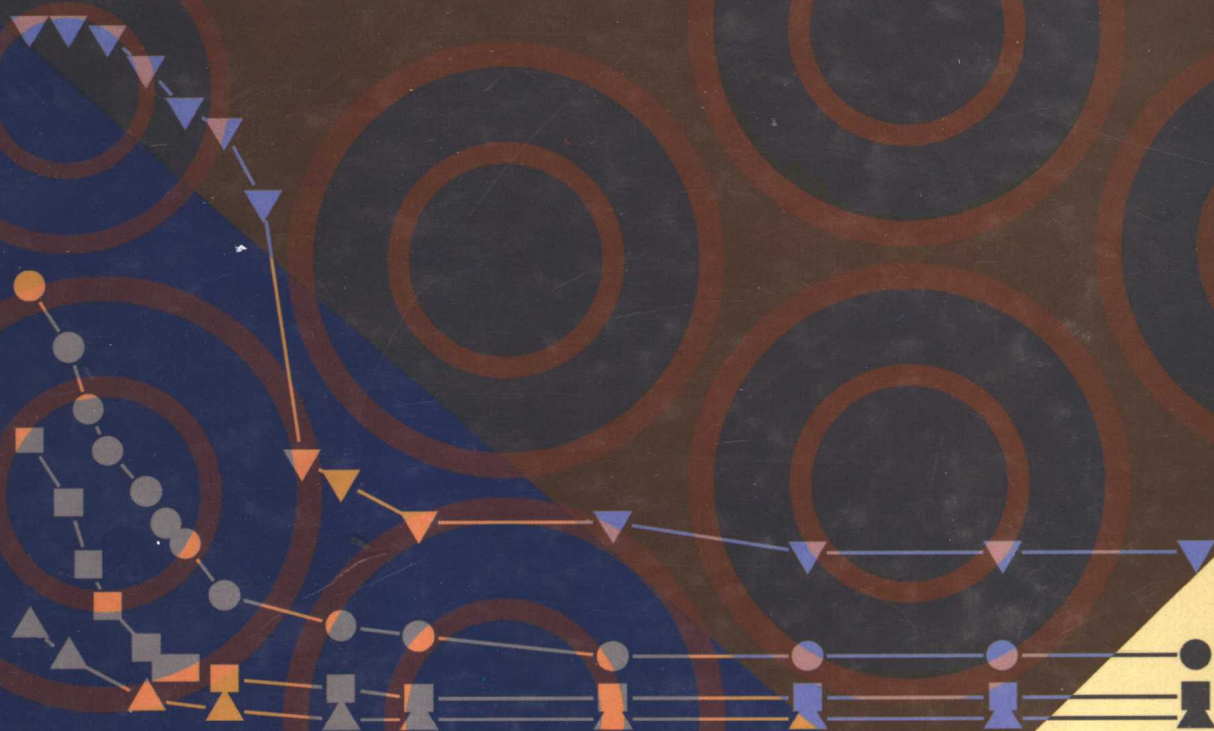




亚稳金属材料

胡壮麒 宋启洪 张海峰 刘 正 编著



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

亚稳金属材料是结构独特、性能优良的新型金属材料,它的研究和应用对材料科学的发展和国民经济发展具有重要的意义和价值。本书共分 15 章三大部分介绍了这种新型金属材料:1~4 章深入系统地阐述了快速凝固时的热流、溶质在凝固过程的分配、固液界面的稳定性以及快速凝固过程的计算机模拟;5~7 章详细地叙述了非晶、微晶、纳米晶合金的制备方法和技术;8~15 章较全面地介绍了非晶、微晶、纳米晶金属与合金材料在结构材料、催化材料、贮氢材料、钎焊材料、涂层材料、磁性材料、大块非晶合金材料、非晶合金基复合材料等领域的研究应用情况和前景。

本书可供从事材料科学与工程方面的科研、教学和工程技术人员阅读,也可作为高校相关专业的本科学生和研究生参考书。

图书在版编目(CIP)数据

亚稳金属材料/胡壮麒等编著. —北京:科学出版社,2006

ISBN 7-03-016758-9

I. 亚… II. 胡… III. 亚稳态-金属材料 IV. TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 001113 号

责任编辑:胡 凯 姚庆爽 / 责任校对:刘小梅

责任印制:安春生 / 封面设计:王 浩

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 12 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2006 年 12 月第一次印刷 印张:74 3/4

印数:1—2 500 字数:1 750 000

定价:160.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

序

亚稳金属材料是采用近代的多种高新技术和设备制造出来的结构新颖、性能优异的金属与合金材料，代表着金属材料科学的发展方向。对未来的科技和各经济领域的发展具有重要的支撑作用和深远的影响。亚稳金属材料通常包括非晶、微晶和纳米金属材料。在发展亚稳金属材料的高新技术中，快速凝固是使用最多、发展最快、实用性最广的高新技术之一，具有举足轻重的地位。《亚稳金属材料》一书，对快速凝固基础理论的阐述比较系统和深入。对非晶、微晶、纳米晶金属材料制备技术的介绍比较全面和具体。该书对亚稳金属材料应用的叙述，是将非晶、微晶和纳米晶集中到每一个应用领域中编写的，独具一格。所以专题性强、应用性强、新颖性强，是系统介绍亚稳金属材料现状和发展的新书。这本书的出版将有利于推动该领域的理论研究和实际应用，有利于推动该领域的高技术产业的形成和发展，为我国国民经济的发展做出更多的贡献。

师昌绪
2005.10.

