg[\%H] = \lg K_H + 1/2 \lg p_{H_2} - \lg f_H$$

$$\lg[\%N] = \lg K_N + 1/2 \lg p_{N_2} - \lg f_N \tag{7-3}$$

式中 a_H、a_N——氢、氮的活度；

f_H、f_N——氢、氮的活度系数；

p_{H_2}、p_{N_2}——氢、氮的气体分压。

由于受到合金元素相互作用的影响，铁液中氢、氮的活度系数不等于1，合金元素对f_N、f_H的影响可写成

$$\lg f_H = \lg f_H^{[H]} + \lg f_H^{[C]} + \lg f_H^{[Me]} + \lg f_H^{[Si]} + \cdots\cdots$$
$$\lg f_N = \lg f_N^{[N]} + \lg f_N^{[C]} + \lg f_N^{[Me]} + \lg f_N^{[Si]} + \cdots\cdots \quad (7-4)$$

显然，凡是增大氢、氮活度系数的元素，都使合金液中氢、氮的溶解度减小，反之亦然。在铁基合金中合金元素对氢、氮的活度系数和溶解度的影响如图7-5、图7-6所示。可以看出，氢、氮的溶解度均随碳、硅含量的增加而减小，随锰含量的增加而增加。

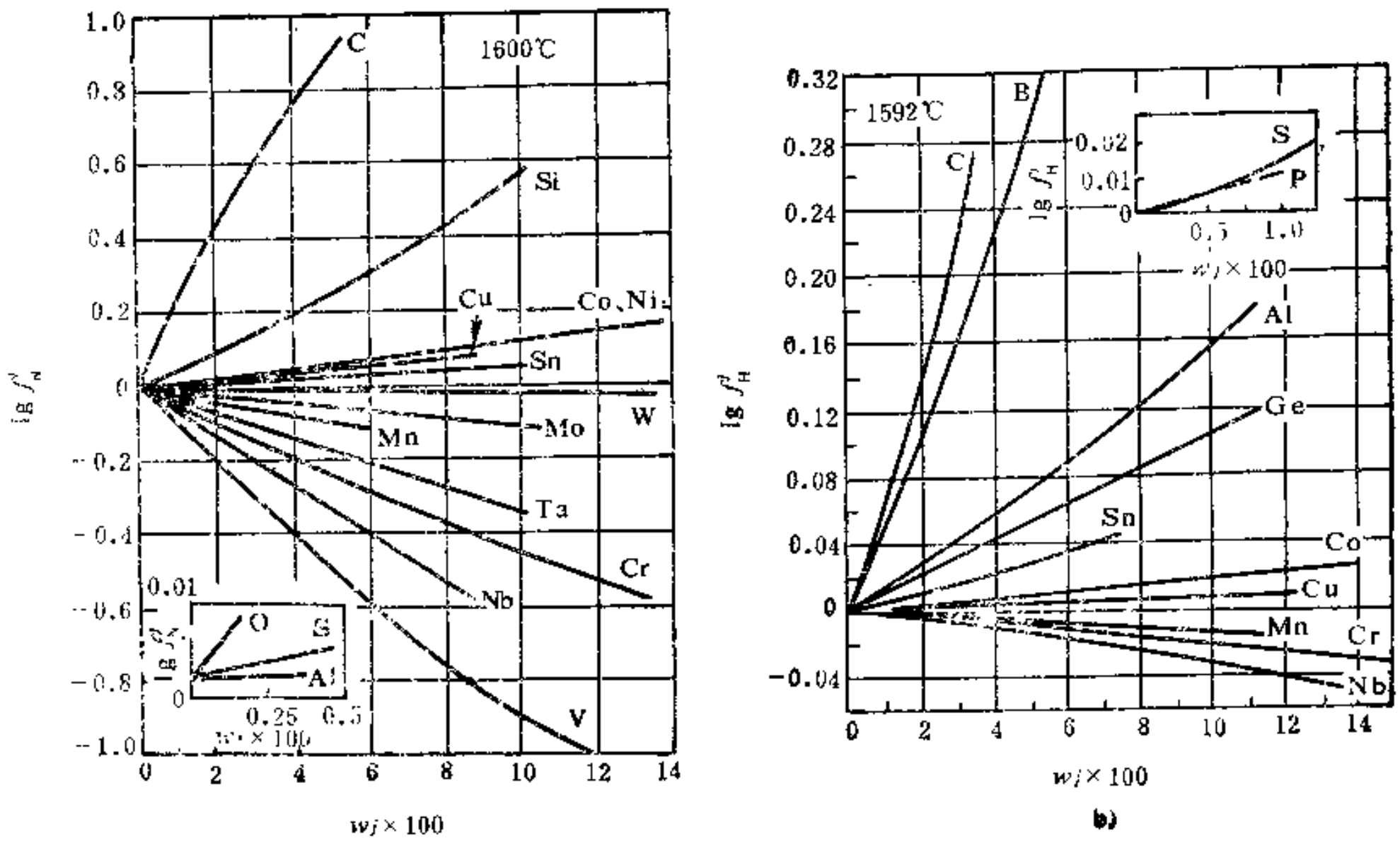


图7-5 合金元素对铁液中f_N、f_H的影响[21]

a）对f_N的影响 b）对f_H的影响

若某元素能与金属化合，生成稳定的化合物，且又不溶于该金属，形成化合物的这部分金属原子则失去吸气能力，气体的溶解度降低；若某元素能与气体化合，生成的化合物又溶于金属液中，则使气体溶解度增加。

此外，合金元素还能改变金属表面膜的性质，从而影响气体的溶解度。例如，铝合金中含有Mg、Na、Ca等元素时，合金液表面膜疏松，合金液吸气速度加快。Al-Mg合金中加入Be，合金液表面膜致密，合金液吸气速度减慢。

合金液与水蒸气接触时，其中脱氧能力强的金属元素将使水蒸气还原出氢原子，并溶解于合金液中，增加合金吸气量。例如，铁液中存在微量的铝，加速水蒸气在铁水表面分解，增加氢在铁水中的溶解。铁液中易挥发成分镁，提高铁水的蒸气压，使气体溶解度显著降低。

式中，P、P'为T、T'时金属内气体的分压力（P也是外界气体分压力）。

可见，对于溶解气体为吸热过程的合金，T'越低，气体析出分压力ΔP越大，溶解的气体越处于过饱和状态，气体越易向外界扩散，脱离吸附表面。同样，如果减少金属外部的气体压力（如真空铸造），即使温度变化不大，气体也会处于过饱和状态，溶解在金属液中的气体不断析出。

气体以扩散方式析出，只有在非常缓慢冷却的条件下才能充分进行，在实际生产条件下往往难以实现。

2. 以气泡形式从金属液中析出

气体以气泡形式析出的过程是：气泡生核、长大和上浮。

（1）气泡生核

液态金属中溶解有过饱和的气体是气泡生核的物质条件。

冶金学的研究表明，即使液态金属中溶解有过饱和的气体，在极纯的液态金属中，气泡自发生核也是十分困难的。其生核几率为

$$j = Ce^{-4\pi r\sigma/3kT} \qquad (7\text{-}7)$$

式中 C——常数；

j——单位时间内形成气泡的数目；

r——气核的临界半径；

σ——表面张力；

k——波尔兹曼常数；

T——热力学温度。

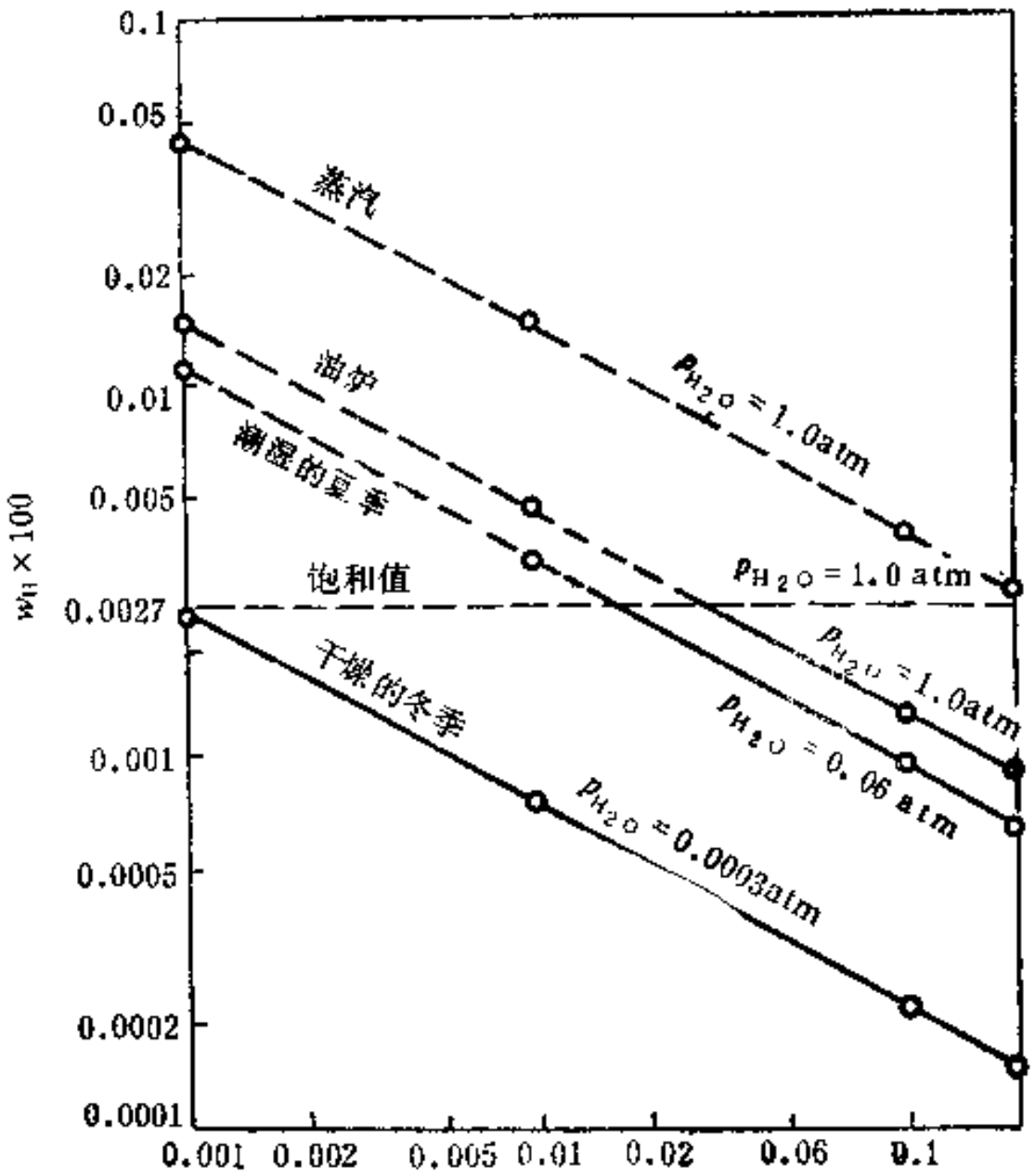


图7-7 钢液从潮气中吸氢，表现出的明显脱氧作用

注：大气压为非法定计量单位，1大气压（atm）=101325Pa

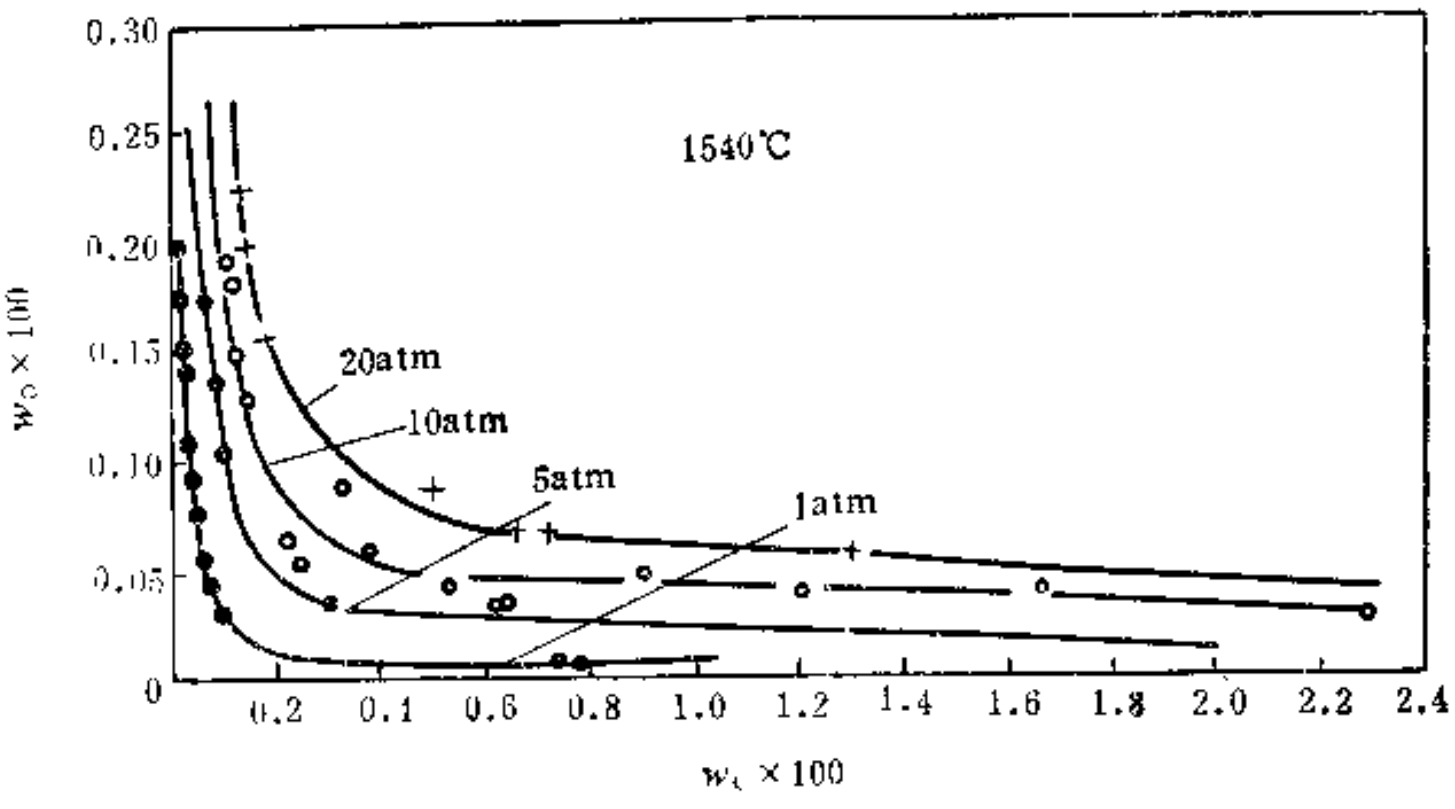


图7-8 在不同CO压力下，铁液中的C-O平衡关系

在一般条件下，j 的数值非常小。

$$e^{-4\pi r\sigma/3kT}\approx 10^{-16.2\times10^{22}}\ll 1$$

故在液态金属中气泡自发生核的几率极小。然而，铸件在凝固过程中，凝固前沿存在气体现成的表面（如未熔的固相质点，熔渣和枝晶的表面），为气泡生核提供了衬底。

设体积为V、表面积为S的气泡依附在衬底上生核，气泡生核所需能量为：

$$E=-(p_n-p_0)V+\sigma S\left[1-\frac{S_C}{S}(1-\cos\theta)\right] \tag{7-8}$$

式中 p_n——气泡内气体的压力；

p_0——液体对气泡的压力；

σ——相间张力；

θ——液体与衬底的润湿角；

S_C——吸附力作用的面积。

由式(7-8)可知，S_C/S值大的地方是气泡最有可能生核之处。当θ为任意值时，S_C/S值在枝晶根部最大，因此，在该处最有可能生成气泡核。当S_C/S比值一定时，θ角越大，气泡生核所需的能量则越小，气泡越易生核。

（2）气泡的长大

气体在液态金属中有足够大的过饱和度时，气泡生核后要继续长大。气泡长大需要满足下列条件

$$p_n>p_0 \tag{7-9}$$

式中 p_n——气泡内各气体分压的总和；

p_0——气泡所受的外部压力总和。

其中

$$p_n=p_{H_2}+p_{N_2}+p_{O_2}+p_{CO_2}+\cdots\cdots$$

式中 p_{H_2}、p_{N_2}、p_{O_2}、p_{CO_2}——气泡内各气体的分压。

阻碍气泡长大的外界压力p_0由大气压p_a、金属静压力p_h和气泡克服表面张力所构成的附加压力p_σ所组成。

即

$$p_0=p_a+p_h+p_\sigma \tag{7-10}$$

其中

$$p_\sigma=\frac{2\sigma}{r}$$

式中 σ——液体的表面张力；

r——气泡的半径。

气泡刚刚形成时，体积很小(即r小)，附加压力$\frac{2\sigma}{r}$值很大，在这样大的附加压力作用下，气泡难以长大。但在现成衬底上生核的气泡，气泡呈椭圆形，因此可以得到较大的曲率半径，降低了附加压力$\frac{2\sigma}{r}$值，有利于气泡的长大。

（3）气泡的上浮

气泡形核后，经暂短的长大过程，即脱离衬底上浮。气泡脱离衬底的能力主要取决于相间界面张力。可表示为

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \tag{7-11}$$

式中 θ——气泡与衬底表面接触角；

σ_{SG}——衬底与气泡间的表面张力；

σ_{LS}——衬底与液体间的界面张力；

σ_{LG}——液体与气泡间的表面张力。

气泡与衬底的接触形态和脱离衬底的形式如图7-9所示。当$\theta<90°$时，气泡尚未长到很大尺寸即可完全脱离衬底(图7-9 a)；当$\theta>90°$，气泡在长大过程中先有细颈产生，而后气泡才能脱离衬底，并在衬底上残留一个凸透镜状的气泡，可作为新气泡的核心。

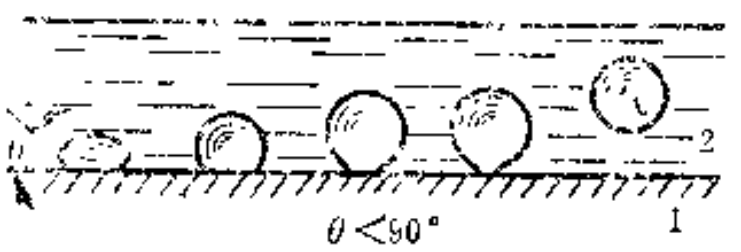


图7-9 气泡脱离衬底表面示意图
1—衬底 2—液体

根据上面的分析，$\theta<90°$时，气泡易于逸出。$\theta>90°$时，由于形成细颈过程需要时间，合金的结晶速度有可能大于气泡脱离速度，气泡来不及脱离而形成气孔。

由此不难看出，凡能减小σ_{LG}和σ_{SL}以及增大σ_{SG}的因素皆有利于气泡脱离衬底，向外逸出。

在讨论气泡脱离时，还应考虑固液界面推移速度和气泡的长大速度。固液界面推移速度较小时，气泡有较充分的时间逸出，得到无气孔的铸件。界面推移速度较大时，气泡有可能残留在铸件中，形成气孔，如图7-10所示。当晶体以枝晶方式生长时，气泡被裹入的几率增大。

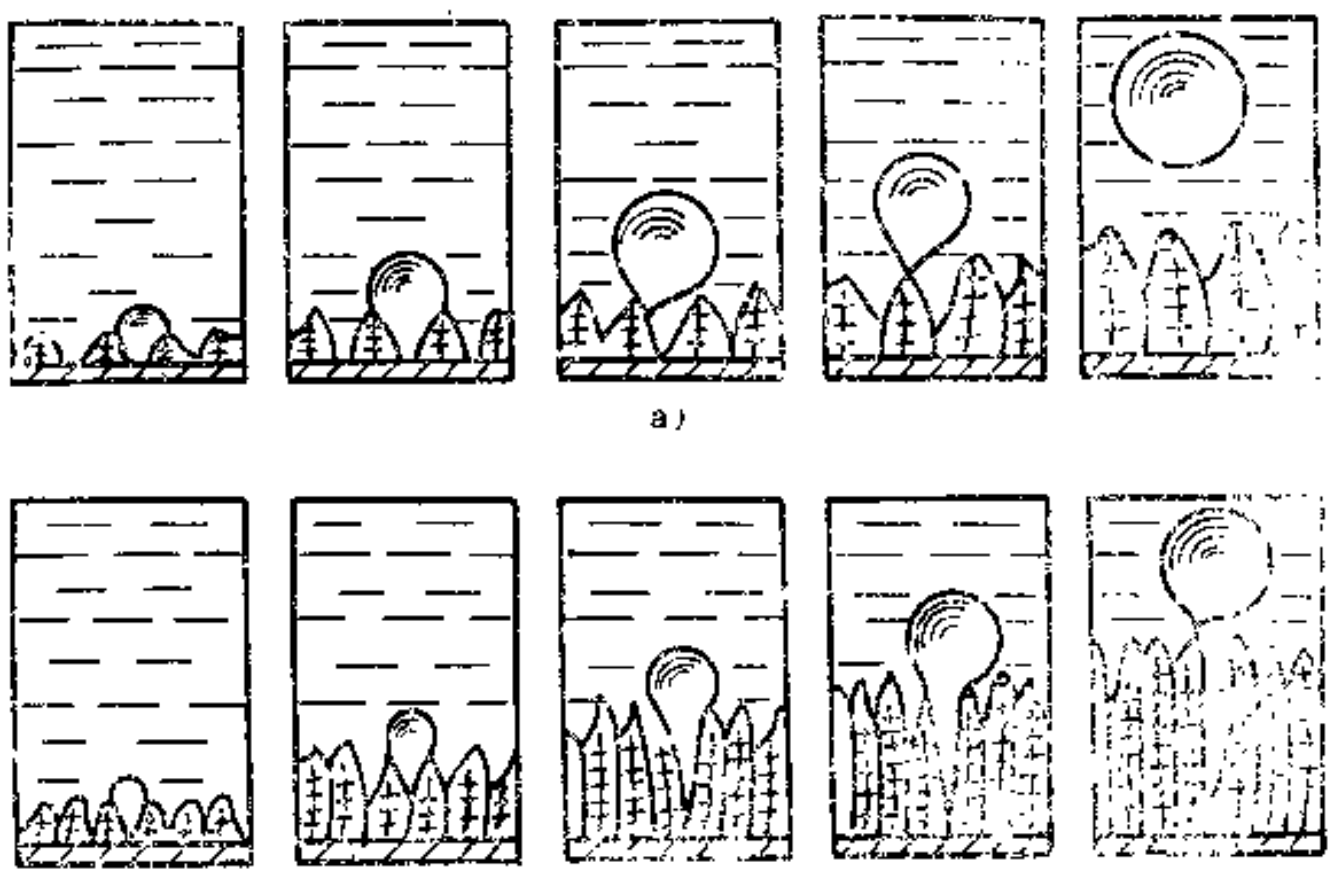


图7-10 不同结晶速度对形成气孔的影响
a）结晶速度小 b）结晶速度大

气泡脱离衬底表面后上浮。尺寸较小的气泡($r\leqslant 0.1$mm)其上浮速度可以用Stokes公式估算。气泡上浮过程中还不断地从金属液中吸收气体或两个气泡相碰合并，气泡继续长大，上浮速度也相应加快。

附着在夹杂物上生长的气泡，可能与夹杂物一起上浮、排出。

§7-3 析出性气孔

一、特征

金属液在凝固过程中，因气体溶解度下降析出气体、形成气泡未能排除而形成的气孔，称为析出性气孔。

这类气孔在铸件断面上大面积均匀分布，而在铸件最后凝固部位、冒口附近、热节中心部位最为密集。析出性气孔呈团球状(图7-11 b)、多角状(图7-11 a)和断续裂纹状(图7-12)或呈混合型(图7-13)。

析出性气孔常发生在同一炉或同一包浇注的全部或大多数铸件中。

析出性气孔主要是氢气孔和氮气孔。铝合金铸件最易出现析出性气孔，其次是铸钢件，在铸铁件中有时也会出现。铸件产生析出性气孔时，冒口或浇口的缩孔减小，严重时浇冒口顶面甚至有程度不同的上涨。

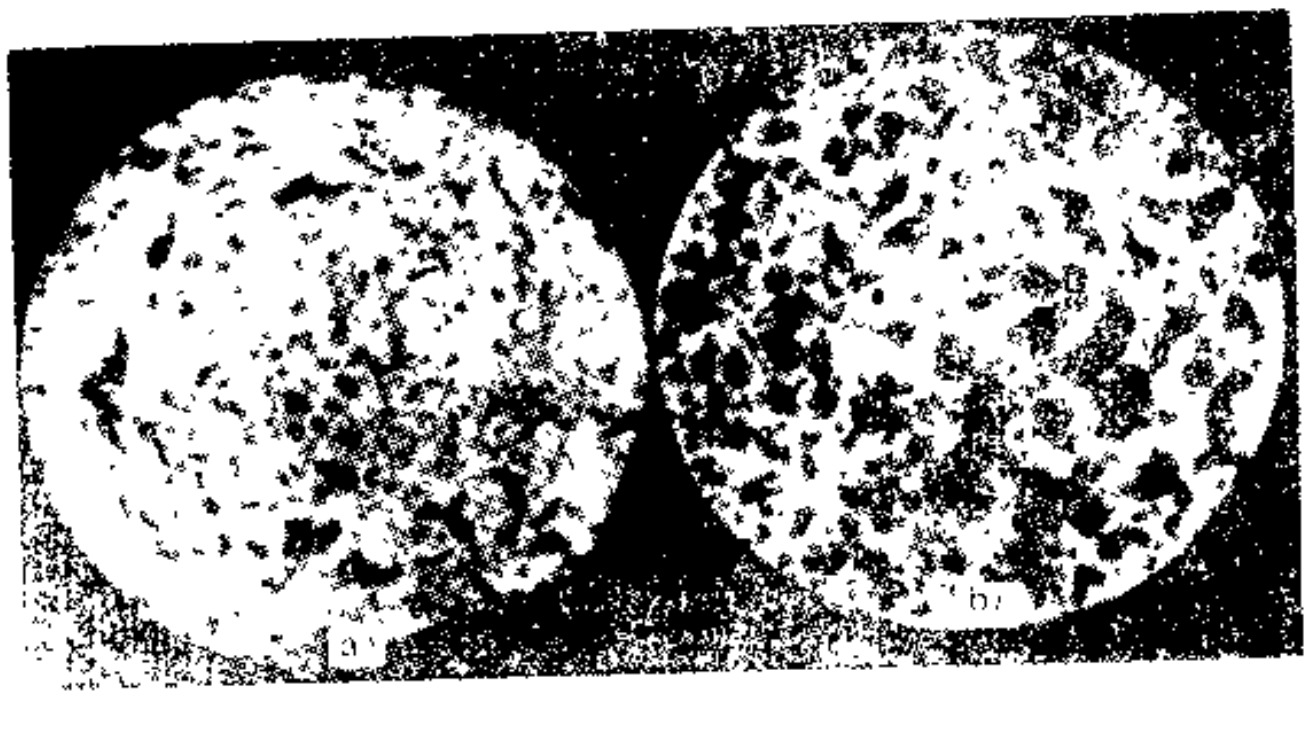


图7-11 铸件中的析出性气孔

a) 多角形，[N]：170ppm b) 团球形，[N]：320ppm

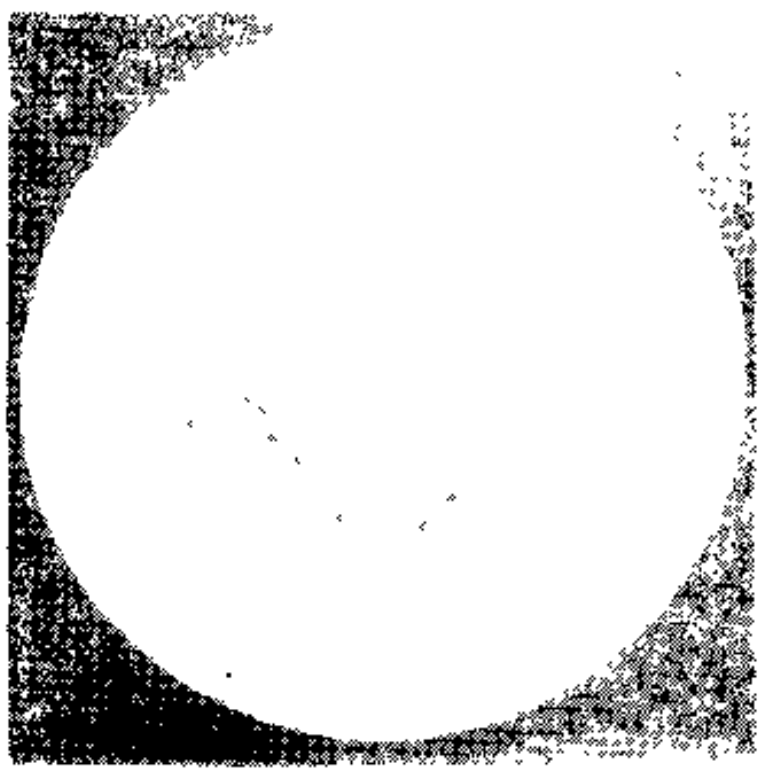


图7-12 铸铁中的断续裂纹状气孔

图7-13 铝合金中的析出性气孔(混合型)

二、析出性气孔的形成

1. 析出性气孔的形成机理

如前节所述，金属凝固时气体溶解度急剧下降。例如，纯铁从液态转变为 δ 体时，[H]的溶解度由24cm³/(100g)降至8 cm³/(100g)。在凝固过程中，液相和固相中气体溶解度的变化，同样可用溶质再分配理论加以说明。

在铸造条件下的金属凝固过程中，可认为液相中气体溶质只存在有限扩散，无对流、搅拌，而固相中气体溶质的扩散可忽略不计。这样，则可应用式(4-40)描述固-液界面前液相中气体溶质的分布。

$$C_L = C_0\left[1 + \frac{1-k_0}{k_0}\exp\left(-\frac{Rx}{D}\right)\right] \tag{7-12}$$

根据上式，气体溶质在液相中的浓度分布，如图7-14所示(此时未达到饱和浓度)，当

合金成分一定时，液相中气体溶质的分布与生长速度R、平衡分配系数k_0、扩散系数D有关。

可见，即使金属液中气体原始浓度C_0小于饱和浓度，由于金属凝固时存在溶质再分配，在某时刻，凝固过程中固-液界面处液相中所富集的气体溶质浓度将大于过饱和浓度，而析出气体。

气体溶质在凝固前沿的富集已被实验证实。将Al-Si11%合金试样进行单向凝固，经液淬后，用离子探针测定其凝固前沿氢的相对二次离子强度。氢含量越高，相对二次离子强度则越大。图7-15所示为Al-Si11%合金试样凝固前沿的氢分布。可以看出，在凝固区域中存在氢的富集，固相边界附近比液相边界附近富集得多；固相区和液相区内氢的浓度很低。

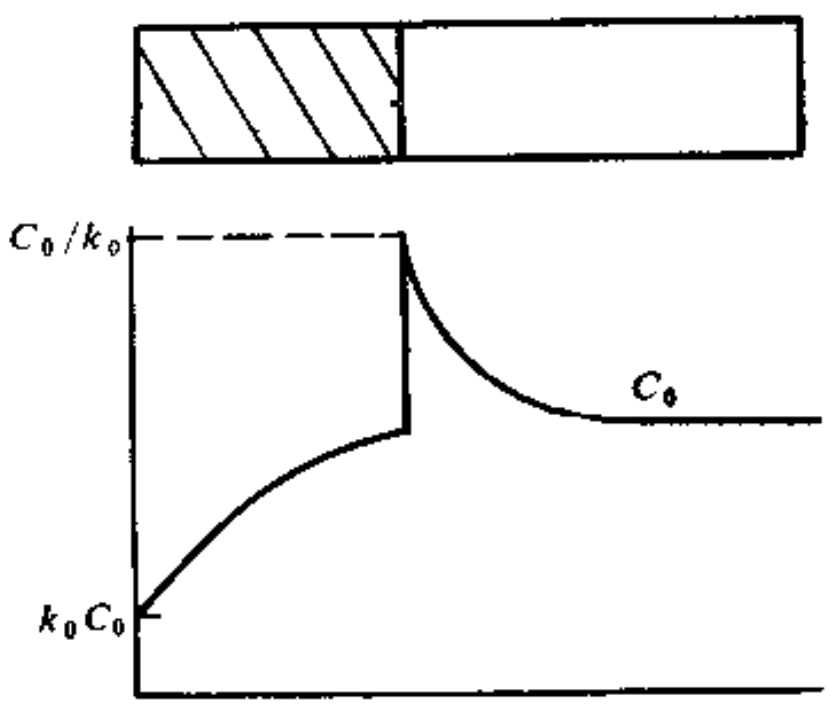


图7-14　稳定生长阶段界面前气体溶质分布

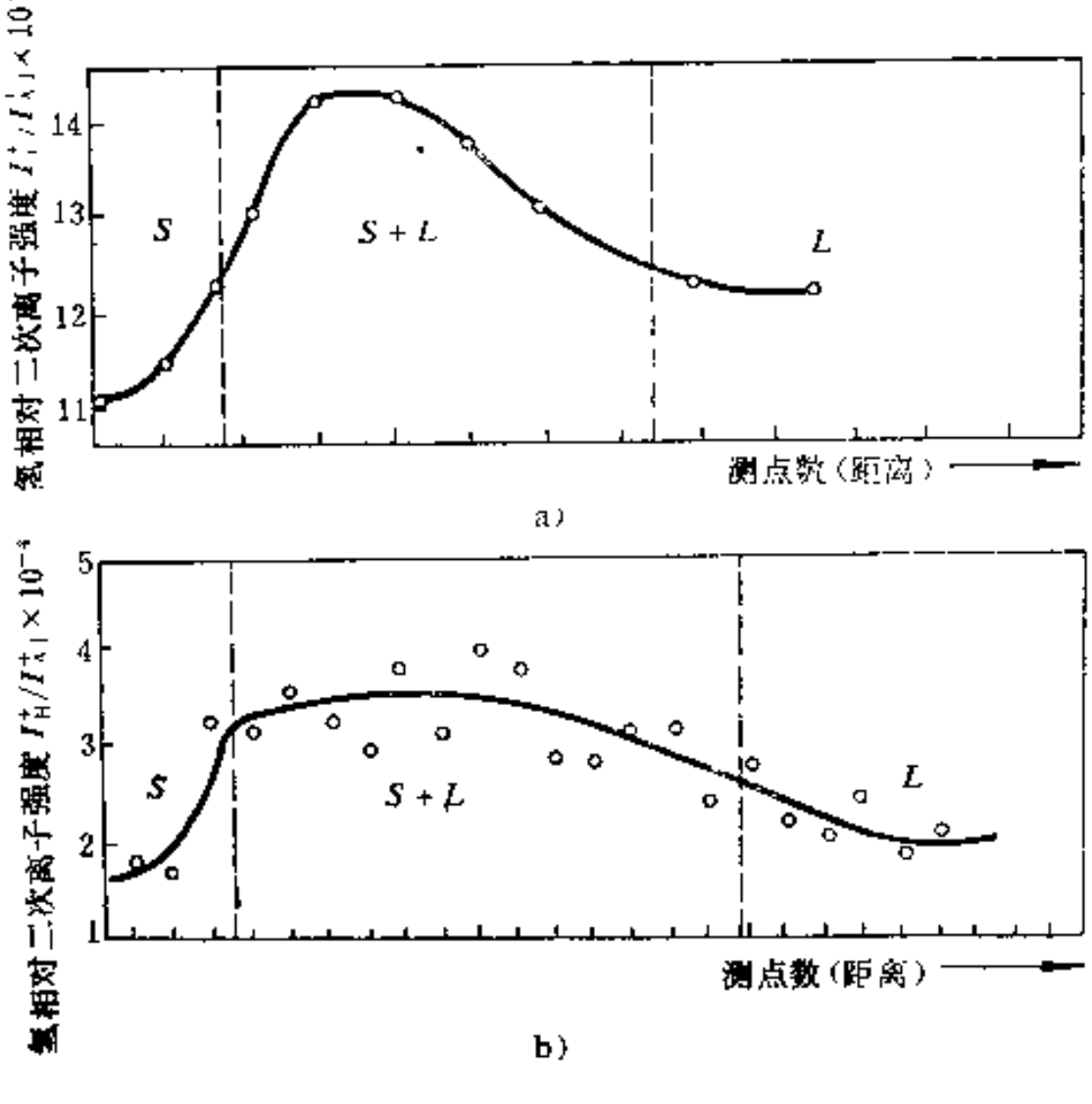


图7-15　氢在Al-Si11%合金定向凝固液淬试样中沿长度方向的分布[20]
a) R = 5cm/h　b) R = 10cm/h

根据凝固过程中氢溶解度的变化规律，所计算出的枝晶间液相中氢的分布如图7-16所示[13]。可见，在枝晶前沿特别是枝晶根部氢的浓度明显增大，比金属中氢的原始平均浓度〔H_0〕约高2倍。

晶间液体中气体的浓度随着凝固的进行继续增大，且在枝晶根部附近其浓度最大，具有很大的析出动力。同时，枝晶间也富集着其它溶质，容易生成非金属夹杂物，为气泡生核提供衬底；合金液凝固收缩形成的缩孔，初期处于真空状态，也给气体析出创造有利条件。因此，此处最容易形成气泡，而成为析出性气孔。

可见，即使注入型腔的合金液，其原始气体浓度低于饱和浓度，因凝固过程中气体溶质的再分配，在凝固后期的液相中，气体浓度仍可能过饱和而产生析出性气孔。

综上可知，析出性气孔的形成机理是，合金凝固时，气体溶解度急剧下降，由于溶质的再分配，在固-

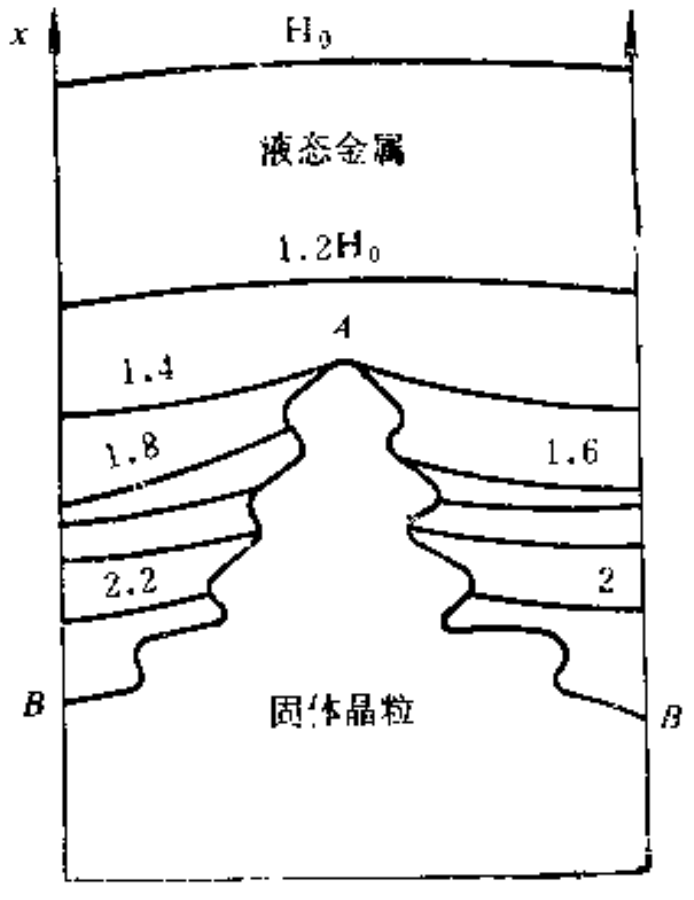


图7-16　凝固过程中某瞬时氢的分布[13]
H_0—原始平均含氢量

液界面前的液相中气体溶质富集，当其液相浓度达到时，产生很大的析出动力，在现成的衬底上气体析出，形成气泡，保留在铸件中成为析出性气孔。

2. 产生析出性气孔倾向性的判断

（1）析出性气孔的判据

可用下式判断铸件产生析出性气孔的倾向性：

$$\eta = \frac{C_L - C_S}{C_S} \quad 或 \quad \eta' = \frac{C_L}{C_L - C_S} \tag{7-13}$$

式中 η、η'——气孔判据；

C_L、C_S——合金凝固时气体在液相和固相中的溶解度。

由于$C_S/C_L = k_0$，故上式可改写为

$$\eta = \frac{1 - k_0}{k_0} \quad 或 \quad \eta' = \frac{1}{1 - k_0} \tag{7-14}$$

将 η 代入式(7-12)，并令 $x = 0$，则

$$C_L = C_0(1 + \eta) \tag{7-15}$$

可见，气孔判据 η 的物理意义是，稳定生长时凝固界面上液相的气体浓度C_L比原始气体浓度C_0所增加的倍数。表7-1为几种合金的 η 值，η 越大，气孔则越容易形成。

表7-1 氢在各种金属中的k_0、η 及 η'

金 属	C_L/[cm³·(100g)⁻¹]	C_S/[cm³·(100g)⁻¹]	k_0	η	η'
Al	0.69	0.036	0.053	17.8	1.055
Cu	6.00	2.1	0 35	1.86	1.54
Fe	23.80	14.3	0.60	0.67	2.50
Mg	26.00	18.0	0 69	0.45	3.25

（2）以临界过饱和浓度S_L判断

对每一种合金在一定铸造条件下，经试验可确定临界过饱和浓度S_L值。若合金液的含气量超过S_L，则将产生析出性气孔。S_L值与铸造条件有关，金属型铸造的S_L值比砂型铸造的大。在砂型铸造条件下，铸铁的S_L[H]为 2 cm³/(100g)，铜合金的S_L[H]为1.5cm³/(100g)，铸钢的S_L[H]为10ppm，灰铸铁的S_L[N]为20～80ppm，可供参考。

三、影响析出性气孔的主要因素

影响析出性气孔产生的主要因素为：

（1）合金液原始含气量C_0 C_0值越大，固态和液态中气体溶解度差值越大，凝固前沿液相中富集的气体浓度就越高，则越容易形成析出性气孔。因此，凡是影响气体溶解度的因素，都对析出性气孔的形成有影响。

（2）合金成分 它除影响合金的原始含气量外，还决定了合金的收缩值及结晶温度范围。收缩量大和结晶温度宽的合金易产生析出性气孔。

（3）气体的性质 氢比氮易析出且扩散速度快，氢比氮容易形成析出性气孔。

（4）外界压力p_0 外界压力越小，越易产生析出性气孔。

（5）铸件的凝固方式 若铸件以逐层方式凝固，铸件中的液体直到凝固结束前都处于大气压力和金属液静压力作用下，溶解的气体不容易析出，即使产生气泡也易于上浮排除。

在这种情况下，若产生析出性气孔，也多集中在冒口附近或热节部位，气孔呈圆形。若铸件以体积方式凝固，枝晶很早就将液体封闭，产生析出性气孔的可能性很大，所产生的析出性气孔沿铸件截面均匀分布。

四、防止析出性气孔的途径

防止产生析出性气孔的主要途径为：

1. 减少金属液的原始含气量C_0，为此：

（1）减少各种气体的来源　可根据本章第一节所述的金属吸气的途径，采取措施尽量减少或防止气体进入金属内；炉料应烘干，避免有机物污染；炉前附加物、孕育剂使用前应预热，去除水分；炉衬和浇包应充分烘干；控制型砂和芯砂的水分；限制有机粘结剂用量。

（2）控制熔炼温度　勿使金属液温度过高，以防止金属液大量吸收气体；熔炼时金属液表面加覆盖剂。

（3）采用真空熔炼。

2. 对金属液除气处理。其方法为：

（1）浮游去气　即向金属液吹入不溶气体，产生大量气泡，溶解的气体扩散进入气泡而逸出。例如，吹入惰性气体、氮气、加入氯盐，使铝液中生成$AlCl_3$气泡。

（2）真空去气。

（3）氧化去气　对不易氧化的金属液如铜合金，根据氧和氢在铜液中溶解度的相互制约关系，采用“氧化熔炼法”，先吹氧去氢，然后再脱氧。

（4）冷凝除气　金属液首先缓慢冷却到凝固温度，然后迅速加热至浇注温度，再浇注。

3. 阻止气体析出。其方法为：

（1）提高铸件冷却速度　对易形成析出性气孔的铝合金铸件尽量采用金属型铸造。

（2）提高金属凝固时的外压　将浇注铝合金的铸型放进4～6 atm的压缩空气室中凝固，可有效地减少或消除铸件中的气孔。

§7-4　反应性气孔

一、特征

金属液与铸型之间、金属与熔渣之间或金属液内部某些元素、化合物之间发生化学反应所产生的气孔，称为反应性气孔。金属与铸型间反应生成的气孔通常分布在铸件皮下1～3 mm（有时只在氧化皮下）处，经加工或清理暴露出来，故又称皮下气孔。皮下气孔有球状、梨状(图7-17)，孔径约1～3 mm；但多呈长条状垂直于铸件表面，深度可达10mm左右。图7-18为白口铸铁件皮下气孔的纵剖面，邻近气孔表面有脱碳层。皮下气孔表面光滑，呈银白色或金属亮色。

另一种反应性气孔，是金属内部组元之间或组元与非金属夹杂物发生化学反应产生的蜂窝状气孔，呈梨状或团球状，分布均匀(图7-19)。

二、金属与铸型间的反应性气孔（皮下气孔）

皮下气孔可分为氢气、氮气和一氧化碳为主的皮下气孔。

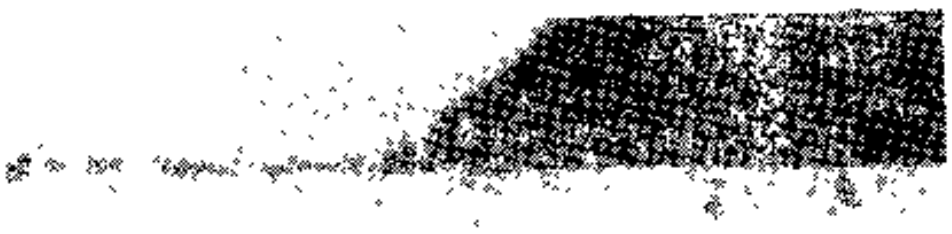


图7-17　球墨铸铁件皮下气孔

图7-18　白口铁铸件皮下气孔（被氧化皮覆盖）

1. 氧气孔

浇注后，在金属液热作用下，铸型中的水分迅速蒸发并与金属液中的某些组元反应

$$m[\mathrm{Me}] + n\mathrm{H_2O_g} \longrightarrow \mathrm{Me_mO_n} + n\mathrm{H_2} \qquad (7\text{-}16)$$

Me 为能和水蒸气反应的元素，例如 Fe-C 合金中的 Fe、C、Si、Mn、Al 等都能与 $H_2O_{(g)}$ 反应，生成相应的氧化物和 H_2。与此同时，铸型中的自由碳及有机物燃烧、某些物质分解，在铸型与金属液的界面上生成大量的气体，气体的主要成分为 H_2、CO_2、CO、N_2等。例如，含 3 %煤粉的湿型中，浇注铸铁时，浇注后80～240 s 铸型中气相的成分为 $\varphi_{CO_2}=1\%$，$\varphi_{CO}=32\%$，$\varphi_{H_2}=52\%$[7]。

