



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

凝固科学基础

方大成 姚 曼 徐久军 王旭东 编著



科学出版社

0552.6

02

. 013024951

材料科学技术著作丛书

凝固科学基础

方大成 姚 曼 编著
徐久军 王旭东



科学出版社

北 京



北航

C1633156

0552.6
02

内 容 简 介

本书系统阐述有关凝固的基本理论,说明凝固过程的物理本质、伴随发生的现象、影响因素和控制原理。

全书分成8章,在说明液体的结构(第1章)和凝固发生的条件(第2章)的基础上,从原子级或微观结构形成的角度,讨论晶核的形成和晶体的长大(第3章),第4章和第5章阐述凝固过程的热量、质量和动量传输,第6章讨论凝固过程控制与非晶态、微晶和准晶的形成。随后着重于宏观过程,讨论伴随凝固过程发生的现象与对策(第7章)。从材料的角度看,前7章讨论的实验基础偏重于金属。最后,集中讨论陶瓷材料的凝固问题(第8章)。全书引入170个案例,帮助读者理解凝固理论与工艺原理,了解研究方法。其中一些案例是作者的研究成果。

本书主要面向材料科学与工程,特别是材料加工工程领域的读者,可以作为大学有关专业的教材或参考书。对于有兴趣了解凝固科学理论的读者,本书可作为一本快速入门且不失全面性的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

凝固科学基础 / 方大成等编著. —北京:科学出版社,2013

(材料科学技术著作丛书)

ISBN 978-7-03-037128-7

I. ①凝… II. ①方… III. ①凝固理论 IV. ①O552.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 049331 号

责任编辑:吴凡洁 张 星 / 责任校对:包志虹

责任印制:张 倩 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年3月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013年3月第一次印刷 印张:20

字数:374 000

定价:72.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾 问 师昌绪 严东生 李恒德 柯 俊
 颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主 编 黄伯云

编 委 (按姓氏笔画排序)

干 勇	才鸿年	王占国	卢 柯
白春礼	朱道本	江 亮	李元元
李光宪	张 泽	陈立泉	欧阳世翕
范守善	罗宏杰	周 玉	周 廉
施尔畏	徐 坚	高瑞平	屠海令
韩雅芳	黎懋明	戴国强	魏炳波

前 言

铸造、从液相生长晶体、陶瓷材料和焊接材料等的加工与成型过程中都存在凝固过程。掌握凝固理论,对提高与凝固过程有关的产品质量、开发新材料和新工艺有重要意义。凝固理论是材料科学与工程领域研究工作者和工程师必须掌握的基础理论之一。

凝固过程涉及热力学、结晶学、传热学、流体力学、金属物理等众多学科。在 20 世纪 50~70 年代,国外已经出版了有关金属凝固理论基础的多个版本的专著与教材,并在金属物理(物理冶金)专著与教材中设置专门的章节进行论述。它们回避了深入的数理分析、复杂的影响因素讨论和大量的经验数据,简明扼要地阐明凝固理论的要点,帮助读者在凝固原理方面获得坚实的基础。

近 20 多年来,凝固过程流动与凝固过程控制以及快速凝固的研究取得很大进展,丰富了凝固理论。将这些进展补充到凝固理论基础中是作者撰写本书的初衷之一。为此,独立设置了“凝固过程液相的流动现象”一章(第 5 章),增加了非晶态固体、准晶、纳米晶、微晶的讨论(第 6 章),以适应近年研究与技术的发展。

凝固科学的一些基本理论,很多都是在研究金属的凝固过程中形成的。现有的专著多是论述金属凝固的。凝固是从液态向固态转变的相变过程,熔体可以是金属或非金属,相变形成的固体可以是晶态或非晶态,其规律与理论基础是共通的。将讨论内容扩大到陶瓷领域,向统一讨论金属和非金属的凝固问题方向努力,是推动作者写作本书的另一个原因。除注明外,本书有关理论均适用于金属或非金属。本书还设立了“陶瓷材料中的凝固问题”一章(第 8 章),讨论非金属凝固和液态烧结中的凝固问题。