目 录

序

第 1 章 快速凝固时的热流	1
1.1 雾化金属法快速凝固时的热流	1
1.1.1 雾化法的热交换系数	1
1.1.2 超冷	2
1.1.3 影响快冷的因素	4
1.2 溅射激冷法快速凝固时的热流	7
1.2.1 溅射激冷法的冷却速度	7
1.2.2 溅射激冷法的能量和动量方程	10
1.2.3 温度的测量	15
1.3 激光束、电子束和离子束快速熔凝时的热流	16
1.3.1 激光上釉时的热流	16
1.3.2 各种因素对激光快冷的影响	19
1.3.3 激光束与电子束、离子束表面熔凝时的比较	21
1.4 过冷的作用	31
参考文献	37
第 2 章 溶质在凝固过程中的分配	39
2.1 平衡条件下的溶质分配	39
2.1.1 纯组元的平衡条件	39
2.1.2 二元合金的平衡条件	40
2.1.3 分配系数	44
2.2 亚稳态相平衡	47
2.3 快速凝固时的非平衡界面分配系数	48
2.3.1 亚稳固溶度	49
2.3.2 快冷时描述 k' 的模型	53
2.3.3 T_0 线	56
2.4 溶质在凝固过程中的分配	63
2.4.1 平衡态的凝固	64
2.4.2 无固相扩散的凝固	65
2.4.3 液相中有有限的扩散、无对流的凝固	66
2.4.4 区域熔化提纯	74
2.4.5 存在对流时的凝固	77
2.4.6 存在易挥发元素时的晶体生长	81

2.4.7 固体中有扩散时的凝固	83
2.5 非平衡凝固	84
2.6 Soret 效应	86
2.7 存在很大过冷时的凝固	88
参考文献	90
第3章 固液界面稳定性	93
3.1 组成过冷理论	93
3.1.1 单相二元合金的判据	93
3.1.2 单相多元合金的判据	97
3.1.3 二元共晶合金的判据	98
3.1.4 多元共晶合金的判据	103
3.1.5 其他两相合金的判据	104
3.1.6 对流的影响	107
3.2 绝对稳定理论	109
3.2.1 界面曲率的作用	109
3.2.2 界面绝对稳定理论公式的要点	110
3.2.3 绝对稳定理论的应用	116
3.3 胞晶	122
3.3.1 胞晶组织	122
3.3.2 胞晶凝固时的溶质原子再分配	124
3.3.3 胞间距	130
3.3.4 有固相扩散时的胞晶凝固	132
3.4 枝晶	133
3.4.1 枝晶组织	133
3.4.2 枝晶的形成	135
3.4.3 枝晶臂间距	137
3.4.4 枝晶偏析	144
3.4.5 三元合金中的溶质原子再分配	152
3.4.6 等温界面下的枝晶生长	154
3.4.7 不等温界面下的枝晶生长	157
参考文献	171
第4章 快速凝固过程计算机模拟	175
4.1 模拟计算方法及分析技术	175
4.1.1 分子动力学方法(简称 MD 方法)	175
4.1.2 结构因子、双体分布函数与角分布函数	178
4.1.3 对分析技术(PA)	180
4.1.4 键取向序	182
4.2 纯金属的液态结构及快速凝固过程结构演化	183

4.2.1 用 EAM 势对金属 Au 和 Ni 在快速凝固过程中的计算模拟	183
4.2.2 用 F-S 形式的多体势对 hcp 型纯金属在快速凝固过程中的 MD 模拟	188
4.3 液态 Cu-Ni 合金的快速凝固模拟	196
4.3.1 Cu ₇₅ Ni ₂₅ 合金的快速凝固模拟	198
4.3.2 Cu ₅₀ Ni ₅₀ 合金的快速凝固模拟	202
4.3.3 Cu ₂₅ Ni ₇₅ 合金的快速凝固模拟	206
4.4 金属间化合物 Ni ₃ Al 快速凝固过程的分子动力学研究	210
4.4.1 冷却速率为 R_{C1} 的凝固过程	211
4.4.2 冷却速率为 R_{C2} 的凝固过程	221
4.4.3 冷却速率为 R_{C3} 的凝固过程	224
4.4.4 冷却速率为 R_{C4} 的凝固过程	227
参考文献	231
第 5 章 非晶态金属与合金材料制备	233
5.1 快速凝固法制备非晶合金	234
5.1.1 制备非晶合金的控制因素	234
5.1.2 非晶合金片材的制备	237
5.1.3 非晶合金丝材的制备	238
5.1.4 非晶合金带材的制备	244
5.2 机械合金化法制备非晶合金	256
5.2.1 机械合金化的基本原理和非晶合金形成机制	257
5.2.2 球磨条件对非晶合金形成的影响	269
5.2.3 机械合金化制备非晶合金的特色	274
5.3 电镀、化学镀法制备非晶合金	276
5.3.1 电镀(电沉积)法制备非晶合金	276
5.3.2 化学镀法制备非晶合金	281
5.3.3 脉冲电镀和化学镀制备非晶合金	285
5.4 高压下制备非晶金属与合金	287
5.4.1 静高压装置	287
5.4.2 压致固态非晶化	289
5.4.3 高压熔态淬火制备非晶合金	297
参考文献	301
第 6 章 微晶金属与合金材料制备	306
6.1 气体雾化法	306
6.1.1 超声气体雾化法的喷嘴	309
6.1.2 金属质量流率与气体质量流率	311
6.1.3 雾化介质选择	319
6.1.4 合金熔体处理的作用	320
6.1.5 电声换能器型超声雾化法	330