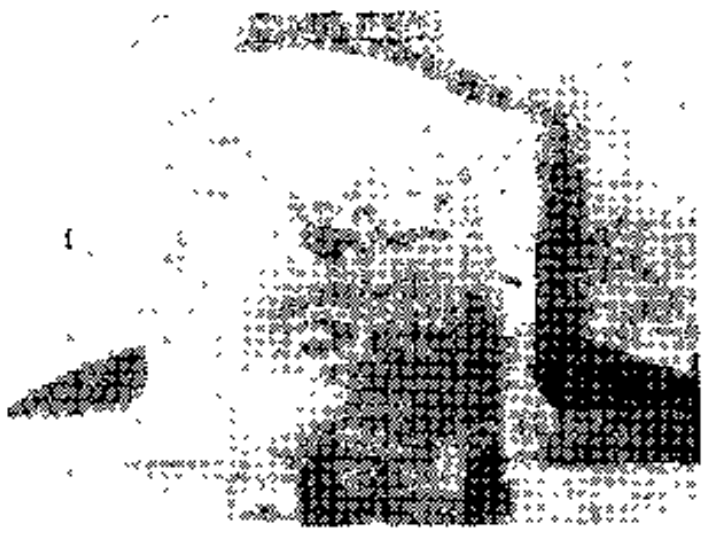


图7-19　铸钢件反应性气孔
（脱氧不完全引起）

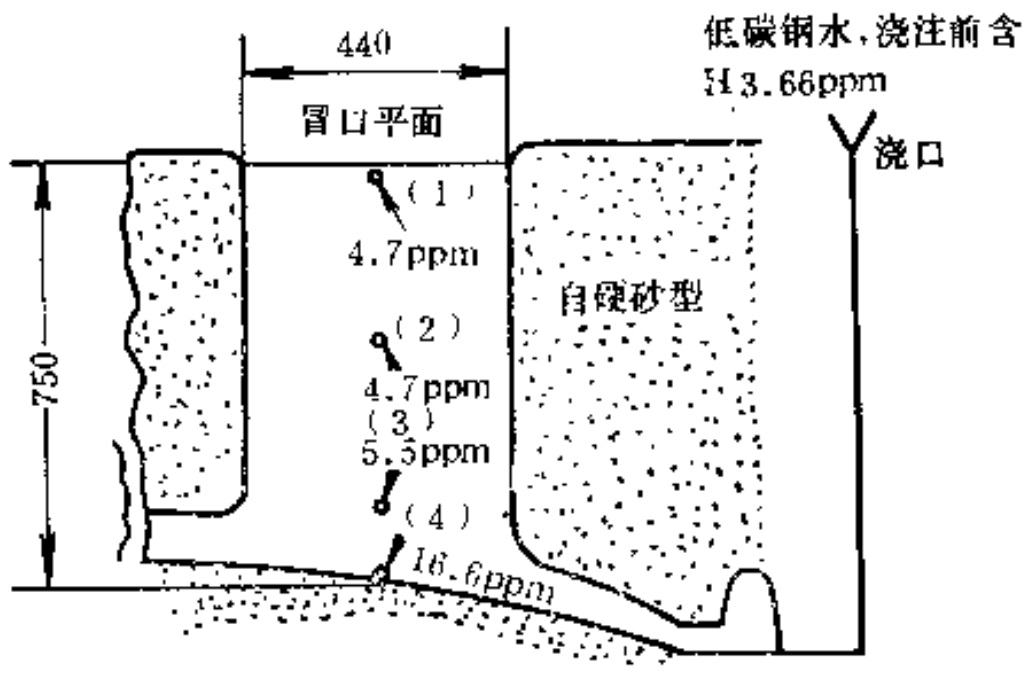


图7-20　在浇注 5 min后铸型内钢水的含氢量[21]

经上述反应生成的氢，一部分通过铸型逸出，另一部分则向金属液中扩散，使金属液表面层氢含量急剧增加。有人测得浇注 5 min后，型腔内钢水中的氢分布如图7-20所示。铸件表面层钢液含氢量高达16.6ppm(原始含氢量为3.66ppm)。

在铸件开始凝固时，形成一固相薄壳。由于溶质再分配，氢在凝固前沿的液相中富集，形成氢的过饱和浓度区，该区存在的 Al_2O_3、MnO、等固相质点，均能使氢依附其表面上生核成为气泡核心。气泡一旦形成，溶解在液相中的其它气体向气泡扩散，并伴随着凝固前沿的推移，气泡沿枝晶间长大。但有人认为[15]，氢气孔是以 CO 或溶解在金属液中的[H]和[O]反应生成的水蒸气作为核心。

可见，氢气孔的生成，既与合金液原始含气量有关，也与浇注后吸收的氢量有关，而后者对氢气孔的生成敏感性更大。

薄壁铸件凝固速度快，表面很快形成固相壳，金属液与铸型相互作用的时间短，表面层吸收的氢量较少，不易产生皮下气孔。厚壁铸件凝固速度较慢，吸收的气体有足够时间向内扩散，气体溶质在整个截面上分布趋于均匀。如果合金液原始含气量较低，则不易产生皮下气孔。对于中等壁厚的铸件，合金液与铸型相互作用的时间较长，且吸收的气体又不能充分向铸件内部扩散，其表面层形成含气量较高的气体溶质富集区，在以后的凝固过程中，有可能产生皮下气孔。因此，皮下气孔对铸件壁厚十分敏感。

2. CO 气孔

钢液脱氧不良，残留的FeO或钢液与型腔表面的水蒸气反应生成的FeO与碳发生如下反应

$$[FeO]+[C]=Fe(l)+CO\uparrow \tag{7-17}$$

生成的CO气体对皮下气孔的产生有重要作用。但目前对CO气体在形成皮下气孔中的作用，在认识上仍有分歧。

有人认为CO可以成为氢皮下气孔的核心，即CO气泡形成后，溶解于钢液中的氢、氮向气泡内扩散，气泡长大，成为皮下气孔。即CO是皮下气孔的生成源。

另一种认识是，经反应生成的CO是形成皮下气孔的主要原因，它可直接形成皮下气孔。

3. 氮气孔

在含氮树脂砂中常出现以氮气为主的皮下气孔。例如[N]超过120ppm时，白口铁铸件出现严重的气孔[24]。这类气孔是由于树脂砂中树脂分解的氮溶解在金属液中，在凝固时析出所致。

皮下气孔的形状与铸件的凝固特点有关。铸件表面为柱状晶时，气泡沿晶界长大，则形成长条状皮下气孔。

尽管目前对皮下气孔的成因仍未完全认识清楚，但形成皮下气孔的共同特点是：

1）铸型水分含量高、透气性差，采用含氧量高的树脂砂；

2）金属液原始气体含量高，钢水脱氧不良；

3）中等壁厚的铸件：球铁铸件壁厚在8～15mm，灰铁铸件壁厚在10～25mm；

4）合金中含有易氧化成分，如铁液中含铝、镁及稀土元素；钢液中含铬；铜液含铝、锰、锌；

5）熔点较高的合金，如铸钢、铸铁、铜合金；浇注温度高也易出现皮下气孔。

三、金属液内反应性气孔

这类反应性气孔有两种：金属液与熔渣相互作用生成的渣气孔；金属液内成分之间作用形成的气孔。

1. 渣气孔

浇注前由于未排除净而残留于金属液中的熔渣，以及浇注过程产生的二次氧化渣，其中含有的自由氧化物(如FeO)，与液相中富集的碳在高温下发生反应：

$$(FeO)+[C]\rightarrow Fe+CO$$

如果碳和(FeO)的活度较小时，上述反应很微弱，不足以引起气孔。若碳和(FeO)含量较高时，则可能形成渣气孔。

铁水中的石墨相与(FeO)也发生反应：

$$(FeO) + C_{\text{石墨}} \rightarrow Fe + CO$$

上述反应产物CO气体依附在(FeO)熔渣上，即形成渣气孔。因此，渣气孔的明显特点是，气孔和氧化性熔渣依附着。

对于石灰石砂型，若砂粒落入钢液中，则发生：

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$CO_2 + Fe \rightarrow FeO + CO$$

以上反应产生的气孔有白色的CaO和FeO残渣。它是石灰石砂型浇注铸钢铸件常见的一种缺陷。

2. 金属液中元素间反应性气孔

（1）碳氧反应性气孔　若钢液脱氧不良，或铁液严重氧化，溶解的氧与金属液中的碳反应：

$$[FeO] + [C] \rightarrow [Fe] + CO\uparrow$$

生成的CO气泡使金属液沸腾。由于铸件凝固较快，许多CO气泡未及浮出铸件表面，而形成气孔。CO气泡上浮过程中，也向其中扩散氢、氮等气体而长大，所以可见到浇冒口上涨和冒泡现象。这种气孔多呈蜂窝状。

（2）氢-氧反应性气孔　金属液中溶解的氢和氧析出，结合成H_2O气泡，若铸件凝固前未来的及浮出，则成为气孔。它多分布在铸件上部和热节处。这种气孔常见于还原性气氛中熔炼的铜合金。

（3）碳-氢反应性气孔　铸件最后凝固部位的偏析液相中，含有较高浓度的[H]和[C]，凝固过程中形成CH_4气泡，产生局部性气孔。这种气孔多见于铸钢件的中心部位。

综上所述可见，反应性气孔是多种因素造成的，并呈现多种类型。因此，必须结合具体条件分析，采取相应的预防措施。

四、反应性气孔的防止

1. 合金方向

尽量降低合金液的含气量，严格控制合金中氧化性较强元素的含量，如球铁中的镁及稀土元素，应在保证石墨球化的前提下，尽量减少用量；铸钢比铸铁易溶解氧，可用过量的铝脱氧，以减少FeO。铸铁含碳高，不易氧化，但含微量的铝(质量分数为0.01～0.1%)时则提高了铁水氧化性，则容易产生皮下气孔。适当提高浇注温度，型内气体的含量和压力随之增加，但能降低铸件的凝固速度，有利于气体浮出，可减少和防止皮下气孔。

2. 铸型方面

要严格控制型砂水分，对于重要铸件，可采用干型或表面干型。含氮树脂砂要尽量减少尿素含量和乌洛托品的加入量，铸型要有良好的透气性。湿砂型中添加适量的煤粉、重油等附加物，以增加型内还原性气氛，使界面形成一层保护膜，防止金属液氧化。在生产球铁件时也可向型腔撒入少许冰晶石粉。冷铁必须严格清理、除锈。

思考与练习

1. 试分析常见气体以不同形态存在时，对铸件质量的影响。
2. 试从溶解热力学和动力学两方面分别讨论影响气体溶解度和气体含量的因素。

3. 在铸件形成过程中气体的不平衡析出是怎样产生的？合金液中气体含量低于饱和溶解度时，能否产生析出性气孔，如何防止？

4. 试从相变理论讨论气体的生核、生长过程，并阐述衬型的湿润角对气泡生核和脱离的影响。

5. 在潮湿地区或雨季，铝合金、铜合金铸件因产生析出性气孔缺陷而大量报废，试分析其原因，及防止措施。

6. 皮下气孔与析出性气孔的形成过程有何异同？

7. 气缸盖（HT200）因存在气孔而泄漏，用电子探针检查发现气孔壁 Al、Si、Mn、Ca 等元素含量较高，试判断该气孔的性质和产生途径。

8. 在 1600℃的钢液中，含[H]=13cm³/(100 g)，含[N]=0.035%，试分别计算钢液中氢、氮的析出压力。

9. 设钢液在 1600℃含[O]分别为 400ppm 和 90ppm 时，若空气中的水蒸气含量为 5%，试计算钢液中的[H]含量。

10. 铸件中的皮下气孔有哪些共同特点？说明什么？皮下气孔形成过程分哪几个阶段？在每个阶段哪些因素起主导作用？

参 考 文 献

〔1〕 十四院校铸造专业教材联合编写组，铸造工艺学（工艺基础部分），1977

〔2〕 铸造工艺基础联合编写组，铸造工艺基础，北京出版社，1979

〔3〕 南京工学院，铸造合金原理，中国工业出版社，1961

〔4〕 АНСССР, Газы в Литом металле, Наук, 1964

〔5〕 АНСССР, Взаимодействия литейн. й формы и отливок, Наук, 1962

〔6〕 Медведев Я. И. Газы в литейной форме, Машиностроение, 1965

〔7〕 鹿取一男，鋳造工学，コロナ社，1978

〔8〕 千千岩健儿，鋳造工学，朝倉書店，1966

〔9〕 Jakson. W. J., Gases in steel, 1973

〔10〕 Flemings. M. C., Solidification processing, 1974

〔11〕 Compbell. J, pore nucleation in solidifying metals, The solidification of metals, The iron and steel institute, 1969

〔12〕 李庆春，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1982

〔13〕 Стеренгон Ю. А., Автоматическая сварка, No. 1, 1972

〔14〕 Похолин. Н. К. 焊缝中的气体，机械工业出版社，1977

〔15〕 斯浮得达. J. M.，铸造金属中的气体，机械工业出版社，1984

〔16〕 品田，轻金属，No. 6, 1986

〔17〕 品田，轻金属，No. 7, 1980

〔18〕 品田，轻金属，No. 8, 1983

〔19〕 岗本平，铸物，No. 1, 1978

〔20〕 何宝明，稀土对铝硅合金定向凝固界面前沿溶质扩散分布的影响，全国铸造凝固研讨会，1986

〔21〕 雷永泉，铸造过程化学，新时代出版社，1984

〔22〕 Фрумин. И. И. Автоматическая электродуговая, наплавка, 1961

〔23〕 Dawson. J. V. Trans. AFS, V. 73, 1965

〔24〕 Heine. R. W., Trans, AFS. V. 66, 1953

第八章　铸件中的非金属夹杂物

§8-1　概　　述

一、非金属夹杂物的分类

铸件中的非金属夹杂物分为以下五类：

1）简单氧化物　如FeO、CuO、Al_2O_3、MnO、SiO_2等；

2）复杂氧化物　通常用$AO \cdot B_2O_3$表示，如$MnO \cdot Al_2O_3$、$MnO \cdot Fe_2O_3$、$FeO \cdot Al_2O_3$等，这类夹杂物又称尖晶石；

3）硅酸盐　通用化学式为$lFeO \cdot mMnO \cdot nAl_2O_3 \cdot pSiO_2$，其中$l$、$m$、$n$、$p$为系数；

4）硫化物　如FeS、MnS和稀土硫化物；

5）氮化物　如VN、TiN、AlN等；

前三类非金属夹杂物统称为氧化夹杂物。

二、非金属夹杂物的来源

铸件中的非金属夹杂物主要来源于：

1）脱氧、脱硫产物，特别是一些密度大的脱氧产物未及时排除；

2）随着金属液温度的降低，硫、氧、氮等元素的溶解度相应下降，达到过饱和，这些过饱和析出的组元常以低熔点共晶或化合物的形式残留在金属中。

3）金属与外界物质相互作用生成的非金属夹杂物，如金属料表面的粘砂、锈蚀、焦炭中的灰分熔化后成为熔渣，炉衬和浇包受金属液侵蚀生成的非金属夹杂物；

4）金属液被大气氧化生成的氧化物。

前两类非金属夹杂物称为内生夹杂物，后两类夹杂物称为外来夹杂物。

内生夹杂物的类型和组成取决于金属的熔炼工艺与合金成分。外来夹杂物多为成分复杂的氧化物，其尺寸较大，形状多呈多角形，分布无规律。

三、非金属夹杂物对铸件质量的影响

1. 对机械性能的影响

宏观夹杂物对机械性能的影响显而易见，但是，各种“合格”铸件中通常不可避免地含有约$10^7 \sim 10^8/cm^2$数量级的微观夹杂物，对铸件的机械性能有很大的影响。图8-1为氧化夹杂物对钢冲击韧性的影响。可以看出，随着氧化夹杂数量的增多，冲击韧性（a_K值）明显下降。

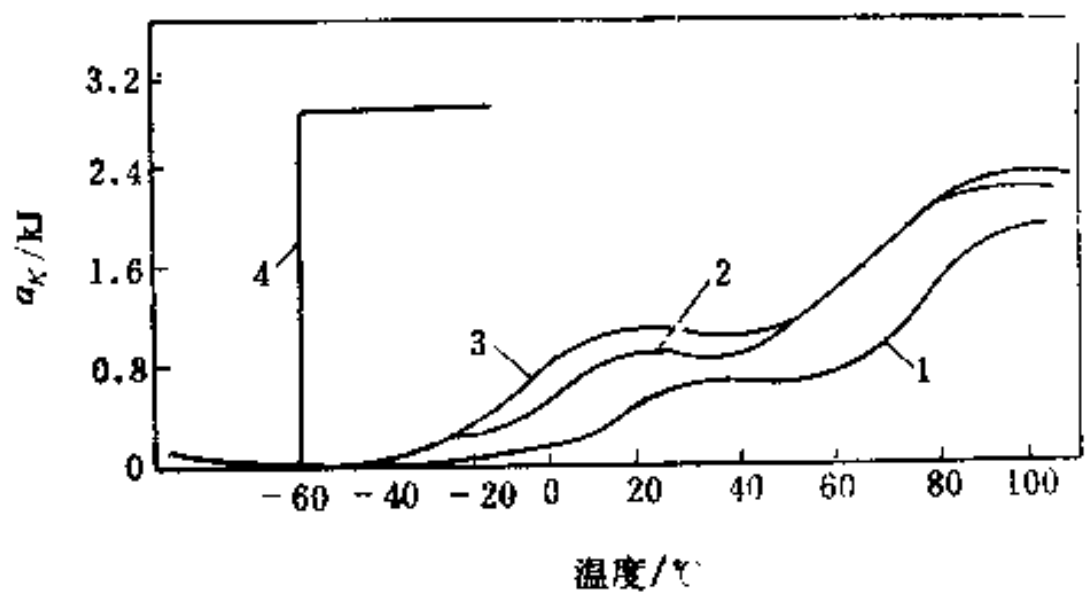


图8-1　氧化夹杂物对钢冲击韧性的影响

1—富氧大气熔炼　2—大气熔炼　3—氩气保护　4—真空熔炼

夹杂物还使材料的疲劳极限降低。试验表明，夹杂物的尺寸对材料疲劳极限的影响尤为显著：夹杂物越粗大，材料的疲劳极限越低。据统计，汽车零件的断裂，90%是由疲劳裂纹造成的，其裂纹源为非金属夹杂物。尖角形的夹杂物引起应力集中，促使微裂纹的产生，加速零件破坏。

2. 对铸造性能的影响

金属液中含有固体夹杂物时，其流动性显著降低。

分布在晶界上的低熔点夹杂物是铸件产生热裂纹的主要原因之一。低熔点夹杂物（如钢中的FeO）促进铸件产生微观缩孔和气缩孔（图8-2）。

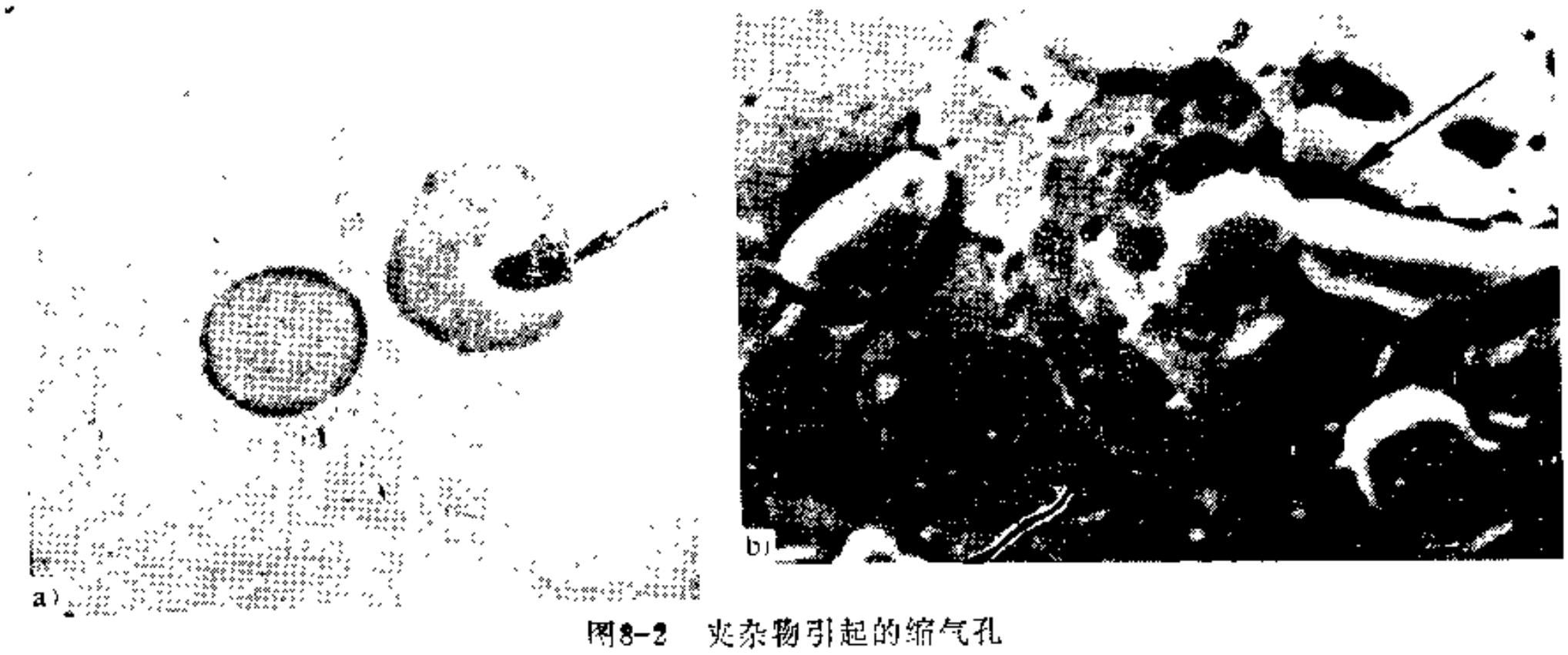


图8-2　夹杂物引起的缩气孔

a）钢中FeO产生的缩孔　b）可锻铸铁中MnS产生的缩气孔

在某些情况下，铸件中的非金属夹杂物对铸件质量有良好作用。例如，钢中的氧化物、碳化物和铸铁中的磷共晶能提高材料的硬度、增加耐磨性。钢中微量的钙和硫形成球形硫化物，分布在晶内，对机械性能影响不大，却能改善钢的切削性能。有些难熔的非金属夹杂物可成为非自发结晶的核心，细化铸件的宏观组织。

§8-2　非金属夹杂物的生成

一、非金属夹杂物生成的热力学条件

从液态金属中析出的非金属夹杂物，可以借助现代实验手段进行鉴定，诸如：电子探针、X射线衍射和化学分析等；也可以从理论上进行分析，预测某些夹杂物生成的可能性、热力学条件和生成顺序。

从溶有非金属元素的金属液中生成非金属夹杂物，其化学反应方程式为

$$m[\mathrm{Me}]+n[\mathrm{C}]\rightleftharpoons \mathrm{Me}_m\mathrm{C}_n$$

在标准条件下，生成的标准自由能

$$\Delta F^0 = A + BT \tag{8-1}$$

式中　Me、C——金属和非金属元素；

$\mathrm{Me}_m\mathrm{C}_n$——生成的非金属夹杂物；

A、B——系数；

T——热力学温度。

图8-3为几种常见的氧化物、硫化物和氮化物的生成标准自由能ΔF^0与温度的关系。ΔF^0是衡量化合物稳定性的标准。化学反应进行的条件是$\Delta F^0 < 0$，ΔF^0越负，Me与C的化学亲合力越强，化合物Me_xC_y则越稳定。在标准条件下，可利用ΔF^0判断反应进行的可能性、方向和限度。

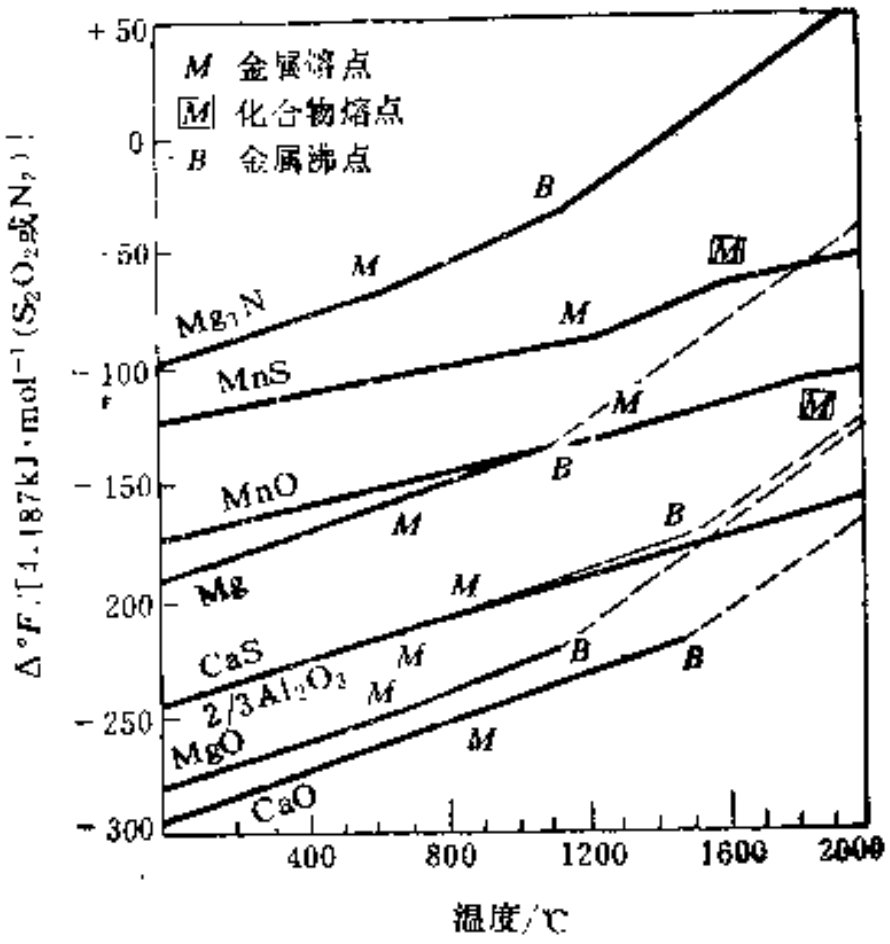


图8-3 氧化物、硫化物、氮化物的标准生成自由能-温度图

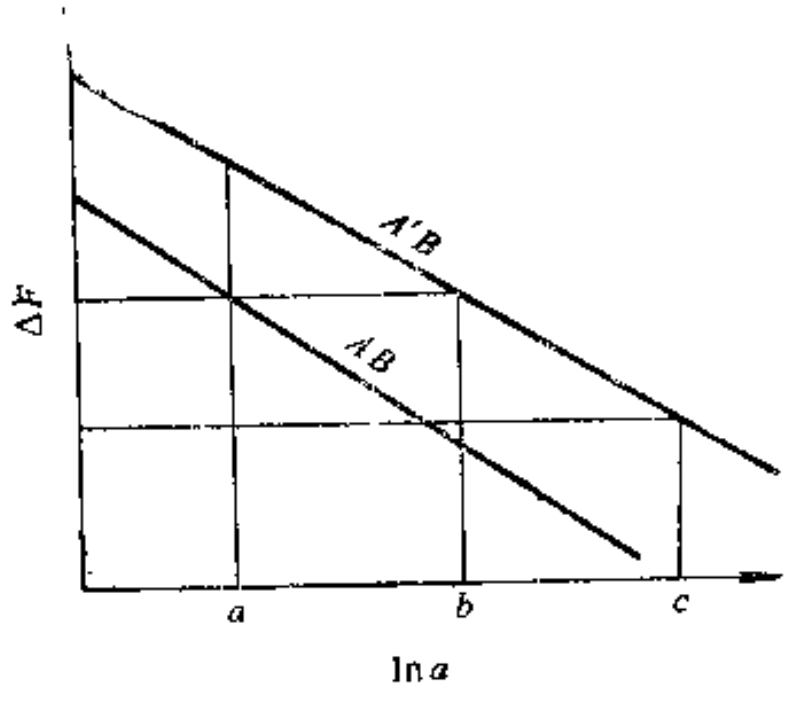


图8-4 多元金属液中AB、$A'B$的生成自由能与各自活度的关系示意图

但是需要指出的是，以ΔF^0作用判断生成非金属夹杂物的依据是有局限性的。例如，在钢液中

$$[Si] + 2MnO_{(s)} \rightleftharpoons 2[Mn] + SiO_{2(s)}$$
$$\Delta F^0 = 1960 - 9.06T \qquad (8\text{-}2)$$

ΔF^0单位为$Cal \cdot mol^{-1}$⊖。

由上式可知，在钢液中，硅能还原MnO。但实验证明，粘土砖浸入1600℃的钢液中，经一段时间，钢液中的锰量下降硅量增加，钢液中的锰将粘土砖中的SiO_2还原。该例说明，必须在标准条件下才能以ΔF^0判断反应进行的方向。而在非标准条件下，则须采用由化学反应等温方程计算出的ΔF作为判断化学反应的依据。

在多元素合金中，在非标准条件下夹杂物生成的可能性和生成顺序不仅与它们各自的化学亲合力有关，还与它们在溶液中的活度有关。例如金属液中溶有A、A'和B三个组元，A、A'对B的化学亲合力与活度的关系如图8-4所示。假设B组元的活度$a_B = 1$，$\Delta F^0_{AB} < \Delta F^0_{A'B} < 0$，且$AB$，$A'B$都不溶于金属液，则有

$$[A] + [B] = AB_{(s)}$$
$$[A'] + [B] = A'B_{(s)}$$
$$\Delta F_{AB} = \Delta F^0_{AB} - RT\ln a_A$$
$$\Delta F_{A'B} = \Delta F^0_{A'B} - RT\ln a_{A'} \qquad (8\text{-}3)$$

式中 ΔF_{AB}、$\Delta F_{A'B}$——AB、$A'B$的生成自由能；

⊖ $1\,Cal \cdot mol^{-1} = 4.18\,J \cdot mol^{-1}$。

R——气体常数；

T——热力学温度；

a_A、$a_{A'}$—— A、A'两组元的活度。

由图8-4可以看出，当A、A'两组元的活度相等时，$\Delta F_{AB}<\Delta F_{A'B}$，即$A$组元优先于$B$组元反应，生成$AB$；如果$A$组元的活度为$a$，$A'$组元活度为$b$，$\Delta F_{AB}=\Delta F_{A'B}$，则$A$、$A'$同时与$B$反应；若$A$组元的活度仍为$a$，$A'$组元的活度为$c$，$\Delta F_{A'B}<\Delta F_{AB}$，此时，首先与$B$反应的是$A'$组元，生成$A'B$。

仅从热力学条件判断是不够的，还要考虑反应的动力学条件。根据质量定律，[Me]、[C]的浓度越高，式（8-1）向右反应的速度越快，则越有利于夹杂物的生成。反应速度还取决于温度、溶质的扩散速度等。

二、浇注前形成的非金属夹杂物

金属在熔炼和炉前处理时，产生的非金属夹杂物可能是脱氧、脱硫产物，也可能是金属液与炉衬相互作用的产物。浇注前许多尺寸较大的夹杂物上浮到金属液表面，经多次扒渣，大部分被清除。但仍有数量可观、尺寸较小的非金属夹杂物残留在金属液内，随液流一起注入型腔，铸件凝固后，残留在铸件的内部，成为非金属夹杂物。

以脱氧过程中生成的氧化夹杂物为例，讨论这类夹杂物的生成规律。

1. 脱氧反应的进行条件

将与氧亲合力强的元素（Me）加入金属液中，Me与氧结合，生成不溶于金属液的氧化物。在实际生产中常用反应平衡常数K的倒数m判断反应能否进行。相应的反应方程为：

$$x[\mathrm{Me}]+y[\mathrm{O}]\rightleftharpoons \mathrm{Me}_x\mathrm{O}_y$$

$$K=\frac{1}{a_{\mathrm{Me}}^x a_{\mathrm{O}}^y}$$

$$m=a_{\mathrm{Me}}^x a_{\mathrm{O}}^y \tag{8-4}$$

式中 m——脱氧常数；

a_{Me}——反应达到平衡时，脱氧元素（Me）的活度；

a_{O}——反应达到平衡时，氧的活度。

以m'表示合金液中脱氧元素（Me）和氧的活度积，即

$$m'=a_{\mathrm{Me}(实际)}^x a_{\mathrm{O}(实际)}^y \tag{8-5}$$

式中 $a_{\mathrm{Me}(实际)}$——合金液中Me的活度；

$a_{\mathrm{O}(实际)}$——合金液中氧的活度。

可以证明，上述反应进行的条件是：

$$m'>m \tag{8-6}$$

2. 常见脱氧元素形成的非金属夹杂物

用硅铁对钢液脱氧时，瞬间在钢液中形成很多富硅区，硅和氧处于过饱和状态，析出SiO_2，其反应为：

$$[\mathrm{Si}]+2[\mathrm{O}]\rightleftharpoons \mathrm{SiO_2} \tag{8-7}$$

脱氧常数m为

$$\lg m=(-3047/T)-11.94 \tag{8-8}$$

由于[Si]和[O]在钢液中的浓度很低，可近似地认为它们的浓度等于活度。

图8-5为硅和氧在钢中的溶解度。图中的等温线表示在该温度下硅和氧的饱和浓度，硅和氧的浓度超出曲线就析出SiO_2，并随着温度的降低，其溶解度逐渐减小，SiO_2不断长大，或生成新的SiO_2。

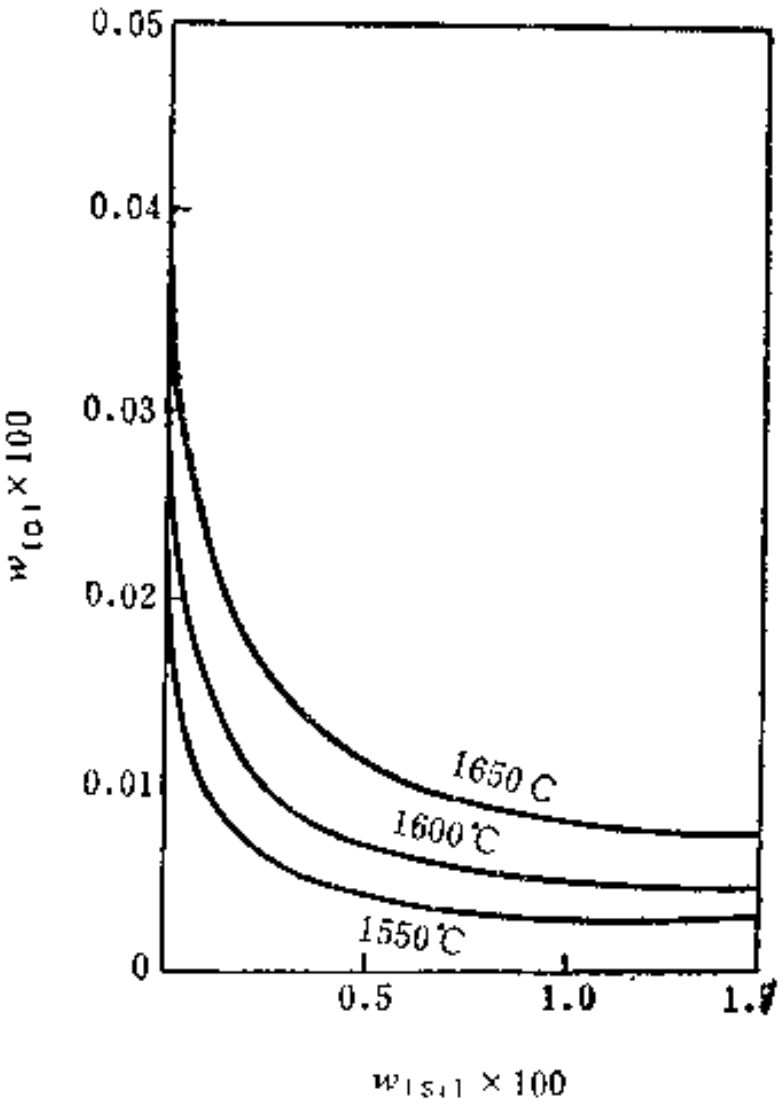


图8-5　Si及SiO_2相平衡的铁液中的氧含量[6]

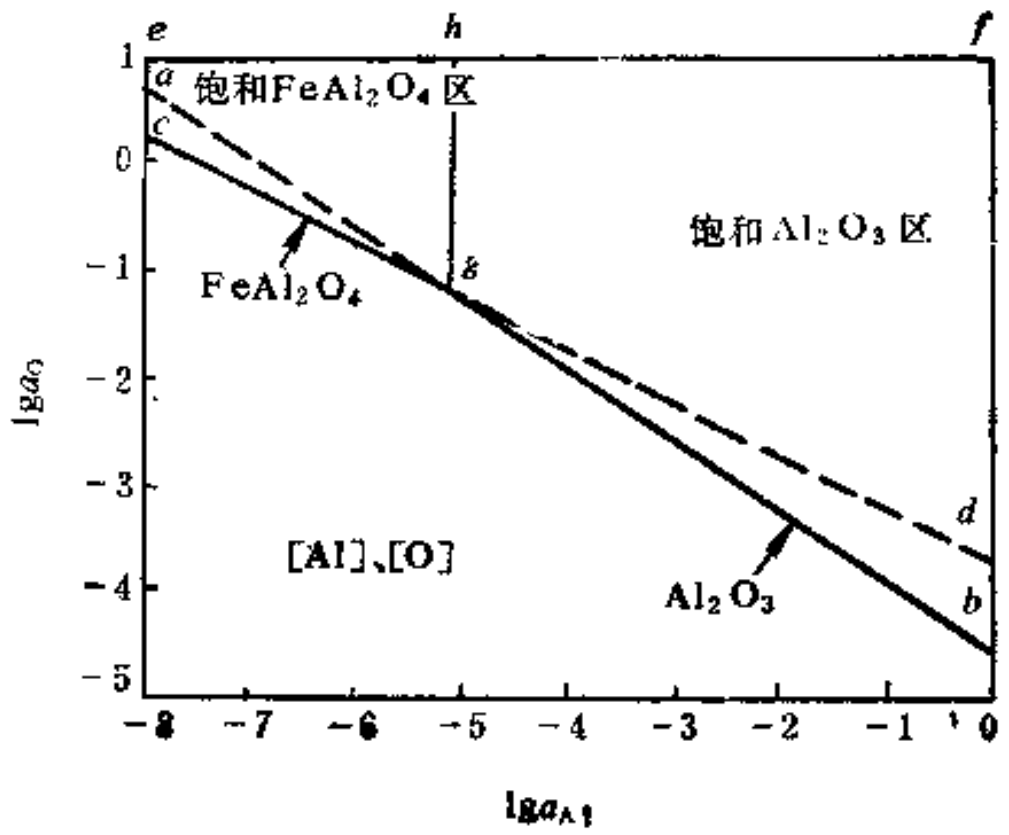


图8-6　1600℃时Fe-Al-O系的平衡图

在脱氧过程中，同一种脱氧剂能生成不同成分的脱氧产物。例如，用铝对钢水脱氧，脱氧夹杂物有Al_2O_3和$FeO \cdot Al_2O_3$两种。其反应为：

$$2[Al] + 3[O] \longrightarrow Al_2O_3$$

$$\Delta F^0 = -293220 + 93.37T \tag{8-9}$$

$$2[Al] + 4[O] + Fe(l) \longrightarrow FeO \cdot Al_2O_3$$

$$\Delta F^0 = -328170 + 106.36T \tag{8-10}$$

根据式（8-9）得

$$\lg m = \frac{-64090}{T} + 20.41 \tag{8-11}$$

根据式（8-10）得

$$\lg m = -\frac{77300}{T} + 23.25 \tag{8-12}$$

在$\lg a_O$和$\lg a_{Al}$坐标系中，在$T = 1873\ K$（1600℃）时，式（8-11）和式（8-12）分别表示为直线ab和cd（图8-6）。在交点处氧和铝的活度值分别为$a_O = 0.058\%$，$a_{Al} = 0.000091\%$。

线段ab和cd把图8-6分成三个区域：1）$ehgc$区为$FeO \cdot Al_2O_3$（或$FeAl_2O_4$）饱和区，生成的脱氧产物为$FeO \cdot Al_2O_3$；2）$hfbg$区，为Al_2O_3饱和区，生成的脱氧产物为Al_2O_3；3）cgb线以下区，为[Al]和[O]未饱和区，不能进行脱氧反应。通过上述分析可知，在1600℃时，当$a_{Al} < 0.9ppm$，脱氧产物为$FeO \cdot Al_2O_3$；$a_{Al} > 0.9ppm$时，脱氧产物为Al_2O_3。

这些脱氧产物若未能及时排除，则以非金属夹杂物存在于铸件中。

三、浇注时形成的非金属夹杂物

1. 形成过程

在浇注及充型过程中生成的非金属夹杂物主要是氧化物，故又称为二次氧化夹杂物。

液体金属与大气接触时，金属液表面层易氧化元素被氧化后，金属液内部该元素的原子则不断向表面扩散，又与被金属液表面吸附的氧原子相互作用，而被氧化，金属液表面很快生成一层薄膜。同时，表面吸附的氧原子也不断地向内扩散，氧化膜不断增厚，但氧原子向内扩散距离不大。当形成一层致密的氧化膜后，阻止氧原子继续向内扩散，氧化膜就不再加厚。如果氧化薄一旦遭到破坏，表面又会生成一层氧化膜。例如，铝合金液表面形成的氧化铝膜（熔点2045℃），一旦被扒掉，则立即生成一层新的氧化膜。

在浇注过程中，金属液的断流、在充型过程中产生的涡流、飞溅等都会把氧化膜卷入金属液内产生氧化夹杂。

脱氧后，刚出炉的金属液与铸件的含氧量对比发现，铸件的含氧量明显增加。例如对轴承钢的分析[10]，刚出炉钢水的含氧量为16～36ppm，浇包中钢水的含氧量增至24～44ppm，铸件的含氧量为37～48ppm，增加 2 至 3 倍。因此，浇注过程中的二次氧化是铸件产生非金属夹杂的主要途径。经统计，钢中的二次氧化夹杂物占铸件夹渣总量的40～70%[10]。

2. 影响二次氧化夹杂物形成的因素

二次氧化夹杂物的生成与合金液的成分、液流特征、浇注工艺和铸型条件等因素有关。

（1）合金成分

在合金液中合金元素的含量都不多，故可将合金液看做稀溶液，活度可近似地以浓度代替。因此，合金元素含量的多少直接影响二次氧化夹杂物生成的数量和组成。

例如，球铁在 1280～1400℃时，Fe、C、Si、Mn、Mg 以及稀土元素（Ce、La 等）都可能被氧化，Mg和稀土元素的含量虽少，但其氧化性强。Si、Mn、C、Fe的氧化能力依次减弱，但Fe含量最多，因此二次氧化夹杂物中FeO含量仍然较高，其组成如表8-1所示。一次夹杂物中MgO含量高是由于球化处理时，大量的Mg被氧化。二次夹杂物中 MgO低是由于处理后的铁水含Mg量低（0.05%），而Si量增加，使SiO_2含量相对提高。

表8-1 镁球墨铸铁一次氧化夹杂物和二次氧化夹杂物的组成[2]

样品来源	组成			
	$w_{SiO_2}\times100$	$w_{Al_2O}\times100$	$w_{FeO}\times100$	$w_{MgO}\times100$
浇包中的球墨铸铁（一次）	20.4	4.42	21.1	37.6
浇包中的球墨铸铁（一次）	26.0	2.70	23.8	33.9
铸件表面渣（二次）	60	6.90	16.7	9.66

铸造合金常含有多种易氧化成分，因此生成的二次氧化夹杂物是由多种氧化物组成，例如，在球铁中二次氧化夹杂物可能是 $2MgO\cdot SiO_2$，$FeO\cdot SiO_2$ 等。这些硅酸盐的熔点较低，必然影响合金的结膜温度（指金属液表面生成固体薄膜的温度）。若结膜温度低于金属液的温度，就不会产生固体薄膜。显然二次氧化夹杂物的熔点越低，结膜越困难，这些不被溶解的液态夹杂物将随液流进入型腔。液态夹杂物易上浮、排除。因此，含稀土元素的球铁铁液，由于二次氧化物的结膜温度低，呈液态，易排除，减少了铸件中的二次氧化夹杂物。

若金属液表面逸出气体，则可降低金属液表面上大气中氧的分压，而减轻金属液氧化的

晶反应，生成Fe＋FeS共晶。如果钢液脱氧不良，FeO含量较多，S将Fe和FeO形成熔点更低（940℃）的三元共晶（Fe＋FeS＋FeO）。这种共晶体对钢的危害更大，是铸件产生热裂的主要原因。

为了消除S的有害作用，可加入Mn。Mn与S的亲合力比较大，优先生成MnS。研究表明，当[%Mn]/[%S]＞7时，95%的硫化物以MnS形式存在。

§8-3 夹杂物的长大、分布和形状

一、夹杂物的聚合长大

刚从液相中析出的夹杂物尺寸非常小，仅有几微米。但是，试验表明，它长大的速度非常快，例如，钢液中加入脱氧剂，经10 s，SiO_2就长大一个数量级。

金属液的对流以及由于夹杂物本身与液体的密度差而产生的上浮或下沉，使悬浮在液体中的夹杂物杂乱无章地运动，夹杂物相互碰撞，聚合长大。夹杂物相碰后，能否合并，取决于夹杂物的熔点、界面张力和温度等条件。

液态夹杂物的粘度较低，彼此碰撞，则容易聚合成一个完整的球状夹杂物（图8-8 a）。

当金属液温度较低时，夹杂物的粘度增大，碰撞后可粘连在一起，或单个靠在一块，即使聚合在一起也呈粗糙的多链球状（图8-8 b）。

图8-8 铁基合金中SiO_2形态[6]
a）单球 b）多链球

非同类夹杂物相碰撞，经烧结，组成成分更为复杂的夹杂物。例如，在碳钢中，经常遇到在氧化锰氧化铁的基体上混杂着大量的锰尖晶石（$MnO \cdot Al_2O_3$）和硅酸盐；在硅酸盐的表面上粘附一层硫化锰；以及Al_2O_3、硅酸盐和硫化物混合在一起的非金属夹杂物。