作为一本理论基础书,本书内容选择的重点放在阐明原理和机制等基础问题上,尽可能简明地阐述基础理论与物理概念,尽可能减少数学表达和计算公式的推演,不进行热力学、动力学计算,不讨论具体的传输计算方法,不讨论凝固工艺的技术细节、经验数据和基于经验的计算。这样的选材原则在计算和公式推导比较多的第 3~5 章(结晶学基础、传热和流动)和涉及具体工艺和经验数据较多的第 6、7 章(凝固组织控制、凝固与冷却的伴生现象)表现很明显。

为了帮助读者深入地了解理论及其应用,本书引入 170 个案例。读者可以通过案例检查自己对理论的了解,同时还可以了解相关研究方法。选择案例时,受版权等原因的限制,国内工作案例优先选择,其中包括作者的研究成果。这些案

例不一定是同类中最好的。案例用楷体印刷,读者可以根据需要选择阅读,或通过查阅引用的文献深入了解感兴趣的课题。

本书除照片和实验曲线外,引自参考文献的理论、观点、假设、方法、数据一般都注明了出处。重要的进展论述尽可能地选择最先提出成果的有关著作。读者可以从参考文献查到作出贡献的作者和文献的年代。注明提供者而没有出处的照片选自作者的私人通信。没有注明提供者的图表与照片,是作者自己未发表的工作。

本书写作分工如下:第1章由姚曼博士(大连理工大学)编写,第4章由王旭东博士(大连理工大学)编写,第8章由徐久军博士(大连海事大学)编写,其余的章节均为方大成教授(大连理工大学)编写。本书作者对所引用文献、照片与图表的作者致以特别的谢意,他们的资料大大地丰富了本书内容。特别感谢作者方大成的老师 Hellawell 博士,他生前允许本书可以引用他的研究成果。最后感谢姚曼博士为本书的编写与出版做了大量的工作,使本书的出版成为可能。

方大成

2012年12月

主要符号表

英文字母

A	Helmholtz 自由能, 面积, 表面积, 投影面积, 横截面积(m^2)
C_0	熔体的设定(平均, 名义)浓度
C_S	固相浓度
C_L	液相浓度
$\bar{C}$	固体和液体局部平均成分
$\bar{C}_S$	固体的平均局部成分
c	比热容 $[\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$, 合金的成分, 阻力系数
c_{eff}	等价比热容
c_p	恒压条件下的比热容 $[\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$
D	扩散系数(cm^2/s), 铸件凝固的厚度
d	直径, 一次枝晶臂间距, 平均体积的特征长度
F	力, 阻力, 摩擦力(N)
f	质量分数
f_S	固相质量分数
f_L	液相质量分数
G	Gibbs 自由能, 温度梯度
G_L	液相自由能
G_S	固相自由能
ΔG	系统自由能变化
ΔG_V	体自由能变化
$\Delta G_{\text{表面}}, \Delta G_S$	表面自由能变化
ΔG^*	均质形核形成临界半径 r^* 需要的能量
ΔG^{**}	异质形核形成临界半径 r^{**} 需要的能量
g	体积分, 重力加速度(m/s^2)
g_L	液相体积分
g_S	固相体积分
H	焓
h	Planck 常量, 高度(m)
h_ξ	阻力损耗(m)