6.2 离心雾化法	333
6.2.1 旋转盘和旋转杯法	333
6.2.2 旋转电极雾化法	335
6.2.3 多极快冷法	337
6.3 单辊法和双辊法	341
6.3.1 熔液提取法	341
6.3.2 双辊法	343
6.4 喷射沉积法	345
6.4.1 喷射沉积的基本过程	346
6.4.2 喷射沉积工艺的应用	349
6.5 半固态铸造法	355
6.5.1 半固态铸造工艺简介	356
6.5.2 剪切冷却辊法(SCR 工艺)	358
6.5.3 液相线铸造法	362
参考文献	367
第7章 纳米金属与合金材料制备	372
7.1 惰性气体冷凝法	372
7.1.1 惰性气体冷凝法设备和原理	372
7.1.2 惰性气体冷凝法制备纳米纯金属	373
7.1.3 惰性气体冷凝法制备纳米合金	378
7.1.4 惰性气体冷凝法制备纳米金属间化合物	380
7.2 非晶晶化法	384
7.2.1 Fe-B-Si 非晶合金纳米晶化	386
7.2.2 电脉冲非晶晶化法	393
7.2.3 高压下非晶晶化	400
7.3 熔体急冷法	407
7.3.1 熔体急冷速度测定和控制	407
7.3.2 高压下熔态淬火制备纳米晶合金	409
7.4 机械合金化法	412
7.4.1 机械球磨制备纳米纯金属	412
7.4.2 机械合金化制备纳米晶合金	413
7.4.3 机械合金化制备纳米晶金属间化合物	416
7.4.4 机械合金化制备金属碳化物	422
7.5 激光法	426
7.5.1 激光法制备纳米金属粒子的方法	426
7.5.2 铁及铁基纳米微粒制备	429
7.6 纳米复合材料制备	439
7.6.1 高压下合成纳米复合材料	440

7.6.2 电弧等离子蒸发法制备纳米复合材料	449
7.7 几种有工业前景的方法	460
7.7.1 爆炸丝方法	460
7.7.2 电沉积法	461
7.7.3 大塑性变形法	463
7.7.4 表面纳米层制备(表面纳米化)	466
参考文献	470
第8章 亚稳金属结构材料	475
8.1 快凝铝合金和镁合金	475
8.1.1 制备高强度铝合金的工艺演变	475
8.1.2 快凝高硅铝合金	479
8.1.3 快凝 Al-Li 合金	495
8.1.4 非晶高强度铝合金	511
8.1.5 快凝镁合金	515
8.2 快凝高温合金	519
8.2.1 硼对快凝高温合金组织和性能的影响	520
8.2.2 激光表面快速熔凝工作原理及选择工艺参数准则	531
8.2.3 激光表面快速熔凝对高 Mo、W 含量铸造镍基合金显微组织的影响和消除高 Al、 Ti 铸造镍基合金表面 σ 相	538
8.2.4 激光表面快速熔凝对 GH220 合金组织和热疲劳性能的影响	541
8.2.5 激光表面快速熔凝对 René N4 单晶显微组织的影响	547
8.2.6 快速冷却条件下 MC 型碳化物的形态选择规律及生长机制	561
8.2.7 激光表面快速熔凝的工艺因素对 γ' 相形态、尺寸和分布的影响	568
8.2.8 快速凝固粉末冶金及喷射沉积制备高温合金	576
8.3 快凝钛合金	591
8.3.1 快凝常规钛合金和含类金属元素的钛合金	592
8.3.2 含稀土快凝钛合金	594
参考文献	601
第9章 亚稳金属催化材料	607
9.1 非晶合金催化材料	607
9.1.1 Ni-P 系非晶合金催化材料	608
9.1.2 Ni-B 系非晶合金催化材料	634
9.1.3 M-Zr(M=Ni, Fe, Cu, Pd, ...) 系非晶合金催化材料	641
9.1.4 Ni-Pd-Si 非晶合金催化材料	646
9.1.5 非晶合金电极催化材料	653
9.2 微晶合金催化材料	657
9.2.1 熔体快淬单辊法制备 Ni-Al-Cr-Fe 急冷微晶合金催化材料	658
9.2.2 超声气体雾化法制备 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 急冷微晶合金催化材料	673