二、夹杂物的分布

1）能作为金属非自发结晶核心的非金属夹杂物分布在晶内。

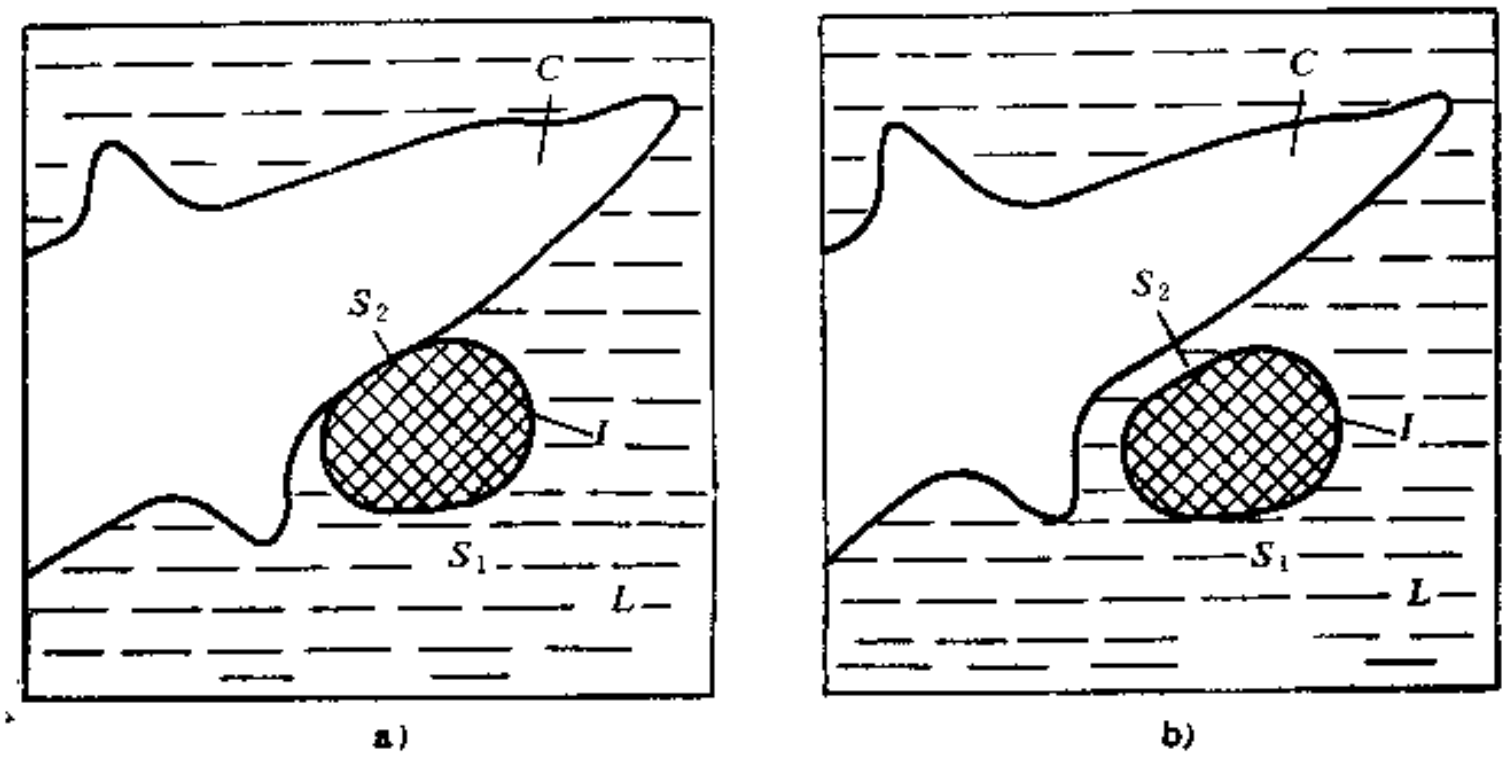
2）能上浮到铸件表面的夹杂物、不溶解于金属液中的液态夹杂物（如各种硅酸盐），及固态夹杂物在金属液中运动、碰撞、聚合，尺寸不断加大。若夹杂物的密度小于金属液的密度，上浮速度逐渐加快。它们可能集中到冒口中被排除，或保留在铸件上部、上表面层和铸件的拐角处。

处在金属凝固区内的高熔点固态微小夹杂物，可能被枝晶粘附，分布于晶内；否则分布于晶界。固态夹杂物能否被枝晶粘附，取决于系统自由能的变化ΔF（图8-9）：

$$\Delta F = [\sigma_{LI}S_1 + \sigma_{IC}S_2] - [\sigma_{LI}(S_1 + S_2) + \sigma_{IC}S_2] < 0$$

即应满足：

$$\sigma_{IC} < \sigma_{LI} + \sigma_{LC} \qquad (8\text{-}14)$$



a) b)

图8-9 夹杂物粘附晶体示意图

a）粘附后 b）粘附前

L—液体 C—晶体 I—夹杂物

式中 σ_{IC}——夹杂物与晶体间的界面张力；

σ_{LI}——金属液与夹杂物间的界面张力；

σ_{LC}——金属液与晶体间的界面张力；

S_1——夹杂物与金属液的粘附面积；

S_2——夹杂物与晶体的接触面积。

满足式（8-13），夹杂物可被枝晶粘附，陷入晶内；当 $\sigma_{IC}>\sigma_{LI}+\sigma_{LC}$ 时，夹杂物被枝晶推开，最后聚集在晶界。

夹杂物能否被枝晶粘附，除考虑上述热力学条件外，还有一个液体填补的动力学问题。晶体生长时，夹杂物与晶体之间的液相减少，需得到附近液体的补充才能使两者之间保持一定距离。如果晶体的生长速度较快，液体的补充速度较慢，则晶体与夹杂物的距离逐渐缩小乃至相互接触。一旦接触，夹杂物就容易被生长着的固相所吞食。刚好能使夹杂物与晶体生长面接触的晶体生长速度被称为晶体临界生长速度。若晶体生长速度大于临界速度，夹杂物将陷入晶内而成为晶内夹杂物，否则将被推移到最后凝固的部位而成为晶界夹杂物。

据Vhlmann的试验[14]，在他所选用的试验材料中，尺寸为 15μm 以下的夹杂物，临界速度为 0.2～20μm/s，其具体数值与晶体材料有关，面与夹杂物的尺寸无关。对于尺寸较大的夹杂物，临界速度随夹杂物尺寸的增大而减小。

三、夹杂物的形状

尺寸较大的低熔点夹杂物能上浮到铸件表面。在合金凝固即将结束时，汇集于晶界的低熔点偏析夹杂物，其形状在很大程度上受界面张力的影响。设夹杂物-晶体的界面张力为 σ_{IC}，金属晶体间的界面张力为 σ_{CC}，平衡条件（图8-10）为

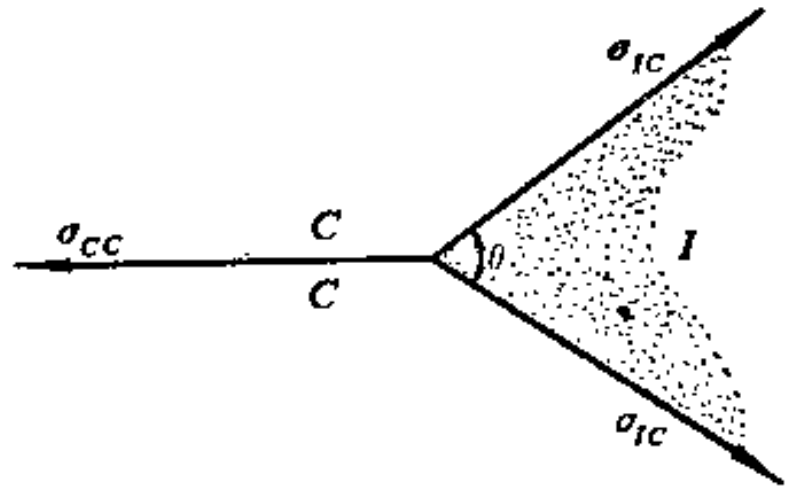


图8-10 相间双边角与界面张力

$$\cos\frac{\theta}{2}=\frac{\sigma_{CC}}{2\sigma_{IC}} \tag{8-15}$$

只有当 $2\sigma_{IC} \geqslant \sigma_{CC}$时，才能处于平衡状态。双边角（两晶体间的夹角）$\theta$ 决定夹杂物的形状。θ 从0°～180°变化，夹杂物形状由尖角状逐渐变化为球形（图8-11）。如果 $2\sigma_{IC} < \sigma_{CC}$，平衡状态遭到破坏，夹杂物以薄膜分布在晶界上。

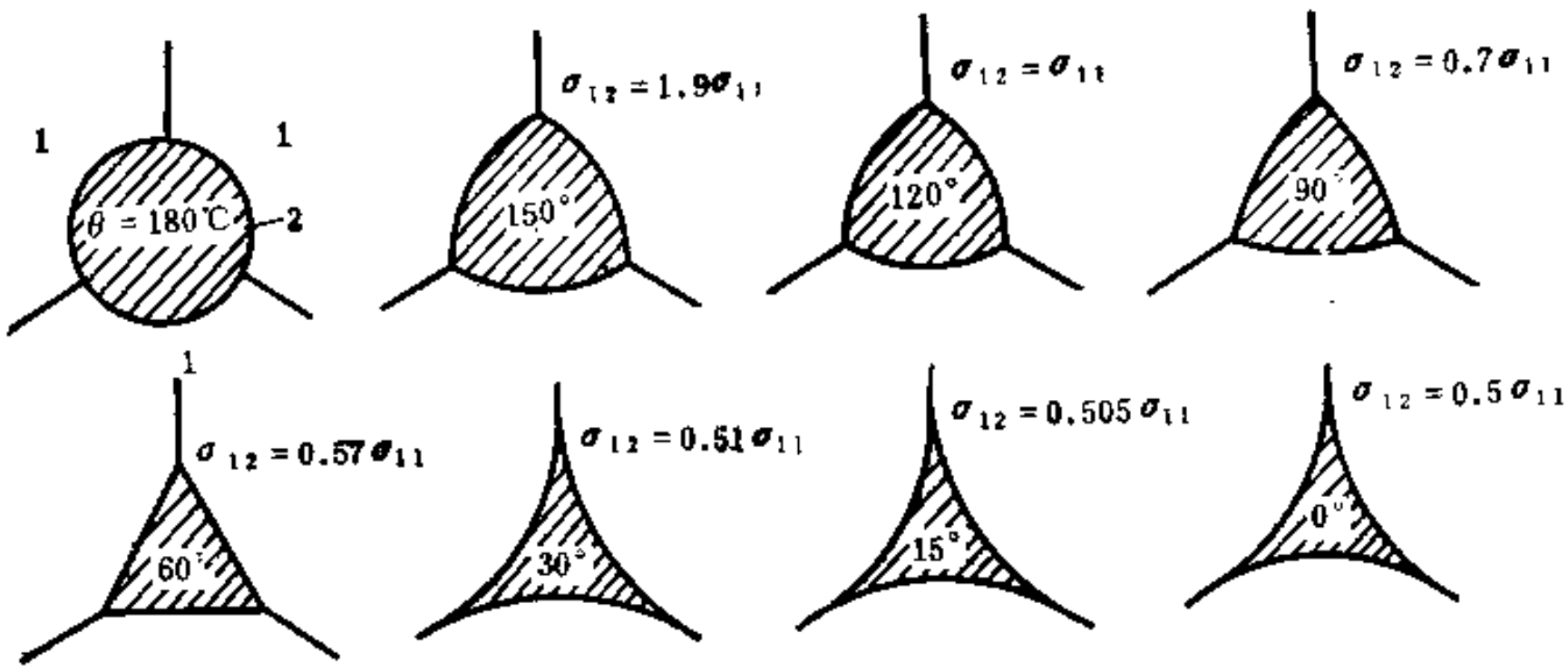


图8-11　不同双边角晶间夹杂物的形状示意图

合金成分对夹杂物形状的影响是由于它改变了界面张力。例如，含硫的铁合金，硫是表面活性元素，降低铁液的界面张力，液体能很好地润湿晶体，硫化物沿晶界形成尖角薄膜状的硫共晶。

钢中加入锰，生成MnS，可消除硫的有害作用。MnS有三种形态，如图8-12所示，主要由氧含量决定。氧含量＞0.012%时，形成Ⅰ类硫化物；氧含量为 0.012～0.008% 时，形成Ⅱ类硫化物；氧含量低于0.008%时，形成Ⅲ类硫化物；碳、硅、铝量较高时，也易形成Ⅲ类硫化物。

图8-12　钢中MnS夹杂物的形态

夹杂物越近似球形，对金属基体机械性能的影响越小。夹杂物呈尖角形，甚至包围晶粒形成薄膜时，对铸件性能的危害甚大；夹杂物越细小而分散，且分布在晶内，其危害越小。因此，如何进一步利用非金属夹杂物的有益作用，控制其大小、形状和分布，消除和减轻其有害作用，仍是有待深入研究和解决的课题。

§8-4 减少和排除夹杂物的途径

排除和减少金属液中气体或气泡的工艺措施同样也能达到减少夹杂物的目的。但由于夹杂物的密度较气体大得多，故比气泡难以去除，特别是尺寸较小的非金属夹杂物则更难去除。为此，需采取一些更有效的工艺措施。

（1）正确地选择合金成分，严格控制易氧化元素的含量。

（2）加熔剂　金属液表面覆盖一层熔剂，能吸收上浮的夹杂物（如铝合金精炼时加氯盐、氟盐），或向金属液中加入熔剂，使之与夹杂物形成密度更小的液态夹杂物。如向球铁液中加入冰晶石，可降低夹杂物熔点，便于聚合和上浮。

（3）采用复合脱氧剂　采用单一脱氧剂，由于脱氧产物熔点高（表8-2），易成为夹杂物残存在铸件中。如采用复合脱氧剂，当配比适当时，可以生成密度小、熔点低的液态脱氧产物（表8-2），易聚合成大液滴，利于上浮、排除。例如，经铝硅锰复合脱剂处理后的钢液，夹杂物含量可由采用单一脱氧剂处理后的0.0265%减少到0.007%。图 8-13 为铸钢的复合脱氧产物的最佳成分范围。

表8-2　各种非金属夹杂物的熔点和密度[10]

夹杂物	熔点 t /℃	密度 ρ/(g·cm⁻³)	夹杂物	熔点 t /℃	密度 ρ/(g·cm⁻³)
FeO	1371	5.9; 5.7; 5.99	FeS	1193	4.5; 4.9
Fe_3O_4	1597	4.9; 5.21	CaS	2525	2.8
Fe_2O_3	1560	5.12; 5.25	MgS	2000	2.8
SiO_2	1713	2.26; 2.31	CeS	2450	5.88
Al_2O_3	2050	3.9; 4.1; 3.85	Ce_2S_3	1890	5.07
MnO	1785 1850	5.8; 5.5; 4.73	LaS	2200	5.75
$MnO\cdot SiO_2$	1270	3.58; 3.7	La_2S_3	2095	4.92
$MgO\cdot Al_2O_3$	2135	3.58	LaS_2	1650	5.75
$CaO\cdot Fe_2O_3$	1216	4.68	CeS_2	1700	5.02
$2CaO\cdot Fe_2O_3$	1436	—	PrS	2230	—
$CaO\cdot Al_2O_3$	1605	2.98	CrS	1565	—
$2(FeMn)O\cdot SiO_2$	—	3.93; 4.17	ZrS_2	1550	—
$FeO\cdot SiO_2$	1205	4.35	ZnS	1830	—
$FeO\cdot Al_2O_3$	1780	4.05	Cu_2S	1129	—
$Al_2O_3\cdot SiO_2$	1487	3.05	PbS	1109	—
$Ce_2O_3\cdot 2\cdot SiO_2$	1760	4.93	SnS	831	—
Cr_2O_3	2277	5.0	SiS_2	1090	—
TiO_2	1825	4.2; 4.3	Si_3N_4	1900	—
MgO	2800	3.5; 3.65	VN	2000	5.47; 5.97
CaO	2570	3.32	TiN	2900	5.1; 5.4
Ce_2O_3	1690	6.38	ZrN	2910	6.93; 7.1
La_2O_3	2250±40	5.84	BN	3000	—
Cu_2O	1230	—	TaN	3090	—
Al_2S_3	1100	—	NbN	2300	—
MnS	1610±10	3.6; 4.04	Fe_3P	1155	6.74; 7.13

（4）采用真空或在保护气氛下熔炼和浇注。

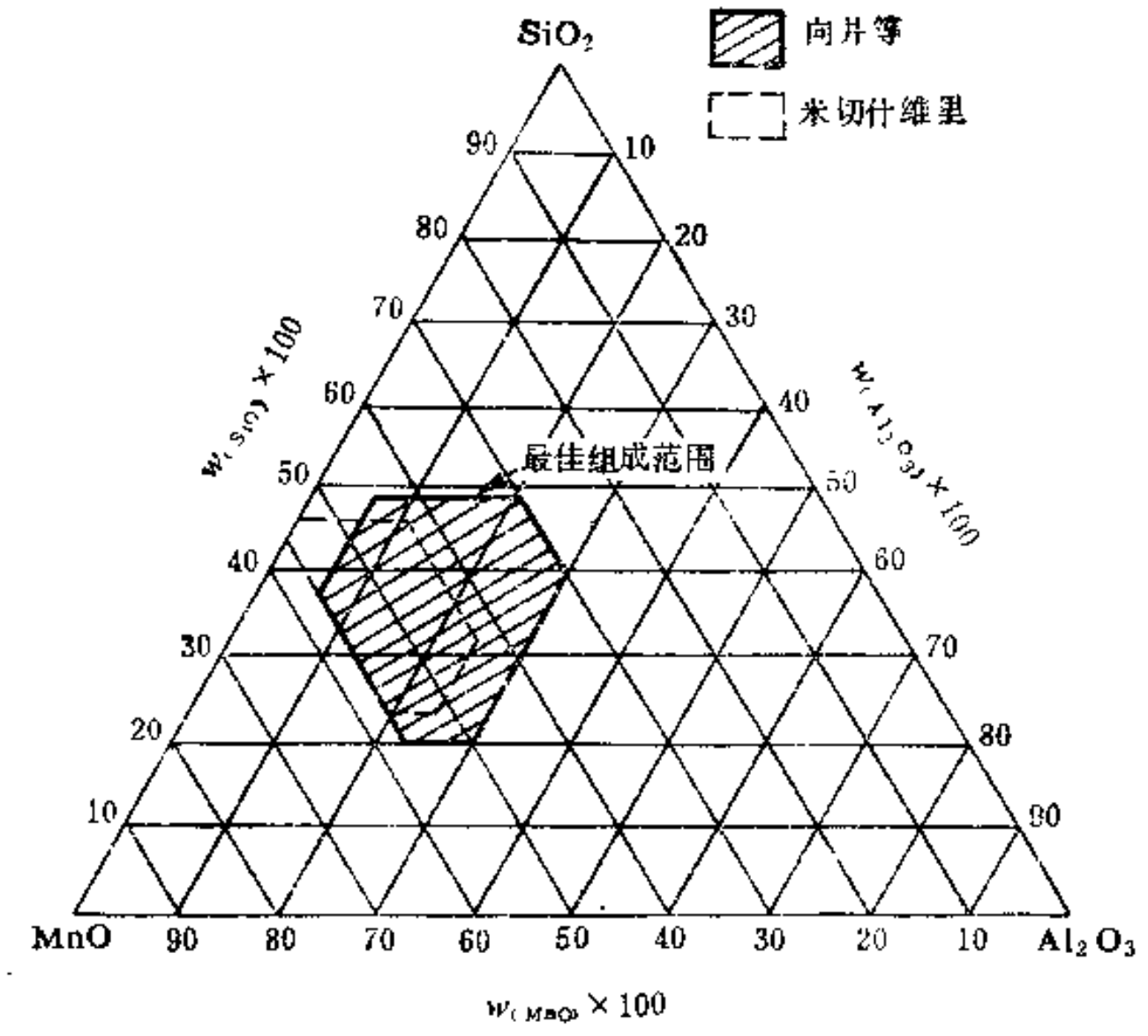


图8-13　夹杂物在铁液中上浮除去的最佳组成[7]

（5）应避免金属液在浇注和充型时发生飞溅和涡流，尽可能保证充型平稳。

（6）过滤法　金属液通过过滤器，再注入型腔，也可达到去除夹杂物的目的。过滤器分活性和非活性两种，前者仅为机械作用，如用石墨、陶瓷制成的过滤器；后者还具有吸附作用，排渣效果更好，如用NaF、CaF、Na_3AlF_6等制成的过滤器。

（7）为减少铸型的氧化气氛，除严格控制铸型水分外，还可在型砂中添加附加物，如生产铸铁件时，型砂中可以加入煤粉以形成还原性氛，也可以在铸型表面撒上一层熔剂。

思考与练习

1．试分析金属中气体和夹杂物的关系。

2．试从化学反应的热力学和动力学两方面，阐述非金属夹杂物的生成过程及用ΔF^0判断反应进行的局限性。

3．试述浇注前和浇注过程中形成的非金属夹杂物在生成过程中有何异同？其成分和组成有何差异？

4．试用结晶理论讨论非金属夹杂物的生核、生长。

5．试分析凝固过程生成的夹杂物与铸件的微观偏析的联系。

6．为什么夹杂物最终的形态和组成十分复杂。试述夹杂物的分布取决于哪些因素，如何减少和排除铸件中的非金属夹杂物？

7．试述防止球铁和铸钢件产生二次氧化夹杂物的途径有何异同？

8．夹杂物的数量、大小、形态和分布对钢的质量有很大影响，夹杂物在铸件中又不易消除，对上述四方面怎样要求和进行控制？

9．设生产球铁铸件的原铁水成分$w_C = 3.8\%$，$w_{Si} = 1.2\%$，试计算铁水中如下反应：

第九章　铸 件 的 收 缩

§9-1　铸造合金的收缩

一、收缩的基本概念

液态金属浇入铸型后，由于铸型的吸热，金属温度下降，空穴数量减少，原子间距离缩短，液态金属的体积减小。温度继续下降时，液态金属凝固，发生由液态到固态的状态变化，原子间距离进一步缩短。金属凝固完毕后，在固态下继续冷却时，原子间距离还要缩短。

铸件在液态、凝固态和固态的冷却过程中，所发生的体积减小现象称为收缩。因此，收缩是铸造合金本身的物理性质。

收缩是铸件中许多缺陷如缩孔、缩松、热裂、应力、变形和冷裂等产生的基本原因。因此，它是获得符合要求的几何形状和尺寸，以及致密优质铸件的重要铸造性能之一。

任何物体的体积皆与其温度和施于其上的压力有关。在一般铸造条件下，压力的变化可以忽略不计，铸件尺寸的变化，仅取决于温度的变化（如不考虑物态的和同素异形的变化）。

金属从液态到常温的体积改变量称为体收缩。金属在固态时的线尺寸改变量，称为线收缩。在设计和制造模型时，需要知道线收缩。

在实际中，通常皆以相对收缩量表示金属的收缩特性，此相对收缩量称为收缩率。

当温度由$t_0 \to t_1$时，金属的体收缩率和线收缩率各为：

$$\varepsilon_V = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100\% = \alpha_V (t_0 - t_1) \times 100\% \tag{9-1}$$

$$\varepsilon_l = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100\% = \alpha_l (t_0 - t_1) \times 100\% \tag{9-2}$$

式中　V_0, V_1——金属在t_0和t_1时的体积；

l_0, l_1——金属在t_0和t_1时的长度；

α_V, α_l——金属在$(t_0 - t_1)$温度范围内的体收缩系数和线收缩系数。

$$\alpha_V \approx 3\alpha_l \quad 或 \quad \alpha_l = \frac{1}{3}\alpha_V, \quad \varepsilon_V \approx 3\varepsilon_l$$

ε是某一温度区间的相对收缩量，为α与温度差的乘积。因此，ε既与金属的性质有关，又与温度区间的大小有关。

任何一种液态金属注入铸型以后，从浇注温度冷却到常温都要经历三个互相联系的收缩阶段（图9-1）：1）液态收缩阶段（Ⅰ）；2）凝固收缩阶段（Ⅱ）；3）固态收缩阶段（Ⅲ）。

铸造合金在不同阶段的收缩特性是不同的，而且对铸件质量也有不同的影响。

1. 液态收缩

充满铸型瞬间，液态金属所具有的温度$t_{浇}$冷却至开始凝固的液相线温度t_L的体收缩为液态收缩。因此在此阶段中，金属处于液态，体积的缩小仅表现为型腔内的液面的降低。液态收缩率用下式表示：

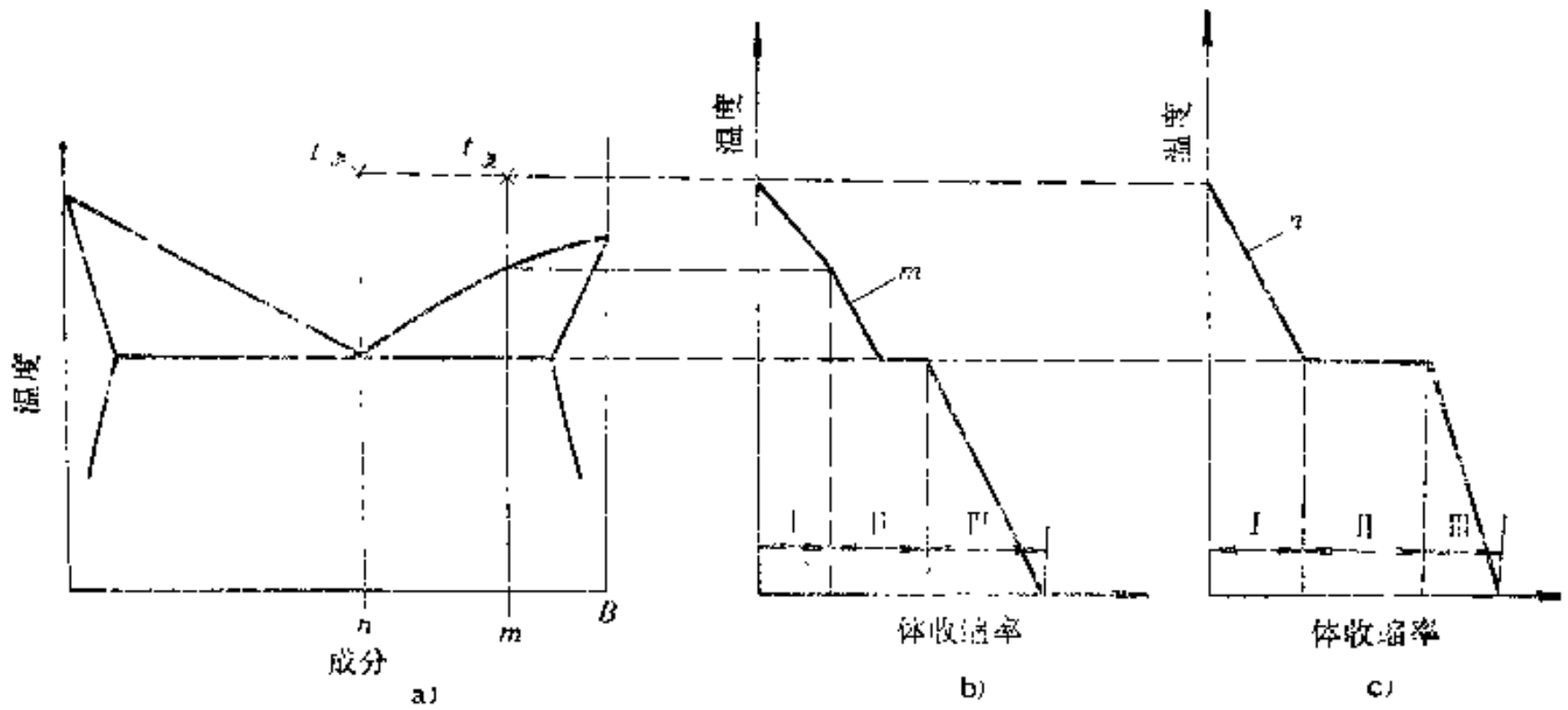


图9-1 铸造合金的收缩过程示意图

m—有一定结晶温度范围的合金 n—在恒温下结晶的合金

$$\varepsilon_{V液} = \alpha_{V液}(t_{浇} - t_L) \times 100\% \tag{9-3}$$

式中 $\varepsilon_{V液}$——液态收缩率；

$\alpha_{V液}$——金属的液态收缩系数；

$t_{浇}$——液态金属的浇注温度；

t_L——液相线温度。

从式中可以看出，提高浇注温度$t_{浇}$，或因合金成分改变而降低t_L，都使$\varepsilon_{V液}$增加。

影响液态收缩系数$\alpha_{V液}$的因素很多，如合金成分、温度、气体和夹杂物含量等。实验所得数值往往有很大差别，计算时常取其平均值。例如，钢液的$\alpha_{V液}$在0.4×10^{-2}到1.6×10^{-2}/℃的范围内变动，相差四倍，通常取其平均值1.0×10^{-2}/℃。

2. 凝固收缩

对于纯金属和共晶合金，凝固期间的体收缩只是由于状态的改变，而与温度无关，故具有一定的数值（见表1-4）。

具有一定结晶温度范围的合金由液态转变为固态时，收缩率既与状态改变时的体积变化有关，又与结晶温度范围有关。

铸造合金在凝固过程中时常发生引起比容变化的某些反应，如钢的包晶反应、铸铁中石墨体的分解、石墨的析出；大部分合金在凝固期析出的气体量急剧增加。由于影响凝固收缩率的因素也比较复杂，试验条件不易固定，所测数值也有较大差别。

液态金属注入铸型后，首先在表面形成硬壳，其中尚处于液态的金属在此外壳中产生液态收缩和凝固收缩使体积缩小。如果所减小的体积得不到外来金属液的补充，铸件中形成集中于某处的或分散的孔洞——缩孔或缩松。因此，液态收缩和凝固收缩是铸件产生缩孔和缩松的基本原因。$\varepsilon_{V液}+\varepsilon_{V凝}$愈大，缩孔的容积就愈大。

有一些合金，在凝固过程中体积不但不收缩，反而膨胀，如某些Ga合金，Bi-Sb合金，故凝固收缩率为负值。

3. 固态收缩

金属的固态体收缩率用下式表示：

$$\varepsilon_{V固} = \alpha_{V固}(t_S - t_c) \times 100\% \tag{9-4}$$

式中 $\varepsilon_{V固}$——金属的固态体收缩率；

$\alpha_{V固}$——金属的固态体收缩系数；

t_S——固相线温度；

t_0——室温。

在固态收缩阶段，铸件各个方向上都表现出线尺寸的缩小。因此，这个阶段对铸件的形状和尺寸的精度影响最大。为方便起见，常用线收缩率表示固态收缩，即：

$$\varepsilon_l = \alpha_l(t_S - t_0) \times 100\% \tag{9-5}$$

式中 ε_l——金属的线收缩率；

α_l——金属的固态线收缩系数。

金属的线收缩是铸件中产生应力、变形和裂纹的基本原因。

4. 线收缩的开始温度

对于纯金属和共晶合金的线收缩是在金属完全凝固以后开始的。对于具有一定结晶温度范围的合金，当液态金属的温度稍低于液相线温度时，便开始结晶，但是，由于枝晶还比较少，不能形成连续的骨架，仍为液态收缩性质。当温度继续下降，如降至图9-2虚线所示温度时，枝晶数量增多，彼此相连构成连续的骨架，合金则开始表现为固态的性质，即开始线收缩。实验证明，此时合金中尚有20～45%的残留液体。

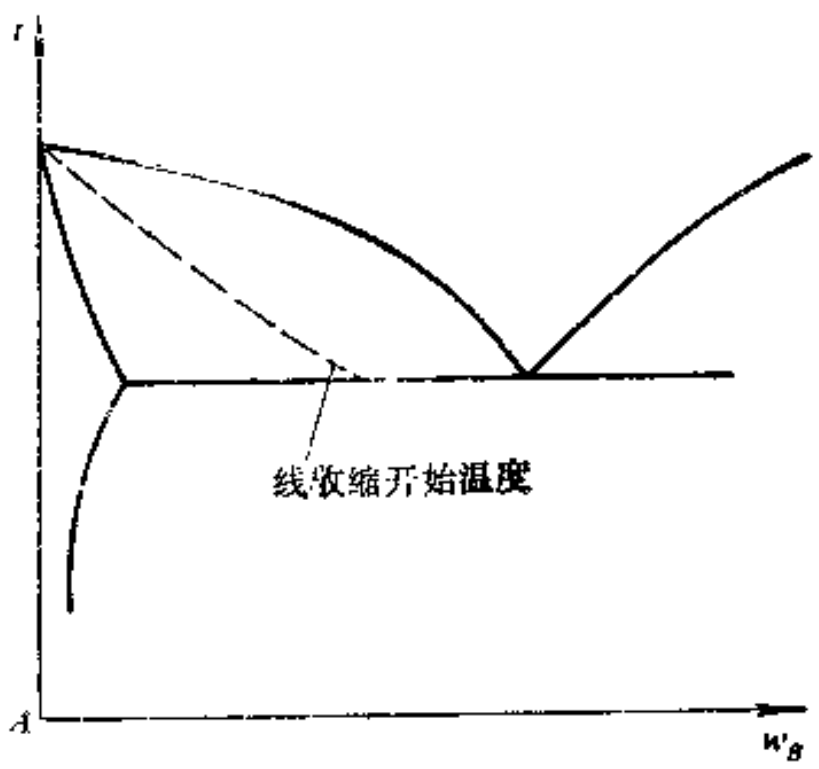


图9-2 合金的线收缩开始温度与成分的关系

图 9-2 中的虚线为该合金的线收缩开始温度的连线，称为线收缩开始温度线。所以，对于有结晶温度范围的合金，其线收缩不是从完全凝固以后才开始，而是在结晶温度范围中的某一温度开始，这对于铸件中热裂的形成机理是个很重要的概念。

5. 线收缩与状态图的关系

一般合金的线收缩和状态图之间有一定的规律，可归纳为以下三种基本类型。

（1）共晶型合金（图9-3 a） 随着 B 成分的增加而线收缩开始温度降低，ε_l 沿曲线 2 急剧下降。在 m — n 之间的合金线收缩开始温度相同，ε_l 的变化仅与 B 的含量有关，ε_l 比较平缓地沿曲线 3 变化。

（2）固溶体合金（图9-3 b） ε_l 向熔点较低的成分 B 方向上，沿曲线 1 平滑地下降。

（3）有限固溶体合金（图9-3 c） 关于这类合金的 ε_l 的变化规律，可根据前两类合金进行分析。

合金的线收缩还与固态时的相变、气体含量及其析出程度有关。

二、铸钢的收缩

图9-4为纯铁和碳钢的收缩过程曲线。

1. 液态收缩

提高钢的含碳量，$\alpha_{V液}$ 相应增大，每增加 1 %质量分数的碳，$\alpha_{V液}$ 约增大20%。据实验，钢液温度每下降 100℃，$\varepsilon_{V液}$ 约为 1.5 ～1.75%。所以，$\varepsilon_{V液}$ 随碳量和浇注温度的增加而增加。

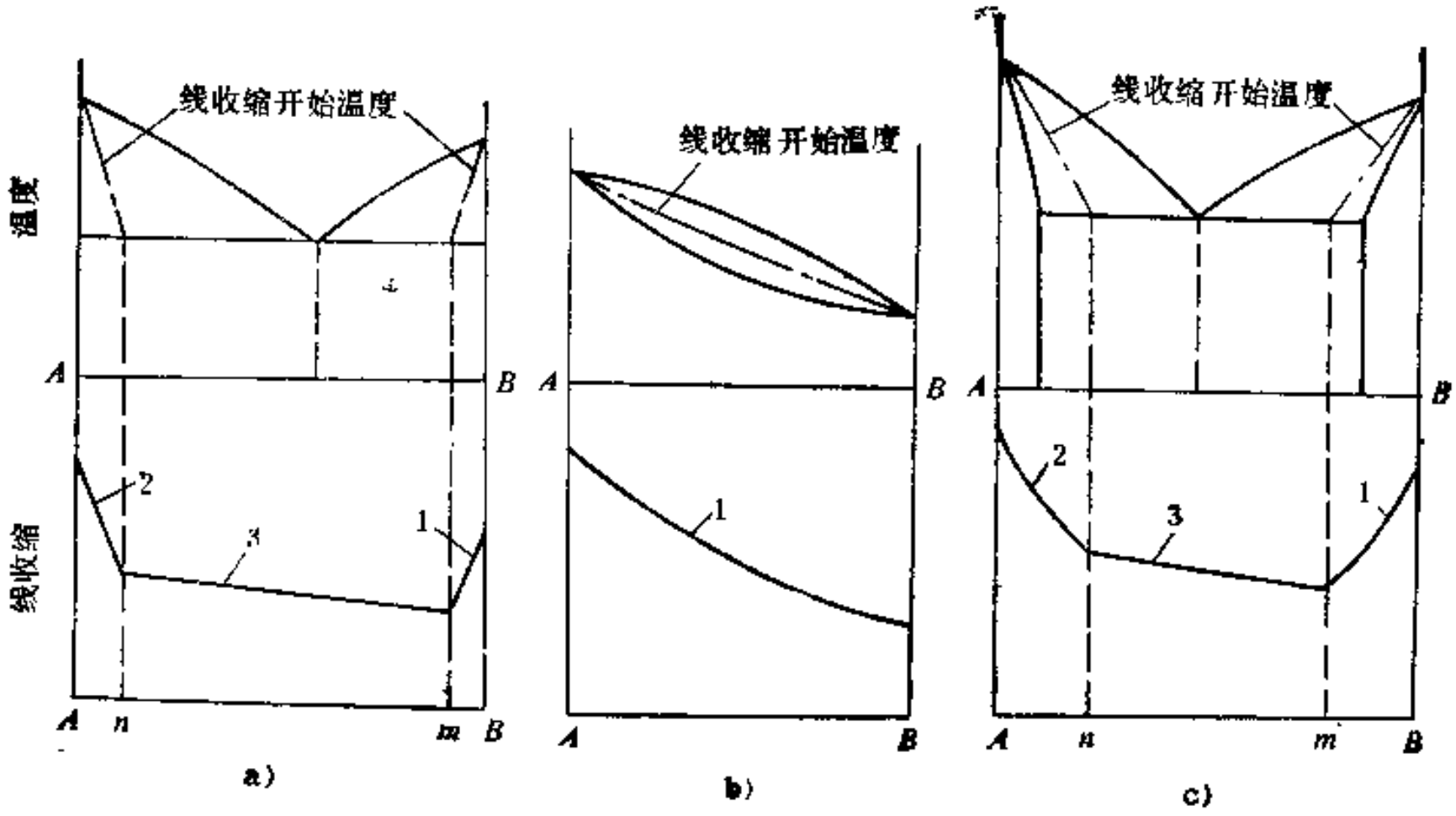


图9-3　合金的线收缩与成分的关系

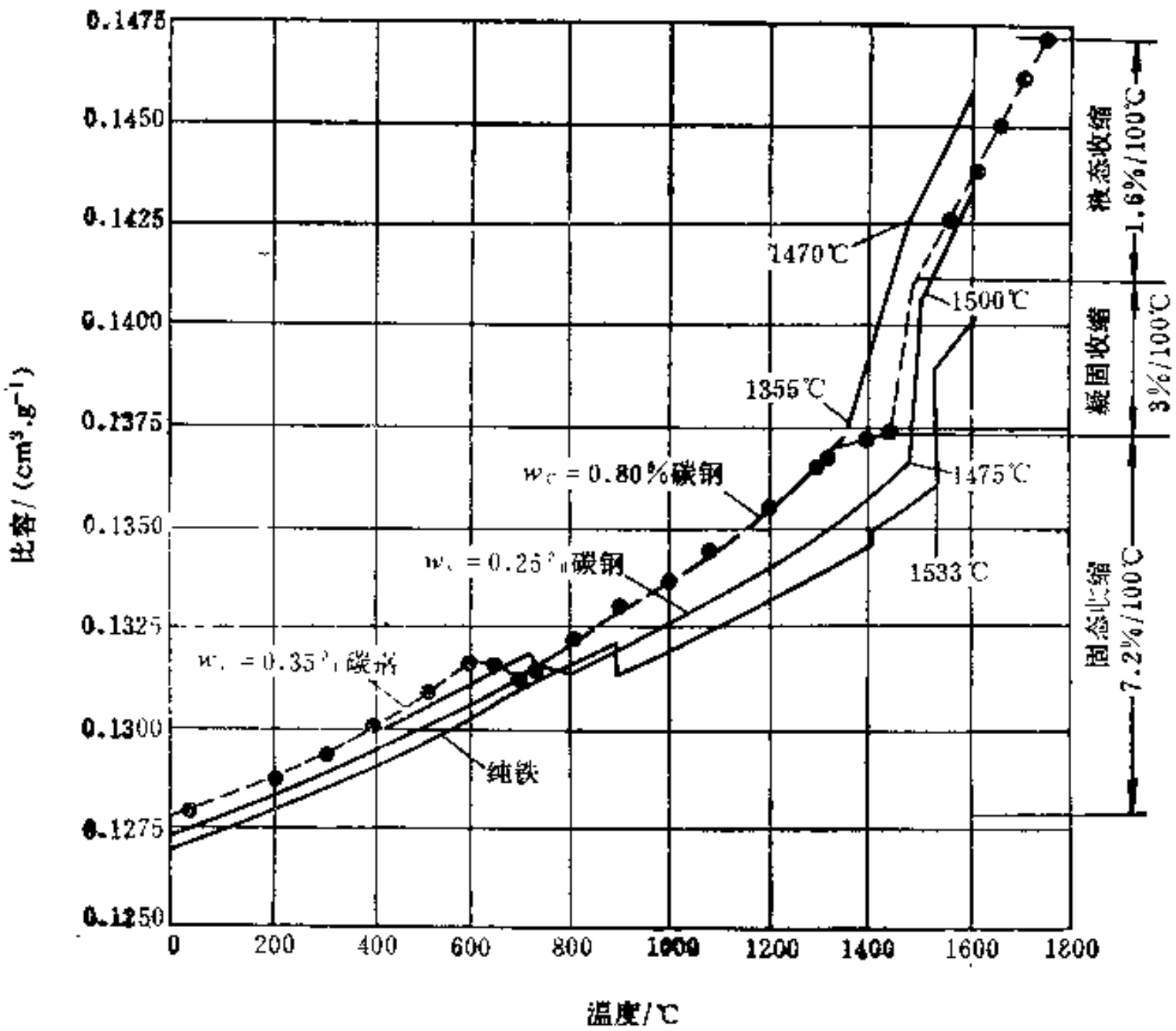


图9-4　碳钢的比容与温度和含碳量的关系

2　凝固收缩

凝固期间的体收缩包括状态改变和温度降低两部分。碳钢的凝固收缩率如表9-1所示。

表9-1　碳钢的凝固收缩率

$w_C \times 100$	0.10	0.25	0.35	0.45	0.70
$\varepsilon_{V凝} \times 100$	2.0	2.6	3.0	4.3	5.3

3. 固态收缩

碳钢的固态收缩分为三个阶段（图9-4）。

1）珠光体转变前收缩，发生在凝固终了到 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变前的温度范围，以 $\varepsilon_{V珠前}$ 表示。

2）共析转变期的膨胀，发生在 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的温度范围内，以 $\varepsilon_{V\gamma\rightarrow\alpha}$ 表示。

3）珠光体转变后收缩，发生在 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变终了到室温的温度范围内，以 $\varepsilon_{V珠后}$ 表示。

碳钢的固态体收缩率和线收缩率为：

$$\varepsilon_{V固} = \varepsilon_{V珠前} + \varepsilon_{V\gamma\rightarrow\alpha} + \varepsilon_{V珠后} \tag{9-6}$$

$$\varepsilon_l = \varepsilon_{珠前} + \varepsilon_{\gamma\rightarrow\alpha} + \varepsilon_{珠后} \tag{9-7}$$

表9-2为碳钢的线收缩率 ε_l 与含碳量的关系，仅供参考。

表9-2 碳钢的线收缩率 ε_l 与含碳量的关系

$w_C \times 100$	$\varepsilon_{珠前} \times 100$	$\varepsilon_{\gamma\rightarrow\alpha} \times 100$	$\varepsilon_{珠后} \times 100$	$\varepsilon_l \times 100$	$w_C \times 100$	$\varepsilon_{共析} \times 100$	$\varepsilon_{\gamma\rightarrow\alpha} \times 100$	$\varepsilon_{珠后} \times 100$	$\varepsilon_l \times 100$
0.08	1.12	−0.11	1.16	2.17	0.45	1.39	−0.11	1.07	2.35
0.14	1.51	−0.11	1.06	2.46	0.55	1.35	−0.09	1.05	2.31
0.35	1.47	−0.11	1.04	2.40	0.60	1.21	−0.01	0.98	2.18

注：$w_{Mn} = 0.35 \sim 0.80\%$，$w_{Si} = 0.25 \sim 0.40\%$。

碳钢的总收缩为液态、凝固态和固态收缩之和。

三、铸铁的收缩

铸铁的收缩过程如图9-5所示。

1. 液态收缩

铸铁的液态体收缩系数 $\alpha_{V液}$ 随碳量的提高而增大。对于亚共晶铸铁，$\alpha_{V液}$ 的平均值为：

$$\alpha_{V液} = (90 + 30w_C) \times 10^{-6} \tag{9-8}$$

式中 w_C——铸铁中总的碳质量分数。

根据状态图，铸铁的碳质量分数每增加 1 %，其液相线温度下降 90℃，由此得

$$\varepsilon_{V液} = \alpha_{V液}(t_{浇} - (1540 - 90w_C) \times 100\%$$

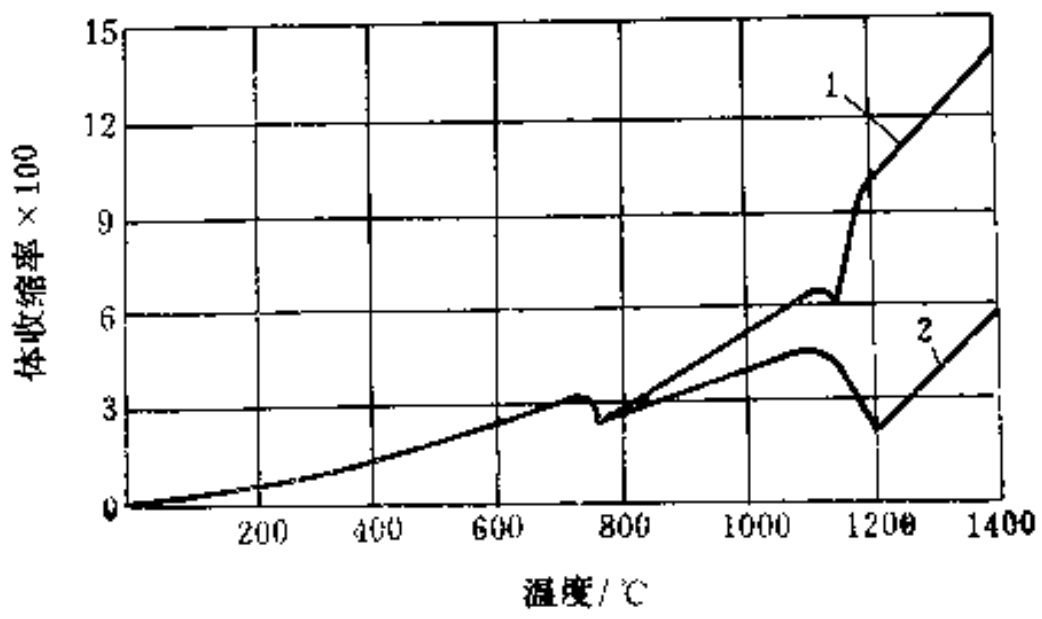


图9-5 铸铁的收缩过程曲线

1—白口铸铁 2—灰铸铁

由以上二式可知，当浇注温度一定时，$\varepsilon_{V液}$ 随碳质量分数增加而增大。表 9-3 所列的亚共晶铸铁的液态收缩率是利用上式计算所得。

表9-3 亚共晶铸铁的 $\varepsilon_{V液}$

$w_C \times 100$	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
$\varepsilon_{V液} \times 100$ $(t_{浇} = 1400℃)$	0.6	1.4	2.3	3.4	4.6
$\varepsilon_{V液} \times 100$ $(t_{浇} - t_L = 100℃)$	1.5	1.7	1.8	2.0	2.1

2. 凝固收缩

亚共晶白口铸铁的凝固收缩和碳钢相似，是状态改变和温度降低共同作用的结果，可用

下式表示：

$$\varepsilon_{V凝} = \varepsilon_{V\ (L\to S)} + \alpha_{V(L\to S)}(t_L - t_S) \tag{9-9}$$

式中 $\varepsilon_{V凝}$——凝固体收缩率；

$\varepsilon_{V(L\to S)}$——因状态改变的体收缩，其平均值为3.0%；

$\alpha_{V(L\to S)}$——凝固温度范围内的体收缩系数，其平均值为$1.0\times10^{-4}/℃$。

故有：

$$\varepsilon_V = 3.0\% + 1.0\times10^{-4}(t_L - t_S)\times100\% \tag{9-10}$$

石墨铸铁（灰口、蠕墨和球墨铸铁）在凝固期间因温度降低而发生收缩、石墨析出发生膨胀，共晶转变后期由于石墨领先析出还要发生二次收缩。石墨化膨胀和二次收缩与铸铁的冶金质量和铸件的冷却速度有关，在很大范围内变化。对于灰铸铁，碳量足够高时，凝固后期的石墨化膨胀在铸件内部产生很大压力，使尚未凝固的液体能对因收缩而形成的孔洞进行充填。所以，灰铸铁有“自实作用”。这是灰铸铁作为铸造合金的一大优点。表9-4为白口铸铁和灰铸铁的凝固收缩率，供参考。