I	衍射束的强度,形核率
K	凝固常数,渗透率(m^2)
K_0	渗透率系数
k	Boltzmann 常量($k=1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$),分布系数,导热系数 $[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$
k_{eff1}	有效导热系数
k_{eff2}	对流增强的导热系数
k_c	对流放大因子
L	液相
L_b	汽化潜热
L_m	熔化潜热(J/kg)
L_0	一个原子的凝固潜热(J/原子)
l	长度
N	系统中原子(分子)的总数,固-液界面上可能具有的结点数
N_s	吸附在异质基底上的原子的数目
$n_{r,r+dr}$	半径为 r 和 $r+dr$ 之两球面间的壳层内的原子中心数
n_B	晶体中原子的可能邻近原子数(配位数)
n_s	固-液界面晶体表面层中原子的实际邻近原子数
P	压力(Pa),压力梯度
Q'	单位时间内微元立方体内发生的热量
R	气体常量 $[R=8.31\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$,凝固速率(cm/s),长大速率,半径
r	半径,曲率半径,距参考原子的距离
r^*	胚芽临界半径,球状晶核的临界半径
r^{**}	球冠状晶核的临界半径
Re	雷诺数
S	熵
ΔS_m	熔化熵 $[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$
T	温度
ΔT	过冷度
ΔT^*	液相能够大量形核的过冷度
ΔT_k	界面生长所需要的动力学过冷度
T_m	平衡熔点
T_f	铸型与铸件的界面温度
T_p	浇注温度
T_L	液相点(线)温度
T_S	固相点(线)温度
T_0	平衡相图中相对于平均浓度 C_0 的液相线温度,发生无扩散相变的临界

	(平衡)温度
U	内能
V	流速, 相对速度(m/s), 体积, 比体积
u, w	速度在 x, z 轴向的分量
x	固-液界面的结点占据率
Y	曲面曲率半径

希腊字母

α	导温系数(或热扩散系数、温度扩散系数), $\alpha = k/\rho c$ (m^2/s); 平均线膨胀系数或平均线收缩系数
β	平均体积膨胀(收缩)系数
β_s	溶质热膨胀系数
β_T	温度热膨胀系数
γ	表面张力, 奥氏体
γ_{ss}	两结晶相 S 间界面表面张力
γ_{sl}	固-液两相间界面表面张力
δ	$\delta\text{-Fe}$
ϵ	温度变化速率, 收缩率(%), 扩散激活能
ϵ_1	原子穿越界面时的激活自由能
$\epsilon_{\text{铸}}$	铸造收缩率
θ	散射(衍射)角, 湿润角, (铸件的)凝固时间
λ	波长, 共晶同一个相的层片或纤维中心的距离
μ	黏度系数($\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$), 化学位(偏摩尔自由能), 流量系数
ν	运动黏度
ξ	铸型常数, $\xi = 1.128 \sqrt{k_2 c_2 \rho_2} (T_1 - T_0)$ (脚标 2 代表铸型, k 为导热系数)
ρ	密度(kg/m^3)
$\rho(r)$	r 处单位体积内的原子数目, 它表示 r 处的液体密度
ρ_0	平均密度
ρ_L	液体密度
ρ_S	固体密度
σ	表(界)面自由能
σ_b	晶粒周界自由能
σ_{sv}	固-气界面(表面)自由能
σ_{sl}	固-液界面自由能
τ	时间
Φ	弧度, 颗粒间界的液相二面角

目 录

前言

主要符号表

绪论	1
参考文献	3
第 1 章 液体结构与物理性质	5
1.1 液体结构的研究方法	5
1.1.1 X 射线衍射图	5
1.1.2 径向分布函数	6
1.2 液体的结构	8
1.2.1 晶体的结构简述	8
1.2.2 熔化引起的结构变化	10
1.2.3 短程序概念	10
1.2.4 温度的影响	11
1.2.5 液体的结构类型	12
1.2.6 液体结构的不均匀性	14
1.3 熔化产生的物理参数变化	14
1.3.1 潜热	14
1.3.2 体积变化	15
1.3.3 导电、导热与扩散性能	15
1.4 界面现象	15
1.4.1 界面能	16
1.4.2 Laplace 方程	17
1.4.3 溶质元素的影响	19
1.4.4 多相界面张力平衡	19
1.5 黏度	21
1.5.1 温度对黏度的影响	22
1.5.2 溶质对黏度的影响	23
1.6 液体结构模型和理论	24
1.6.1 液体结构理论	24