9.2.3 熔体快淬单辊法制备的合成氨催化材料	677
9.3 纳米金属催化材料	679
9.3.1 贵金属纳米催化材料	679
9.3.2 铁系纳米催化材料 ^[76]	680
9.3.3 Ni 系纳米催化材料	682
9.3.4 铜系纳米催化材料	684
9.3.5 其他纳米催化材料	686
参考文献	687
第 10 章 亚稳金属贮氢材料	690
10.1 合金贮氢的基本原理和发展过程	690
10.1.1 合金贮氢的基本原理	691
10.1.2 具有实用价值的贮氢合金	694
10.2 非晶和微晶合金贮氢材料	696
10.2.1 非晶合金贮氢材料	696
10.2.2 微晶合金贮氢材料	705
10.3 纳米晶合金贮氢材料	710
10.3.1 机械合金化合成 Mg_2Ni 纳米贮氢材料	711
10.3.2 机械合金化合成过饱和 Ti 的纳米晶 FeTi 贮氢材料	721
10.4 纳米复合贮氢材料	724
10.4.1 Mg-ZrFe _{1.4} Cr _{0.6} 纳米复合贮氢材料	724
10.4.2 Mg-TiO ₂ 纳米复合贮氢材料	734
10.4.3 V-LaNi ₅ 纳米复合贮氢材料	739
10.4.4 Nb-LaNi ₅ 、TiFe-LaNi ₅ 复合贮氢材料制备及性能	747
10.5 贮氢材料的应用前景	749
参考文献	753
第 11 章 亚稳金属钎焊材料	758
11.1 镍基非晶钎焊材料	760
11.1.1 Ni-Cr-Si-B 系非晶钎料	760
11.1.2 Ni-P 系非晶钎料	770
11.1.3 Ni-Pd 系非晶钎料	778
11.1.4 镍基非晶钎料的应用	779
11.2 铜基非晶钎料及含钛非晶钎料	782
11.2.1 Cu-Sn 和 Cu-P 系非晶钎料	782
11.2.2 铜基非晶钎料的性质	783
11.2.3 含钛非晶钎料	786
11.3 快凝微晶钎料	792
11.3.1 Sn-Ag-Sb 微晶钎料	792
11.3.2 Pb-Ag-Sn 微晶钎料	797

11.3.3 Al-Si 基微晶钎料	798
11.4 过渡液相连接及铁基非晶钎料	800
11.4.1 过渡液相连接	800
11.4.2 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 合金与几种材料的润湿行为及等温凝固	803
11.4.3 铁基非晶钎料	815
11.5 非晶和微晶钎料在镍基单晶高温合金 TLP 连接中的应用	820
11.5.1 非晶和微晶钎料在高温合金 TLP 连接中应用概况	820
11.5.2 中间层合金的设计、制备及特点	822
11.5.3 使用非晶和微晶钎料的 DD98 单晶高温合金 TLP 连接	829
参考文献	851
第 12 章 亚稳金属涂层材料	855
12.1 非晶合金涂层	855
12.1.1 电沉积和化学沉积制备的非晶合金复合镀层	855
12.1.2 热喷涂非晶合金涂层	875
12.2 微晶合金涂层	876
12.2.1 Ni-Co-Cr-Al-Y 微晶合金粉制备及其等离子涂层	876
12.2.2 微晶合金粉末钎焊涂层	881
12.2.3 雾化微晶合金喷射涂层	889
12.2.4 激光表面熔凝与激光重熔涂层	895
12.3 纳米晶合金涂层	906
12.3.1 溅射 Ni_3Al 纳米晶涂层	906
12.3.2 溅射 Ni-30Cr-12Al-0.3Y 纳米晶涂层	910
12.3.3 两种高温合金溅射纳米晶涂层的高温氧化	923
参考文献	937
第 13 章 亚稳金属永磁材料	940
13.1 Nd-Fe-B 永磁材料的发展及其结构特征	940
13.2 熔体快淬法制备 Nd-Fe-B 永磁材料	944
13.2.1 熔体快淬单辊法制备的 Nd-Fe-B 永磁材料	944
13.2.2 熔体快淬单辊法制备 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 及 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ 型纳米复合永磁材料	950
13.2.3 快淬 Nd-Fe-B 的热处理	960
13.2.4 磁场热处理对纳米永磁材料结构与性能的影响	964
13.3 超声气体雾化法制备 Nd-Fe-B 永磁材料	971
13.3.1 超声气体雾化法制备 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 永磁材料	971
13.3.2 超声气体雾化法制备 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{82}\text{B}_{14}$ 复合永磁材料	978
13.3.3 关于雾化法制备 Nd-Fe-B 永磁材料可行性的几点讨论	983
13.4 氢处理法制备 Nd-Fe-B 永磁材料	985
13.4.1 HD 法制备 Nd-Fe-B 永磁材料	985