表9-4 铸铁的凝固收缩率

$w_C\times100$		2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
$\varepsilon_{V凝}\times100$	白口铸铁	5.1	4.6	4.2	3.7	3.3
	灰铸铁	4.3	2.8	1.4	0.1	-1.5

3. 固态收缩

铸铁的固态收缩也分为珠光体前收缩$\varepsilon_{珠前}$，共析转变膨胀$\varepsilon_{共膨}$——奥氏体分解为铁素体、石墨和珠光体而发生的膨胀和珠光体后收缩$\varepsilon_{珠后}$三个阶段。

缩前膨胀和珠光体前收缩对铸件的热裂倾向性有重要影响。珠光体收缩、共析膨胀和珠光体后收缩对铸件产生应力、变形和冷裂有影响。

图9-6为几种Fe-C合金的自由线收缩曲线，表9-5为相应的数据。可见，普通灰铸铁的缩前膨胀为0.148%，球铁的缩前膨胀达0.6%，为前者的四倍。

表9-5 几种Fe-C合金的自由线收缩

材料名称	成分 $w_C\times100$	$w_{Si}\times100$	$w_{Mn}\times100$	$w_P\times100$	$w_S\times100$	$w_{Mg}\times100$	$w_C+\frac{1}{3}(w_{Si}+w_P)\times100$	缩前膨胀 $\times100$	珠光体前收缩 $\times100$	共析转变膨胀 $\times100$	珠光体后收缩 $\times100$	总收缩 $\times100$	浇注温度 t/℃
碳钢	0.14	0.15	0.014	0.05	—	—	—	0	1.245	0.080	1	2.165	1530
白口铸铁	2.65	1.00	0.48	0.06	0.015	—	3.04	0	1.180	0	1	2.189	1300
灰铸铁	3.30	3.14	0.66	0.095	0.026	—	4.38	0.148	0.476	0.246	1	1.082	1270
球墨铸铁	3.00	2.96	0.69	0.11	0.015	0.045	4.02	0.600	0.418	0.011	1	0.807	1250

四、铸件的收缩

前面讨论的收缩条件和收缩量，只考虑了金属本身的成分、温度和相变的影响。实际上，铸件在进行收缩时，还会受到一些外界阻力的影响。铸件在铸型中的收缩仅受到金属表面与铸型表面之间的摩擦阻力的阻碍时，为自由收缩。如果铸件在铸型中的收缩还受到其它阻碍，则称受阻收缩（图9-7）。很明显，对于同一种合金，受阻收缩率小于自由收缩率。

铸件在铸型中收缩时受到的阻力有以下几种：

（1）铸型表面的摩擦力　铸件收缩时，其表面与铸型表面之间的摩擦力的大小与铸件重量、铸型表面的平滑程度有关。例如碳钢铸件在粘土砂型中铸造时，这种阻力使收缩率平均减少0.3%。铸型表面有涂料或复料时，摩擦阻力可以忽略。

（2）热阻力　各部分的收缩彼此制约产生阻力而不能自由收缩时，称为热阻力。所以热阻力的产生和铸件结构有关。

（3）机械阻力　当铸件由于本身结构的特点，如具有突出部分或肉腔部分有型芯，在收缩时便会受到铸型和型芯的阻力，而不能自由收缩，这种阻力称为机械阻力。该阻力的大小，决定于造型材料的强度、退让性、铸型和型芯的紧实度、箱挡和芯骨的位置，以及铸件本身的厚度和长度。机械阻力使铸件收缩值减小。

由于上述三种阻力的影响，在进行铸件工艺设计时，模样尺寸就不能按照自由收缩率考虑。生产中采用的铸造收缩率，是考虑各种阻力影响之后的实际收缩率。

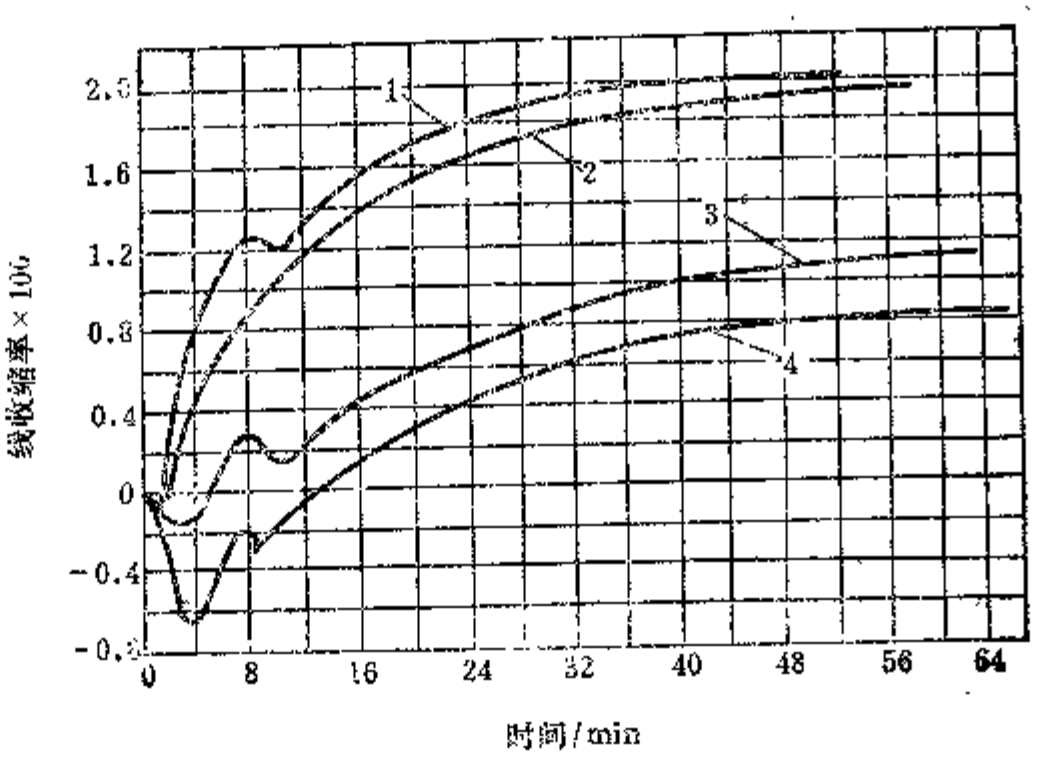


图9-6　Fe-C合金的自由线收缩曲线

1—碳钢　2—白口铸铁　3—灰铸铁　4—球墨铸铁

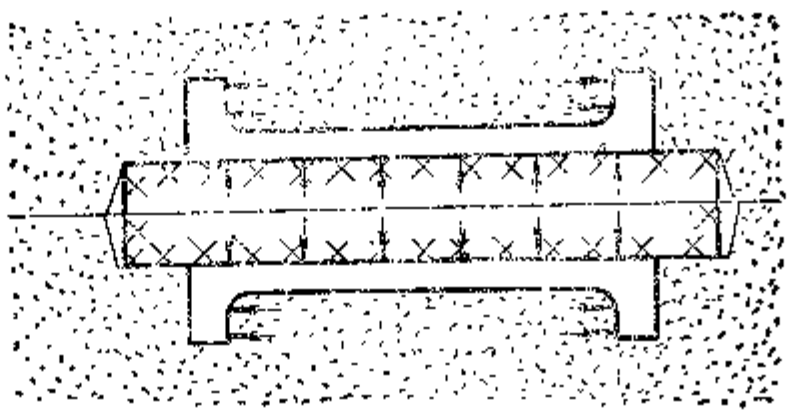


图9-7　受机械阻碍的铸件

$$\varepsilon_{铸}=\frac{l_{模}-l_{件}}{l_{件}}\times 100\% \qquad (9\text{-}11)$$

式中　$\varepsilon_{铸}$——铸造收缩率；

$l_{模}$——模样尺寸；

$l_{件}$——铸件尺寸。

表9-6　几种合金的铸造收缩率

合金类别	收缩率		合金类别	收缩率	
	自由收缩	受阻收缩		自由收缩	受阻收缩
灰铸铁：中小型与小型铸件	1.0%	0.9%	球墨铸铁	1.0%	0.8%
中、大型铸件	0.9%	0.8%	铸钢（碳钢和低合金结构钢）	1.6～2.0%	1.3～1.7%
圆筒形铸件：长度方向	0.9%	0.8%	硅铝明（铝硅合金）	1.0～1.2%	0.8～1.0%
直径方向	0.7%	0.5%	锡青铜	1.4%	1.2%
孕育铸铁	1.0～1.5%	0.8～1.0%	无锡青铜	2.0～2.2%	1.6～1.8%
可锻铸铁	0.75～1.0%	0.5～0.75%	铝铜合金	1.6%	1.4%
白口铁	1.75%	1.5%	锌黄铜	1.8～2.0%	1.5～1.7%

表9-6是常用合金的铸造收缩率。应该指出，实际铸件的结构往往是复杂的，各部分的收缩阻力不同，而且造型过程中拔出木模、砂型烘干和铸型在浇注时所受的静压力等因素都会改变型腔的尺寸，从而改变铸件的实际尺寸。所以，对表9-6的铸造收缩率应根据生产实践加以修正。对于结构复杂或尺寸精度要求较高的铸件，其模样尺寸，必须经过数次尺寸定型实验确定。

§9-2 铸件中的缩孔和缩松

铸件在凝固过程中，由于合金的液态收缩和凝固收缩，往往在铸件最后凝固的部位出现孔洞，称为缩孔。容积大而集中的孔洞称为集中缩孔，或简称为缩孔；细小而分散的孔洞称为分散性缩孔，简称为缩松。缩孔的形状不规则，表面不光滑，可以看到发达的树枝晶末梢，故可以和气孔区别开来。

在铸件中存在任何形态的缩孔，都会由于它们减小受力的有效面积，以及在缩孔处产生应力集中现象，而使铸件的机械性能显著降低。由于缩孔的存在，还降低铸件的气密性和物理化学性能。因此，缩孔是铸件的重要缺陷之一，必须设法防止。

一、缩孔

1. 一般合金缩孔的形成

缩孔容积较大，多集中在铸件上部和最后凝固的部位。兹以圆柱体铸件为例分析缩孔的形成过程。

假定所浇注的金属在固定温度下凝固，成结晶温度范围很窄，铸件由表及里逐层凝固。

图 9-8 a 表示液态金属充满了铸型。由于铸型的吸热，液态金属温度下降，发生液态收缩，但它将从浇注系统得到补充。因此，在此期间型腔总是充满着金属液。

当铸件外表的温度下降到凝固温度时，铸件表面凝固一层硬壳，并紧紧包住内部的液态金属。内浇口此时被冻结，如图 9-8 b 所示。

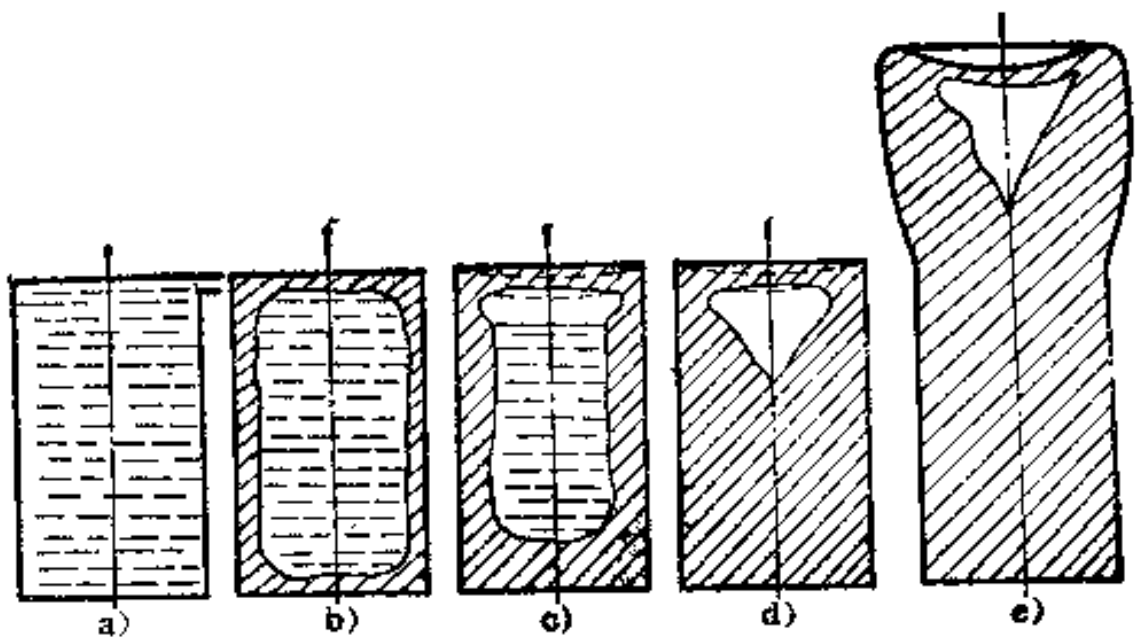


图9-8 铸件中缩孔形成过程示意图

进一步冷却时，硬壳内的液态金属因温度降低发生液态收缩，以及对形成硬壳时凝固收缩的补充，液面要下降。与此同时，固态硬壳也因温度降低而使铸件外表尺寸缩小。如果因液态收缩和凝固收缩造成的体积缩减等于因外壳尺寸缩小所造成的体积缩减，则凝固的外壳仍和内部液态金属紧密接触，不会产生缩孔。但是，由于合金的液态收缩和凝固收缩超过硬壳的固态收缩，因而液体将与硬壳的顶面脱离，如图9-8 c 所示。依次进行下去，硬壳不断加厚，液面将不断下降，待金属全部凝固后，在铸件上部就形成了一个倒锥形的缩孔，如图9-8 d 所示。整个铸件的体积因温度下降至常温而不断缩小，使缩孔的绝对体积有所减小，但其值变化不大。如果铸件顶部设置冒口，缩孔将移至冒口中（图9-8 e）。

在液态合金中含气量不大的情况下，当液态金属与硬壳顶面脱离时，液面上要形成真空。上面的薄壳在大气压力作用下，可能向缩孔方向凹进去，如图中虚线所示。因此缩孔应包括外部的缩凹和内部的缩孔两部分。如果铸件顶面的硬壳强度很大，也可能不出现缩凹。

综上所述，在铸件中产生集中缩孔的基本原因，是合金的液态收缩和凝固收缩值大于固态收缩值；产生集中缩孔的条件，是铸件由表及里地逐层凝固（而不是整个体积同时凝固），缩孔就集中在最后凝固的地方。

2. 缩孔的容积

缩孔容积的理论计算，对确定冒口体积有实际意义。但是，由于影响缩孔容积的因素多而复杂，各方面提出的许多计算公式有很大差别，在生产中的实用价值也都有限。下面介绍一种理论计算方法，作为参考。通过计算公式的推导，进一步了解缩孔的形成机理并对影响因素进行分析。

为使问题简化，假设：1）所浇注的金属在恒温下凝固，并在固态时没有相变；2）铸件各方向均匀冷却；3）在浇注过程中，铸件表面不形成硬壳，而且由于浇注迅速，铸件表面和中心无温差。

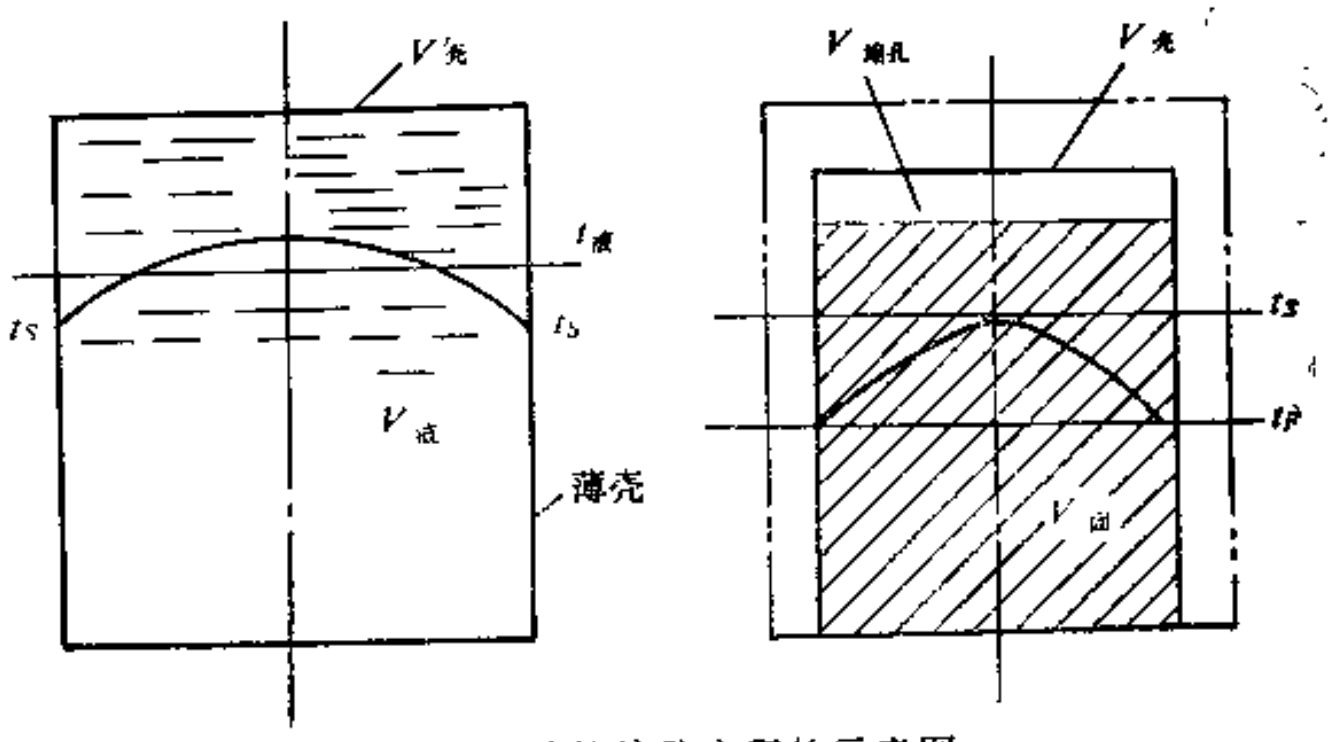


图9-9　计算缩孔容积的示意图

从上面介绍的缩孔形成可知，铸件中的缩孔是在铸件外表开始凝固而形成一薄层硬壳至铸件中心凝固完毕时期内形成的。缩孔容积$V_{缩孔}$等于所形成的薄壳冷却到某一温度t_P时的体积$V_{壳}$，减去由薄壳紧紧包围的液态金属所形成的致密固态金属冷却至同一温度t_P时的体积$V_{固}$（图9-9），即：

$$V_{缩孔}=V_{壳}-V_{固} \tag{9-12}$$

式中　$V_{缩孔}$——铸件中缩孔的容积；

$V_{壳}$——t_P时薄壳的体积；

$V_{固}$——铸件的致密固态金属体积。

薄壳由凝固温度t_S降至t_P，因固态体收缩，其体积为

$$\begin{aligned}V_{壳}&=V'_{壳}[1-\alpha_{V固}(t_S-t_P)]\\&\approx V_{液}[1-\alpha_{V固}(t_S-t_P)]\end{aligned} \tag{9-13}$$

式中　$V'_{壳}$——薄壳在t_S时的体积；

$\alpha_{V固}$——金属的固态收缩系数；

$V_{液}$——薄壳在t_S时包围的液态金属体积，近似地等于型腔中的液态金属体积。

铸件中致密固态金属的体积$V_{固}$等于原液态金属体积$V_{液}$减去其全部收缩量：

（1）液态金属由平均温度$t_{液}$降至t_S的液态收缩量：

$$V_{液}\alpha_{V液}(t_{液}-t_S)$$

（2）金属在恒温下凝固时的体收缩量：

$$V_{液}e_{V凝}$$

$\varepsilon_{V凝}$为合金的凝固收缩率。

（3）铸件中心凝固后，金属由凝固温度t_S冷却至断面平均温度$(t_S+t_F)/2$的固态体收缩量：

$$V_{液}\alpha_{V固}\left(t_S-\frac{t_S+t_F}{2}\right)=\frac{1}{2}V_{液}\alpha_{V固}(t_S-t_F)$$

所以，致密固态金属的体积$V_{固}$为

$$V_{固}=V_{液}\left[1-\alpha_{V液}(t_{液}-t_S)-\varepsilon_{V凝}-\frac{1}{2}\alpha_{V固}(t_S-t_F)\right] \tag{9-14}$$

铸件中缩孔的容积$V_{缩孔}$为

$$V_{缩孔}=V_{液}\left[\alpha_{V液}(t_{液}-t_S)+\varepsilon_{V凝}-\frac{1}{2}\alpha_{V固}(t_S-t_F)\right] \tag{9-15}$$

铸件继续冷却时，缩孔的绝对体积有所减小，但扩相对体积不变。

以上所讨论的是迅速浇注的情况。如果浇注速度缓慢，或者铸型的激冷作用强，在浇注过程中金属表面已形成一层硬壳（图9-10），则实际参加收缩的液态量由$V_{液}\rightarrow V_{总}$，缩孔容积必然要减小。

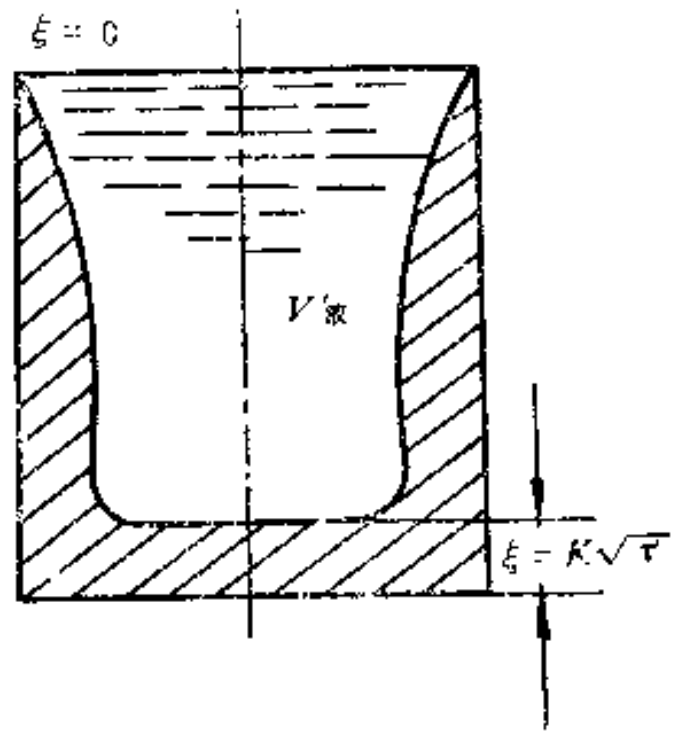


图9-10　浇注过程中铸件表面形成的硬壳

假设铸件底部先被液态金属充满，其凝固层厚度ξ，根据“平方根定律”为

$$\xi=K\sqrt{\tau}$$

式中　K——铸件的凝固系数；

τ——浇注时间。

因为浇注完了时，铸件上沿的凝固层厚度ξ = 0，故取凝固层平均厚度$\xi_{平均}$为

$$\xi=\frac{1}{2}K\sqrt{\tau}$$

浇注完了时已凝固的金属体积$V'_{固}$为

$$V'_{固}=\frac{1}{2}K\sqrt{\tau}F$$

式中　F——铸件表面积。

$$V'_{液}=V_{总}-V'_{固}=V_{液}-\frac{1}{2}K\sqrt{\tau}F=V_{液}-\frac{K\sqrt{\tau}}{2V_{液}/F}V_{液}=V_{液}\left(1-\frac{K\sqrt{\tau}}{2R}\right)$$

式中　$V_{液}/F=R$——铸件的折算厚度。

在式（9-15）中以$V'_{液}$代替$V_{液}$，得缩孔容积为

$$V_{缩孔}=V_{液}\left[\alpha_{V液}(t_{液}-t_S)+\varepsilon_{V凝}-\frac{1}{2}\alpha_{V固}(t_S-t_F)\right]\left(1-\frac{K\sqrt{\tau}}{2R}\right) \tag{9-16}$$

显然，应用上式对缩孔容积进行计算，不但复杂，且存在很大困难。但是，通过该式可以清楚地了解各种因素对缩孔容积的影响，兹分述如下：

（1）合金的液态收缩系数$\alpha_{V液}$越大，则缩孔容积越大。

（2）合金的凝固收缩率$\varepsilon_{V凝}$越大，缩孔容积就越大。灰铸铁在凝固期间由于有石墨化膨胀，使缩孔容积显著减小。

（3）合金的固态收缩系数α_V愈大，铸件的缩孔容积愈小。但是，相对液态收缩和凝

因收缩而言，固态收缩的影响比较小。认为合金的线收缩越大，缩孔容积愈大的概念是错误的。

（4）铸型的激冷能力愈大，缩孔容积就愈小。因为铸型的激冷能力大，就愈容易造成边浇注边凝固的条件，使金属的收缩在较大程度上被注入的金属液所补充，使实际参加收缩的液态金属量减小。如果冷却速度使得凝固时间等于浇注时间，铸件就不会出现缩孔。连续铸锭中没有缩孔，就是这个道理。

（5）浇注温度越高，$t_{液}$愈高，合金的液态收缩就愈大，则缩孔容积愈大。但是，在有冒口或浇注系统补缩的条件下，提高浇注温度固然使液态收缩增加，然而它也使冒口或浇注系统的补缩能力提高。

（6）浇注速度越缓慢，即浇注时间 τ 越长，缩孔容积越小。如在浇注完毕时，铸件有很厚的硬壳形成，则缩孔容积可能很小。

（7）铸件越厚，当铸件表面形成硬壳以后，内部的金属液温度就越高，液态收缩就越大，则缩孔容积不仅绝对值增加，其相对值也增加。

3. 缩孔位置的确定

集中缩孔产生在铸件最后凝固的区域，因此，确定缩孔的位置就是确定铸件最后凝固的区域。常用等固相线法确定缩孔的位置。

对于在恒温下结晶或结晶温度范围很小的合金，可将凝固前沿视为固液相的分界线，也是一条等温线，称为等固相线。所谓等固相线法，就是在铸件断面上从冷却表面开始逐层向内绘制等固相线，直到最窄断面上的等固相线相接触为止。此时，等固相线不相接连的地方，就是铸件的最后凝固区域，也就是缩孔的位置，如图9-11所示。

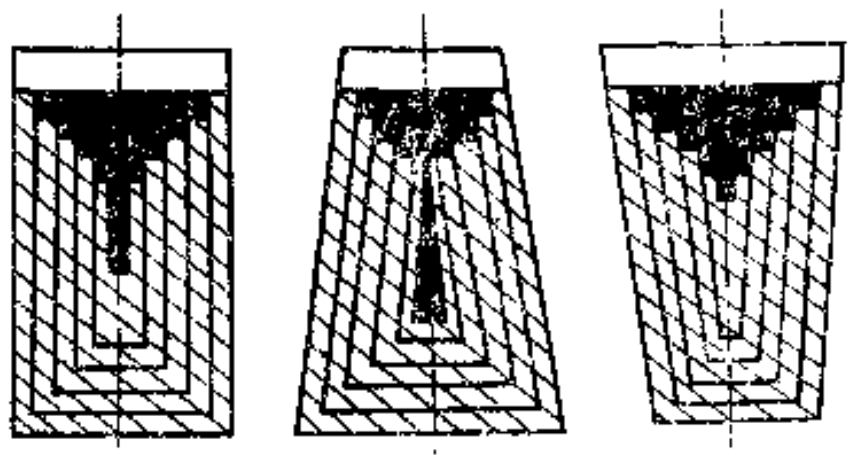


图9-11　用等固相线法确定铸件缩孔的位置

用等固相线法确定工字形截面铸件的缩孔位置如图9-12所示。图9-12 a 是等固相线法确定的缩孔位置。图9-12 b 是实际铸件的缩孔位置。如果在铸件的底边放置冷铁，由于加大了该处的冷却速度，等固相线上移，缩孔全部集中在铸件上部，如图9-12 c 所示，如果冷铁尺寸适当，并在上部设冒口，可以使铸件内部无缩孔（图 9-12 d）。

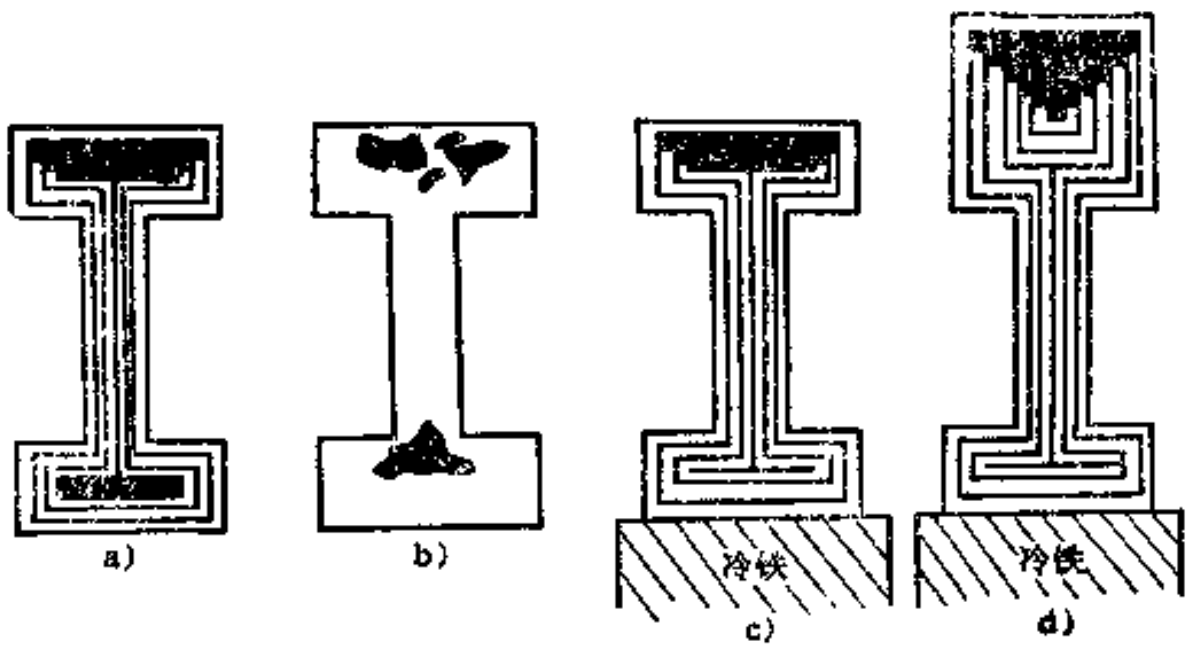


图9-12　冷铁对缩孔位置的影响

若铸件结构上两壁相交之处的内切圆大于相交各壁的厚度，则此处凝固较晚，也是产生缩孔的部位，称为热节。此外，铸件中厚壁处和内浇口附近，也是凝固缓慢的热节。

二、缩松

缩松按其形态分为宏观缩松（简称缩松）和微观缩松（显微缩松）两类。

1. 缩松的形成

缩松常分布在铸件壁的轴线区域、厚大部位、冒口根部和内浇口附近。铸件切开后可直接观察到密集的孔洞。

图9-13所示为试样抗拉强度的相对值与其缩松度的关系。试样是从长1100cm的板件（ZG35）上切取的，浇注温度1557℃，干砂型。缩松度是用秤量法测定的，强度相对值是该试样的强度与杆件上取的试样强度的比值。杆件在同样条件下浇注，但采取了良好的补缩措施。

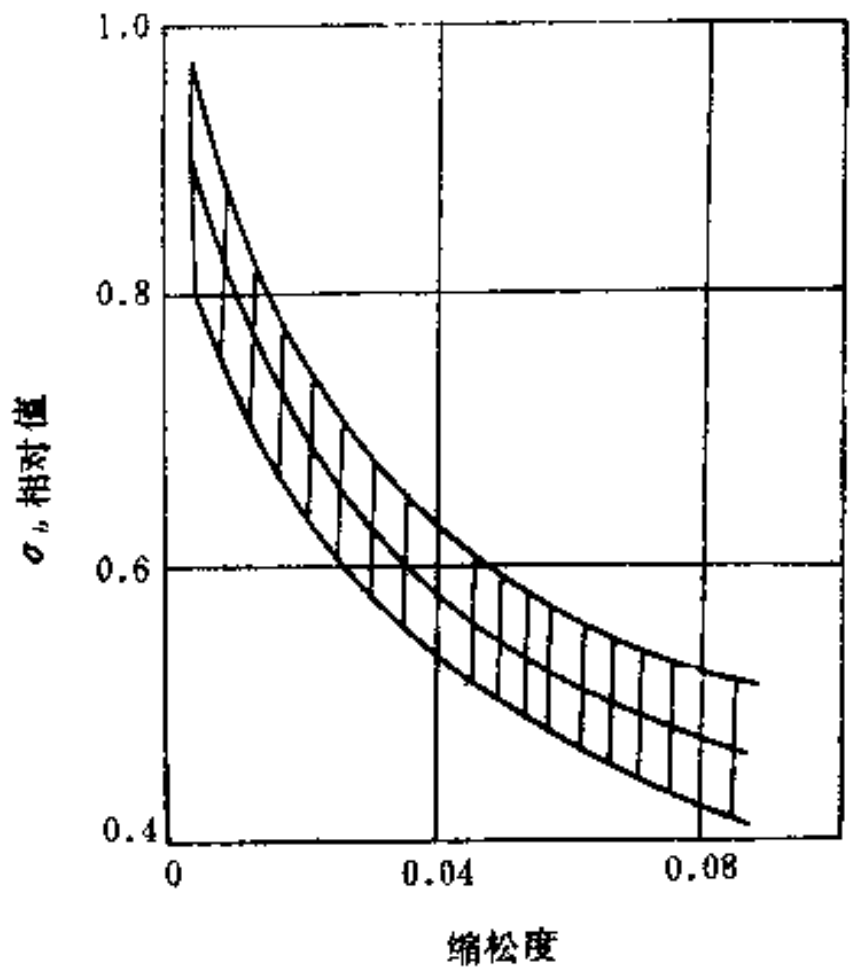


图9-13 铸钢件（ZG35）的相对强度与其缩松度的关系[10]

缩松对铸件机械性能影响很大，且由于它分布面广，难于补缩，是铸件中最危险的缺陷之一。

形成缩松的基本原因和形成缩孔一样，是由于合金的液态收缩和凝固收缩大于固态收缩。但是，形成缩松的基本条件是合金的结晶温度范围较宽，倾向于糊状凝固方式，缩孔分散；或者是在缩松区域内铸件断面的温度梯度小，凝固区域较宽，合金液几乎同时凝固，因液态收缩和凝固收缩所形成的细小孔洞分散且得不到外部合金液的补充而造成的。铸件的凝面区域越宽，就越倾向于产生缩松。关于缩松的形成机理，在第二章中已介绍过，不再重述。

断面厚度均匀的铸件，如板状或棒状铸件，在凝固后期不易得到外部合金液的补充，往往在轴线区域产生缩松，称为轴线缩松。

2. 显微缩松

显微缩松产生在晶间和分枝之间，与宏观气孔很难区分，且经常是同时发生的，在显微镜下才能观察到。图9-14 a 所示为Al-Cu4.5%合金中含气量高时[0.8mL H_2/(100gAl)，浇注温度825℃，水冷型]产生的显微缩松和球形孔洞；图9-14 b 为该合金树枝间的显微缩松。

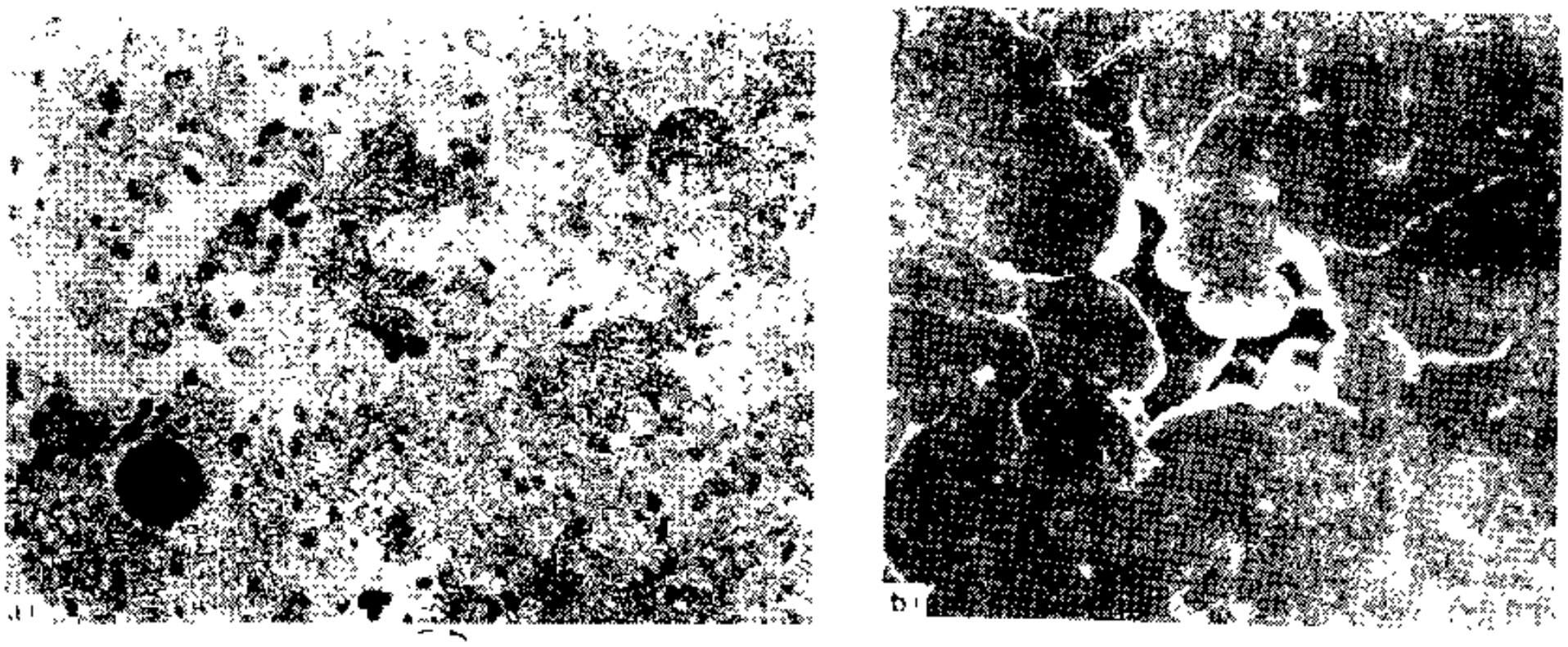


图9-14 Al-Cu4.5%合金中的显微缩松

a）含气量高时出现的显微缩松和球型孔洞 b）树枝间的显微缩松

显微缩松在各种合金铸件中或多或少都存在，它降低铸件的力学性能，对铸件的冲击韧性和延伸率影响更大，也降低铸件的气密性和物理化学性能。对于一般铸件往往不作为缺陷。但是，在特殊情况下，如要求铸件有较高的气密性，高的力学性能和物理化学性能时，则必须设法减少和防止显微缩松的产生。

铸件中显微缩松的形成条件可用下面的不等式表示

$$p_g + p_r > p_a + \frac{2\sigma}{r} + p_H \tag{9-17}$$

式中 p_g——在某一温度下金属中气体的析出压力；

p_r——显微孔洞补缩的阻力；

p_a——凝固着的金属上的大气压力；

σ——气液界面的表面张力；

r——显微孔洞的半径；

p_H——孔洞上的金属压头。

在一般大气压力下浇注时，变化的参数为p_g和p_r。气体析出压力p_g与液态金属中气体的含量有关，显微孔洞的补缩阻力p_r与枝晶间通道的长度、晶粒形态以及晶粒大小等因素有

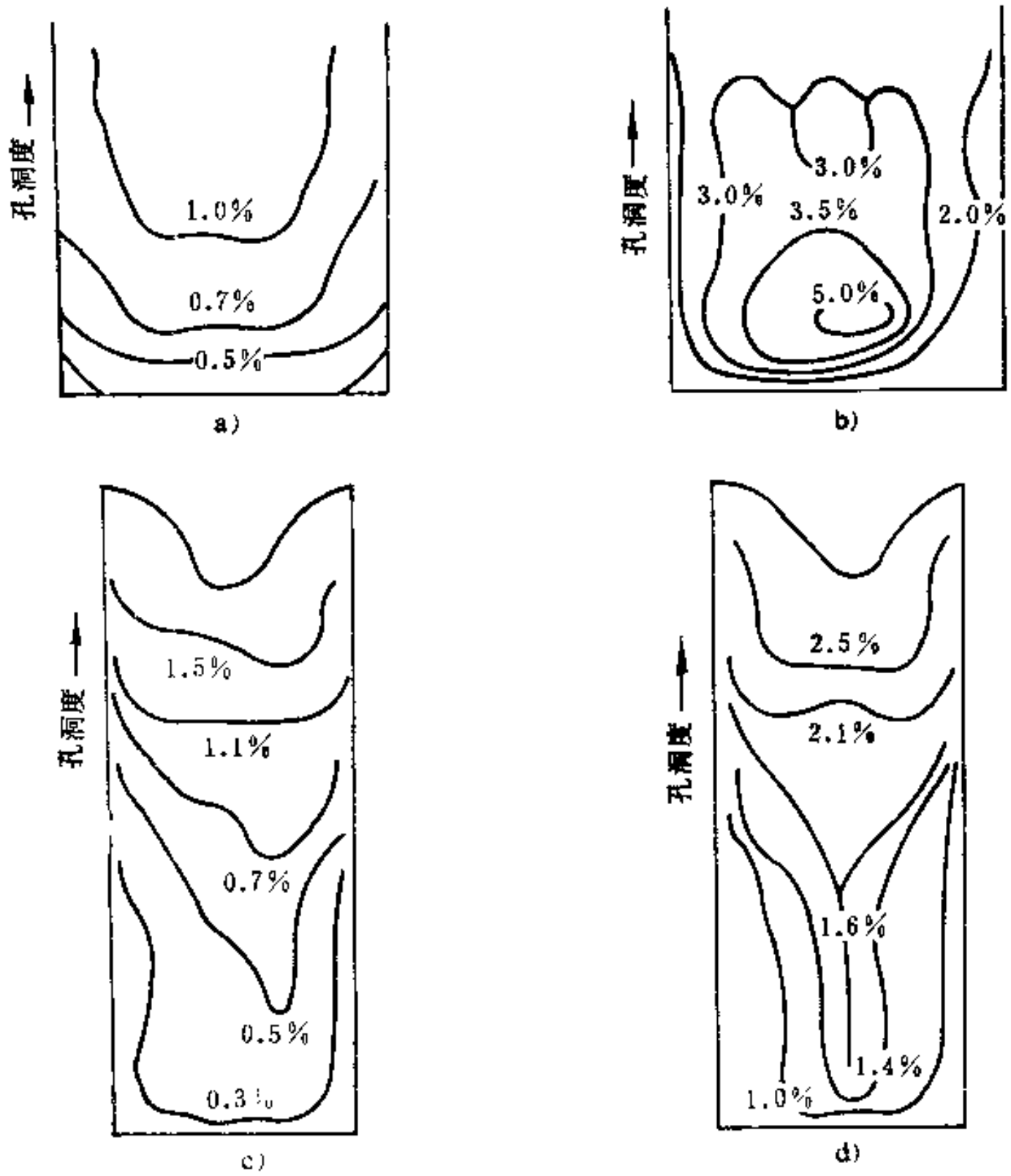


图9-15 圆柱形铸件中的等孔洞度曲线

a）Al Cu4.5%合金，浇注温度700℃，型温25℃ b）Al-Cu4.5%合金，浇注温度950℃，型温25℃

c）Al Si8%合金，含0.3mLH_2/(100gAl)，水冷型 d）Al-Si8%合金，含0.45mLH_2/(100gAl)，水冷型

关。铸件的凝固区域越宽，枝晶就越发达，则通道越长；晶间和树枝间被封闭的可能性越大，产生显微缩松的可能性就越大。

比较图9-15 a 和9-15 b 可以看出以孔洞度表示的显微缩松与浇注温度的关系。

$$\text{孔洞度} = \frac{\text{金属的理论密度} - \text{试样密度}}{\text{理论密度}} \times 100\%$$

等孔洞度曲线与等凝固线基本相一致。提高浇注温度，孔洞度增加。

图9-15 c 和9-15 d 所示为气体含量对孔洞度的影响。含气量增加，断面上孔洞度增大，且孔洞度的梯度变小，即孔洞度在铸件断面上趋于均匀。

3. 缩孔和缩松的转化规律

从以上的讨论可知，铸件中形成缩孔或缩松的倾向与合金的成分之间有一定的规律性。逐层凝固的合金倾向于产生集中缩孔；糊状凝固的合金倾向于产生缩松。对一定成分的合金而言，缩孔和缩松的数量可以相互转化，但它们的总容积基本上是一定的，即

$$V_{缩总} = V_{缩孔} + V_{缩松}$$

总的缩孔容积决定于合金的收缩特性曲线，也受其它条件影响。以 Fe-C 合金（碳钢和白口铸铁）为例，各种成分的合金在不同条件下形成铸件时，其缩孔和缩松的分配和转化规律示于图9-16。纯铁和共晶成分铸铁在固定温度下结晶，铸件倾向于逐层凝固，容易形成集中缩孔。如果冒口设置合理，缩孔可以完全移入冒口中而获得致密的铸件。结晶温度范围宽的合金，倾向于糊状凝固，补缩困难，容易形成缩松，铸件的致密性差。