1.6.2	液体内分子运动的计算机模拟	26
1.6.3	液态中的电子态	27
	参考文献	27
第2章	凝固的热力学基础	29
2.1	相变反应自发性判断标准	29
2.1.1	过冷	29
2.1.2	单成分系统 ΔG 的计算	31
2.1.3	二元溶液的自由能-成分图	31
2.2	相平衡	33
2.2.1	非均质系内相平衡的条件	33
2.2.2	亚稳相	35
2.2.3	压力对相平衡的影响	39
2.2.4	界面对平衡的影响	40
	参考文献	41
第3章	凝固的结晶学基础	42
3.1	经典形核理论	43
3.1.1	晶核的临界半径	43
3.1.2	异质基底上结晶的条件	47
3.1.3	形核率	49
3.2	固-液界面结构	50
3.2.1	固-液界面的实验观察	50
3.2.2	固-液界面结构模型和理论	51
3.3	晶体生长	55
3.3.1	动力学过冷	55
3.3.2	生长机制	56
3.3.3	凝固形成的晶体缺陷	61
3.3.4	晶界	65
3.3.5	动力学:生长速率	70
3.4	凝固过程溶质的分配	72
3.4.1	分布系数	72
3.4.2	平衡与非平衡凝固	73
3.4.3	固-液界面平衡假设	75
3.4.4	凝固时溶质的分布规律	75
3.4.5	无溶质扩散的凝固过程	81

3.5 凝固前沿固-液界面的稳定性	83
3.5.1 成分过冷	83
3.5.2 固-液界面的稳定性	85
3.6 多相合金的结晶	90
3.6.1 共晶合金的结晶	90
3.6.2 包晶结晶	97
3.6.3 偏晶结晶	99
参考文献	104
第4章 凝固过程的传热问题	108
4.1 凝固区域	108
4.1.1 确定凝固区域位置的实验方法	108
4.1.2 铸件的凝固方式	109
4.2 铸件-铸型界面	111
4.3 基于热传导确定温度场的方法	114
4.3.1 热传导的偏微分方程	115
4.3.2 数学分析方法求解	115
4.3.3 数值算法求解	118
4.4 Chvorinov 法则	124
参考文献	126
第5章 凝固过程液相的流动现象	128
5.1 熔体中的颗粒、气泡和液滴	128
5.1.1 单个颗粒在液相中的运动	128
5.1.2 气泡和液滴在液相中的运动	131
5.2 凝固过程液相流动现象	131
5.2.1 驱动力	132
5.2.2 凝固过程液相对流现象	132
5.3 用数学描述凝固过程流体流动的方法	144
5.3.1 糊状区的处理	145
5.3.2 守恒方程	147
5.3.3 数学模型的建立	147
5.4 充型过程流动	158
5.4.1 充型过程的流动现象	158
5.4.2 浇注系统设计原理	159
5.4.3 熔体的流动性及其测定方法	164

5.4.4	熔体成分对充型能力的影响	165
5.4.5	铸型条件对充型能力的影响	168
5.5	半固态熔体的流变行为	170
5.5.1	半固态金属浆料的制备	172
5.5.2	半固态浆料成型技术	173
	参考文献	174
第6章	凝固组织及其控制	178
6.1	晶粒组织	178
6.2	铸态宏观组织	182
6.2.1	表面激冷层	182
6.2.2	柱状晶	183
6.2.3	等轴晶	184
6.2.4	混合组织	184
6.2.5	亚结构	188
6.3	影响晶粒结构的因素	189
6.3.1	成分	189
6.3.2	热流	190
6.3.3	熔体状况	193
6.3.4	流动	193
6.4	非晶态固体、准晶、纳米晶、微晶	195
6.4.1	非晶态相	195
6.4.2	准晶	200
6.4.3	微晶、纳米晶	202
6.5	凝固组织控制	203
6.5.1	柱状晶与等轴晶的选择	203
6.5.2	熔体处理:孕育(变质)剂	204
6.5.3	扰动:振动与电磁搅拌	207
6.5.4	单向柱状晶与单晶铸件:单向凝固	210
6.5.5	从熔体生长晶体	215
6.5.6	快速凝固	218
6.6	熔化焊接金属的凝固	226
6.6.1	熔化焊接金属的凝固条件	226
6.6.2	熔化焊接金属的组织与控制	227
	参考文献	230