13.4.2 HDDR 法制备 Nd-Fe-B 永磁材料	988
13.5 机械合金化法制备 Nd-Fe-B 永磁材料	1005
13.6 钕铁硼黏结永磁材料	1016
13.6.1 快淬法 Nd-Fe-B 磁粉制备的黏结永磁材料	1019
13.6.2 HDDR 法 Nd-Fe-B 磁粉制备的黏结永磁材料	1023
参考文献	1027
第 14 章 大块非晶合金材料	1032
14.1 大块非晶合金形成能力	1033
14.1.1 非晶合金形成能力的评估	1034
14.1.2 约化非晶形成厚度	1035
14.2 大块非晶合金制备	1041
14.2.1 合金熔体铸造法	1042
14.2.2 非晶合金粉末(颗粒)固结法	1047
14.3 几种大块非晶合金	1062
14.3.1 Zr 基大块非晶合金	1062
14.3.2 Mg 基大块非晶合金	1081
14.3.3 Nd 基大块非晶合金	1086
14.4 大块非晶合金性质和应用	1095
14.4.1 大块非晶合金的性质	1095
14.4.2 大块非晶合金的应用	1098
参考文献	1101
第 15 章 非晶合金基复合材料	1106
15.1 金属/非晶合金基复合材料	1106
15.1.1 W 与 Zr 基合金的润湿行为	1106
15.1.2 渗流铸造法制备 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 大块非晶复合材料	1111
15.1.3 W 丝增强 Zr-Al-Ni-Cu-Si 大块非晶复合材料的力学性能	1117
15.1.4 W 丝/Zr-Ti-Ni-Cu-Be 非晶复合材料冲击性能	1127
15.2 陶瓷/非晶合金基复合材料	1136
15.2.1 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 与 ZrO_2 的润湿行为	1137
15.2.2 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 与 Al_2O_3 的润湿行为及界面相互作用	1142
15.2.3 熔体混炼法制备的大块非晶 SiC 颗粒复合材料	1147
15.2.4 机械合金化法制备的氮化物增强非晶合金基复合材料	1158
参考文献	1178
致谢	1181

第 1 章 快速凝固时的热流

快速凝固是最近三十多年来最引人注目的一个材料科学新领域,到目前为止已发展出多种快冷新工艺和快冷新材料。在工艺中主要包括雾化金属法、溅射速冷法和激光快速熔凝法三大类,新材料包括非晶材料、微晶材料和纳米晶材料。快速凝固顾名思义是液态金属以非常快的凝固速度变成固态金属,往往是每秒几米的凝固速度。快速凝固的核心要求很高的冷却速度,至少在 10^3 K/s 以上,越高越好,有的工艺可达 10^9 K/s 。为了要获得如此高的冷却速度,必须研究清楚快速凝固时的热流。

1.1 雾化金属法快速凝固时的热流

1.1.1 雾化法的热交换系数

当金属或合金从液态直接喷成粉末凝固时,热流受对流和辐射控制^[1],但是以对流为主,见式(1-1)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3h(T - T_0)}{\rho C_p r} + \frac{3\theta\sigma_e(T^4 - T_0^4)}{\rho C_p r} \quad (1-1)$$

其中, T 为金属液滴温度; T_0 为环境温度; ρ 为金属密度; C_p 为凝固过程合金平均热容量; r 为液滴半径; θ 为表面发射系数; σ_e 为辐射常数; h 为热交换系数。

为了简化起见,把辐射散热的贡献估计到热交换系数中去,有时也可写成有效热交换系数 h_e 。如果知道有效热交换系数,就可计算出冷却速度,要注意式(1-2)只适用于球形粉末颗粒

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3h_e(T - T_0)}{\rho C_p r} \quad (1-2)$$

到目前为止尚无法精确地测得对流和辐射综合的热交换系数和冷却速度,因此经验公式较多,一般用两种办法间接计算。一是用 Ray-Marshall 关系式,即式(1-3),此式适用于相对运动时一个圆球颗粒和介质间的热交换关系。利用此式可算出 h 值

$$\frac{hd}{K_G} = 2.0 = 0.6Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (1-3)$$

其中, Re 为 Reynold 数, $Re = \frac{vd\rho_G}{\mu_G}$; Pr 为 Prandtl 数, $Pr = \frac{C_G\mu_G}{K_G}$; C_G 为气体介质的比热容; K_G 为气体热传导系数; ρ_G 为气体密度; μ_G 为气体黏度; d 为粉末颗粒直径; v 为气速。

另一种办法是在普通铸造凝固速度下,求得一次枝晶臂间距(PDAS)或二次枝晶臂间距(SDAS)和平均冷却速度的关系。一般服从下式

$$DAS = b_1 \cdot \bar{\epsilon}^{-b_2} \quad (1-4)$$

其中, $\bar{\epsilon}$ 为平均冷却速度; DAS 为枝晶臂间距; b_1, b_2 都为常数。

如果粉末组织是枝状的, 那么先测出它的枝晶臂间距, 再用式(1-4)求出雾化法时平均冷却速度, 最后再用式(1-2)求出 h_e 值。最好用二次枝晶臂间距来计算, 因为报道过有时用一次枝晶臂间距来计算, 并不符合式(1-4)。假如已经知道 h_e 值, 反过来也能求出平均冷却速度。冷却速度越大, 枝晶臂间距越小。表 1-1 为某些合金的 b_1 和 b_2 值, 表 1-2 为 300 马氏体时效钢的热交换系数。