铸件的凝固和补缩特性与合金成分有关，同时也受浇注条件、铸型性质、以及补缩压力等因素的影响。

提高浇注温度，合金的液态收缩率增加，缩孔容积和缩孔总容积增加，如图9-16 a 中虚线所示，但对缩松的容积影响不大。

湿型（图9-16 b）比干型的激冷能力强，铸件的凝固区域变窄，缩松减小，缩孔容积相应增大，但缩孔总容积不变。

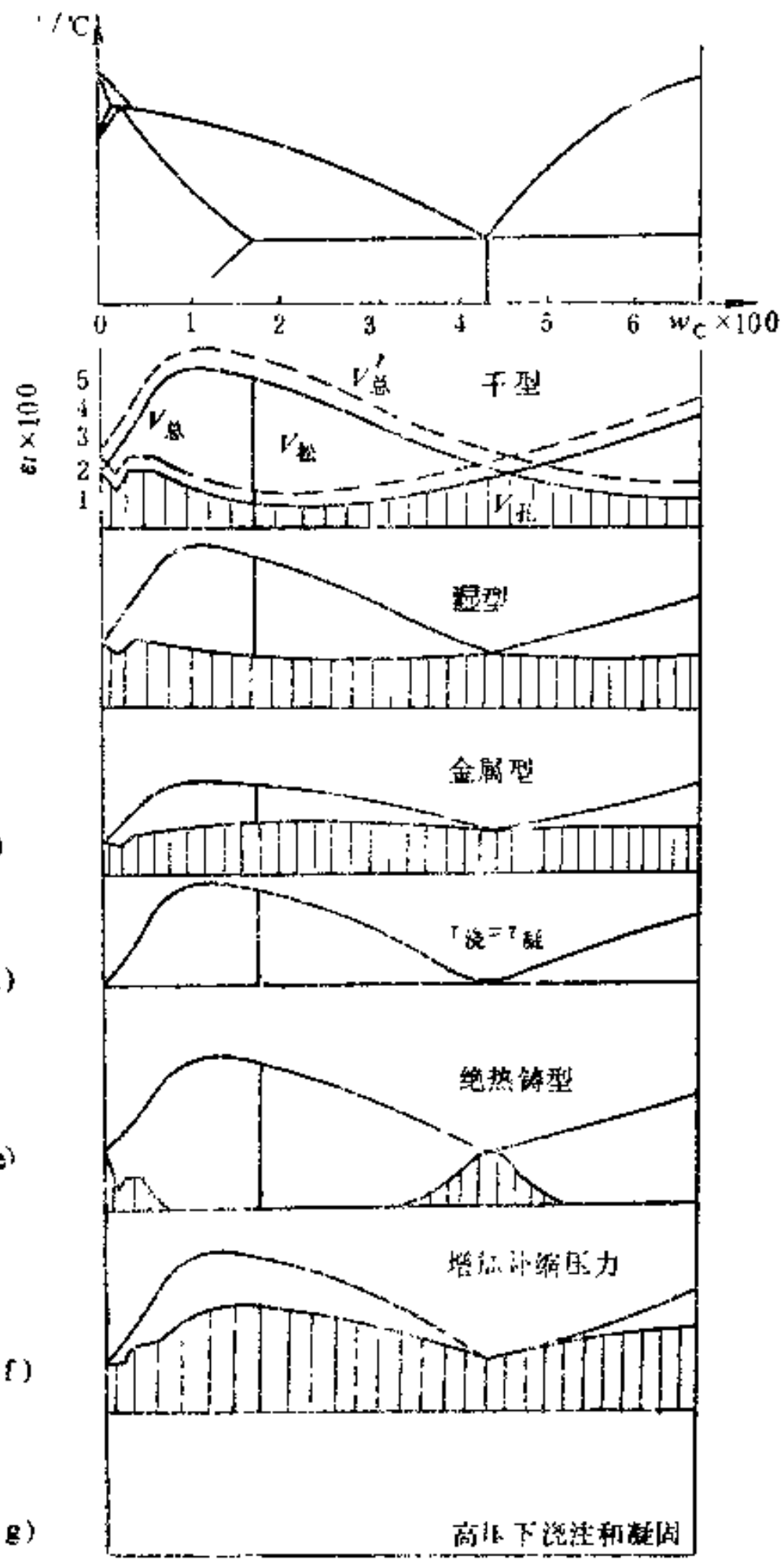


图9-16 Fe-C 合金铸件中缩孔和缩松的分配情况

金属型的激冷能力更大，缩松容积显著减小（图9-16 c）。

若浇注速度很慢，使浇注时间等于铸件的凝固时间，则不需设置冒口即可消除铸件中的集中缩孔。在这种条件下，缩孔的总容积也将减小（图9-16 d）。

如果采用绝热铸型，则除了含碳量很低的铸钢件和接近共晶成分的铸铁件能形成集中缩孔外，其余成分合金铸件中将出现缩松（图9-16 e）。

在凝固过程中增加补缩压力，可减少缩松而增加缩孔的容积（9-16 f）。若合金在很高的压力下浇注和凝固，则可以得到无缩孔和缩松的致密铸件（图9-16 g）。

了解缩孔和缩松与合金的状态图的关系，以及在不同的铸造条件下其间的分配规律，即可根据铸件的技术要求正确地选择合金的成分，或采取相应的工艺措施，防止和消除缩孔类缺陷的产生。

三、灰铸铁和球铁铸件的缩孔和缩松

灰铸铁和球墨铸铁在凝固过程中因析出石墨而发生体膨胀，使它们的缩孔和缩松的形成比一般合金复杂。

表9-7所列为亚共晶灰铸铁和球铁的成分和临界温度。图 9-17 是该两种铸铁的凝固动态曲线。

表9-7　灰铸铁和球墨铸铁的临界温度

铸　铁	成分				液相线温度 /℃	共晶转变开始温度 /℃	共晶转变终了温度 /℃	奥氏体析出最温度范围/℃	共晶转变温度范围 /℃
	$w_C \times 100$	$w_{Si} \times 100$	$w_{Mn} \times 100$	碳当量					
灰铸铁	3.04	1.39	0.53	3.50	1252	1154	1143	98	11
球　铁	2.78	2.24	0.49	3.62	1238	1147	1116	91	31

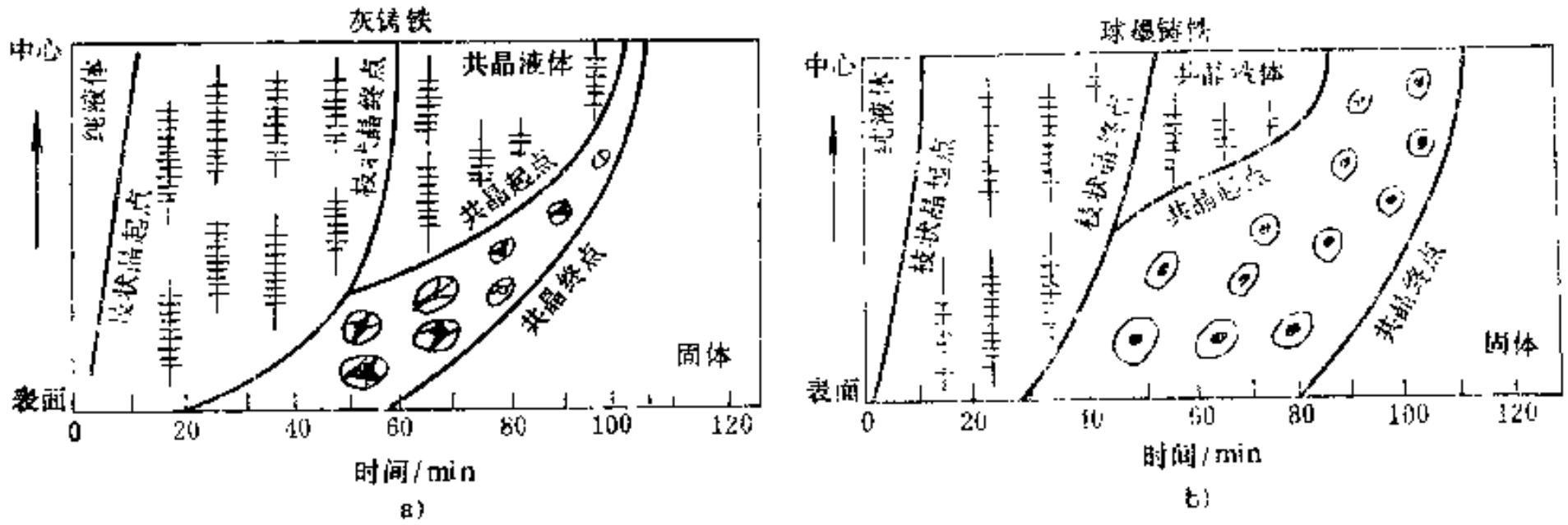


图9-17　亚共晶灰铸铁和球铁的凝固动态曲线（铸件为178×178mm方断面杆件、砂型）

亚共晶铸铁的凝固过程可以分为两个阶段：从液相线到共晶转变开始温度，析出奥氏体晶体（γ枝晶），这阶段很象碳钢；从共晶转变开始温度到共晶转变终了温度，发生奥氏体＋石墨的共晶转变。在凝固动态曲线上与此二阶段相对应有两组曲线："枝晶始点"和"枝晶终点"；"共晶始点"和"共晶终点"。

凝固动态曲线表明，两种铸铁中初生γ枝晶的凝固过程十分相似。浇注后约经12min，枝晶前端凝固始点到达铸件的中心。在此后20min中γ枝晶继续长大，整个铸件处于凝固状态。大约在浇注后30min，γ枝晶终点从铸件表面向中心移动。在55min 后，中心部分的枝晶凝

固完毕，在枝晶之间是共晶液体。这是凝固的第一阶段。

之后，开始第二阶段的凝固。在靠近铸件表面共晶转变的潜热能够很快传出去的地方，当枝晶凝固一完成就立即开始共晶凝固，而使两条曲线在此重合。在铸件内部，由于共晶转变的潜热不容易传出去，枝晶间的液体约经过47min之久，才开始共晶凝固。随着共晶 终点自型壁逐步推至铸件中心，凝固即告终结。

两种铸铁的共同点是，γ枝晶始点都迅速到达中心，使铸件长期处于凝固状态，而且γ枝晶具有很大的连结成骨架的能力，使补缩难于进行。所以，两种铸铁都有产生缩松的可能性。但是，由于它们的共晶凝固阶段有很大差别，最后得到的结果是不同的。不同点主要表现在以下两个方面：

（1）灰铸铁的共晶始点和共晶终点的距离较小，共晶凝固近似于中间凝固方式。球铁的共晶转变温度范围大，在动态曲线上，共晶始点和共晶终点的间距比灰铸铁的大得多，共晶凝固近于宽结晶温度范围合金的体积凝固方式。

由于灰铸铁的共晶凝固区域较窄，凝固中期在铸件的断面就可以区别出“共晶固体区”和“共晶的固-液共存区”，亦即铸件表面已经有了完全固态的外壳(图9-18 a)。球铁共晶凝固所表现的体积方式，使铸件表面在凝固后期仍有液体存在，而不具备一个完全固态的外壳（图9-18 b)。因此，在凝固期间球铁外壳的坚面程度远比不上灰铸铁的。两种铸铁的共晶凝固的上述差异，已被实验证实。

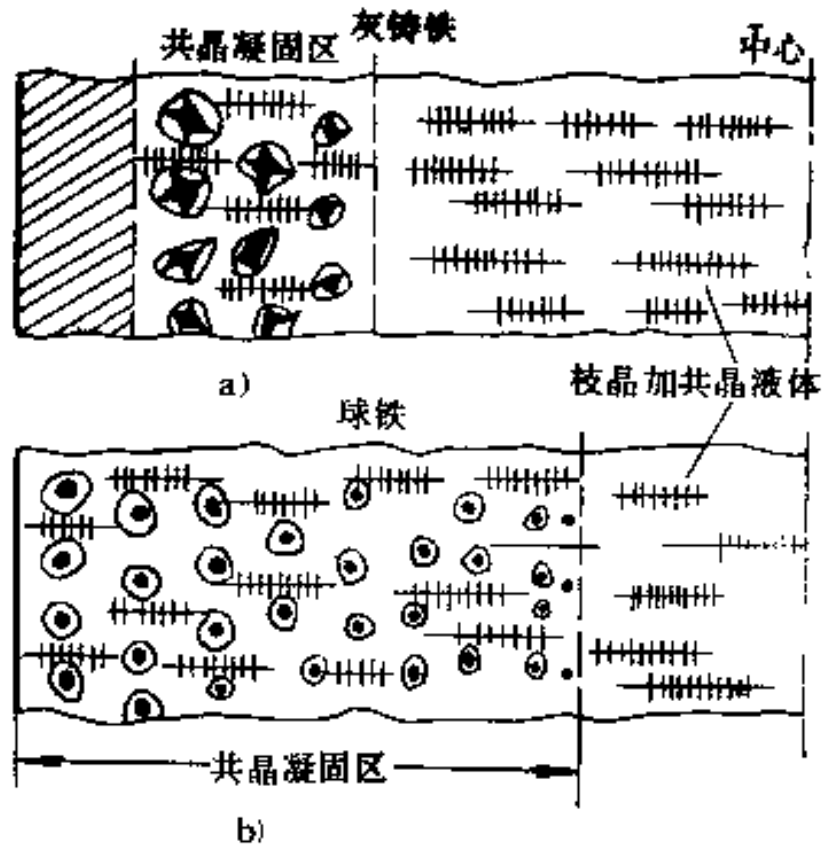


图9-18 亚共晶灰铸铁和球铁的凝固示意图

（2）两种铸铁在共晶凝固阶段都析出石墨面发生体积膨胀。但是，由于它们的石墨形态和长大机理不同，石墨化的膨胀作用对合金的铸造性能有着截然不同的影响。

在灰铸铁共晶团中的片状石墨，与枝晶间的共晶液体直接接触的尖端优先长大(图9-19 a)。所以片状石墨长大时所产生的体积膨胀大部分作用在所接触的晶间液体上，迫使它们通过枝晶间的通道去充填γ晶体间的由于液态和凝固收缩所形成的小孔洞，从而大大降低了灰铸铁产生缩松的严重程度。这就是灰铸铁的所谓“自补缩能力”。对于一般灰铸铁件 不需要设置冒口进行补缩。

被共晶γ晶体包围的片状石墨，通过碳原于的扩散作用在横向上也要长大，但是速度很慢。石墨片在横向上长大面产生的膨胀力作用在共晶γ体上，使共晶团膨胀，并传到邻近的共晶团上或γ晶体骨架上，使铸件产生“缩前膨胀”。这种缩前膨胀显然会抵消一部 分 自补缩效果。但是由于这种横向的膨胀作用很小而且是逐渐发生的，同时因灰铸铁在共晶凝固中期，在铸件表面已形成硬壳，所以灰铸铁的缩前膨胀一般只有0.1～0.2%左右。灰铸铁件产生缩松的倾向性较小。

从图9-19 b可以看出，球铁在凝固中后期，石墨球长大到一定程度后，四周形成奥氏体外壳，碳原子是通过奥氏体外壳扩散到共晶团中使石墨球长大的。当共晶团长大到相互接触

膨胀作用，能抵消或超过共晶液体的收缩，铸件中不产生缩孔，甚至使冒口和浇口的顶面鼓胀起来。

对碳当量超过4.3%的过共晶铸铁，可能由于C、Si量过高，铁水中出现石墨漂浮，反而使石墨析出量减少。

对于球铁，碳当量≥3.9%时，充分孕育，增加铸型的刚度，创造同时凝固的条件，即可实现无冒口铸造，获得健全的铸件。

对缩孔和缩松容积影响较大的是残留镁量，镁阻碍石墨化，使$V_{石膨}$减小。因此，对于球铁，应尽可能降低残留镁量。

（2）铸型刚度　铸铁在共晶转变发生石墨化膨胀时，型壁是否迁移，是影响缩孔容积的重要因素。铸型的刚度大，缩前膨胀就小，缩孔容积相应减小，如表9-8所示。

表9-8　用不同刚性铸型浇注的球铁试样比较

铸型种类	铸型平均硬度	铸件尺寸相对于型腔尺寸的变化	收缩缺陷占铸件体积的百分比
湿砂型	75	+0.10mm	8.5%
干砂型	88	+0.35mm	3.4%
水泥型	94	−0.05mm	0.2%

（注）：铸型硬度是用湿型硬度计测得。

表9-9所列为几种铁碳合金缩孔的比较。

表9-9　几种铁碳合金的缩孔容积

材料	浇注温度 t/℃	化学成分 $w_C\times100$	$w_{Si}\times100$	$w_{Mn}\times100$	$w_P\times100$	$w_S\times100$	$w_{Mg}\times100$	缩孔容积 ×100	金属基体组织
碳钢	1540	0.24	0.01	0.05	0.05	0.040	—	6.45	铁素体 珠光体
白口铸铁	1250	2.65	1.10	0.48	0.16	0.090	—	5.70	莱氏体 珠光体
灰铸铁	1270	3.23	2.93	0.45	0.11	0.032	—	2.56	铁素体-珠光体
灰铸铁	1290	3.40	4.12	0.60	0.09	0.025	—	1.65	铁素体
灰口球铁	1290	3.15	2.27	0.47	0.12	0.008	0.050	8.40	珠光体 铁素体
灰口球铁	1290	3.22	3.70	0.51	0.09	0.010	0.060	5.50	珠光体 铁素体

§9-3　防止铸件产生缩孔和缩松的途径

一、顺序凝固和同时凝固

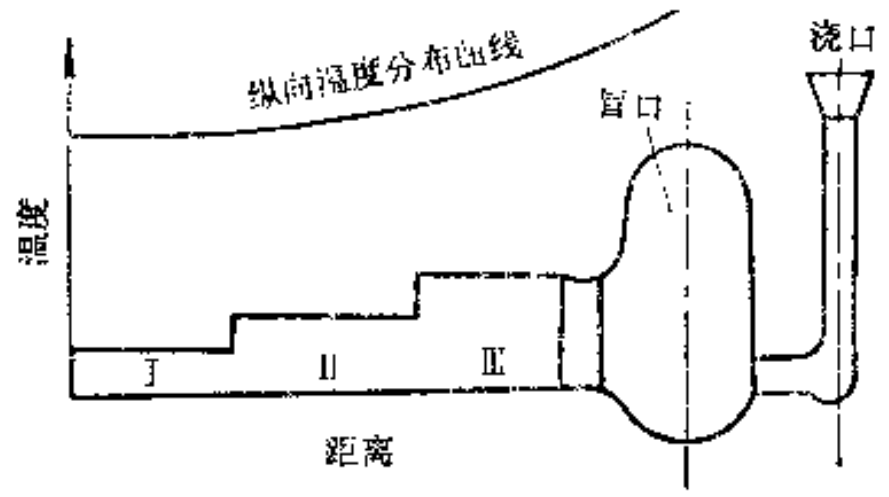
防止铸件中产生缩孔和缩松的基本原则是针对该合金的收缩和凝固特点制定正确的铸造工艺，使铸件在凝固过程中建立良好的补缩条件，尽可能地使缩松转化为缩孔，并使缩孔出现在铸件最后凝固的地方。这样，在铸件最后凝固的地方安置一定尺寸的冒口，使缩孔集中于冒口中，或者把浇口开在最后凝固的地方直接补缩，即可获得健全的铸件。

使铸件在凝固过程中建立良好的补缩条件，主要是通过控制铸件的凝固方向使之符合“顺序凝固原则”或“同时凝固原则”。

1. 顺序凝固

铸件的顺序凝固原则，是采用各种措施保证铸件结构上各部分，按照远离冒口的部分最

先凝固，然后是靠近冒口部分，最后才是冒口本身凝固的次序进行，亦即在铸件上远离冒口或浇口的部分到冒口或浇口之间建立一个递增的温度梯度，如图9-20所示。因此，这个原则也叫定向凝固原则。铸件按照顺序凝固原则进行凝固，能保证缩孔集中在冒口中，获得致密的铸件。



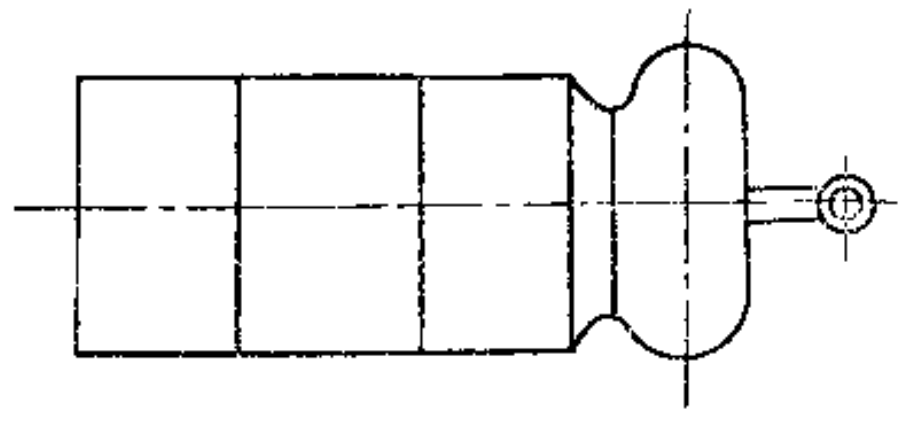


图9-20　顺序凝固方式示意图

逐层凝固是指铸件某一断面上，先在铸件表面形成硬壳，然后它逐渐向铸件中心长厚，铸件中心最后凝固。因此，顺序凝固和逐层凝固是两个不同的概念。

铸件的结构，以及由铸造条件所形成的温度场，是决定铸件凝固方向倾向性的主要因素，可用下例说明。

图9-21 a 是带冒口的板状铸件，厚度为 δ，金属液从冒口浇入，即上注式。右图是铸件纵截面上中心线的温度曲线及随时间变化情况。因为金属液是从冒口浇入的，所以中心线上 A、B、C 三点的温度依次向冒口方向递增，$t_{液}-t_{固}$ 是合金的凝固温度范围。图 9-21 b 表示该铸件 A、B、C 三点的横截面上径向温度分布及随时间变化情况。横坐标为铸件厚度 δ，纵坐标为温度。横截面中心线上各点的温度，就是纵截面中心线上相应各点的温度。由于铸件表面冷却快，横截面上内外有温度差，外表温度低。可以近似地认为各点同一时刻的温度分布曲线是平行的。在时刻 Ⅰ，A_1，B_1、C_1 三点温度都高于液相线温度 $t_{液}$。但在横截面 B 上，距铸件表面 δ_{B_1} 处的温度已降至液相线温度；横截面 C 上，δ_{C_1} 处的温度降至液相线温度。将 δ_{B_1} 和 δ_{C_1} 移植到图9-21 c 所表示的铸

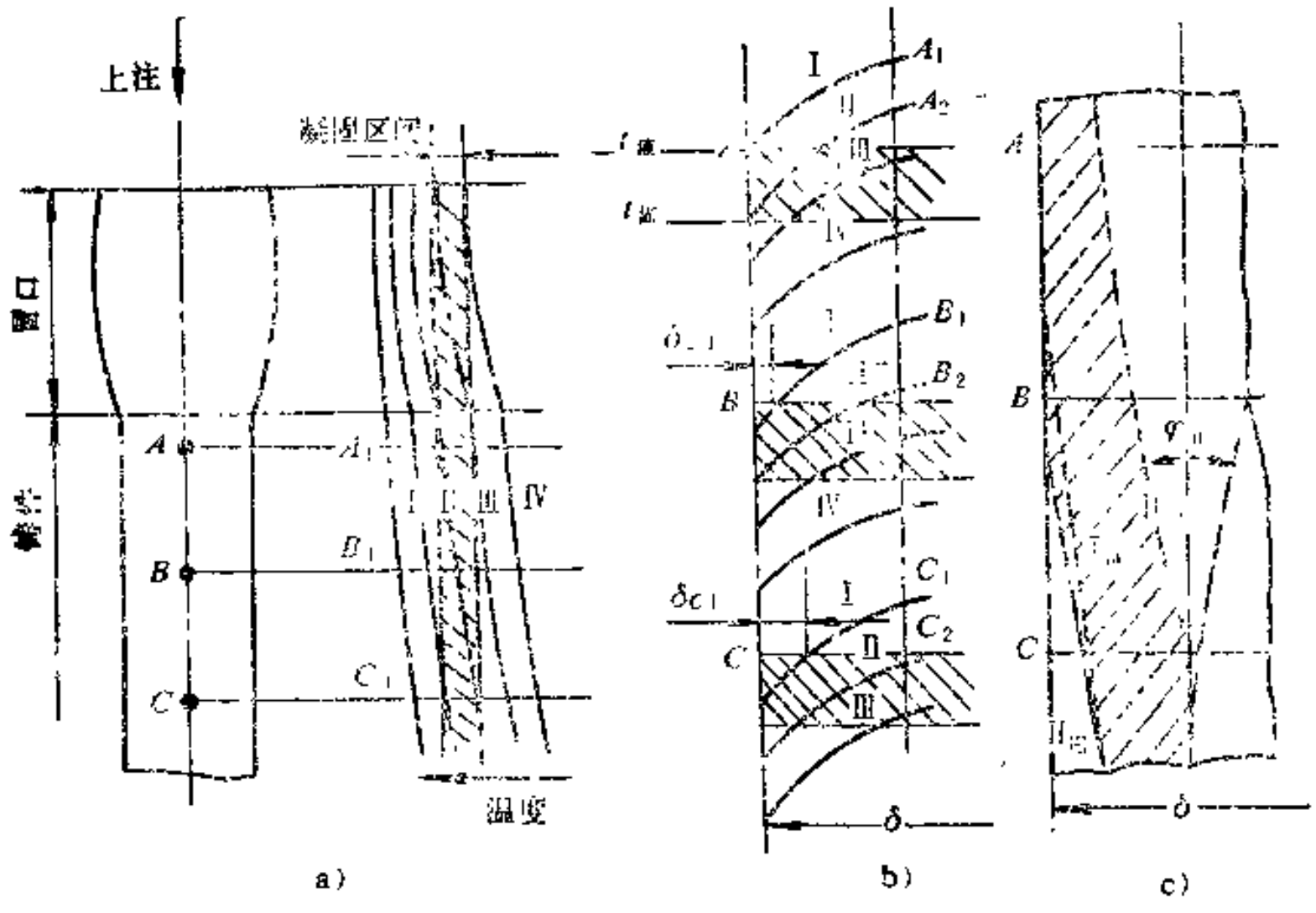


图9-21　均匀壁厚铸件顺序凝固过程示意图（图 b、c 较图 a 放大一倍）

件纵截面上，并联接起来，即可得到时刻 I 的“等液相线”，以此类推，则得到不同时刻的“等液相线”。同样方法可绘出各时刻的“等固相线”。同一时刻的“等液相线”和“等固相线”之间的区域，是该时刻铸件的凝固区域。“等液相线”之间的夹角称作“补缩通道扩张角 φ”，也随时间变化。向着冒口张开的 φ 角范围内金属液都处于液态，形成“楔形”补缩通道，使冒口中的金属液有可能补缩到凝固区域中，φ 角越大，则补缩通道越宽。

因此，顺序凝固的实质是采取各种措施，保证铸件在整个凝固过程中始终存在着和冒口连通的“补缩通道”，使冒口能发挥补缩作用（图9-21 c）。

在铸件中，液固两相区与铸件壁热中心相交的线段为“补缩困难区 μ”。液固两相区越宽，扩张角 φ 越小，补缩困难区就越长（图 9-22）。在液固两相区中，尤其在补缩困难区 μ 中，液相与固相之间的附着力往往大于液体本身的重量，而且存在于晶体骨架之间的液体以其附加压力反作用于补缩力，致使合金液在凝固终了以前便失去补缩能力，因此，倾向于逐层凝固的共晶成分合金和结晶温度范围较小的合金，其等液相线和等固相线之间的凝固区域较窄，容易实现补缩。相反，在相同的 φ 角条件下，结晶温度范围较宽的合金，就不容易实现补缩。在这种情况下，有时缩松不能完全转化为缩孔而集中到冒口中去。

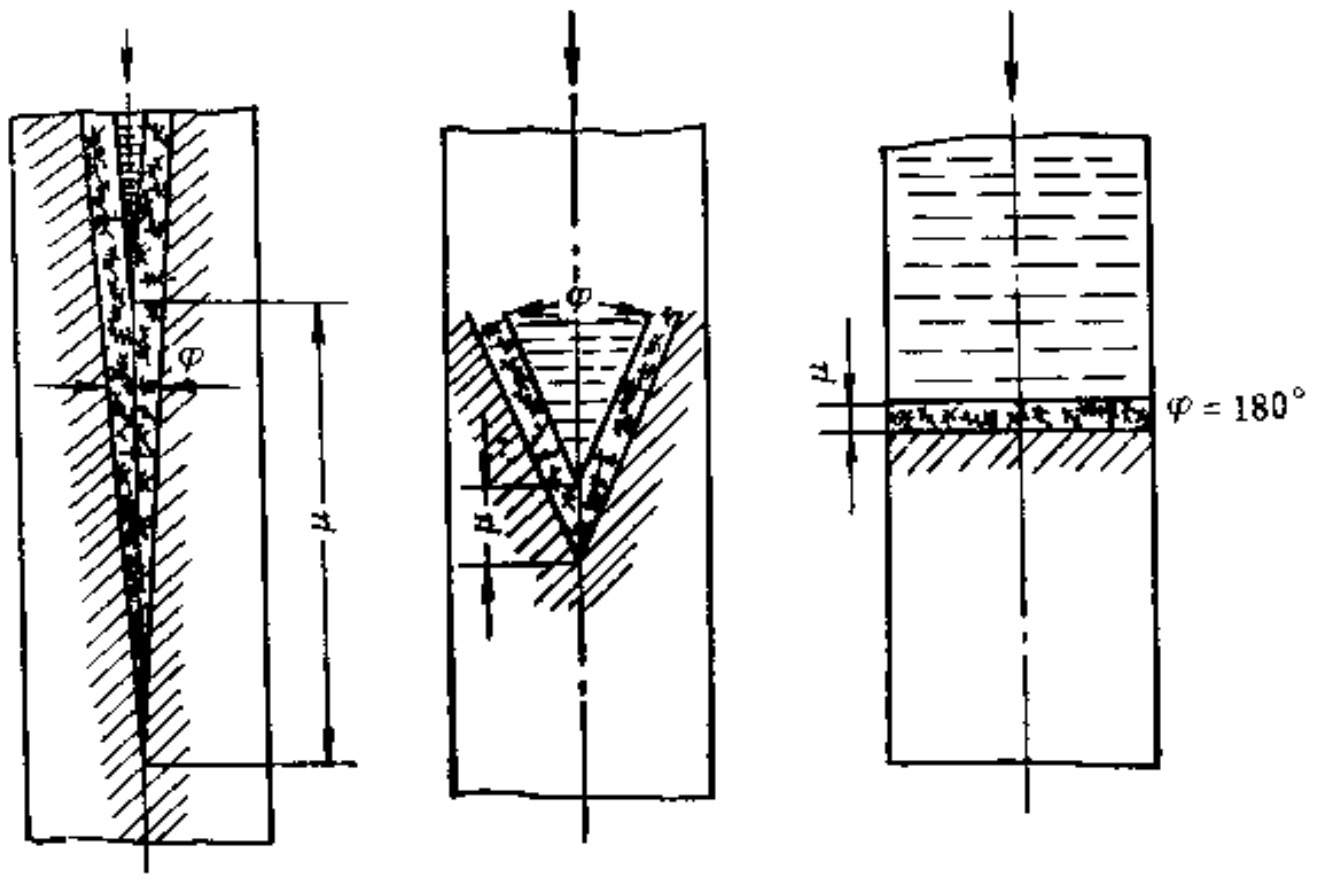


图9-22　扩张角 φ 对补缩困难区的影响

顺序凝固的优点是，冒口补缩作用好，可以防止缩孔和缩松，铸件致密。因此，对凝固收缩大，结晶温度范围较小的合金，常采用这个原则以保证铸件质量。

顺序凝固的缺点是，由于铸件各部分有温度差，在凝固期间容易产生热裂，凝固后也容易使铸件产生应力和变形。顺序凝固原则需加冒口和补贴，工艺出品率较低，且切割冒口费工。

如果采取底注式浇注系统，由于铸件底部金属液流动时间长，金属液的温度最高，而上升到冒口中去的金属液温度最低。因此，形成的纵向温度分布是远离冒口部分温度最高，冒口温度最低，形成反向的温度差，为“反顺序凝固”，如图9-23所示。

从图中可以看出，“补缩通道扩张角 φ”在底注的情况下，是对着内浇口张开的。所以补缩通道和浇口相通，而冒口和补缩通道之间充塞着凝固区域。在这种情况下，凝固过程中液体可能被分割成两部分或更多部分，在铸件壁的热中心线上产生轴线缩松或区域性缩松。

根据以上分析，决定角 φ 方向、大小和变化速度的是铸件的纵向温度梯度。据实验，对于板状铸钢件，纵向温度梯度应大于 0.2～0.4℃/cm；对杆状铸钢件应为 1.5～2 ℃/cm；对于某些宽结晶温度范围的有色合金铸件应为5.5～13℃/cm，可以消除缩松。

2. 同时凝固

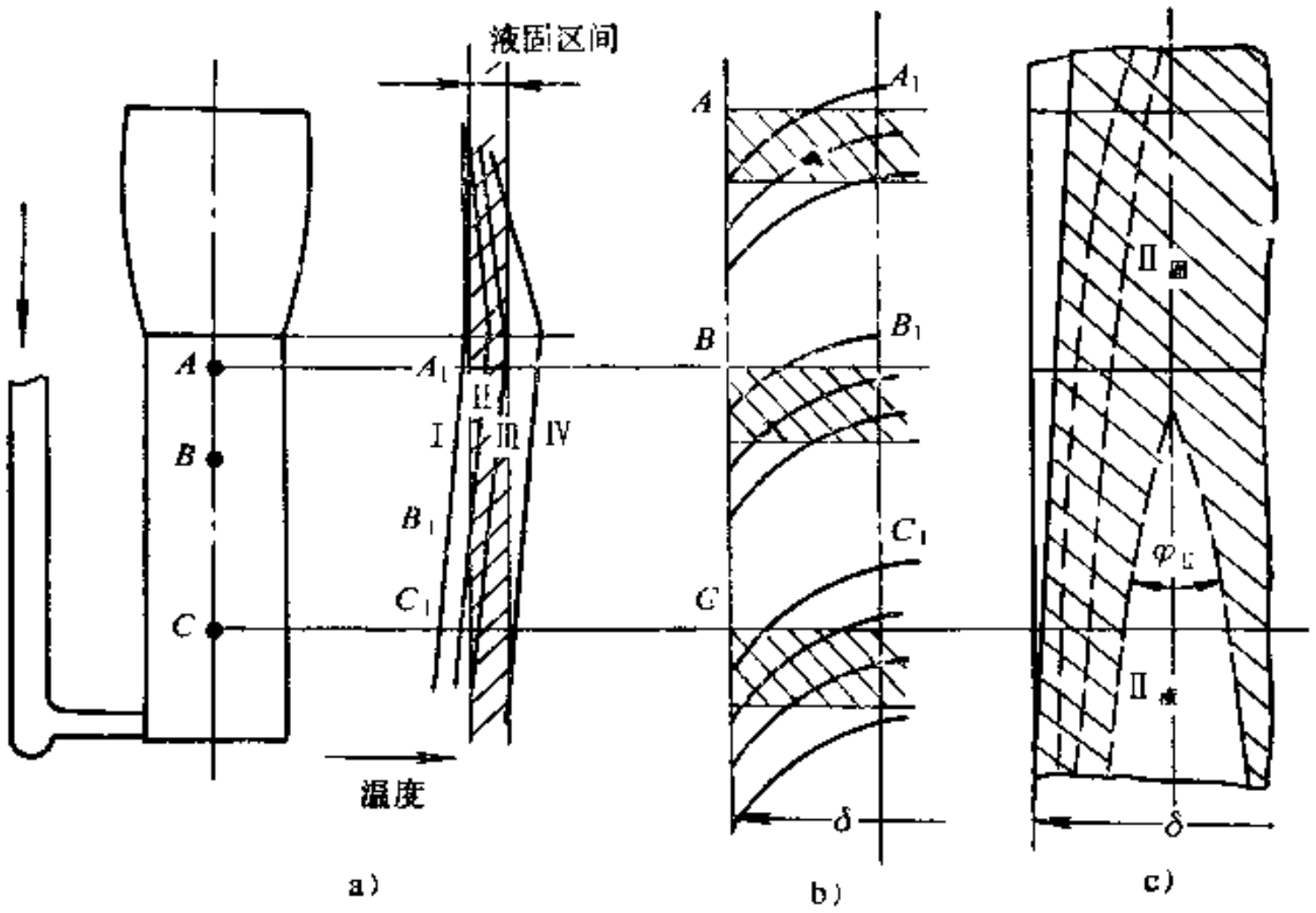


图9-23　反顺序凝固过程示意图（图 b 、 c 较图 a 放大一倍）

同时凝固原则是采取工艺措施保证铸件结构上各部分之间没有温差或温差尽量小，使各部分同时凝固；如图9-24所示。在同时凝固条件下，扩张 φ 等于零，没有补缩通道。

同时凝固原则的优点是，凝固时期铸件不容易产生热裂，凝固后也不易引起应力、变形；由于不用冒口或冒口很小，而节省金属，简化工艺、减小劳动量。缺点是铸件中心区域往往出现缩松，铸件不致密。因此，这种原则一般用于以下情况：

（1）碳硅含量高的灰铸铁，其体收缩较小，甚至不收缩，合金本身就不易产生缩孔和缩松。

（2）结晶温度范围大，容易产生缩松的合金，（如锡青铜）对气密性要求不高时，可采用同时凝固原则，使工艺简化。事实上，这种合金即使加冒口也很难消除缩松。

（3）壁厚均匀的铸件，尤其是均匀薄壁铸件，倾向同时凝固，消除缩松有困难，应采用同时凝固原则。

（4）球铁铸件利用石墨化膨胀力实现自身补缩时，则必须采用同时凝固原则。

（5）从合金性质看适宜采用顺序凝固原则的铸件，当热裂、变形成为主要矛盾时，也可以采用同时凝固原则。

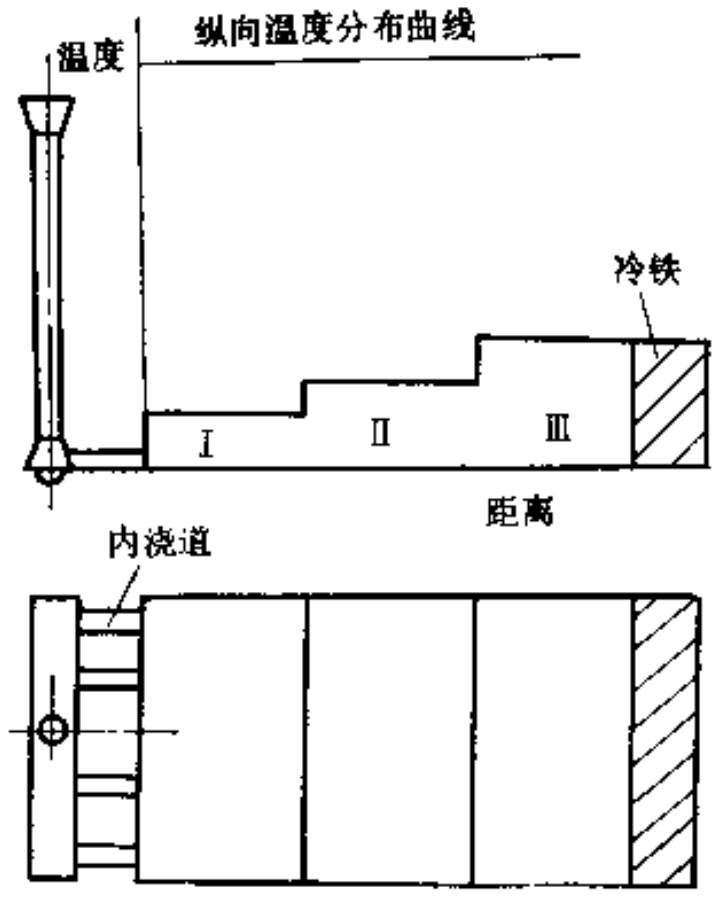


图9-24　同时凝固方式示意图

以上介绍了两种凝固原则及其适用范围。对于某一具体铸件，则要根据合金的特点、铸件的结构及其技术要求，以及可能出现的其它缺陷，如应力、变形、裂纹等综合考虑，找出主要矛盾，合理地确定采用哪种凝固准则。

应该指出，两种凝固方式在凝固顺序上虽然是对立的，但是在某个具体铸件上又可以将两者结合起来。铸件结构一般比较复杂，例如，从整体看某个铸件壁厚均匀，但个别部位有

热节。所以，不能简单地采用顺序凝固或同时凝固方式，而往往是采用复合的凝固方式，亦即从整体上是同时凝固，为了个别部位的补缩，铸件局部是顺序凝固，或者相反。

为使铸件实现顺序凝固原则或同时凝固原则，可采取下列工艺措施。

二、浇注系统的引入位置及浇注工艺

1. 浇注系统的引入位置

图9-25所示为浇注系统不同引入位置与铸件纵向温度分布的关系。可以看出，浇注系统的引入位置对铸件的温度分布有重要影响。

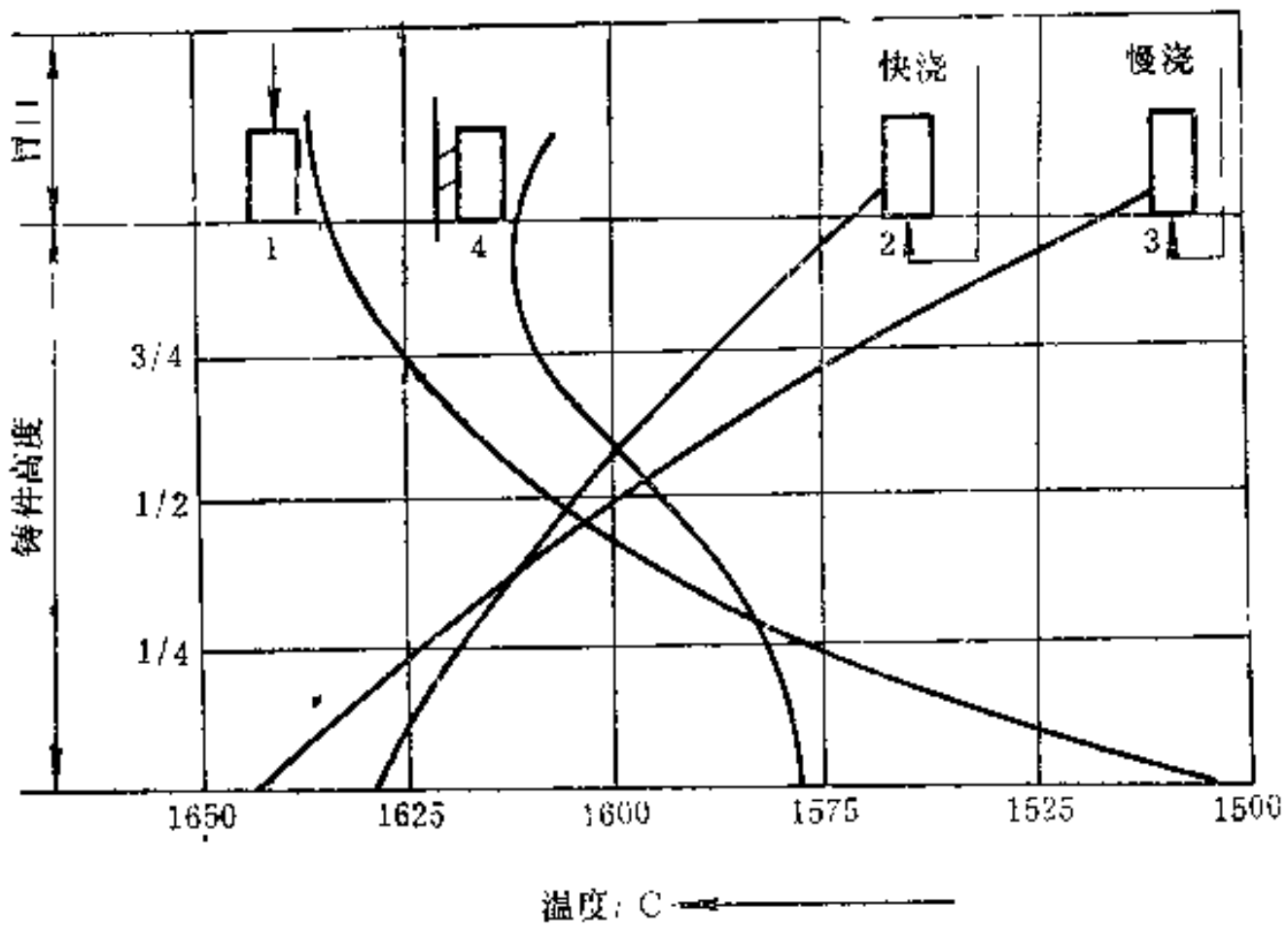


图9-25　浇注系统的不同引入形式与铸件质量的关系

在生产中，为保证充型平稳和排气顺利，常常采用底注式浇注系统，冒口设在顶部。在这种情况下，铸件初期的纵向温度分布有利于反顺序凝固（图9-26）。但是，对于凝固时间较长的铸件，当冒口尺寸较大时，这种不利的温度分布有可能逐步改变过来，如图9-27所示。如果这种转换发生在铸件开始凝固以前，仍能得到满意的补缩效果。采用低温快浇和补浇冒口的方法，可以减小逆向温差。

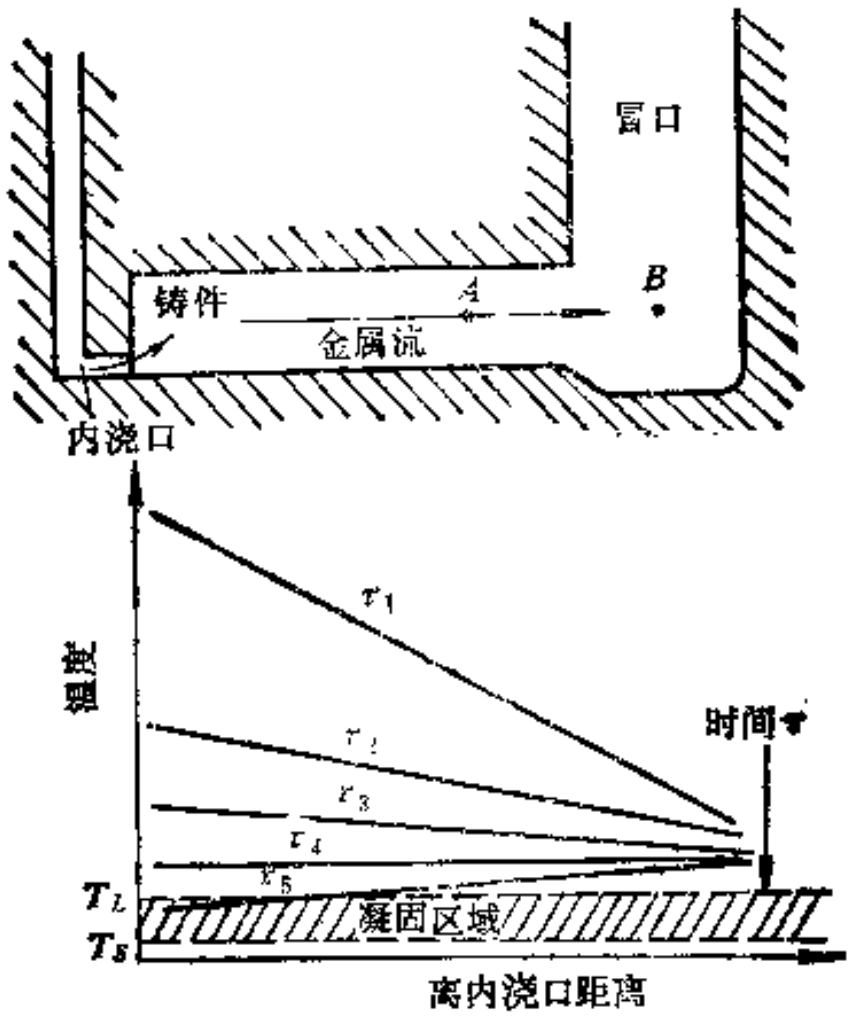


图9-26　铸件纵向温度分布

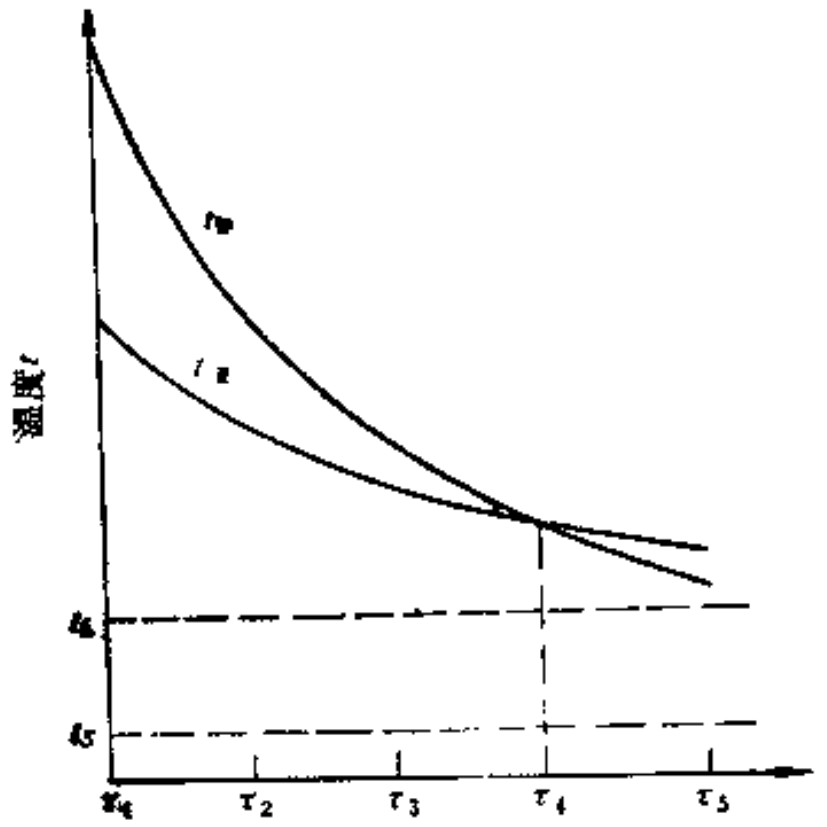


图9-27　A点和B点的温度梯度在τ_4转换

2. 浇注工艺

调整液态金属的浇注温度和浇注速度，可以加强顺序凝固或同时凝固原则。用高的浇注温度缓慢地浇注，能增加铸件的纵向温差，而有利于顺序凝固原则。通过多个内浇口低温快浇，则减小纵向温差，而有利于同时凝固原则。