第 7 章 伴随凝固与冷却过程产生的现象	235
7.1 由液态至常温的体积变化	235
7.1.1 收缩的一般规律	235
7.1.2 收缩系数与收缩率	236
7.1.3 铸造收缩率	236
7.2 缩孔与缩松	241
7.2.1 缩孔	241
7.2.2 缩松	246
7.2.3 凝固过程膨胀的影响	249
7.3 在固相线附近温度区间形成裂纹	251
7.3.1 裂纹特征	252
7.3.2 热裂形成温度	252
7.3.3 形成热裂的原因	254
7.3.4 合金的热裂敏感性	256
7.4 冷却过程产生的内应力	258
7.4.1 热应力	259
7.4.2 消除残留应力的方法	261
7.4.3 冷裂	262
7.5 凝固过程中的气体问题	264
参考文献	269
第 8 章 陶瓷材料中的凝固问题	271
8.1 陶瓷材料凝固的特点	271
8.2 陶瓷材料熔铸	271
8.2.1 玻璃	271
8.2.2 结晶陶瓷	272
8.2.3 从熔体直接获得结晶陶瓷	273
8.3 固相窄缝中液相的凝固问题	280
8.3.1 液相烧结过程液相的形成与特点	281
8.3.2 液相在固相间隙中的流动与分配	282
8.3.3 液相与固相的相互作用	284
8.3.4 液相的凝固	289
参考文献	290
索引	292

案 例 目 录

案例 1.1	一些液态金属的 X 射线衍射强度曲线	5
案例 1.2	铋的径向分布函数	7
案例 1.3	金的径向分布函数	7
案例 1.4	铈酸锂的晶体结构	9
案例 1.5	一些金属的配位数	11
案例 1.6	温度对 Ar 径向分布函数的影响	12
案例 1.7	铈酸锂的熔体结构	12
案例 1.8	水的结构	13
案例 1.9	一些物质的汽化潜热和熔化潜热对比	14
案例 1.10	液态金属的表面张力	17
案例 1.11	最大气泡压力法测量表面张力	18
案例 1.12	一些溶质元素对 Al 表面张力的影响	19
案例 1.13	常见液态金属的黏度	21
案例 1.14	Al-Cu 合金的黏度	23
案例 1.15	Sn-Bi 合金的黏度	23
案例 1.16	随机密集堆积刚球的径向分布函数	25
案例 1.17	物质中分子运动轨迹的计算机模拟	26
案例 2.1	单成分系统的冷却曲线	30
案例 2.2	铸铁的冷却曲线	30
案例 2.3	共晶系相图与自由能-成分图	33
案例 2.4	碳的亚稳相	35
案例 2.5	Fe-C 系的亚稳相	36
案例 2.6	共晶系相图中共生区位置的研究	37
案例 2.7	拐点的概念	37
案例 3.1	结晶的动态过程	42
案例 3.2	富 Fe 相晶体作为 Cu 结晶基底	45
案例 3.3	与基底接触的新相表面层被变形的实例	47