表 1-1 某些合金的 b_1 和 b_2 值

合金	树枝晶臂间距	b_1	b_2
Al-4.5Cu	二次	40	-0.39
Inconel 718	一次	141	-0.402
	二次	33.85	-0.338
Waspaloy	一次	112	-0.29
	二次	32.40	-0.40
X-40	一次	90	-0.32
	二次	40.4	-0.27
300 马氏体时效钢	一次	39.8	-0.30
Sn-15Pb	一次	59.7	-0.494
	二次	23	-0.346

表 1-2 300 马氏体时效钢的热交换系数

喷粉工艺	中等粉末粒度/ μm	SDAS/ μm	$\bar{\epsilon}/(\text{K/s})$	$h/(\text{cal}^\text{①}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s}))$
用氩气喷粉	75	~2	$\sim 2.4 \times 10^4$	~0.23
旋转电极法	170	~3	$\sim 5.5 \times 10^3$	~0.13
用蒸气喷粗粉	1000	~6.5	$\sim 4.2 \times 10^2$	~0.06
真空喷粉	650	~6.5	$\sim 4.2 \times 10^2$	~0.039

1.1.2 超冷

快速凝固时最好有很大的过冷度, 开始凝固结晶时放出潜热, 使金属温度回升, 称为再辉。如果温度回升超过固相线, 又要发生重熔现象, 进入固液共存的两相区。如果这个时候再冷下来凝固就要产生偏析。进一步加大过冷度, 虽然有再辉, 但回升的温度不超过固相线, 这个极限过冷度称为超冷。

超冷的条件是成核前已有足够的过冷度, 使再辉温度(T_R)控制在固相线(T_S)温度以下, 见图 1-1。C。成分的合金过冷至成核温度(T_n), 然后放出潜热, 温度回升至再辉温

① 1cal=4.1868J。

度。如果 $T_R = T_S$, 称为绝热凝固, 如 $T_R < T_S$ 为超冷。超冷中的一个特例是 $\Delta H = 0$, 此时生成非晶态。

式(1-5)为凝固过程中的热平衡式。等式左边是凝固出 f_s 分数的固体后系统的总热量, 等式右边第一项为尚存液体的热量, 右边第二项为析出固体的热量

$$H_T - H_{SM} = [\Delta H_M + C_L(T - T_M)](1 - f_s) + C_S(T - T_M)f_s \quad (1-5)$$

其中, H_T 为在温度 T 时系统的热焐; ΔH_M 为熔融热; H_{SM} 为熔点 T_M 时固体的热焐; f_s 为固体分数; C_S 为固体比热容; C_L 为液体比热容。

Mehrabian^[2]把式(1-5)重新处理, 用无量纲热焐(Ψ)和无量纲过冷度(θ)表示式(1-8)

$$\Psi = \frac{H_T - H_{SM}}{\Delta H_M} \quad (1-6)$$

$$\theta = \frac{C_L(T - T_M)}{\Delta H_M} \quad (1-7)$$

$$\Psi = (1 + \theta)(1 - f_s) + \left(\frac{C_S}{C_L}\right)f_s\theta \quad (1-8)$$

把不同固体分数时的 Ψ 和 θ 作图, 如图 1-2 所示。

现在来分析这些关系。如在过冷区($\Psi < 1$, $\theta < 0$)开始凝固, 从 $f_s = 0$ 线上的成核温度开始(即 $\theta_n < 0$), 最终到达全部凝固的 $f_s = 1$, 可有三种道可走。

1) 第 1 种凝固道

如图 1-2 中所指的“1”线, 为一垂直路径, 从 A 至 B, 称为等温凝固, 是无过冷凝固的特例, 即 $\theta = 0$ 。

2) 第 2 种凝固道

如图 1-2 中所指的“2”线, 为一水平路径, 从 C 至 B, 称为等焐凝固或绝热凝固。若成核抑止到焐量至少等于熔融热, 也就是 $\Psi \leq 0$, 则此系统能进行至完全凝固而不必进行进一步排热。 $\Psi \leq 0$ 是超冷的必要条件。

3) 第 3 种凝固道

这条凝固道包括两个不同阶段, 曲线的走向

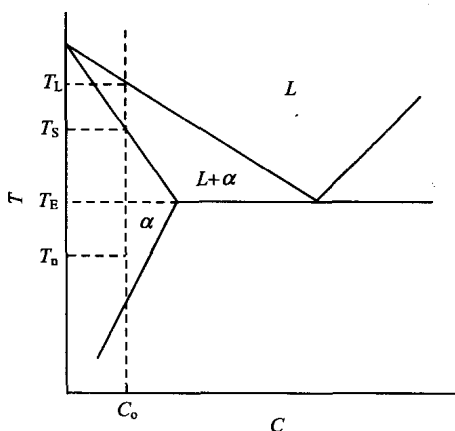


图 1-1 C_0 成分的合金相区

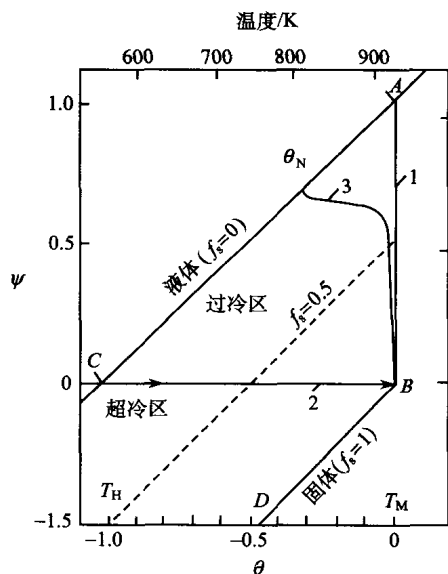


图 1-2 Ψ - θ 图^[2]