因此，铸件顶部设置冒口并采用顶注时，则应采取高温慢浇工艺，以加强顺序凝固。但是，这种浇注工艺可能带来其它弊病。有时，可采用阶梯式或缝隙式浇注系统，在某些情况下，可用“同转铸型法”解决这个矛盾。

冒口设在分型面上，液态金属通过冒口引入内浇道，并采用高温慢浇，是比较合理的。

为实现同时凝固原则，内浇道应从铸件薄壁处引入，增加内浇道数目，采用低温快浇工艺。

三、冒口、补贴和冷铁的应用

在铸件的厚壁上或热节部位设置冒口，是防止缩孔和缩松最有效的工艺措施。冒口的尺寸应保证冒口比铸件被补缩部位凝固得晚，并有足够的金属液供补缩需要。这是冒口发挥补缩作用的必要条件。此外，冒口与被补缩部位之间还必须有楔形补缩通道。

冒口的有效补缩距离与铸件形状、纵向温度梯度、合金的粘度、析出气体的反压力、冒口的补缩压力，以及合金的凝固特性等因素有关。纵向温度梯度和冒口补缩压力大，有效补缩距离加长；铸件断面上的凝固区域宽，金属液在发达的树枝间流动的阻力就大，补缩效果就差。析出气体的反压力和金属液的粘度也增加补缩液流的阻力，而减小冒口的有效补缩距离。

如果铸件的长度和高度大于冒口的有效补缩距离，可在铸件上加补贴，造成人为的楔形补缩通道，以消除中间区段的轴线缩松。

凡是用以加大铸件局部冷却速度的物体，统称为激冷物。它包括铸铁、钢材、铜等金属材料，以及蓄热系数比石英砂大的非金属材料。由金属材料制成的激冷物应用最广，通称为冷铁。

在铸件中间或一端放置冷铁，造成人为末端区，可延长冒口的有效补缩距离。

所以，冒口、补贴和冷铁的综合运用，是消除铸件中缩孔和缩松的有效措施。

采用冷铁加速铸件壁某局部热节的冷却，还可以实现同时凝固原则。

四、加压补缩

显微缩松产生在枝晶间和树枝之间，孔洞细小弯曲，且弥散分布于铸件整个断面上，采用一般的工艺措施很难消除。

将铸型置于压力罐中，浇注后迅速关闭浇注孔，使铸件在压力下凝固，可以消除或减轻显微缩松的程度。图9-28为铸件的缩松度与压力的关系。在压力下凝固还可以减少或抑制气体的析出，从而减轻显微缩松的形成。建压时间越

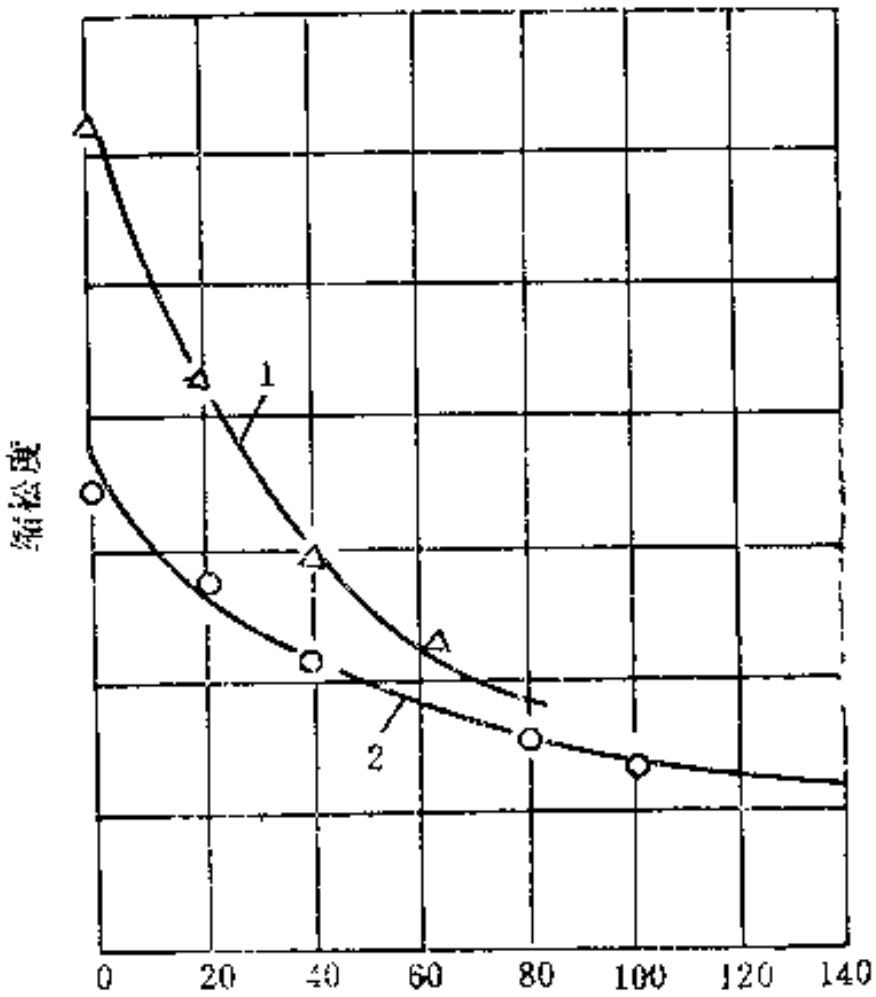


图9-28 加压补缩对楔形铸件缩松度的作用（青铜，浇温1140～1150℃）
1—常压下凝固 2—压力下凝固

早，压力越高，补缩效果越好。

五、悬浮浇注

悬浮浇注法是将具有一定粒度和数量的金属粉，在浇注过程中，通过特殊形式的浇注系统均匀地加入液流中，和金属液一起充满铸型。金属颗粒在金属液中呈悬浮状态，称之为悬浮剂，也称为微型冷铁。悬浮剂加速铸件的冷却并有结晶底衬的作用，使铸件的结晶组织明显细化[20]。因此可防止或减少缩松，使集中缩孔容积减小。图9-29为悬浮浇注的示意图。

此外，机械振动、电磁场、离心力对消除显微缩松也有效果。

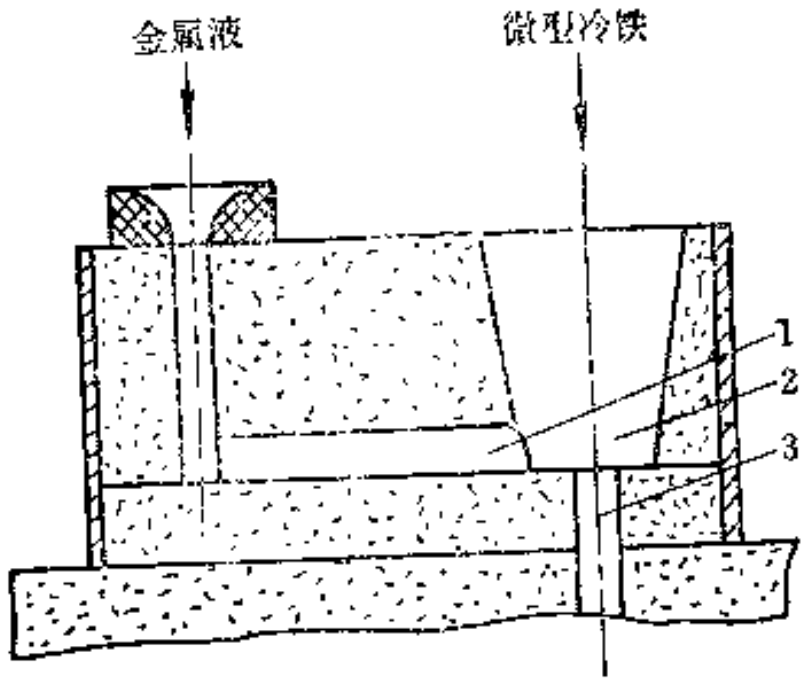


图9-29　悬浮浇注示意图

1—引导浇道　2—离心式集液包　3—直浇道

思考与练习

1. 铸件形成过程中，合金收缩要经历哪几个阶段，各有什么特点？阐述铸造收缩与合金收缩的区别与联系。

2. 缩孔和缩松的形成原因和形成条件，以及防止措施有何异同？

3. 宏观缩松和显微缩松在形态、分布特征和形成过程上有何区别？与气体析出相伴生成的显微缩松的形成条件是什么？对铸件质量有何影响？如何防止和消除显微缩松？

4. 缩孔与缩松之间的转化规律受哪些因素影响？举例说明。

5. 顺序凝固与逐层凝固，同时凝固与体积凝固之间有何区别和联系？举例说明。

6. 铸锭凝固时，存在晶粒下沉形成的沉积锥，试分析这一现象对缩孔容积将产生什么影响？

7. 试分析 Zn-Al28%合金在砂型中铸造易产生底部缩孔的原因。

8. 宏观偏析、气孔及缩松之间有何联系？试以铸钢锭中V型偏析为例加以说明。

9. 如何防止轴线缩松（铸件轴线部位的缩松）的产生？有人说："在通常条件下，轴线缩松很难消除"。你认为这种说法对吗？

10. 球铁铸件表面容易形成微缩孔，这种微缩孔是表面气体析出压力低于大气压力造成的，试结合球铁凝固特点分析该缺陷产生过程。

11. $w_C=0.35\%$碳钢的 $\varepsilon_{V收}=1.5\%$，过热 120℃，其总体积收缩率是多少？

参 考 文 献

〔1〕 李庆春等，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1982

〔2〕 南京工学院铸冶教研组，铸造合金原理，中国工业出版社，1961

〔3〕 十四院校铸造专业教材联合编写组，铸造工艺学（工艺基础部分），1977

〔4〕 《铸造工艺基础》联合编写组，铸造工艺基础，北京出版社，1979

〔5〕 Гиршович. Н. Г, Чугунное литье, 1949

〔6〕 Нехендзи. Ю. А, Стальное литье, Металлургиздат, 1954

〔7〕 日本鋳物協会，鋳物便览，1973

〔8〕 Beely P. R, Foundry Technology, 1972

〔9〕 Пржибыл. И, Затвердевание и Питание отливок, Издательство《МИР》1957

〔10〕 Пржибыл. И, Теория литейные процессов, Издательство 《МИР》1967

〔11〕 鹿取一男，铸造工学，机械工业出版社，1983

〔12〕 Ruddle R. W, The Solidification of Castings, London, 1957

〔13〕 Gruzleski J. E等，The British Foundrymau, V 71, No. 4, 1978

〔14〕 楫山正孝，福迫达一，鋳物，No. 1, 1965

〔15〕 谷口希一，松田公扶，鋳物，No. 11, 1975

〔16〕 Баландин. Г. Ф, Основы теории формирования отливки, часть Ⅰ, «Машиностроение», 1979

〔17〕 杨勋烈等，热等静压，冶金工业出版社，1983

〔18〕 安阁英等，悬浮浇注对铸钢凝固特性的影响，铸造，No. 6, 1985

〔19〕 Engler. S，铸造合金的凝固与铸造工艺性，1985

〔20〕 安阁英、刘敏欹、惠晓峰等，悬浮浇注对 ZG35 凝固特性及机械性能的影响，铸造，106, 1985, 24

第10章 铸件的热裂

§10-1 概　　述

热裂是铸件生产中最常见的铸造缺陷之一，热裂的外观特征如图 10-1 所示，裂纹表面呈氧化色（铸钢件裂纹表面近似黑色，铝合金呈暗灰色），不光滑，可以看到树枝晶（图 10-2）。裂纹是沿晶界产生和发展的（图 10-3），外形曲折。

热裂分为外裂和内裂。在铸件表面可以看到的裂纹称为外裂，其表面宽，内部窄，有时贯穿铸件整个断面。外裂常产生在铸件的拐角处、截面厚度有突变或局部冷凝慢且在凝固时承受

图10-1　铸件热裂纹的外观特征

图10-2　热裂纹断口形貌

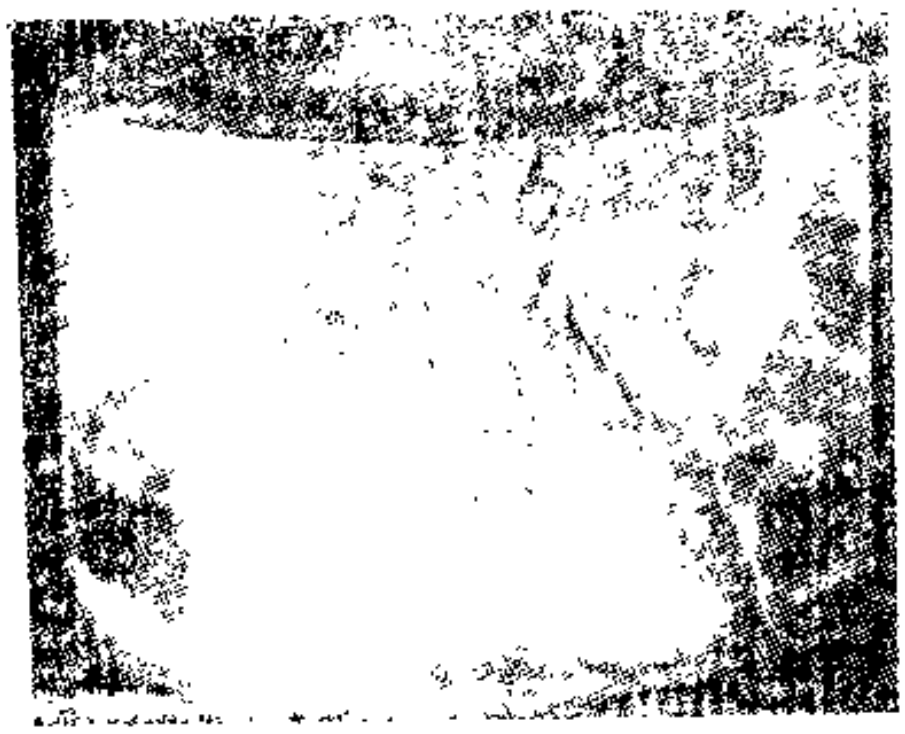


图10-3　热裂沿晶粒边界通过

图10-4　铸件的内裂（用透视法检查）

拉应力的地方。内裂产生在铸件内部最后凝固的部位，也常出现在缩孔附近或缩孔底部（图10-4）。

大部分外裂用肉眼就能观察到，细小的外裂需用磁力探伤或其它方法才能发现；内裂需用X射线，γ射线或超声波探伤检查。

在铸件中存在任何形式的热裂纹都严重损害其机械性能，使用时会因裂纹扩展使铸件断裂，发生事故。因此，任何铸件皆不允许有热裂。外裂容易发现，若铸造合金的焊接性能好，铸件经补焊后仍可以使用；若焊接性能差，铸件则报废。内裂隐藏在铸件的内部，不易发现，故它的危害性更大。

因此，了解和分析热裂的形成过程及其影响因素，对于防止热裂的产生，获得健全铸件具有重要的意义。

§10-2 热裂形成的温度范围及形成机理

一、热裂形成的温度范围

关于热裂形成的温度范围说法很多，但近期的观点已趋于统一，认为热裂是在凝固温度范围内邻近固相线时形成的，此时合金处在固液态，故又称为结晶裂纹[4,6]。

图10-5是采用X射线照像法测得的碳钢铸件形成热裂纹的温度范围。在铸件凝固过程中，每隔一定时间，在记录铸件温度的同时，摄取一张X射线底片。图中“○”为产生热裂前一测试时刻所记录的温度，“×”为在X射线底片上发现裂纹时的温度，热裂纹产生的温度应在○—×之间。图中○—●是硫含量偏高的情况，△—▲是含磷较高的情况。由图可知，碳钢产生热裂的温度是在固相线附近，且随着硫磷含量的增加而降低。

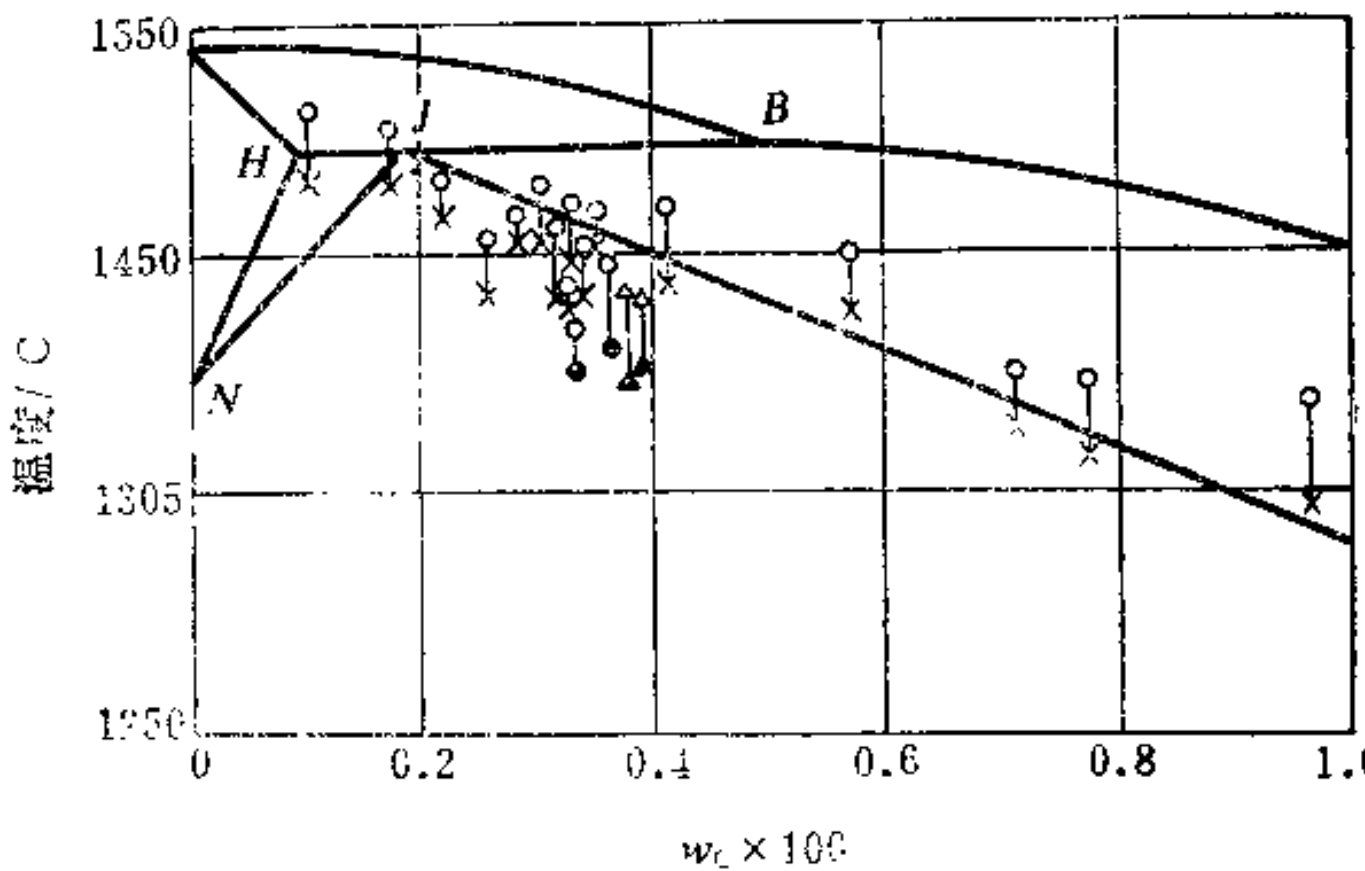


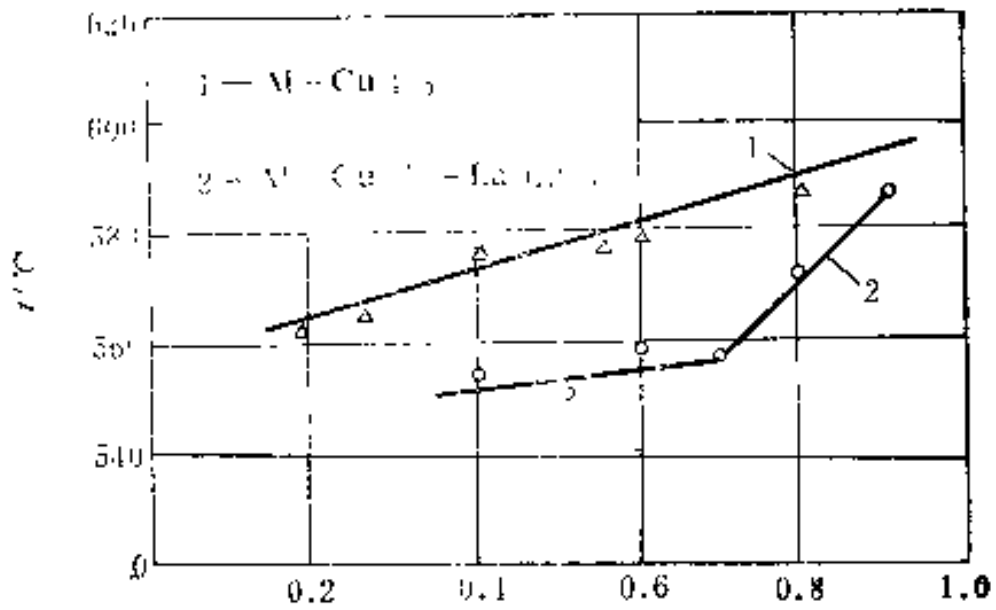
图10-5 碳钢出现热裂纹的温度

必须指出，在铸造条件下，合金的结晶都偏离平衡条件。合金在非衡条件下结晶，低熔点物质被排斥到晶界上，形成晶界偏析，使实际固相线温度下移，低于平衡固相线温度。例如，在碳钢中，当硫含量较高时，硫将与Fe和FeO形成熔点仅为940℃的三元共晶存在于晶界上。因此，产生热裂的温度有时虽在平衡固相线以下，但不能认为它是在合金完全凝固以

后才形成的。若在图 10-5 中加上不平衡固相线，即可清楚地看到，热裂纹是在合金接近完全凝固终了时形成的。

在实际生产中，铸件的不同部位由于冷却条件和受阻情况不同，应变速率也不同。图 10-6 示出应变速率对热裂纹形成温度的影响[9]。该实验证实了热裂纹是在固相线以上形成，且其形成温度随应变速率的增加而升高。

分析热裂纹断口形貌也可推断热裂纹的形成温度范围[12、13]。在扫描电镜下观察，在热裂纹断口处可以看到树枝晶，枝晶表面有层皱褶（图 10-7）。据此可推断，热裂纹是在固相线以上形成的，此时，晶间存在液体，在拉伸作用下，枝晶彼此相互移动，牵动晶间液膜变形、开裂，在凝固收缩时，变形的液体形成皱褶。



ε/min^{-1}

图10-6　应变速率对热裂纹形成温度的影响[10]

图10-7　热裂纹断口形貌（Al-Cu4.5%合金）

因此可以认为，热裂纹是在凝固温度范围内、邻近固相线时形成的，或者说是在有效结晶温度范围形成的。所谓有效结晶温度范围，其上限指合金形成枝晶骨架，线收缩开始温度，其下限为合金凝固终了的温度。

二、热裂的形成机理

热裂形成的机理主要有液膜理论和强度理论。

1. 液膜理论

研究表明，合金的热裂倾向性与合金结晶末期晶体周围的液体性质及其分布有关。铸件冷却到固相线附近时，晶体周围还有少量未凝固的液体，构成液膜。温度越接近固相线，液体数量越少，铸件全部凝固时液膜即消失。如果铸件收缩受到某种阻碍，变形主要集中在液膜上，晶体周围的液膜被拉长。当应力足够大时，液膜开裂，形成晶间裂纹。

因此，液膜理论认为，热裂纹的形成是由于铸件在凝固末期晶间存在液膜和铸件在凝固过程中受拉应力共同作用的结果。液膜是产生热裂纹的根本原因，而铸件收缩受阻是产生热裂纹的必要条件。

但在铸件凝固过程中，为什么在“液膜期”合金产生热裂的可能性最大，则需进一步说明。

为便于讨论，以成分为C_0的合金为例，将其结晶过程分成以下几个阶段（图 10-8）。

第一阶段：合金处于液态，可以任意流动，不会产生热裂。

第二阶段：合金的温度已降到液相线以下，析出固相，初期固相枝晶悬浮在液体中，未

连成骨架，固相能同液体一起自由流动，合金仍具有很好的流动能力，也不产生热裂纹。随着温度下降，固相不断增加，相邻晶粒之间开始接触，但液体在晶间仍可以自由流动，若此时有拉应力存在，一旦产生裂纹，裂纹能被液体充填而愈合。此时合金处于液固态，也不产生裂纹。

第三阶段：合金冷却到液相线以下某温度后，枝晶彼此接触，连成骨架，并不断挤在一起，晶间存在液相但很少，液体的流动发生困难。由于晶间结合力很弱，在拉应力作用下极易产生晶间裂纹，裂纹一旦产生又很难被液态金属弥合，因此，在该阶段产生热裂的几率最大。此时合金处于固液态。

第四阶段：合金处于固态，在固相线附近合金的塑性好，在应力作用下，很容易发生塑性变形，形成裂纹的几率很小。

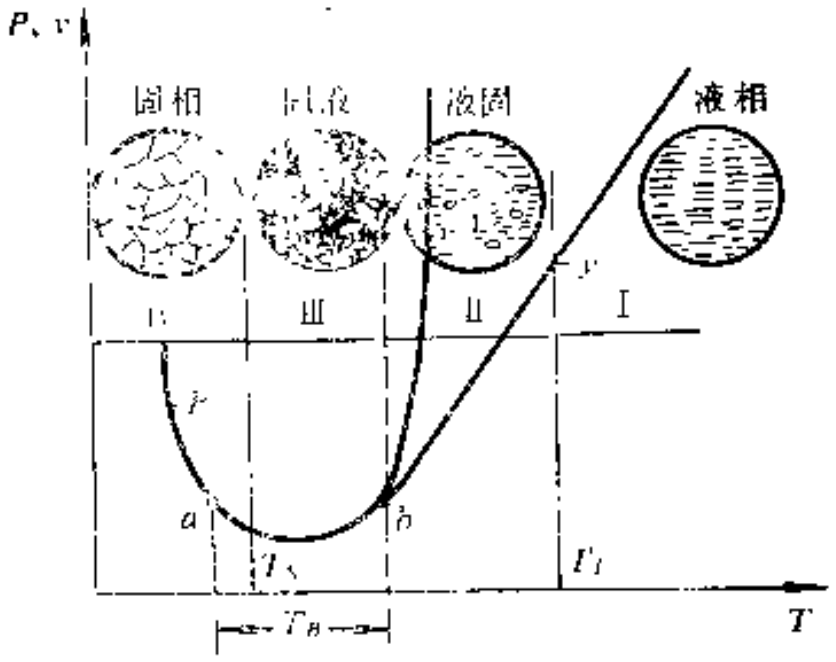


图10-8 成分为 C_0 合金的结晶过程

I —液相区 II —液固态区 III —固液态区 IV —固相区 P—合金的变形能力 γ—合金的流动性

合金热裂倾向与晶间液体的性质密切相关。晶间液体铺展液膜时，热裂倾向显著增大；若晶间液体呈球状而不易铺展时，合金热裂倾向明显减轻。

晶间液体的形态受晶界界面张力 σ_{SS} 和固液界面张力 σ_{SL} 的平衡关系支配：

$$\sigma_{SS} = 2\sigma_{SL}\cos\theta$$

式中 θ ——液体双边角。

当 σ_{SS}/σ_{SL} 具有不同的数值时，θ 可以从 0° 变化到 180°。$\theta = 0°$，液体在晶间铺展成液膜；$\theta = 180°$，液体呈球状。

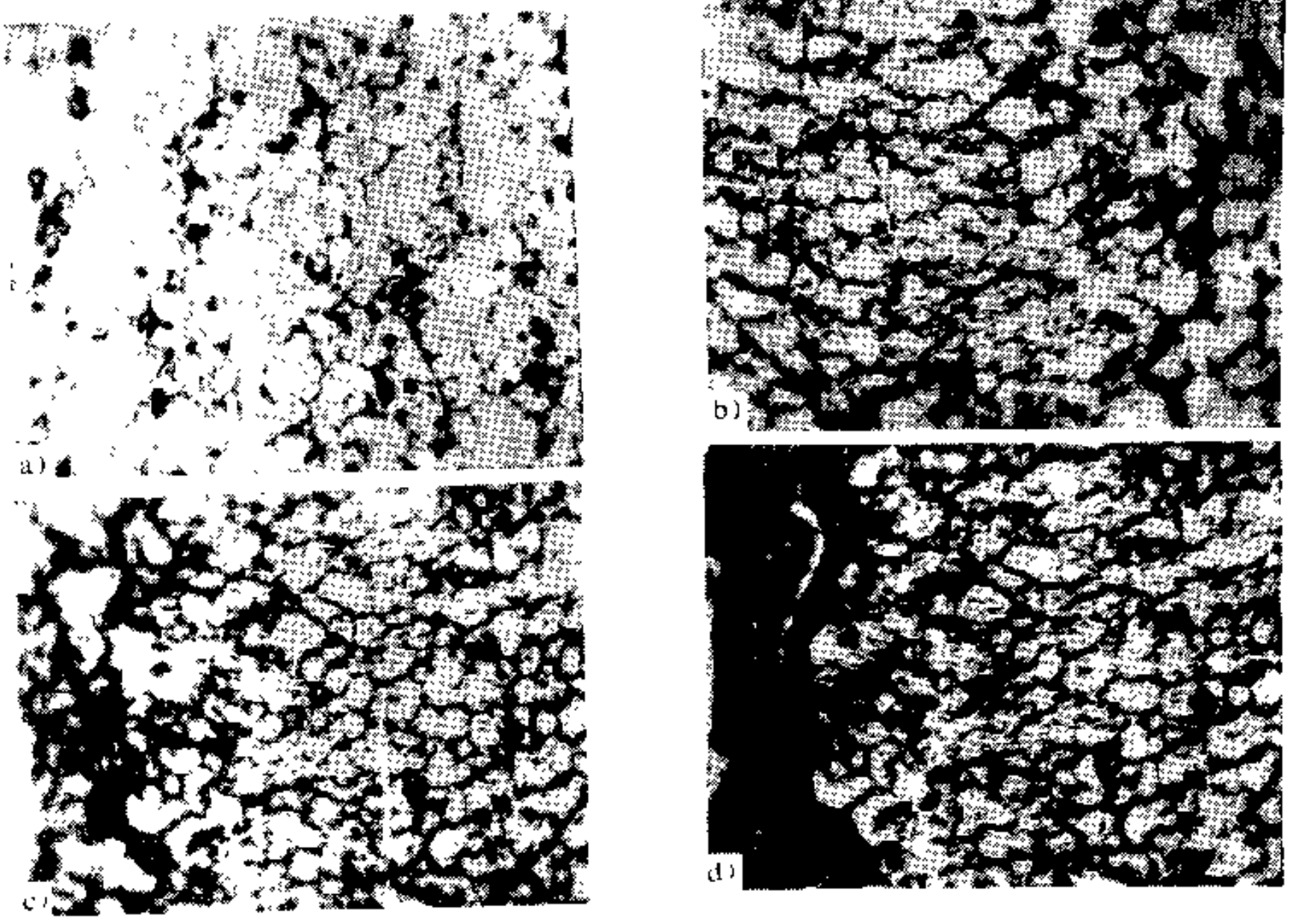


图10-9 拉伸时裂纹形成过程（Al-Cu 1%，610℃）

a）原始组织 b）拉伸时裂纹形成 c）裂纹扩展 d）断裂

由于晶间液体存在的形态不同，热裂纹的形成过程可分为以下两种情况。

第一种情况：$\theta = 0°$，枝晶间的液体铺展成液膜，其界面张力将两侧的固体枝晶吸附在一起。液膜的结合力很低，合金呈脆性，很小的应力就可使晶间断裂，形成裂纹（图 10-9）。

上述热裂的形成过程可用图 10-10 所示的模型加以解释。设晶间存在厚度为 T 的液膜，铸件收缩受阻时，液膜两侧的两相枝晶被拉开，如果晶间液体与外界液体相通，液膜端部始终是平面，不会产生裂纹，如图 10-10 a 所示。若液膜与外界液体隔绝（图 10-10 b），液膜表面形成曲率半径为 r 的凹面，在表面张力作用下，始终存在一个与外界应力相平衡的附加应力 P，其表达式为

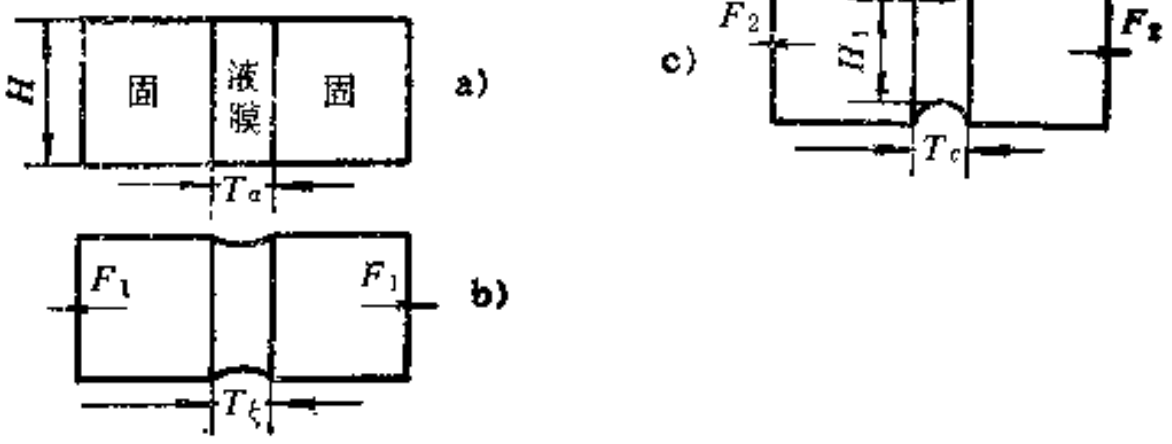


图10-10　拉伸应力、表面张力与液膜厚度之间的关系

$$P = -\frac{\sigma}{r} \tag{10-1}$$

式中　σ ——液体的表面张力；

r ——液膜凹面的曲径半径。

随着外界作用在晶粒上的应力增大，液膜不断被拉长，r 变小，由式（10-1）可知，附加应力 P 升高。当 r 等于液膜厚度一半时，r 最小，P 达到最大值。液膜再继续变形，r 再度变大，P 值下降，平衡条件遭到破坏，液膜两侧的晶粒急剧分开，形成热裂纹。

可见，晶间液膜的表面张力和其厚度对合金抗裂性的影响甚大。液膜的界面张力与合金化学成分有关，液膜厚度取决于晶粒的大小、铸件的冷却条件和低熔点组成物的含量。

凡是降低晶间液膜表面张力的表面活性物质皆使合金的抗裂性下降。钢中的硫、磷为表面活性元素，故在一定范围内，随其含量的增加，钢的抗裂性下降。

如果晶间存在大量低熔点物质，液膜变厚，且熔点下降，也容易产生热裂纹。

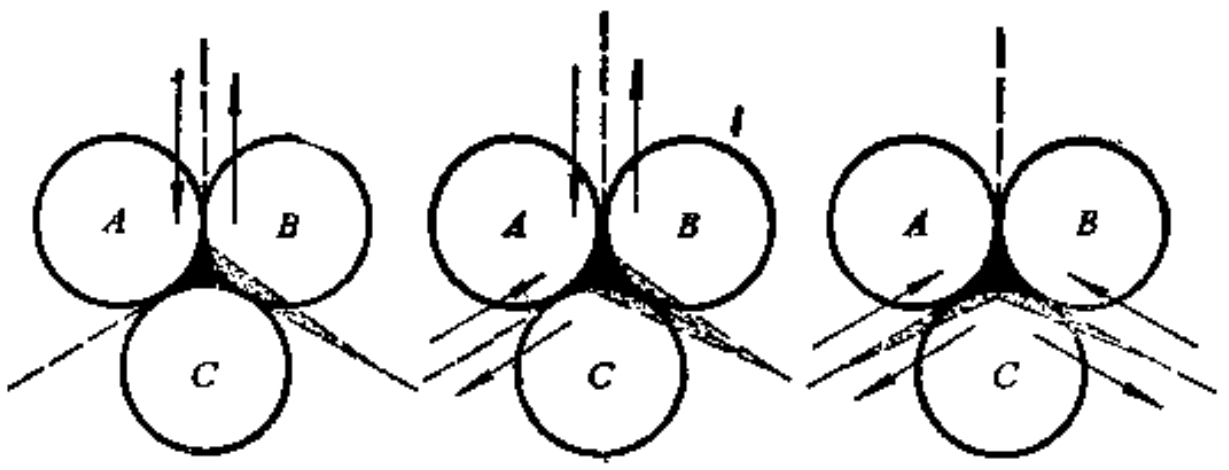


图10-11　液体以孤立形式存在时裂纹形成示意图

第二种情况：晶间残存着少量以孤立形式存在的液体。此时，热裂纹形成的机制是，在外力作用下，液体汇集部位产生应力集中，当该应力大于合金此时刻的强度时，形成微裂纹（图 10-11）。此时，裂纹的扩展应力为

$$\sigma = \sqrt{\frac{8\mu W}{\pi(1-\nu)\,l}} \tag{10-2}$$

式中　μ ——切变模量；

ν ——泊松比；

l ——液珠长度；

W——裂纹扩展界面能（即内聚力）。

当裂纹尖端被液体润湿时

$$W = 2\sigma_{SL} - \sigma_{SS} = \sigma_{SS}\left(\frac{1}{\cos\frac{\theta}{2}} - 1\right) \tag{10-3}$$

由式（10-3）可知，液体的双边角 θ 越小，裂纹扩展界面能W越小，合金则越呈现脆性。

从以上讨论可知，形成液膜的低熔点物质是产生热裂的主要根源，应采取各种措施消除它的有害作用。但实践发现，低熔点物质在合金中的数量超过某一界限以后，反而具有愈合裂纹的作用，即液体在毛细作用下可填补裂纹使其愈合，反而减轻热裂的倾向性[6]。

利用愈合现象以控制热裂纹的产生，尚须注意一点，即晶间存在较多易熔第二相时，常会增大合金常温脆性，因此，必须控制得当。

2. 强度理论

铸件在凝固后期，固相骨架已经形成并开始线收缩，由于收缩受阻，铸件中产生应力和变形。当应力或变形超过合金在该温度下的强度极限或变形能力时，铸件便产生热裂纹。对合金高温力学性能的研究表明，在固相线附近合金的强度和断裂应变都很低，合金呈脆性断裂。

将合金液注入铸型中，待试样温度降到每个测温点时，保温 2min，做拉断试验，测量断裂强度。合金液冷却到液相线后，析出固相，但此时合金不具有强度，合金的这种状态称为液固态。随着温度的降低，固相增加，从某温度起，合金具有可测强度。图 10-12 为 Al-Cu2% 合金强度与温度的关系：高于 643℃时，不具有强度；643℃时，强度为 0.05MPa；随着温度的降低，强度缓慢增加；599℃时，强度为0.94MPa；596℃时，强度急剧增加到 1.53MPa。合金刚刚具有可测强度的温度为热脆区上限，强度开始急剧增加的温度为热脆区下限。研究者把这个温度范围称为“热脆区”，并确认热裂就是在热脆区内形成的。热脆区的上限是枝晶彼此相连构成连续骨架的温度，下限则在固相线附近。图 10-13 是采用强度法测得的 Al-Cu 合金的热脆区。

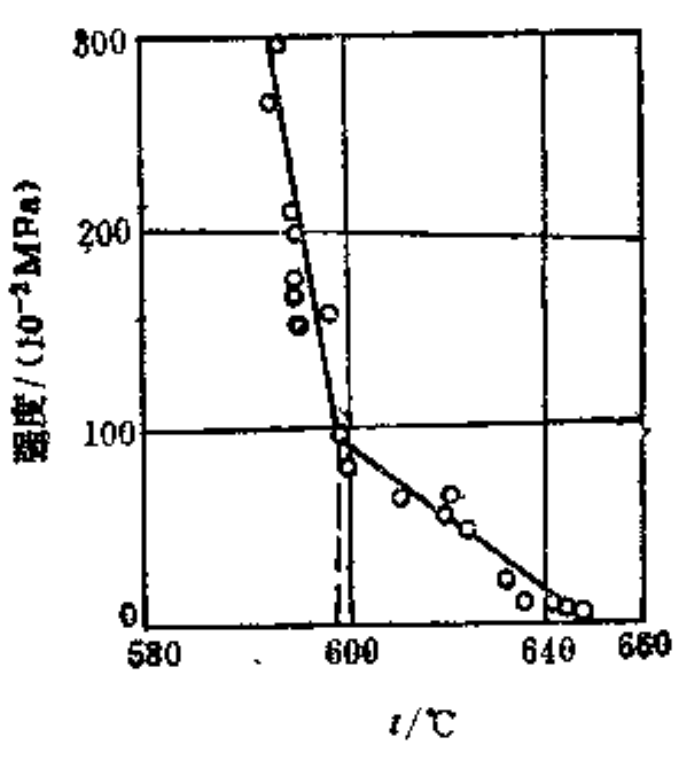


图10-12　Al-Cu2%合金强度与温度的关系[10]

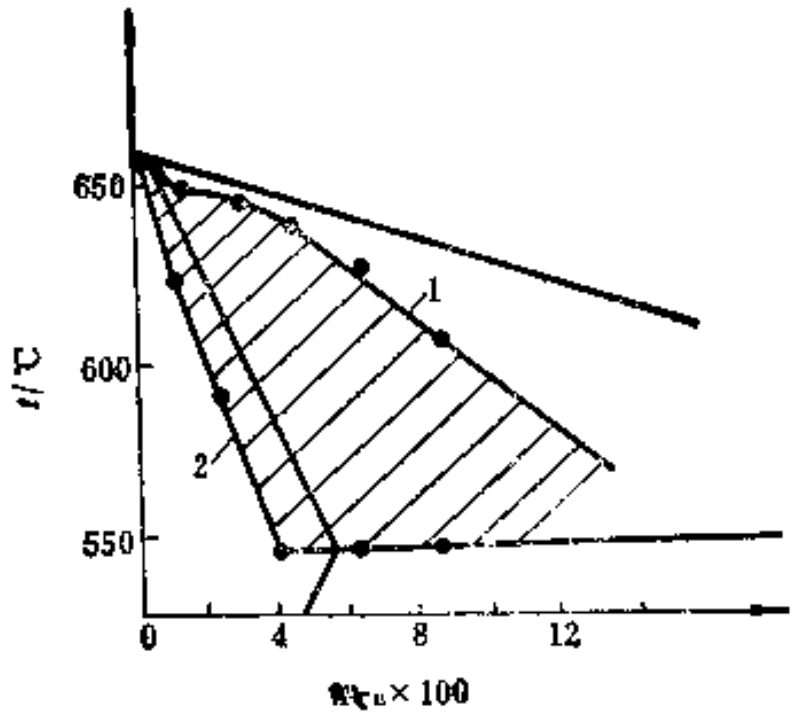


图10-13　Al-Cu合金的热脆区[10]

1—热脆区上限　2—热脆区下限

合金的化学成分、晶间杂质偏析情况、晶粒尺寸、形状和液体在晶间的分布等影响热脆区的大小。例如，Al-Mn1.5%合金的热脆区比Al-Mn1.5%-Fe0.2%的宽 13℃。这是因为含Fe的Al-Mn1.5%合金的晶界上存在高熔点的微细质点Al_6Mn和$FeAl_3$，阻作了晶界[6]。

热裂纹的产生主要决定于在热脆区ΔT_B内合金的断裂应变与铸件因收缩受阻所产生的应变之间的对比关系。产生热裂纹的条件可用图 10-14 描述。横坐标为温度，纵坐标为铸件产生的应变（ε）和合金的断裂应变（δ）。热脆区以ΔT_B表示。由图可知，合金在热脆区内的断裂应变随温度变化，即$\delta = \phi(T)$。铸件收缩受阻所产生的应变(ε)为温度的函数，即$\varepsilon = f(T)$。当ΔT_B及δ一定时，能否产生热裂纹取决于在ΔT_B中ε的变化情况。

如果应变（ε）按直线 1 变化，$\varepsilon < \delta$，不产生热裂纹；若为直线 2 时，$\varepsilon \approx \delta$，是产生热裂纹的临界条件；若为直线 3 时，$\varepsilon > \delta$，则必然产生热裂纹。图 10-14 中，刚好能产生热裂纹的临界应变增长率（即 tg θ）与材料的性质有关，它反应了材料的热裂敏感性。tg θ 越大，材料的热裂敏感性越大。但是，合金的热裂倾向性最终是由ΔT_B、ε和δ的综合影响所决定的。热脆性区越大，金属处在低塑性区的时间越长，则越易形成热裂。在热脆区内金属的断裂应变越低，铸件的ε越大，则越容易产生热裂。

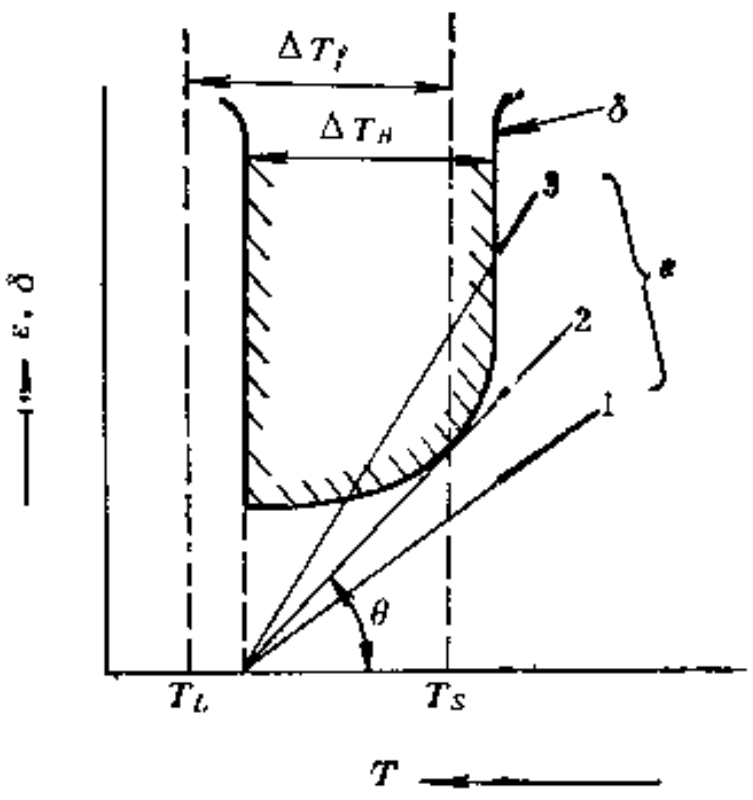


图10-14　热裂纹形成条件示意图

研究表明，合金在热脆区内的断裂应变远大于合金在该温度的自由线收缩率[4、5]。这就是说，即使铸件收缩受到刚性阻碍，如果铸件能均匀变形，也不会产生热裂。

但是，在实际生产中，由于铸件结构特点或其它因素造成铸件各部分的冷却速度不一致，致使铸件在凝固过程中各部分的温度不同，抗变形能力也就不同。铸件收缩受阻时，高温区（热节）将产生集中变形。铸件的温度分布越不均匀，集中变形越严重，产生热裂的可能性就越大。