案例 3.4	Al_3Ti 作为 Al 结晶基底	48
案例 3.5	加 P 为 Al-Si 合金初生硅提供结晶基底	48
案例 3.6	晶体 Si 与液相 Al-Si 合金界面	50
案例 3.7	Al 的固-液界面	51
案例 3.8	纯 Ni 固-液界面的分子动力学模拟	55
案例 3.9	VLS 晶体生长方法	56
案例 3.10	Al-Si 合金 Si 晶体生长的电镜观察	58
案例 3.11	枝晶生长的相场模拟	60
案例 3.12	提拉法生长无位错 Si 单晶体	63
案例 3.13	铸铁中石墨的旋转孪晶	64
案例 3.14	Al-Si 合金初生 Si 的反射孪晶	65
案例 3.15	泡沫模型演示晶界	66
案例 3.16	沸腾钢中残存 FeO 的形貌	68
案例 3.17	加稀土元素后铜合金的晶周相形貌	69
案例 3.18	钢中镜片状夹杂物	69
案例 3.19	脱氧铜的平衡组织	70
案例 3.20	富 Al 晶体的生长速率实验研究	71
案例 3.21	两种类型分布系数举例	72
案例 3.22	Al-(4~5)%Cu 二元合金的非平衡凝固	74
案例 3.23	区域熔炼	79
案例 3.24	Ag-Cu 系的 T_0 线	83
案例 3.25	Pb 凝固前沿表面的平面组织	86
案例 3.26	Al-CuAl ₂ 共晶合金凝固前沿表面的平面组织	87
案例 3.27	Pb-0.1%Sn 的胞状组织	88
案例 3.28	Al-Cu 单相合金的胞状组织	88
案例 3.29	Al-Ag ₂ Al 共晶合金的胞状组织	88
案例 3.30	Al-Si 合金共晶体凝固	91
案例 3.31	灰铸铁共晶团形貌	92
案例 3.32	球墨铸铁的共晶团形貌	93
案例 3.33	Ag-Cu 合金共晶凝固组织	94
案例 3.34	Zn-Mg 合金共晶凝固组织	95
案例 3.35	LiF-NaF 和 NaF-NaCl 的共晶组织	96
案例 3.36	灰铸铁中三元 P 共晶形貌	96

案例 3.37	Al-Cu-Mg 三元共晶体形貌	96
案例 3.38	铝黄铜 $ZCuZn_{24}Al_{15}Fe_{2}Mn_2$ 的凝固过程	99
案例 3.39	Zn-Cu 包晶合金的凝固组织	99
案例 3.40	Al-Bi 偏晶合金的单向凝固	102
案例 3.41	Al-In 偏晶合金的单向凝固组织	102
案例 3.42	Al-Pb 偏晶合金的微观结构	103
案例 4.1	用自射线照相显示铸锭的凝固边界	109
案例 4.2	锡青铜 $Cu_{88}Sn_{10}Zn_2$ 的凝固动态曲线	110
案例 4.3	砂型-铸件的界面	111
案例 4.4	金属型-铸件的界面	112
案例 4.5	连铸坯-结晶器的界面	113
案例 4.6	一维导热问题的数学分析解	115
案例 4.7	连续铸钢机的凝固常数	117
案例 4.8	大型船用螺旋桨铸件温度场的测定	119
案例 4.9	圆坯连续铸钢结晶器内热与力学行为的研究	119
案例 5.1	钢液内夹杂物上浮速率计算	130
案例 5.2	垂直单向凝固过程糊状区局部对流形成机制的研究	133
案例 5.3	垂直单向凝固铸件的斑点缺陷	134
案例 5.4	钢锭凝固过程液相对流模式测定	136
案例 5.5	三维散热凝固过程糊状区局部对流的实验观察	137
案例 5.6	三维散热铸锭的 A 型偏析	137
案例 5.7	逆偏析举例	139
案例 5.8	大型铝黄铜螺旋桨中铁偏析的研究	140
案例 5.9	In-Sb 合金在超重力条件下凝固	142
案例 5.10	Zn-Bi 合金在微重力条件下凝固	142
案例 5.11	渗透率经验值的选取	146
案例 5.12	计算枝晶间流动速率	148
案例 5.13	应用连续模型预测二元合金单向凝固	150
案例 5.14	应用连续模型预测二元合金凝固	152
案例 5.15	应用体积平均模型预测二元合金单向凝固	154
案例 5.16	封闭式浇注系统的计算	160
案例 5.17	铸铁熔体流动速率和阻力系数的测定	162