1. 等温凝固; 2. 等焐凝固; 3. 一般快冷凝固

A 点: $f_s = 0, \theta = 0, \Psi = 1$;

B 点: $f_s = 1, \theta = 0, \Psi = 0$;

C 点: $f_s = 0, \theta = -1, \Psi = 0$;

D 点: $f_s = 1, \Psi = \frac{C_S}{C_L}\theta$

一开始接近水平路径,以后转至接近垂直路径。第一阶段是快速凝固阶段或称再辉阶段,即过冷液滴吸收大部分释放出的熔融热,与向周围散热是不太相关的。第二阶段是生长较慢阶段,即过冷大部分已消除,此时限制凝固进行是向外传热,温度接近熔点,大致为恒温。

快速凝固的热史反映向外排热速率和再辉速率(释放潜热)之间的竞争。后者又和凝固速率成正比,即和 df_s/dt 成正比, df_s/dt 又是固液界面移动速率和面积的乘积。液滴的冷却速度从成核开始起就很快降低。一直到再辉开始,冷却速度变成反向。凝固开始时,因界面积很小,所以凝固速率并不很快,因此在一开始排热速率是受控制的。

1.1.3 影响快冷的因素

Levi 和 Mehrabian^[3]进一步分析过冷液滴快速凝固时的热流。把表示连续生长的公式改写为式(1-9)的线性定律

$$\nu = \frac{-\beta D_L \Delta H_M \Delta T_K}{a R T_M^2} = K_M \Delta T_K \quad (1-9)$$

$$K_M = \frac{-\beta D_L \Delta H_M}{a R T_M^2} \quad (1-10)$$

$$\beta = \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \frac{6\nu_{LS}}{\nu_L} \quad (1-11)$$

其中, D_L 为液相中的扩散系数; R 为气体常数; a 为加上一个原子后界面前进的距离; ΔH_M 为熔融热; ΔT_K 为动力过冷度; T_M 为熔点; K_M 为动力参数; ν_{LS} 为原子从液体转移到固体的频率; λ 为跳跃距离; ν_L 为原子在液体中的跳跃频率。

动力参数表示凝固速度和过冷度之间的关系,其单位为 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如果换成无量纲动力参数(K'_M)则为

$$K'_M = \frac{r}{\alpha_L} \cdot \frac{\Delta H_M}{C_L} \cdot K_M \quad (1-12)$$

其中, r 为液滴半径; α_L 为液体热扩散率; C_L 为液体比热容。无量纲动力参数中包括 ΔH_M 项,反映再辉速率的强烈程度。

连续生长公式实际上是从有指数项的下式简化而来的

$$\nu_P = \nu_{LS} - \nu_{SL} = \nu_{LS} \left[1 - e^{-\frac{\Delta H_M}{RT}}\right] \quad (1-13)$$

其中, ν_P 为实际跳跃过界面的原子数; ν_{SL} 为原子从固体转移到液体的频率。

Turnbull^[4]又把它改写为

$$\nu = \beta \left(\frac{D_{LM}}{a}\right) \exp\left(-\frac{E_D \Delta T^*}{T_i^*}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_M \Delta T^*}{R T_M T_i^*}\right)\right] \quad (1-14)$$

其中, D_{LM} 为熔点时液相中的扩散系数; ΔT^* 为界面处的过冷,等于 $\frac{T_M - T}{T_M}$; T_i^* 为界面温度,等于 $\frac{T}{T_M}$; E_D 为归一化后的扩散激活能。

式(1-14)称为指数定律。Mehrabian 利用 $\frac{K'_M}{Bi}$ 这个比值来表示快速凝固时再辉速率和向周围散热速率的比较程度。因为 Biot 数 (Bi) 为 $\frac{hr}{K}$, 其中 h 这个热交换系数本身就反映向周围散热速率的能力。 K'_M 和 Bi 都是无量纲的, 所以其比值也是无量纲的, 它们都包含一个颗粒半径 r 项, 所以 $\frac{K'_M}{Bi}$ 和质点的半径无关。 $\frac{K'_M}{Bi}$ 越大, 再辉速率越占优势, 过冷度很快消失。对直径约 $500\mu\text{m}$ 的 Al、Fe 和 Ni 粉, 其 Biot 数分别为 0.28、0.62 和 0.64, h 值约为 $10^5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, $\frac{K'_M}{Bi}$ 比值为 $10^2 \sim 10^8$ 。图 1-3 为不同 $\frac{K'_M}{Bi}$ 值时, 过冷 Al 液滴快速凝固过程中热焓与过冷度的变化趋势。可以看出, 当 $\frac{K'_M}{Bi}$ 大于 100 时, 外部排热不能降下太多的再辉贡献。如 $\frac{K'_M}{Bi} > 10^3$, 曲线已走向水平, 绝热凝固。随着 $\frac{K'_M}{Bi}$ 值的降低, 排热贡献逐渐增大, 曲线走向趋于垂直形状。