因此，强度理论认为，合金存在热脆区和在热脆区内合金的断裂应变低是产生热裂纹的重要原因，而铸件的集中变形是产生热裂纹的必要条件。

§10-3　影响热裂形成的因素和防止铸件产生热裂的途径

一、影响因素

由前节分析已知，合金热裂倾向的大小，与ΔT_B、ε及δ有关。而影响ΔT_B、δ和ε的因素很多。概括起来，影响ΔT_B大小的因素：1）合金的化学成分；2）晶界杂质的偏析情况；3）晶体尺寸、形状及晶间液体的分布；变形的速度等。影响ε的因素主要是合金的收缩系数、铸型的刚度和铸件的温度分布。

根据实验资料，对影响铸件产生热裂纹的一些主要因素的作用分析如下。

1. 铸造合金性质

（1）化学成分对热脆区的影响

合金的热脆区越大，热裂倾向性就越大，而热脆区的大小与合金的化学成分有关。

（2）化学成分与晶间层形态

热裂纹的产生与晶间层性质密切相关。晶界上存在易熔第三相且铺展为液膜时，热裂倾向显著增大；若呈球状，热裂倾向性则显著减小。例如，在铸钢中，当S、Mn含量满足〔%Mn〕^{3}/〔%S〕>6.7时，硫化物呈球状，热裂倾向明显减轻。

（3）晶粒形状及尺寸

晶粒越粗大，柱状晶方向越明显，产生热裂的倾向性就越大。这是由于晶粒粗大，晶间的结合力低，而柱状晶的晶间强度又低于等轴晶。某些合金钢铸件往往具有粗大的柱状晶组织，故容易产生热裂纹。

（4）合金的收缩量和相变

合金的收缩量越大，则越容易产生热裂纹。灰铸铁在凝固过程中发生石墨化膨胀，所以灰铸铁不易产生热裂，而可锻铸铁和铸钢件热裂倾向性较大。

2. 铸型方面的影响

铸型阻力的大小主要决定于铸型的退让性，湿型的退让性比干型好，采用湿型生产铸件热裂倾向性小。所有有机粘结剂型砂都有很好的退让性，故可以减轻铸件产生热裂的倾向性。

铸件产生热裂的倾向性还与铸型退让的时刻有关。例如，粘土砂加热到1250℃以上有较好的退让性（图10-17），如果型砂受热而引起的抗压强度达最大值的时刻恰好与铸件凝固即将结束的时刻相吻合，产生热裂的可能性最大。所以采用粘土砂制造薄壁件的型芯时应注意改善型芯的退让性。

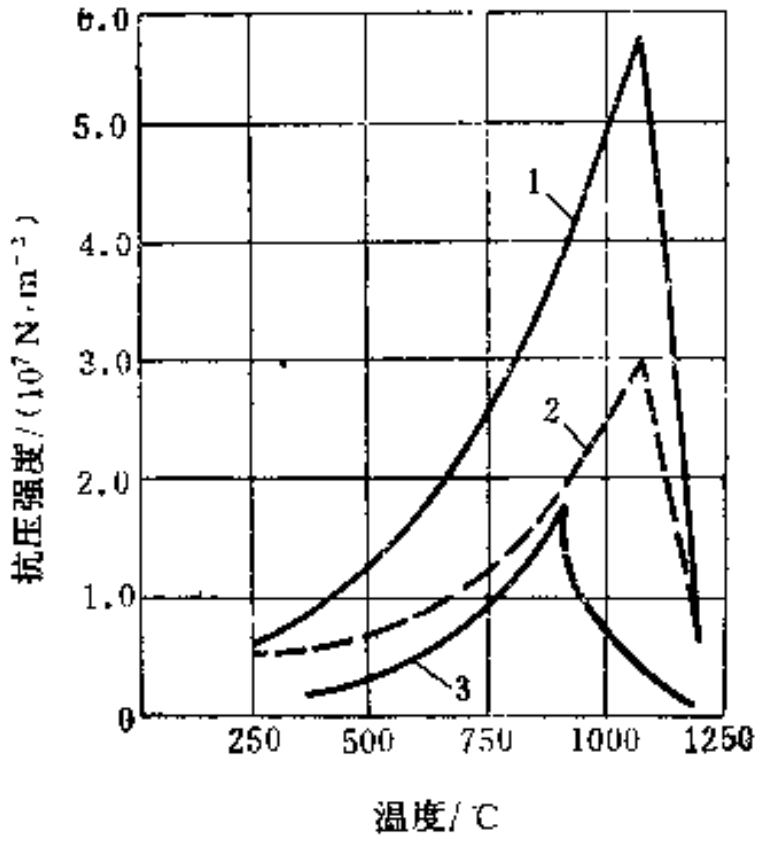


图10-17 粘土砂的强度与温度的关系

1—石英砂，15%耐火粘土，6%水分
2—石英砂，10%粘土，4%水分
3—石英砂，3.5%膨润土，1.5%水分

砂箱的箱档和芯骨离铸件太近，会加大铸件收缩阻力，铸件容易产生热裂。

3. 浇注条件方面的影响

（1）浇冒口系统

靠近浇冒口部位温度高，冷却速度较慢，易产生集中变形，故易形成热裂。因此，为防止铸件产生缩孔而采用顺序凝固原则时，则要根据合金的特点和可能出现的缺陷（热裂纹）综合考虑。

浇冒口的布置也可能造成铸件收缩时的机械阻碍，导致铸件产生热裂（图10-18）。铸件的披缝也会阻碍铸件收缩，引起热裂。

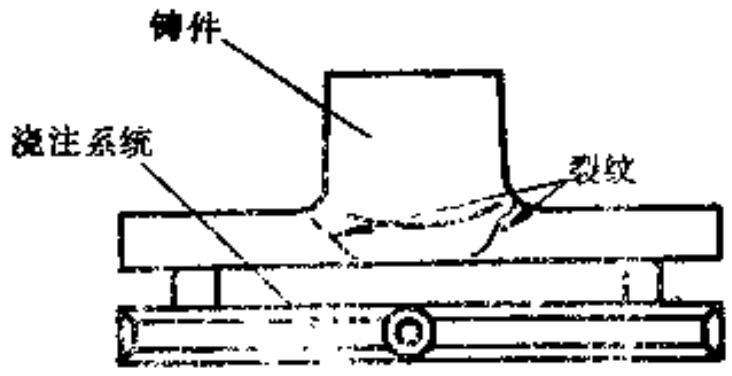


图10-18 浇注系统造成铸件产生机械阻碍而形成热裂

（2）浇注工艺

浇注工艺对热裂倾向性的影响没有一个简单的规律。

提高浇注温度可减轻薄壁铸件的热裂倾向。这是因为：一方面，增大了高温对铸型材料的热作用时间，使之失去强度，提高铸型的退让性；另一方面，降低了铸件收缩速度和集中变形程度。但对于厚大铸

二、浇注温度过高，会使铸件晶粒粗大，晶间结合力降低，增加热裂的倾向性。

浇注速度是通过改变铸件的温度分布影响热裂的。对于薄壁件，加快填充速度，可防止局部过热；对于厚壁铸件，则要求尽可能减小浇注速度。

4．铸件结构的影响

铸件结构设计不合理，在尖角处容易产生应力集中，热裂则容易在这些部分产生。例如，铸件两壁直角相交，两壁十字相交或相交处圆角过小，在交接处容易产生热裂（图 10-19 a），若改用图 10-19 b 所示的圆弧形过渡，则可消除热裂纹。

铸件厚薄不均，各处冷却速度不同，温度分布极不均匀，厚大部分产生较大的集中变形，容易产生热裂纹。

浇冒口开设不当，或由于结构原因，铸件收缩产生受阻碍，则增大铸件收缩应力，在局部处产生过大的集中变形，容易产生热裂。

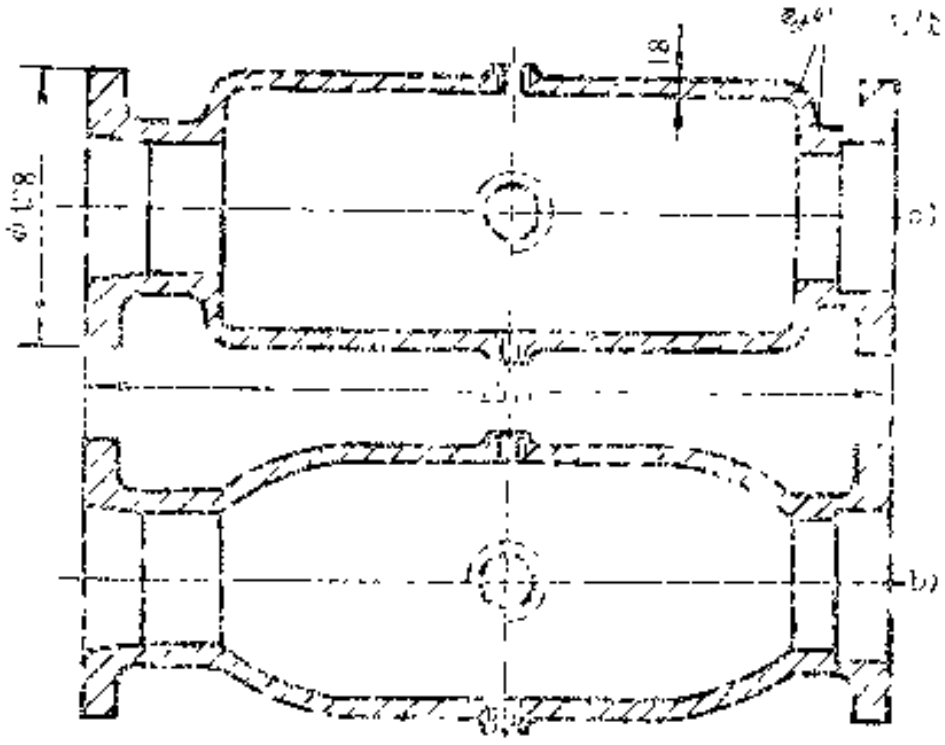


图10-19　正确与不正确的铸件结构

二、防止铸件产生热裂的途径

根据以上讨论可知，凡是能够减小热裂倾向性的因素均可据以制定出防止铸件产生热裂的措施。

1．合金成分、熔炼工艺

1）在不影响铸件使用性能的前提下，可适当调正合金的化学成分，或选择热裂倾向性较小的合金，例如，选用接近共晶成分的合金。

2）减小合金中的有害杂质。应尽可能地降低钢中硫、磷的含量，硫对热裂的影响尤为敏感。因此，应严格控制炉料中硫的含量，并在熔化过程中加强脱硫脱磷。

3）改善合金的脱氧工艺，提高脱氧效果。例如，采用综合脱氧剂可以减少夹杂物，且改善夹杂物在铸件中的形态和分布，从而提高抗裂能力。

4）细化初晶组织，对合金进行孕育处理可以细化晶粒，消除柱状晶。例如，在 20 钢中加入微量钒可以细化晶粒，消除魏氏组织；向合金钢中加入微量铈，可消除柱状晶，并使硫化物分布均匀。

采用悬浮浇注法，细化初晶，提高机械强度；用超声波振动可使钢件晶粒细化；金属在旋转磁场的作用下凝固也可使晶粒细化，并能消除热节。

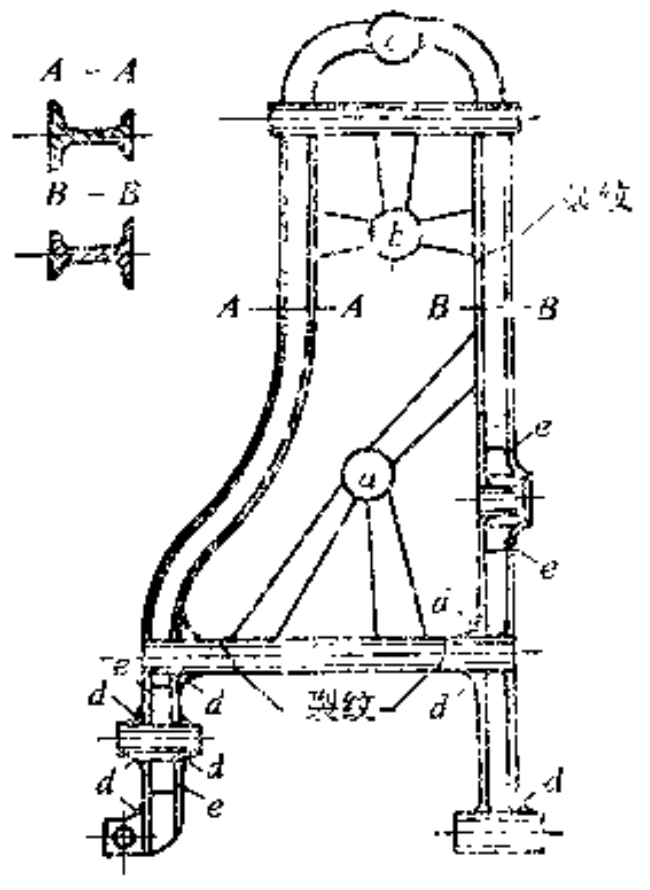


图10-20　可锻铸铁框架浇注系统

a、b、c——分别为采用不同浇注工艺时的浇口系统

2．铸型方面

1）改善砂型和砂芯的溃散性。采用粘土砂时，可加入锯木屑，以提高型芯的溃散性；以湿砂型代替干砂型；采用树脂空心型芯或在型芯内加入松散材料（如碎焦炭、草绳等）；减小芯骨和箱档可能引起的阻碍；春砂不应过硬。

2）采用涂料使型腔表面光滑以减小铸件和铸型之间的摩擦阻力。

3. 浇注条件方面

1）减小浇冒口系统对铸件收缩的机械阻碍，图 10-20 所示的可锻铸铁框架采用浇注系系为 a 时，框架收缩受到较大的机械阻碍，经常出现热裂；将浇注系统改为 b 或 c 时，避免了热裂产生。

2）减少铸件各部分温差。内浇道开设在铸件薄的部分，或采用多内浇道分散引入，不使每个内浇道流经金属液过多，使铸件各部分的温度趋于一致，防止铸件局部产生集中变形。

3）用冷铁消除热节的有害作用。在铸件壁与壁的相交处放置冷铁，加快该处的冷却，消除热节，减轻集中变形。

浇注薄壁件，为了减缓凝固速度并减少热裂倾向，通常要求较高的浇注温度和较快的浇注速度。而对厚壁件则相反。

4. 铸件结构方面

铸件结构设计不合理是热裂产生的原因之一。设计铸件时应注意以下几点：

1）两壁相交处应做成圆角；

2）避免两壁十字交叉，将交叉的壁错开；

3）必须在铸件上采用不等厚度截面时，应尽可能使铸件各部分收缩时彼此不发生阻碍。例如，将皮带轮的轮幅做成弯曲形状。

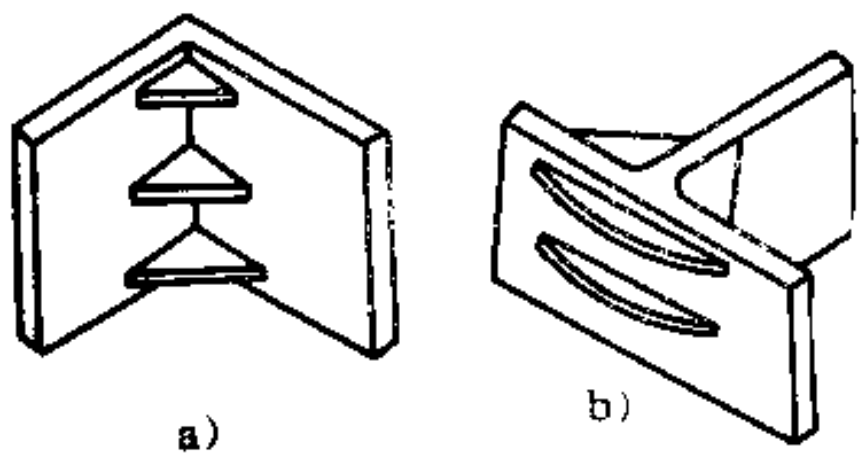


图10-21 防裂筋的应用

4）在铸件易产生热裂处设置防裂筋（图10-21），由于防裂筋较薄，凝固迅速，具有较高的强度，加强了铸件易裂处的强度。防裂筋可在清理时除去，若不影响使用，也可不去掉。

总之，影响热裂产生的因素很多，它们又是错综复杂的，必须根据具体情况进行分析，找出其中的主要矛盾，采取适当措施，才能有效地防止和消除铸件产生热裂。

思考与练习

1. 试分析热裂与偏析以及与缩孔之间的关系。

2. 强度理论的实质是什么？它与液膜理论有何内在联系？

3. 晶间液膜的形态对形成热裂纹有何影响？共晶成分的合金在凝固后期也有液膜存在，为什么产生热裂的倾向小？合金中存在能生成低熔点物质的元素，增大合金的热裂倾向性，但合金在凝固末期存在一定量的液体又可防止热裂，试分析之。

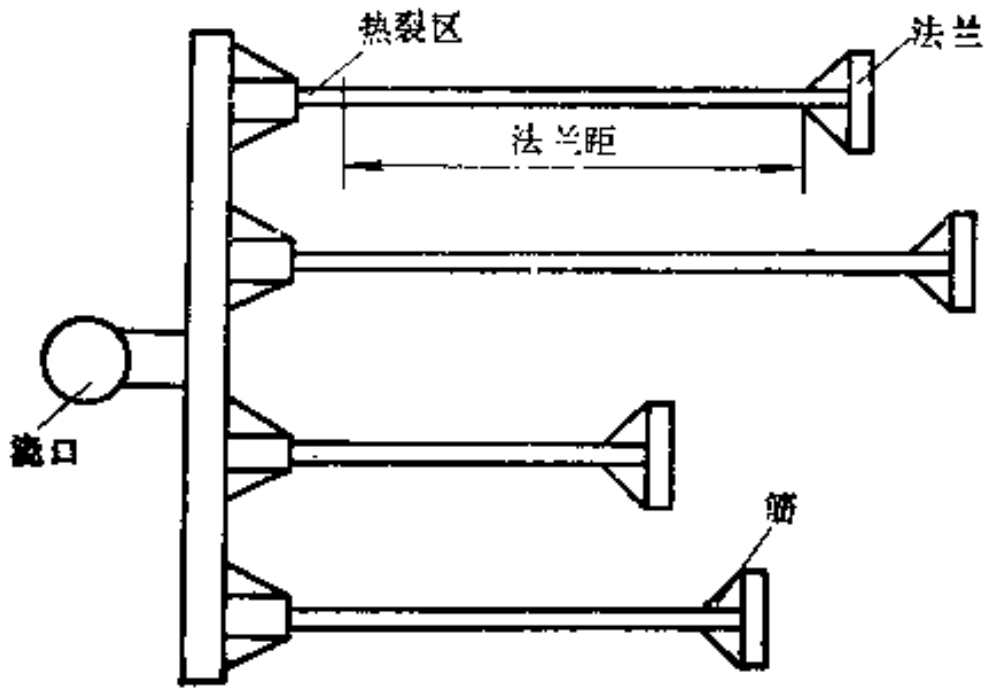
4. 铸件凝固方式和铸件的凝固原则与形成热裂有何联系？为什么结晶温度范围越宽的合金热裂倾向性越大？

5. 合金的热裂倾向性与铸件的热裂倾向性有何区别和联系？

6. 铸型阻碍越大，铸件产生热裂的倾向越大，但为了提高铸件尺寸精度，往往又采用金属型。试从热裂纹的产生是由于铸件不均匀变形这一观点讨论两者是如何统一的。

7. 采用真空浇注和高转速离心浇注时，为什么易产生热裂纹？

8. 一种简单的鉴定合金由于收缩受阻产生热裂的装置如下图所示。试说明法兰盘距离越长而不产生



热裂的合金，其抗裂性越大。

9. 研究表明，铸造合金在凝固区间的自由线收缩系数远小于合金在该温度范围的断裂应变，为什么铸件产生热裂？为什么在上图中法兰盘距越长越易产生热裂？

参 考 文 献

〔1〕 南京工学院，铸造合金原理，中国工业出版社，1961

〔2〕 十四院校铸造专业教材联合编写组，铸造工艺学（工艺基础部分），1975

〔3〕 《铸造工艺基础》联合编写组，铸造工艺基础，北京出版社，1979

〔4〕 Баландин. Г. Ф, основы теории формирования отливки в 2-х частях, Машиностроение, 1979

〔5〕 Баландин. Г. Ф, Литейное производство, No. 1, 1978

〔6〕 Новиков. И. И, Горяиеломкость цветных металлов и сплавов, 1966

〔7〕 Константинов. Л. С, Деформация напряжения и трещены в отливках, Машиностроение, 1981

〔8〕 Тиршович. Н. Г, Литейное производство, No. 2, 1963

〔9〕 李庆春，安阁英，铸物，No. 1, 1984

〔10〕 李庆春，铸造 Al-Cu 合金在准固态力学行为及热裂纹形成机制，全国第一届凝固理论研讨会，1982

〔11〕 李庆春，机械工程学报，No. 2, 1986

〔12〕 雄谷重夫，铸物，No. 3, 1979

〔13〕 磯部俊夫，铸物，V 53, 1981

〔14〕 李庆春，金属科学及工艺，No. 3, 1983

〔15〕 周彼德，李庆春，金属科学及工艺，No. 4, 1983

〔16〕 李庆春，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1981

转变温度可取100℃左右，铝铜可取600℃。

近期的研究工作表明，合金材料的塑性转变温度是不存在的。即使是在固液态的合金仍具有弹性。

对铝合金进行高温性能试验证实了温度稍低于液相线就具有弹性的事实。以不同成分的Al-Si合金进行实验[13]，其原理如图11-1所示。合金液注入到有锯齿形表面的坩埚中，在合金液中插入一有锯齿形表面的陶瓷片。当合金冷却到预定温度，保温10min，然后在陶瓷片上端施加恒定拉力 P，合金与陶瓷片之间产生切应力。在此应力作用下，合金上移，而产生变形，测量其变形与时间的关系。图11-2为Al-Si0.6%合金在结晶温度范围的一组测试结果。分析该曲线可知，在加载的瞬间合金即发生较大的变形，尔后变形逐渐增加。在12min时卸去载荷，变形当即恢复 γ_1，以后变形不断恢复，最终留下残余变形 γ_3。γ_1为弹性变形量，γ_2为粘弹性变形量、γ_3为塑性变形量。表11-1给出了不同成分的Al-Si合金在结晶温度范围的弹性模量。

试验还发现，Al-Si0.6%合金试样在 $\tau=1.0$MPa 的切应力作用下，612℃时的弹性变形量和塑性变形量分别为0.7%和0.1%，弹性变形量几乎比塑性变形量大一个数量级。

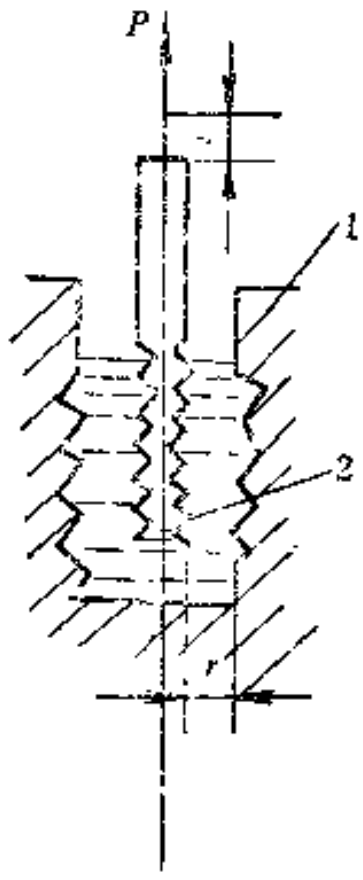


图11-1　铝合金高温性能试验原理

1—坩埚　2—陶瓷片

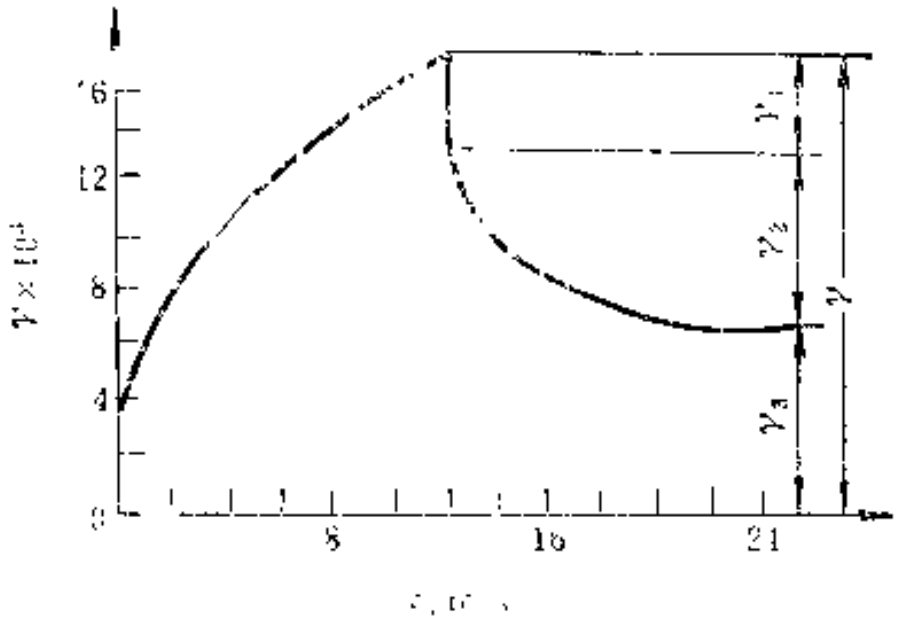


图11-2　Al-Si0.6%合金在结晶温度时在恒定载荷作用下的变形[13]

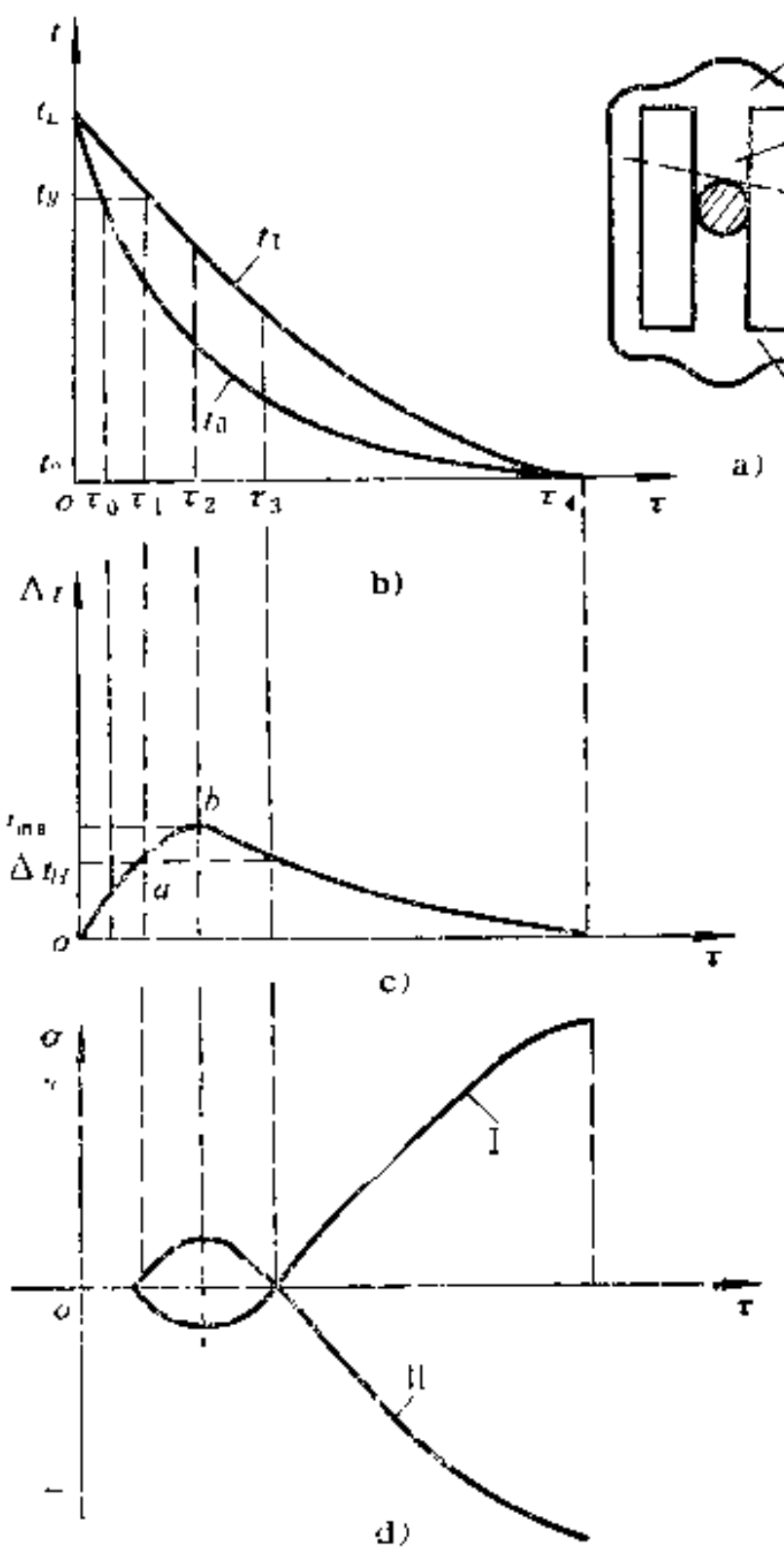


图11-3　两根不同的应力框传件τ-t应力发展过程示意图

a）力学传件　b）两杆温度变化曲线　c）两杆温差变化曲线　d）两杆应力变化曲线

表11-1　Al-Si合金在结晶温度范围的弹性模量[16]

硅含量 $w_{Si}\times100$	温度 t /℃	弹性模量 E/(MN·m $^{-2}$)	硅含量 $w_{Si}\times100$	温度 t /℃	弹性模量 E/(MN·m^{-2})
0.6	655	0.02	5.24	625	0.00022
	650	0.32		620	0.011
	645	2.0		615	0.045
	640	9.0		605	0 12
	635	30.0		595	0.26
	631	67.0		590	0.37

由上述可知，将处在高温的合金视为塑性体的观点是不正确的。因此对 Heyn 理论必须进行修正。

一、固态无相变的合金铸件瞬时应力的发展过程

在不考虑机械阻碍时，该合金铸件中的瞬时应力就是热应力。以应力框为例（图11-3），讨论瞬时应力的发展过程。

应力框由杆Ⅰ、杆Ⅱ以及横梁Ⅲ组成。为便于讨论，作如下假设：

1）金属液充满铸型后，立即停止流动，杆Ⅰ和杆Ⅱ从同一温度 t_L 开始冷却，最后冷却到室温 t_0；

2）合金线收缩开始温度为 t_y，材料的收缩系数 α 不随温度变化；

3）铸件不产生挠曲变形；

4）铸件收缩不受铸型阻碍；

5）横梁Ⅲ是刚性体。

图11-3 b 为杆Ⅰ和杆Ⅱ的冷却曲线。开始冷却时，两杆具有相同的温度 t_L，最后又冷却到同一温度 t_0。由于杆Ⅰ较厚，冷却前期杆Ⅱ的冷却速度大于杆Ⅰ，而后期必然是杆Ⅰ的冷却速度比杆Ⅱ快。在整个冷却过程中，两杆的温差变化如图11-3 c 所示。

近期的研究工作表明，合金的温度低于液相线以后，其变形由弹性变形、塑性变形和粘弹性变形组成，且以弹性变形为主[16]。这样，铸件在冷凝过程中，收缩一旦受阻，就产生应力。

瞬时应力的发展过程可分四个阶段加以说明，如图11-3 d 所示。

第一阶段（从 τ_0到 τ_1）：$t_{\text{Ⅱ}}<t_y$，$t_{\text{Ⅰ}}>t_y$。杆Ⅱ开始线收缩，而杆Ⅰ仍处于凝固初期，枝晶骨架尚未形成。显然，此时铸件的变形由杆Ⅱ确定，杆Ⅱ带动杆Ⅰ一起收缩。到 τ_1时，两杆具有同一长度，温差为 Δt_H，铸件不产生应力。

第二阶段（从 τ_1到 τ_2）：$t_{\text{Ⅱ}}<t_y$，$t_{\text{Ⅰ}}<t_y$。此时杆Ⅰ温度也已降到 t_y 以下，开始线收缩，在 τ_1时两杆具有相同长度。在以后的冷却过程中，两杆的温差沿图11-3 c 中 ab 变化，到 τ_2 时两杆温差最大，为 Δt_{max}。从 τ_1到 τ_2，两自由线收缩量的差为

$$\Delta l_1 = \alpha(\Delta t_{max} - \Delta t_H) L \tag{11-1}$$

式中　α——线收缩系数；

L——杆长。

即杆Ⅱ要比杆Ⅰ多收缩 $\alpha(\Delta t_{max} - \Delta t_H) L$。但两杆彼此相连，始终具有相同长度，故杆Ⅱ被拉长，杆Ⅰ被压缩。这样，在杆Ⅱ内产生拉应力，在杆Ⅰ内则产生压应力。到 τ_2时，应力达到极大值，该阶段为应力增长阶段。

第三阶段（从 τ_2到 τ_3）：两杆的温差逐渐减小，到 τ_3时，温差又减小到 Δt_H。在此阶段，杆Ⅰ的冷却速度大于杆Ⅱ，即杆Ⅰ的自由线收缩速度大于杆Ⅱ，从 τ_2到 τ，两杆自由线收缩量的差值为

$$\Delta l_2 = \alpha (\Delta t_H - \Delta t_{max}) L = -\Delta l_1 \qquad (11\text{-}2)$$

从式(11-2)可以看出，从 τ_1到 τ_3，两杆的自由线收缩量相等。因为假定铸件只产生弹性变形，所以到达 τ_3时，两杆中的应力值均为零。这样，在第三阶段，两杆中的应力逐渐减小，到 τ_3时，铸件处于完全卸载状态。

第四阶段（从 τ_3到 τ_4）：杆Ⅰ的冷却速度仍然比杆Ⅱ快，即杆Ⅰ的自由线收缩速度大于杆Ⅱ。从 τ_3到 τ_4，两杆自由线收缩的差值为：

$$\Delta l_3 = \alpha \Delta t_H L \qquad (11\text{-}3)$$

在此阶段，杆Ⅰ被拉长，故产生拉应力，杆Ⅱ则相反，产生压应力。到 τ_4时（室温），铸件内存在残余应力，杆Ⅱ内为压应力，杆Ⅰ内为拉应力。

应该指出，合金在高温时，特别是在固相线以上，屈服极限很低，铸件内产生的应力很容易超出屈服极限，发生塑性变形，使完全卸载时刻早于τ_3。图11-4表示奥氏体钢铸件瞬时应力的发展过程，与上述分析基本相同。

对于圆柱形铸件，内外层冷却条件不同，开始时外层冷却较快，后来则相反。因此，外层相当于应力框中的细杆，内部相当于粗杆。根据上述分析可知，冷却到室温时，内部存在残余拉应力，外层存在残余压应力。

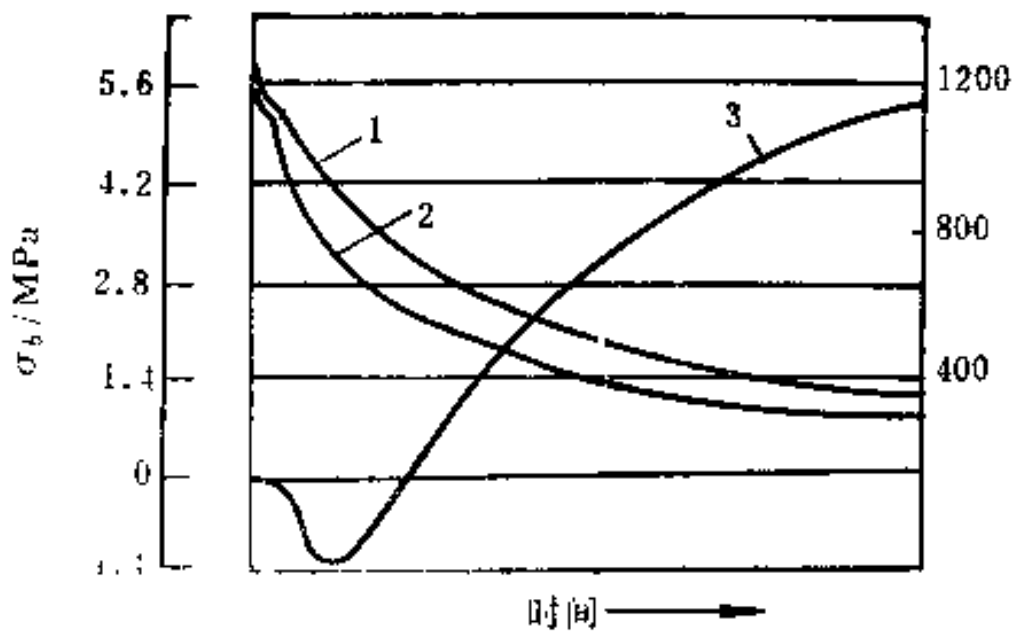


图11-4　奥氏体钢应力框铸件瞬时应力发展过程[5]

1—粗杆温度　2—细杆温度　3—粗杆内应力

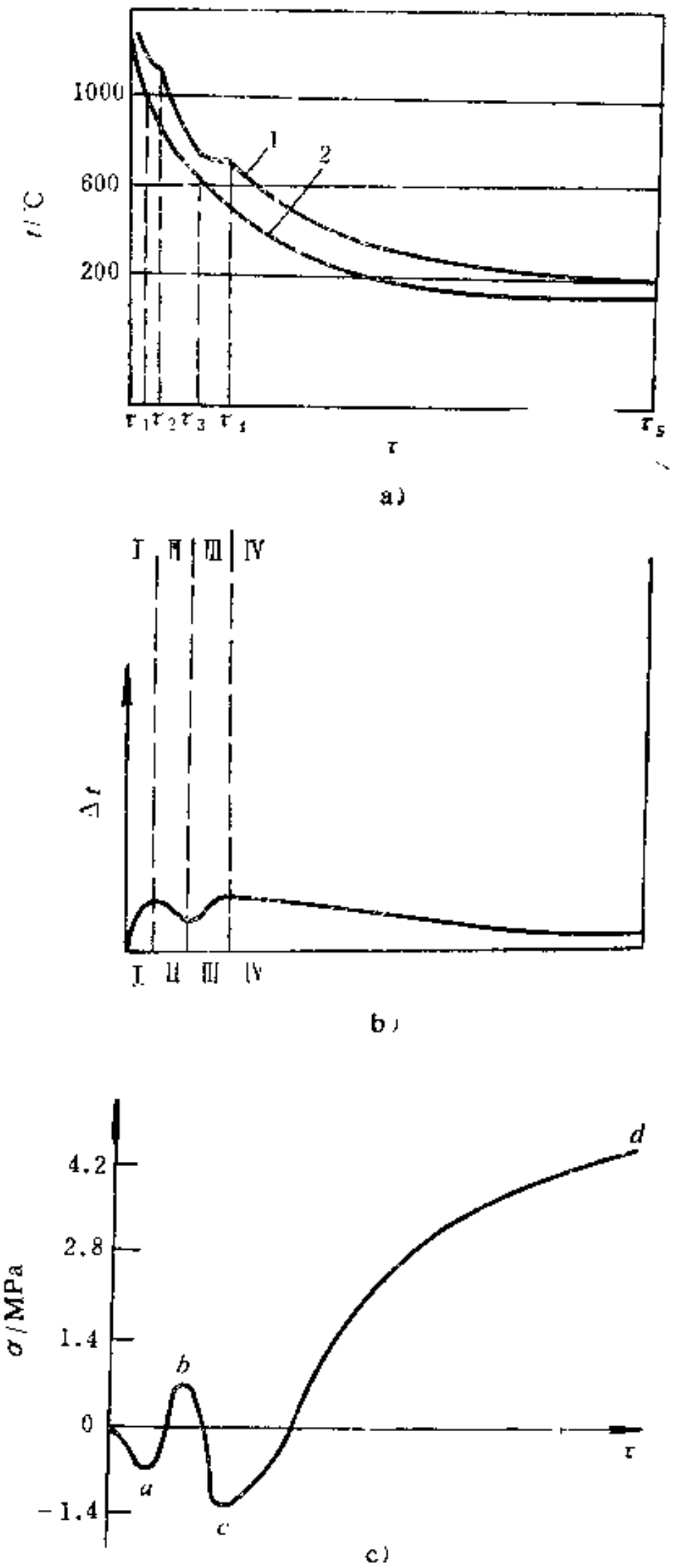


图11-5　灰铸铁应力框铸件瞬时应力发展过程[5]

a）两杆温度变化曲线　b）两杆温差变化曲线　c）粗杆内应力

1—粗杆温度　2—细杆温度

二、固态有相变的合金铸件瞬时应力的发展过程

在不考虑机械阻碍时，这类合金铸件瞬时应力的发展过程与铸件的冷却特点和相变过程有关。下面以灰铸铁应力框为列，讨论瞬时应力的发展过程。

灰铸铁在凝固过程中发生共晶转变和共析转变，在冷却曲线上出现两个等温平合(图11-5 a)。粗细杆的温差变化如图11-5 b所示，与图11-3 c相比明显不同。此外，灰铸铁的线收缩曲线有两个膨胀过程。这种合金的瞬时应力的发展过程可分为四个阶段，如图11-5 c所示。

1）从 τ_1到 τ_2，粗杆处在共晶等温转变时，细杆已凝固完毕，两杆的温差逐渐增大。粗杆析出一定量固相连成骨架后，石墨析出的膨胀力作用在骨架上，发生膨胀，粗杆的膨胀受到细杆的阻碍，产生压应力，细杆则产生拉应力。随时间的延续，两杆的应力值不断增加，粗杆共晶转变刚刚结束时，两杆温差和收缩量差达到极大值，在粗杆的应力曲线上出现第一压力谷，即图11-5 c中的 a 点。

2）从 τ_2到 τ_3，两杆的温差逐渐减小，即粗杆的冷却速度比细杆快，粗杆的自由线收缩速度大于细杆。细杆进入共析转变后，发生 $\gamma \rightarrow \alpha + C_{石墨}$反应，体积膨胀，两杆自由线收缩速度差进一步加大，粗杆的压应力逐渐减小，并向拉应力转变。粗杆刚刚进入共析转变时，粗杆所受的拉应力达到最大值（图11-5 c的 b 点），此时两杆的温差取最小值。

3）从 τ_3到 τ_4，粗杆进入共析转变后，细杆已共析转变完毕，两杆温差再次加大。与此同时，粗杆还发生共析膨胀，因而，粗杆的拉应力逐渐减小，并向压应力转变。

4）从 τ_4到 τ_5，两杆的温差再度减小，即粗杆冷却速度快，粗杆的收缩速度快于细杆，粗杆的压应力再次减小，并向拉应力转变。冷却到室温，粗杆内残存着拉应力，细杆内残存着压应力。

由上述分析可知，凡在凝固和以后的冷却过程中发生相变的合金，若新旧两相比容差很大，都可能使铸件产生相变应力，和热应力叠加，构成任一瞬时的瞬时应力。

此外，如金属基体和析出相的收缩系数不同，在冷却过程中也会产生相变应力。以球墨铸铁为例，金属基体的线收缩系数比石墨大1.5倍，故金属基体收缩受到石墨阻碍，产生应力。因此，球铁产生应力的倾向较大。普通灰铸铁也会发生类似现象，但其差别在于，普通灰铸铁中的石墨呈片状形成缺口，能使应力松弛。

三、铸件在冷却过程中产生的机械阻碍应力

铸件的机械阻碍应力，是由于铸件在冷却过程中因收缩受到机械阻碍而产生的。机械阻碍的来源有以下几个方面：

1）铸型和型芯有较高的强度和较低的退让性；

2）砂箱的箱档和型芯内的芯骨；

3）浇冒口系统以及铸件上的一些突出部分；

4）设置在铸件上的拉筋、防裂筋，分型面上的飞边。

机械阻碍应力一般使铸件产生拉伸或剪切应力。

在断面厚薄均匀的圆筒形铸件中，若型芯退让不良，就会在铸件内产生机械阻碍应力。当铸件刚性受阻（即型芯的退让性为零）时，机械阻碍应力达最大值。如型芯退让性很好（型芯退让率大于合金线收缩率），则铸件内不产生机械阻碍应力。机械阻碍应力都是拉应力。

综上所述，铸件的瞬时应力是热应力、相变应力和机械阻碍应力的代数和。瞬时应力值大于合金在该温度下的强度，铸件就会产生裂纹。

存在应力的铸件，如受到振击或热处理时加热过快，有时会使铸件开裂。

四、影响残余应力的因素

机械阻碍应力一般在铸件落砂后即消失，是临时应力。残余应力往往是热应力和相变应力。

假设应力框从最后一次完全卸载时起，铸件不产生挠曲变形，且只产生弹性变形（参见图11-3），则有

杆Ⅰ所受拉力
$$P_{\mathrm{I}} = \sigma_{\mathrm{I}} F_{\mathrm{I}} \tag{11-4}$$

杆Ⅱ所受压力
$$P_{\mathrm{II}} = \sigma_{\mathrm{II}} F_{\mathrm{II}} \tag{11-5}$$

式中 σ_{I}、σ_{II}—— 杆Ⅰ和杆Ⅱ受的应力；

F_{I}、F_{II} ——杆Ⅰ和杆Ⅱ的截面积。

$$\sigma_{\mathrm{I}} F_{\mathrm{I}} = 2\sigma_{\mathrm{II}} F_{\mathrm{II}} \tag{11-6}$$

$$\frac{\sigma_{\mathrm{I}}}{\sigma_{\mathrm{II}}} = \frac{2F_{\mathrm{II}}}{F_{\mathrm{I}}}$$

设铸件材料的弹性模量相等，其值为 E，则根据虎克定律

$$\sigma_{\mathrm{I}} = E\delta_{\mathrm{I}} \tag{11-7}$$

$$\sigma_{\mathrm{II}} = E\delta_{\mathrm{II}} \tag{11-8}$$

式中 δ_{I}、δ_{II}——两杆的弹性变形率。则有

$$\frac{\delta_{\mathrm{I}}}{\delta_{\mathrm{II}}} = \frac{2F_{\mathrm{II}}}{F_{\mathrm{I}}}$$

$$\frac{\delta_{\mathrm{I}}}{\delta_{\mathrm{I}} + \delta_{\mathrm{II}}} = \frac{2F_{\mathrm{II}}}{F_{\mathrm{I}} + 2F_{\mathrm{II}}} \tag{11-9}$$