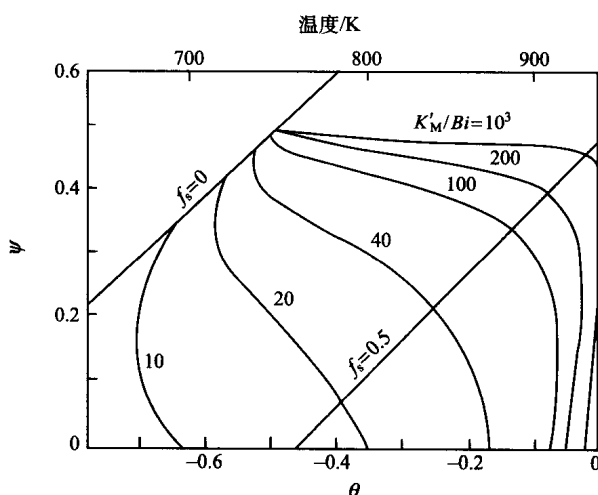


图 1-3 不同 $\frac{K'_M}{Bi}$ 值时, 过冷 Al 液滴 ($\theta_n = -0.5$) 快速凝固时, Ψ 和 θ 的变化趋势^[3]

成核过冷度 (θ_n) 的影响可从图 1-4 和表 1-3 看出, 成核过冷度越低, 起始的 θ 越小, 起始的 Ψ 也越小, θ_n 低到某一值, 成为等焓凝固, 变成水平线走向。反之, θ_n 高到某一值, 成为等温凝固。从表 1-3 可得到下列规律: 随着固体分数 f_s 的增加, 凝固速度下降, 如 θ_n 为 -1 时, 过冷 Al 液滴凝固 1% 时, 凝固速度为 634 cm/s 。当一半凝固时, 凝固速度已下降到 341 cm/s 。如果成核过冷度 θ_n 为 -0.25 时, 凝固速度相应地从 154 cm/s 降低到 13 cm/s 。凝固到某一个 f_s 值时, θ_n 越小, 凝固速度越大。

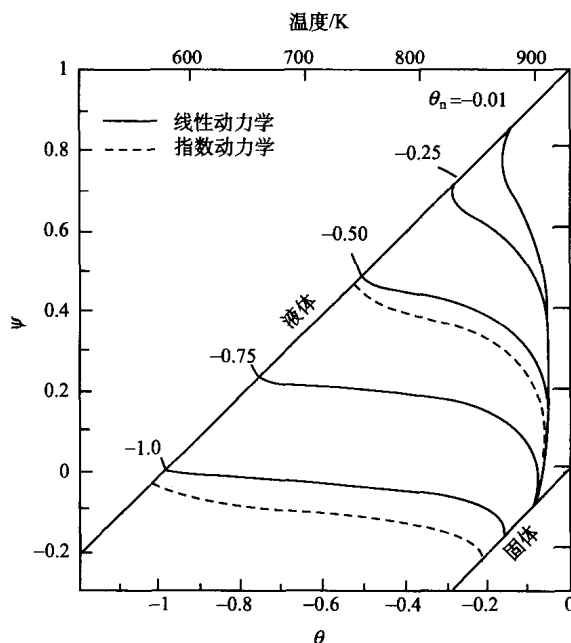


图 1-4 过冷 Al 液滴快速凝固时,成核过冷度对 Ψ 和 θ 曲线走向的影响 ($\frac{K'_M}{Bi}=100$)^[3]

表 1-3 过冷 Al 液滴快速凝固过程中,成核过冷度对凝固速度的影响^[3]

($r=5\mu\text{m}$, $h=5\times 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, $K_M=2\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

固体分数 f_s	凝固速度/(cm/s)		
	$\theta_n = -0.25$	$\theta_n = -0.5$	$\theta_n = -1$
0.01	154	306	634
0.25	45	169	466
0.50	13	41	341

表 1-4 为过冷 Al 液滴快速凝固过程中,热交换系数对凝固速度的影响。热交换系数越高,凝固速度越大。过冷 Al 液滴大小的影响见图 1-5,液滴越小,凝固速度越大,对直径为 $1\mu\text{m}$ 的液滴,其凝固速率和用牛顿冷却公式计算的很相似,这表明界面状态和液滴的过冷状态是一样的。

表 1-4 过冷 Al 液滴在快速凝固过程中,热交换系数对凝固速度的影响^[3]

($r=5\mu\text{m}$, $K_M=2\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta T_n=182\text{K}$)

固体分数 f_s	凝固速度/(cm/s)		
	$h=200\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	$h=20\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	$h=2\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
0.1	266	236	233
0.3	192	135	126
0.5	111	21	3.1