设 ε_{I} 和 $\varepsilon_{\mathrm{II}}$ 为两杆最后一次卸载后，冷却到室温时两杆的自由线收缩率，则有

$$\varepsilon_{\mathrm{I}} - \varepsilon_{\mathrm{II}} = \alpha\,\Delta t_H$$

式中 Δt_H——两杆最后一次完全卸载时的温差。在室温时两杆长度相等，即两杆总变形率为 $(\varepsilon_{\mathrm{I}} - \varepsilon_{\mathrm{II}})$，即

$$\varepsilon_{\mathrm{I}} - \varepsilon_{\mathrm{II}} = \delta_{\mathrm{I}} + \delta_{\mathrm{II}} \tag{11-10}$$

$$\delta_{\mathrm{I}} + \delta_{\mathrm{II}} = \alpha\,\Delta t_H \tag{11-11}$$

则有
$$\delta_{\mathrm{I}} = \frac{2F_{\mathrm{II}}}{F_{\mathrm{I}} + 2F_{\mathrm{II}}}\,\alpha\,\Delta t_H \tag{11-12}$$

$$\delta_{\mathrm{II}} = \frac{F_{\mathrm{I}}}{F_{\mathrm{I}} + 2F_{\mathrm{II}}}\,\alpha\,\Delta t_H \tag{11-13}$$

于是有

杆Ⅰ中的残余应力：

$$\sigma_{\mathrm{I}} = E\,\frac{2F_{\mathrm{II}}}{F_{\mathrm{I}} + 2F_{\mathrm{II}}}\,\alpha\,\Delta t_H \tag{11-14}$$

杆Ⅱ中的残余应力：

$$\sigma_{\mathrm{II}} = E\,\frac{F_{\mathrm{I}}}{F_{\mathrm{I}} + 2F_{\mathrm{II}}}\,\alpha\,\Delta t_H \tag{11-15}$$

式中 E——弹性模量；

α ——材料线收缩系数。

根据式（11-11）和式（11-15）可知，残余应力与下列因素有关：

1. 金属性质

1）金属的弹性模量越大，铸件中的残余应力就越大。例如，铸钢、白口铁和球铁的残余应力比灰口铸铁的大，原因之一是与金属的弹性模量有关（表11-2）。

表11-2 一些铸造合金的弹性模量

材　　料	钢	白口铸铁	球墨铸铁	灰铸铁	铜合金	铝合金
$E/(10^7 N \cdot m^{-2})$	19600	16600	13500～18200	7350～10800	11000～13200	6500～8300

2）铸件的残余应力与合金的自由线收缩系数成正比。图11-6是几种材料从0～600℃的线膨胀曲线。当其它条件相同时，奥氏体不锈钢由于α值大，其残余应力比铁素体不锈钢的要大50%。

3）合金的导热系数直接影响铸件厚薄两部分的温差值。合金钢比碳钢具有较低的导热性能，因此在其它条件相同时，合金钢具有较大的残余应力。

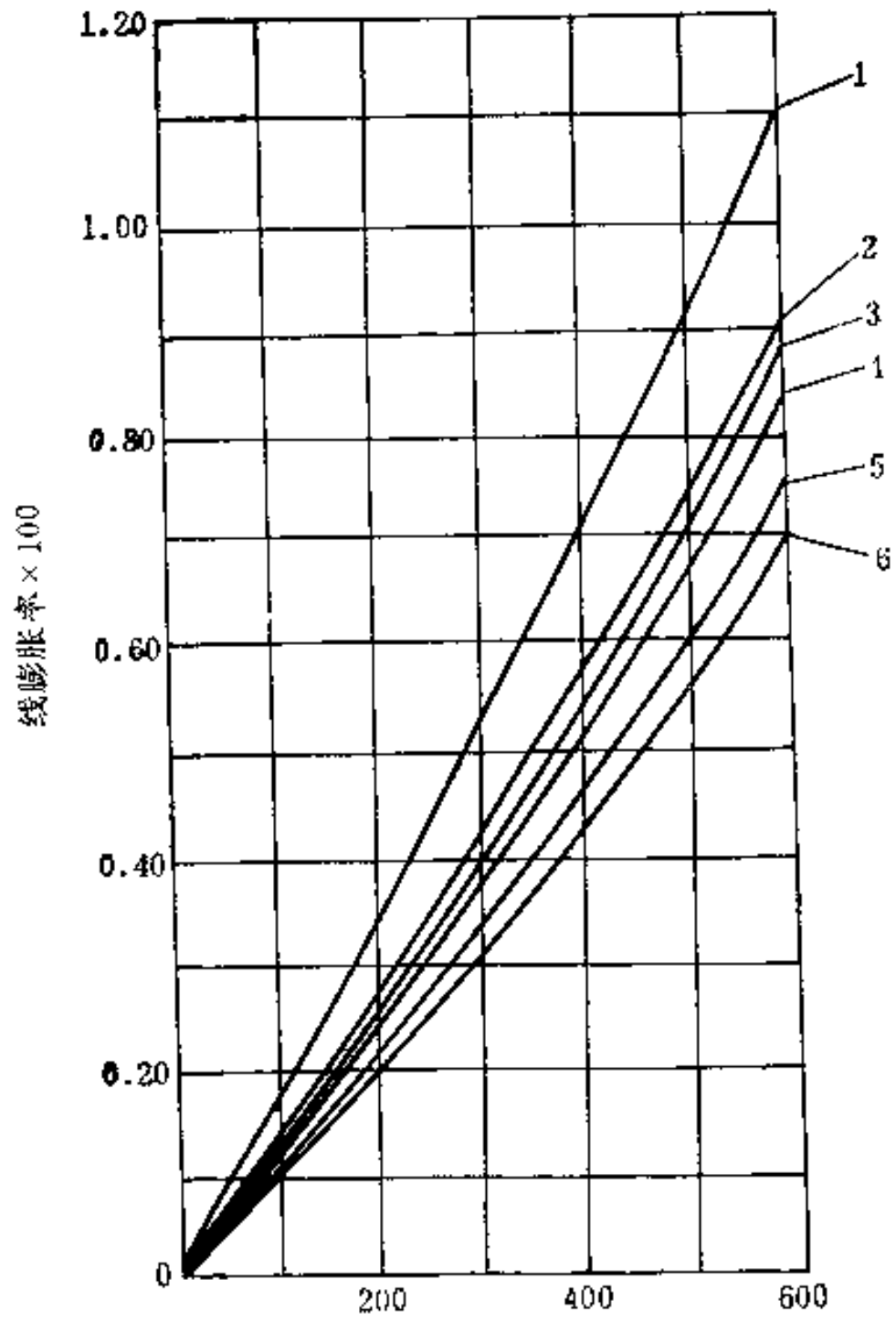


图11-6 几种铸造合金0～600℃的线膨胀

1—ZG1Cr18Ni9Ti 2—ZG15CrMo 3—ZG25Cr 4—Cr30 5—灰铸铁 6—Cr15

相变对残余应力的影响表现在以下两个方面：

1）相变引起比容的变化；

2）相变热效应改变铸件各部分的温度分布。

2. 铸型性质

铸型蓄热系数b_2越大，铸件的冷却速度越大，铸件内外的温差就越大，产生的应力则越大。金属型比砂型容易在铸件中引起更大的残余应力。

3. 浇注条件

提高浇注温度，相当于提高铸型的温度，延缓了铸件的冷却速度，使铸件各部分温度趋于均匀，因而可以减小残余应力。

4. 铸件结构

铸件壁厚差越大，冷却时厚薄壁温差就越大，引起的热应力则越大。

铸件加热过程中产生的附加应力 铸件加热过程中，升温过快，各部分温度不均匀，也会产生应力。例如，将有内应力的铸件进行消除内应力退火或可锻铸铁件进行石墨化退火时，若升温过快，就会出现裂纹。这是由于加热时，铸件的薄部分或表面温升快于厚大部或内部，从而厚薄之间或表里之间产生热应力，其方向与残余应力相同。如果总应力值大于铸件在该温度下的强度极限，铸件即在

厚大部分或内部产生裂纹。

五、减小和消除铸造应力的途径

1. 减小铸造应力的措施和途径

减小铸造应力的主要途径，是针对铸件的结构特点在制定铸造工艺时，尽可能地减小铸件在冷却过程中各部分的温差，提高铸型和型芯的退让性，减小机械阻碍。可采用以下具体措施：

（1）合金方面　在零件能满足工作条件的前提下，选择弹性模量和收缩系数小的合金材料。

（2）铸型方面　为了使铸件在冷却过程中温度分布均匀，可在铸件厚实部分放置冷铁，或采用蓄热系数大的型砂，也可对铸件特别厚大部分进行强制冷却，即在铸件冷却过程中，向事先埋设在铸型内的冷却器吹入压缩空气或水气混合物，加快厚大部位的冷却速度。也可在铸件冷却过程中，将铸件厚壁部位的砂层减薄。

预热铸型能有效地减小铸件各部分的温差。在熔模铸造中，为了减小铸造应力和裂纹等缺陷，型壳在浇注前被预热到600～900℃。

为了提高铸型和型芯的退让性，应减小砂型的紧实度，或在型砂中加入适量的木屑，焦炭等，采用壳型或树脂砂型，效果尤为显著。

采用细面砂和涂料，可以减小铸型表面的摩擦力。

（3）浇注条件　内浇口和冒口的位置应有利铸件各部分温度的均匀分布，内浇口布置要同时考虑温度分布均匀和阻力最小的要求。

铸件在铸型内要有足够的冷却时间，尤其是采用水爆清砂时，不能打箱过早，水爆温度不能过高。但对一些形状复杂的铸件，为了减小铸型和型芯的阻力，又不能打箱过迟。

（4）改进铸件结构，避免产生较大的应力和应力集中，铸件壁厚差要尽可能地小，厚薄壁连结处要合理地过渡，热节要小面分散。

2. 消除铸件中残余应力的方法

铸件中的残余应力可以通过以下一些方法消除。

（1）人工时效　去除残余应力的热处理温度和保温时间应根据合金的性质、铸件结构以及冷却条件不同而作不同的规定。但一般规律是将铸件加热到弹塑性状态，在此温度下保温一定时间，使应力消失，再缓慢冷却到室温。

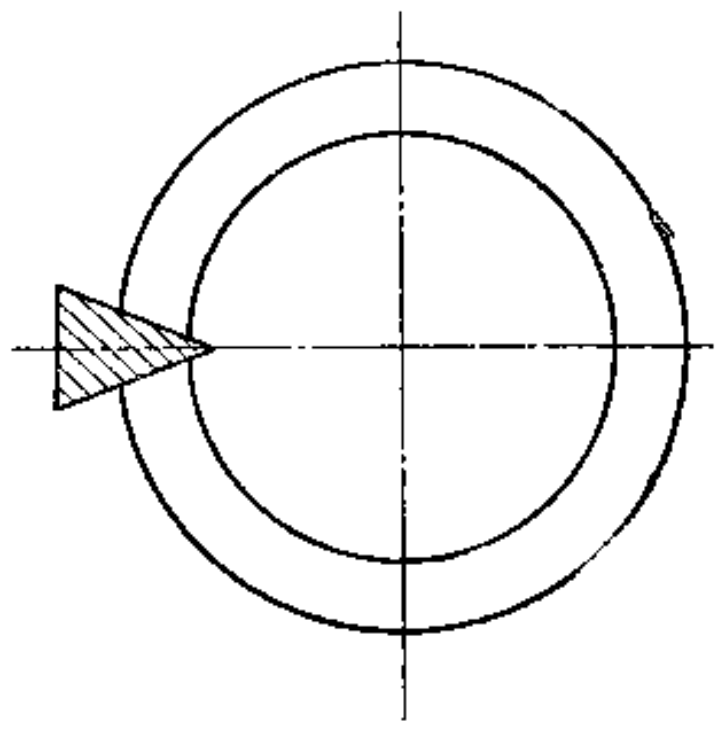


图11-7　环形试样

确定热处理规范应注意的是，在铸件升温和冷却过程中力求其各处温度均匀，以免温差过大产生附加应力，造成铸件变形或冷裂。为此，铸件升温、冷却速度不宜过快，但从生产实际出发，为了提高生产效率，加热和冷却速度均不应过小，保温时间不易过长，要根据具体情况制定既有较高生产效率，又不产生较大附加热应力的最佳热处理规范。在确定某合金铸件的热处理规范时，可用同种合金铸成许多尺寸相同的环形试样，环上开有同样尺寸的缺口，并在缺口处楔入楔形铁，使环处于应力状态（图 11-7），然后将试样放入加热炉内按不同规范退火。退火后去掉楔铁，根据缺口大小，可知应力减小程度。楔铁

部自由地从缺口中取出的规范为最佳热处理规范。

（2）自然时效　铸件有残余应力的危险状态存在很大范围，经数月至半年以上，应力慢慢自然消失，称此消除应力方法为自然时效。

铸件中存在残余应力，必然使晶格发生畸变，畸变晶格上的原子势能较高，极不稳定。长期经受不断变化的温度作用，原子有足够时间和条件发生能量交换，原子的能量趋于均衡，晶格畸变得以恢复，铸件发生变形，应力消除。

这种方法虽然费用低，但最大缺点是时间太长，效率低，近代生产很少采用。

（3）共振时效　共振时效的原理是：调整振动频率，使铸件在具有共振频率的激振力作用下，获得相当大的振动能量。在共振过程中，交变应力与残余应力叠加，铸件局部屈服，产生塑性变形，使铸件中的残余应力逐步松弛、消失。同时也使处在畸变晶格上的电子获得较大能量，使晶格畸变恢复，应力消失。

激振器主要由振动台和控制箱组成，工作时，把振动器牢固地夹在工件的中部或一端（小件则装在振动台上）。其主要工艺参数是，共振频率、动应力和激振时间。

1）共振频率的确定。调整振动器的频率，振动器频率与工件固有频率一致时，振幅达到最大值，此时的频率就是共振频率。

2）动应力接近35Pa可能获得最大效益。

3）激振时间应依据铸件的原始条件和处理过程中的实际条件而定。重量大的铸件处理时间要长一些。

共振时效具有显著的优越性：时间短，费用低，功率小，一马力⊖的振动器可处理50 t以上铸件，省能源，无污染，机构轻便，易操作，铸件表面不产生氧化皮，不损害铸件尺寸精度。该方法对箱、框类铸件效果尤为显著，但对盘类和厚大铸件效果较差，有待进一步完善。

§11-3　铸件的变形和冷裂

一、铸件在冷却过程中的变形

铸件在冷却过程中，由于各部分冷却速度不同，引起的收缩量不一致，但各部分彼此相连相互制约，必然要产生变形。挠曲是铸件中最常见的变形。

图11-8 b为T形奥氏体钢铸件在冷却时挠曲变形的发展过程。

由上节分析可知，在初期阶段，铸件厚大部分（杆Ⅰ）的冷却速度比薄部分（杆Ⅱ）慢。在同一时刻，杆Ⅰ的自由线收缩量比杆Ⅱ小，彼此相互作用的结果，使杆Ⅰ产生外凸的挠曲变形。随时间延续，挠曲变形量增加。当两杆温差达到最大值时，杆Ⅰ的外凸挠曲变形达最大值。以后，杆Ⅰ的冷却速度比杆Ⅱ快，即自由线收缩速度大于杆Ⅱ，因此，挠曲值逐渐减小，直到某一时刻，铸件复原（挠度为零）。此时，铸件截面上依然存在温差。以后，杆Ⅰ的冷却速度仍然比杆Ⅱ快，杆Ⅰ发生内凹变形，冷却到室温，铸件的变形方向是杆Ⅰ（厚大部分）向内凹，杆Ⅱ向外凸。

通过上述分析可知，铸件的不均匀冷却和铸件截面上温度的不对称分布是铸件产生挠曲变形的主要原因。

⊖ 马力为非法定计量单位，1马力（ch）=735.499W。

具有固态相变的合金铸件，由于铸件各部位冷却条件不同，到达相变温度的时刻和相变的程度也不同，因此，这类合金铸件的变形过程还与合金的相变有关。图11-9为灰铸铁T形梁铸件在冷却过程中挠曲变形的发展过程。可以看出，其挠曲变形的发展过程与无固态相变合金铸件截然不同。

铸件的挠曲变形还与合金成分有关。图11-10表示 w_{C+Si} 值对T形梁铸件残余变形的影响。可以看出，碳硅量较小时，厚大部分产生向内的挠曲变形，随着碳硅量的增加，挠度逐渐减小，甚至产生反向挠曲变形。

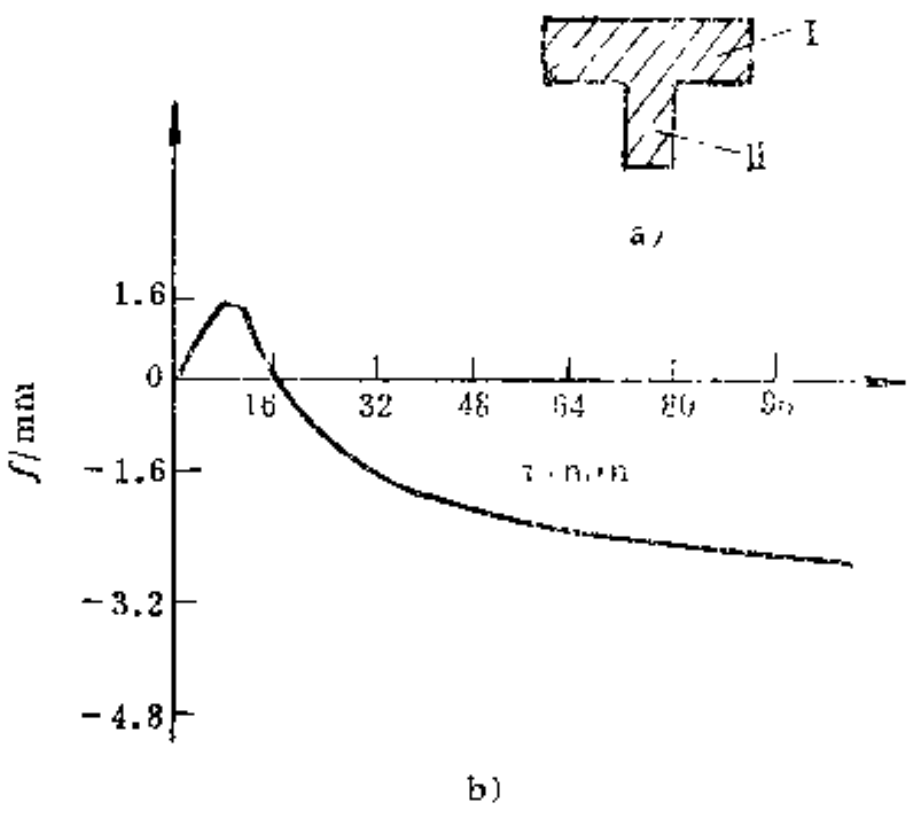


图11-8 奥氏体钢T形梁铸件挠曲变形发展过程[3]

a）T形铸件 b）铸件挠曲变形发展曲线

二、铸件在存放和机械加工后产生的变形

处于应力状态的铸件是不稳定的，能自发地进行变形和应力松弛以减小内应力，趋于稳定状态。显然，有残余压应力的部分自发伸长，而有残余拉应力的部分自动缩短，才能使铸件残余应力减小，结果导致铸件发生挠曲变形。

机床床身导轨面较厚，侧面较薄，在冷却过程中存在温差，致使导轨面存在残余拉应力，侧面存在压应力。存放时，发生挠曲变形，导轨面下凹，薄壁侧面向上凸，如图11-11所示。

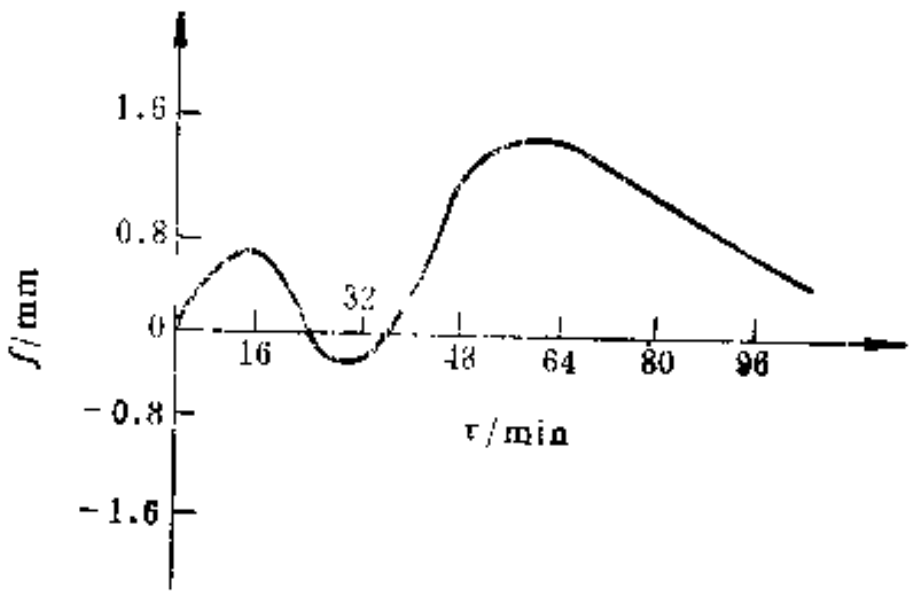


图11-9 灰铸铁T形梁铸件挠曲变形发展过程[5]

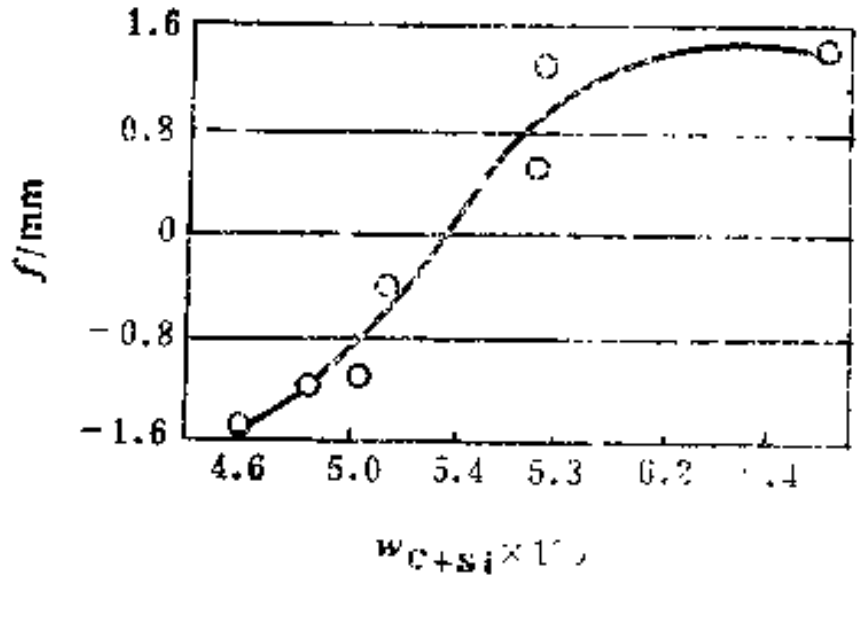


图11-10 w_{C+Si} 值对T形梁铸件残余变形的影响[5]

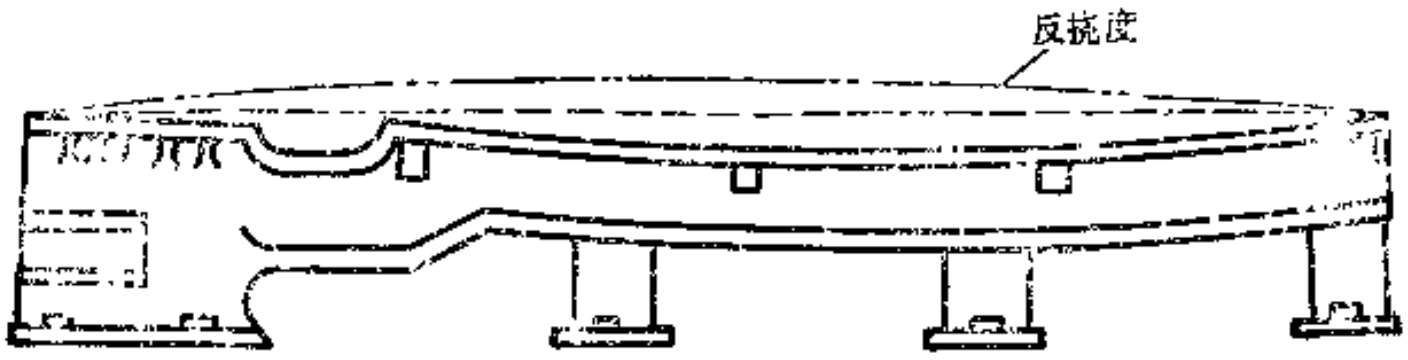


图11-11 机床床身变形示意图

存在内应力的铸件经机械加工后，破坏了铸件中应力平衡条件，残余应力重新分布，经一段时间后，又会发生二次挠曲变形，使零件失去应有的精度。

铸件产生挠曲变形，往往只能减小应力，而不能完全消除残余应力。

产生挠曲变形的铸件，如果合金的塑性较好，可以校正；对于脆性材料（如灰铸铁）则不易校正，可能因加工余量不够而报费，造成不必要的浪费。

三、铸件的冷裂

冷裂是铸件中应力超出合金的强度极限而产生的。冷裂往往出现在铸件受拉伸的部位，特别是有应力集中的地方。影响冷裂的因素与影响铸造应力的因素基本是一致的。

冷裂外形呈连续直线状或圆滑曲线状，常常穿过晶粒，断口有金属光泽或呈轻微的氧化色。

形状复杂的大型铸件容易产生冷裂。有些冷裂纹在打箱清理后即能发现，有些在水爆清砂后发现，有些则是因铸件内部有很大的残余应力，在清理和搬运时受到震击形成的。

图11-12是ZG35CrMn齿轮毛坯的冷裂纹。齿轮的轮缘和轮幅比轮毂薄，冷却较快，比轮毂先收缩，并对轮毂施加压力，轮毂产生塑性变形。当轮毂开始收缩时，受到先已冷却的轮缘的阻碍，轮幅中产生拉应力，形成冷裂。

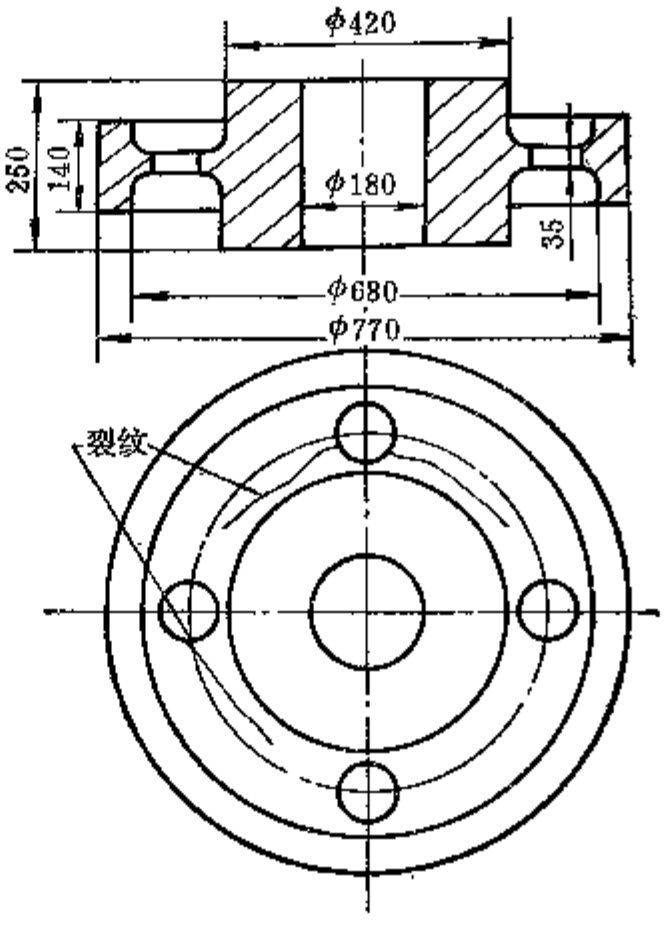


图11-12 ZG35CrMn齿轮毛坯的冷裂纹

合金的成分和熔炼质量对冷裂有重要影响。例如，钢中的碳、铬和锰等元素，虽能提高钢的强度，却降低钢的导热性能。因而这些元素较高时，增大钢的冷裂倾向。磷增加钢的冷脆性，磷的质量分数大于0.1%时，其冲击韧性急剧下降，冷裂倾向明显增大。钢液脱氧不足时，氧化夹杂物聚集在晶界上，降低钢的冲击韧性和强度，促使冷裂的形成。铸件中非金属夹杂物增多时，冷裂的倾向性也增大。

铸件的组织和塑性对冷裂也有很大影响。如低碳镍铬耐酸不锈钢和高锰钢都是奥氏体钢，且都容易产生很大的热应力，但是镍铬耐酸钢不易产生冷裂，而高锰钢却极易产生冷裂。这是因为低碳奥氏体钢具有低的屈服极限和高塑性，铸造应力往往很快就超过屈服极限，使铸件发生塑性变形；高锰钢，碳量偏高，铸件冷却时，在奥氏体晶界上析出脆性碳化物，严重降低了塑性，易形成冷裂。

铸钢件的冷裂经焊补后，铸件可以使用。有些合金其焊接性差（如灰铸铁），铸件出现裂纹则要报废。

四、防止铸件产生变形和冷裂的途径

铸件产生冷裂和变形的原因是冷却过程中铸件各部分冷却速度不一致。因此，前节所述防止铸件产生铸造应力的方法都可用于防止铸件产生变形和冷裂。

此外，从工艺上防止变形还可以采取以下措施：

1）提高铸型刚度，加大压铁重量可以减小铸件的挠曲变形量。

2）控制铸件打箱时间。过早打箱，铸件温度高，在空气中冷却会加大内外温差，以致

引起变形和开裂。适当延长打箱时间，可避免开裂和减小变形，但对于某些结构复杂的铸件，因铸型或型芯退散性差，会引起冷裂。对易变形的重要铸件，可采用早打箱，并立即放入炉内保温缓冷的工艺。

3）采取反变形措施。在模样上做出与铸件残余变形量相等、方向相反的预变形量，按该模样生产铸件，铸件经冷却变形后，尺寸和形状刚好符合要求。

例如图11-13 a 所示的皮带轮，常产生如图11-13 b 所示的残余变形，在机械加工时，*A* 处加

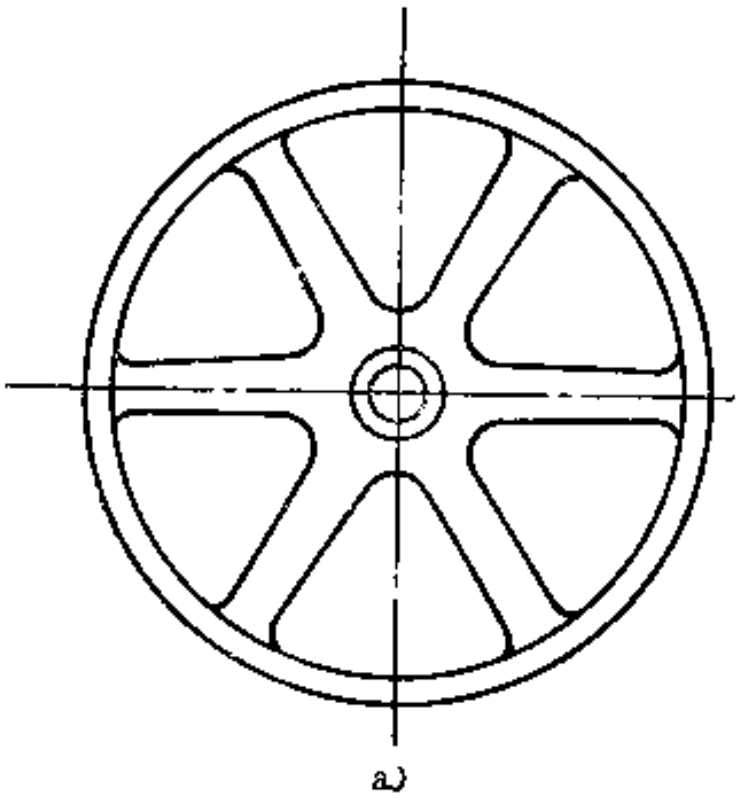


图11-13　皮带轮的变形

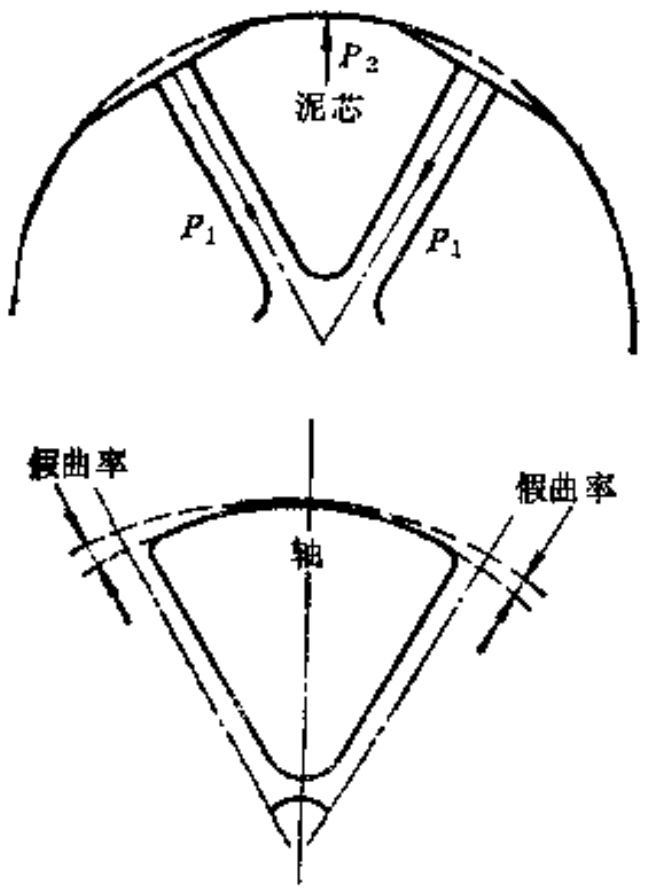


图11-14　皮带轮的假曲率

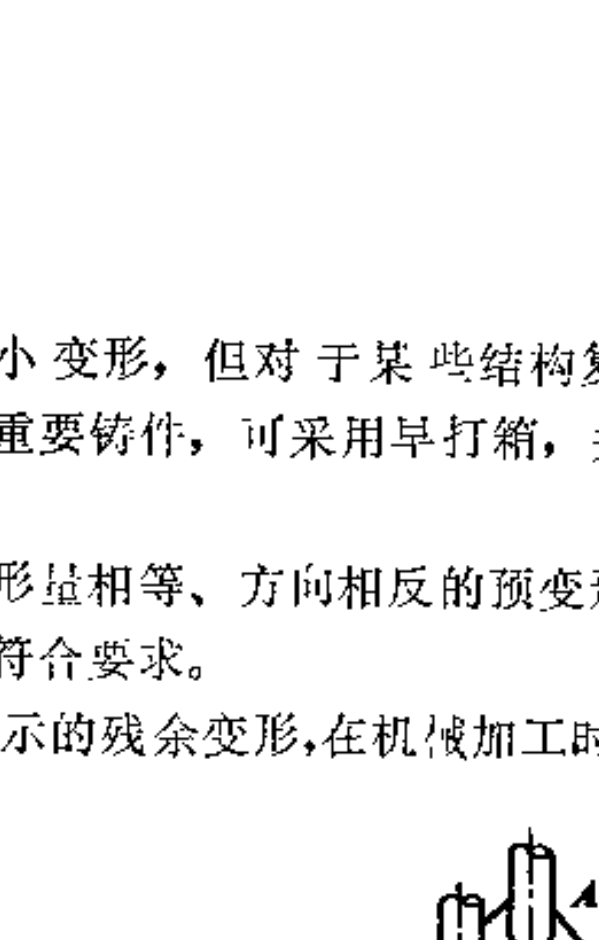


图11-15　防变形筋的运用

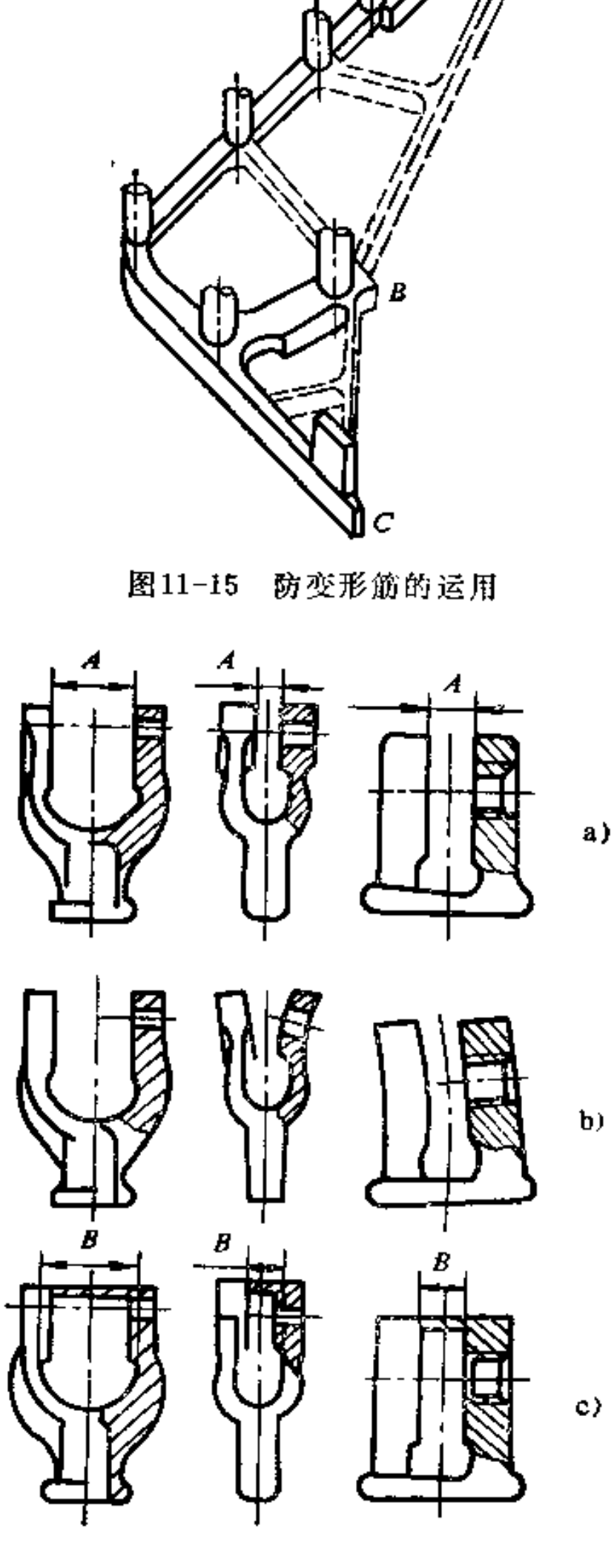


图11-16　防变形筋的应用

工艺不足，而 B 处加工后轮缘过薄。采用图11-14所示的反变形(即假曲率)，即可消除上述缺陷。

4）设置防变形筋。防变形筋能承受一部分应力，可防止变形。待铸件热处理后再将防变形筋去除。图11-15所示的铸件是以防变形筋保证 A、B、C 三点之间的尺寸（虚线所示为防变形筋）。条件许可时，可用浇注系统兼起防变形筋的作用，以节约金属。

图11-16 a 所示的铸件常产生如图11-16 b 所示的变形，加防变形筋后（图11-16 c），即消除了变形。

5）改变铸件的结构，采用弯形轮幅代替直轮幅，减小阻力，防止变形。

思考与练习

1. 根据瞬时应力的形成原因，试从合金性质和铸造工艺两方面阐述生产低应力铸件的途径。
2. 试分析灰铁铸件比碳钢铸件残余应力小的原因。
3. 试分析平板铸件在有上盖和无上盖砂型中冷却过程中发生不同方向变形的原因。
4. 钢锭易产生纵向裂纹，试分析产生原因。
5. 工型铸件和T型铸件的铸造工艺相同时，哪种铸件残余应力大？哪种铸件易产生挠曲变形，为什么？并讨论防止措施。
6. 杆状铸件在冷却过程中，垂直杆长方向温度如何分布时只产生变形而无应力？
7. 铸件在冷却过程中产生挠曲变形和瞬时应力的原因有何异同？
8. 试从铸造合金、铸型条件及浇注工艺综合考虑防止或减小铸件变形和残余应力的措施。

参考文献

〔1〕 南京工学院，铸造合金原理，中国工业出版社，1961

〔2〕 十四院校铸造专业教材联合编写组，铸造工艺学（工艺基础部分），1977

〔3〕 李庆春等，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1982

〔4〕 铸造工艺基础联合编写组，铸造工艺基础，北京出版社，1979

〔5〕 Константинов. Л. С, Деформация напряжения и трещены в отливках, Машиностроение. 1981

〔6〕 Константинов. Л. С, Литейное производство, №11, 1963

〔7〕 Константинов. Л. С, Литейное производство, №1. 1973

〔8〕 Константинов. Л. С, Литейное производство, №3, 1968

〔9〕 Грузный. И. В, Литейное производство, №8, 1979

〔10〕 Зинченко. Н. Д, Литейное производство, №6. 1975

〔11〕 Трухов. А. П, Изветия вузов. Машиностроение, №4. 1971

〔12〕 Волинский. А. Я, Конструирование чугунных деталей и их литейная технологичность, Машиностроение, 1964

〔13〕 Баландин. Г. Ф, Литейное производство, №1, 1979

〔14〕 Калакутский. Н. В, Материалы изучения стальных орудий, Артиллерийский журнал, №5, 718～817, 1867

〔15〕 Heyn. E., Überbleibende Spannungen in Werkstücken infolge Abkühlung. Stahl und Eisen, 37, S1309～1347, 1907

〔16〕 Баландин. Г. Ф., Основы теории Формирования отливок в 2-х частях. Машиностроение, 1979

[Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ]
书名＝高等学校教材　　铸件形成理论
作者＝
页数＝２５０
ＳＳ号＝１０８０４１３１
出版日期＝

封面
书名
版权
目录
目　　录
绪论
一、铸造的概念和特点
二、我国铸造技术的发展
三、本课程的性质和任务
四、本课程和其它课程的分工
参考文献
第一章液态金属的结构和性质
§１－１金属的膨胀及熔化
一、晶体中的原子结合
二、金属的加热膨胀
三、金属的熔化
§１－２液态金属的结构
一、一些物理性质的变化
二、Ｘ线衍射分析
三、金属的液态结构
四、实际金属的液态结构
§１－３液态金属的性质
一、液态金属的粘滞性＆１
二、液态金属的表面张力
思考与练习
参考文献
第二章液态金属的充型能力
§２－１　　液态金属充型能力的基本概念
§２－２液态金属的停止流动机理及充型能力的计算

一、液态金属的停止流动机理
二、液态金属充型能力的计算
§2-3影响充型能力的因素及提高充型能力的措施
一、金属性质方面的因素
二、铸型性质方面的因素
三、浇注条件方面的因素
四、铸件结构方面的因素
思考与练习
参考文献
第三章铸件的凝固
§3-1铸件的温度场
一、数学解析法
二、数值模拟法
三、铸件温度场的测定
四、影响铸件温度场的因素
§3-2铸件的凝固方式
一、凝固动态曲线
二、凝固区域及其结构
三、铸件的凝固方式及其影响因素
§3-3金属的凝固方式与铸件质量的关系
一、窄结晶温度范围的合金
二、宽结晶温度范围的合金
三、中等结晶温度范围的合金
§3-4铸件的凝固时间
一、凝固时间的理论计算
二、经验计算法
思考与练习
参考文献
第四章液态金属结晶的基本原理

§４－１液态金属的结晶过程
一、液态金属结晶的热力学条件
二、液态金属的结晶过程
§４－２生核过程
一、均质生核的概念与均质生核的局限性&８
二、非均质生核过程
三、动力生核
§４－３晶体生长界面动力学过程
一、晶体生长中固—液界面处的原子迁移
二、固—液界面的微观结构
三、界面的生长机理和生长速度
四、晶体的生长方向和生长表面
§４－４单相合金的结晶
一、固—液界面前方的局部温度分布
二、单相合金结晶过程中的溶质再分配
三、固—液界面前方熔体的过冷状态
四、界面前方过冷状态对结晶过程的影响
§４－５共晶合金的结晶
一、共晶组织的特点和共晶合金的分类
二、共晶合金的结晶方式
三、非小面—非小面共晶合金的结晶
四、非小面—小面共晶合金的结晶
思考与练习
参考文献
第五章铸件结晶组织的形成和控制
§５－１　　铸件宏观结晶组织的形成及

其影响因素
一、铸件结晶中的晶粒游离
二、表面细晶粒区的形成
三、柱状晶区的形成
四、内部等轴晶区的形成
五、影响铸件宏观结晶组织形成的因素
§5-2铸件结晶组织的控制
一、铸件结晶组织对铸件质量和性能的影响
二、等轴晶组织的获得和细化
三、单向凝固和柱状晶及单晶组织的获得
四、共晶合金结？组织的控制
思考与练习
参考文献
第六章铸件化学成分的不均匀性
§6-1微观偏析
一、枝晶偏析
二、晶界偏析
§6-2宏观偏析
一、枝晶间液体的流动对宏观偏析的影响
二、正常偏析
三、逆偏析
四、V型和逆V型偏析
五、带状偏析
六、重力偏析
思考与练习
参考文献
第七章铸件中的气体

§7-1概述
一、常见气体在铸件中的存在形态
二、气体的来源
三、气体溶解度的表示方法
四、气体对铸件质量的影响
§7-2气体在金属中的溶解与析出
一、金属的吸气过程
二、单质气体在金属中的溶解
三、复合气体在金属中的溶解
四、气体的析出
§7-3析出性气孔
一、特征
二、析出性气孔的形成
三、影响析出性气孔的主要因素
四、防止析出性气孔的途径
§7-4反应性气孔
一、特征
二、金属与铸型间的反应性气孔
三、金属液内反应性气孔
四、反应性气孔的防止
思考与练习
参考文献
第八章铸件中的非金属夹杂物
§8-1概述
一、非金属夹杂物的分类
二、非金属夹杂物的来源
三、非金属夹杂物对铸件质量的影响
§8-2非金属夹杂物的生成
一、非金属夹杂物生成的热力学条件
二、浇注前形成的非金属夹杂物
三、浇注时形成的非金属夹杂物

四、凝固时形成的非金属夹杂物
§８－３夹杂物的长大、分布和形状
一、夹杂物的聚合长大
二、夹杂物的分布
三、夹杂物的形状
§８－４减少和排除夹杂物的途径
思考与练习
参考文献
第九章铸件的收缩
§９－１铸造合金的收缩
一、收缩的基本概念
二、铸钢的收缩
三、铸铁的收缩
四、铸件的收缩
§９－２铸件中的缩孔和缩松
一、缩孔
二、缩松
三、灰铸铁和球铁铸件的缩孔和缩松
§９－３防止铸件产生缩孔和缩松的途径
一、顺序凝固和同时凝固
二、浇注系统的引入位置及浇注工艺
三、冒口、补贴和冷铁的应用
四、加压补缩
五、悬浮浇注
思考与练习
参考文献
第十章铸件的热裂
§１０－１概述
§１０－２热裂形成的温度范围及形成机理
一、热裂形成的温度范围

二、热裂的形成机理
§１０－３影响热裂形成的因素和防止铸件产生热裂的途径
一、影响因素
二、防止铸件产生热裂的途径
思考与练习
参考文献
第十一章铸造应力、变形及冷裂纹
§１１－１概述
§１１－２铸件在冷却过程中产生的应力
一、固态无相变的合金铸件瞬时应力的发展过程
二、固态有相变的合金铸件瞬时应力的发展过程
三、铸件在冷却过程中产生的机械阻碍应力
四、影响残余应力的因素
五、减小和消除铸造应力的途径
§１１－３铸件的变形和冷裂
一、铸件在冷却过程中的变形
二、铸件在存放和机械加工后产生的变形
三、铸件的冷裂
四、防止铸件产生变形和冷裂的途径
思考与练习
参考文献