

Tezhong Ninggu Jishu Yu Fuhe Cailiao

特种凝固技术 与复合材料

郭学锋 崔红保 黄 丹 著

中国矿业大学出版社
China University of Mining and Technology Press

特种凝固技术与复合材料

郭学锋 崔红保 黄 丹 著



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书由三编内容组成:第一编集中分析论证深过冷快速凝固机理、快速凝固用惰性形核涂层的制备以及涂刮惰性形核涂层铸型中深过冷熔体过冷遗传性和快速凝固材料的制备。第二编揭示偏晶合金定向凝固组织演化及流动的一些基本规律,用相场法模拟偏晶合金微观组织演化过程。分析偏晶合金定向凝固中第二相纤维球化以及规则第二相纤维与非规则第二相纤维之间转变的理论、预测和判据,揭示偏晶合金的各种流动规律。第三编分析复合材料熔渗制备法工艺及其凝固行为。本编内容包括金属基复合材料液态熔渗的基本方式及主要模型、金属基复合材料熔渗制备的界面及润湿问题、液态熔渗凝固的基本理论和对连续陶瓷增强铝基复合材料的研究。

本书适合本科生和研究生作为“凝固技术及控制”和“凝固原理”之外的补充学习教材,也可从事凝固技术研究的科技工作者和企业工程技术人员提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

特种凝固技术与复合材料 / 郭学锋,崔红保,黄丹著. —徐州:
中国矿业大学出版社,2012.8

ISBN 978 - 7 - 5646 - 1161 - 3

I. ①特… II. ①郭… ②崔… ③黄… III. ①凝固理论—研究
②复合材料—研究 IV. ①O552.6 ②TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 162140 号

书 名 特种凝固技术与复合材料
著 者 郭学锋 崔红保 黄 丹
责任编辑 杨 洋
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 16 字数 390 千字
版次印次 2012 年 8 月第 1 版 2012 年 8 月第 1 次印刷
定 价 40.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

快速凝固、定向凝固和熔渗凝固属于现代凝固技术范畴,在材料科学研究和应用中都占据重要的地位,并具有各自的优势,但是也都存在其自身难以克服的缺点或不足。定向凝固设备昂贵、工艺复杂、生产效率低,因此材料科学工作者一直在寻找一种节能、高效的定向凝固方法;快速凝固一般仅限于制备低维材料,如零维的粉体、一维的丝材和二维的薄带;熔渗凝固更接近普通凝固,材料组织一般比较粗大,但受到熔渗骨架与熔体界面的影响,又有别于传统的凝固原理。因此,从不同侧面研究和总结快速凝固、定向凝固和熔渗凝固技术及其应用,对材料制备与控制具有重要意义。了解这部分凝固技术,无论是对于初期学习凝固技术还是对于长期从事相关研究与应用的技术人员都有益处。

合金熔体深过冷快速凝固与急冷快速凝固具有相同的凝固机制。然而,利用合金熔体深过冷快速凝固技术可以制备块体快速凝固材料。在一定的过冷度范围内,深过冷熔体还可以实现定向凝固,即深过冷快速定向凝固。如果能够揭示深过冷合金熔体定向凝固的热力学条件,以及从更深层次上创造性地制备一层能够抑制深过冷金属熔体形核的涂层(定义为惰性形核涂层),并揭示惰性形核涂层的结构和制备工艺,就有可能通过实验手段确定涂层铸型中深过冷状态下过冷熔体的过冷度遗传性,并开发出快速凝固块体材料。因此,本书第一编主要内容集中在分析论证深过冷快速凝固的机理、快速凝固用惰性形核涂层的制备以及涂刮惰性形核涂层铸型中深过冷熔体过冷遗传性和快速凝固。首先在分析合金熔体获得稳定深过冷前提下,探讨惰性形核涂层的制备及合金熔体在涂层铸型中过冷度的遗传性,分析惰性形核涂层高温稳定性和其结构,然后在研究单相合金熔体凝固组织演化基础上,探索了快凝材料的制备及其性能。这部分内容是由作者郭学锋与其导师杨根仓教授和周尧和院士首次提出,并创造性地进行了深入研究,为后续的研究工作奠定了基础。西北工业大学刘峰教授等材料科学工作者在此基础上,又创造性地将该研究工作进一步深入。

本书第二编是关于偏晶合金的研究内容。偏晶合金是一类非常重要的工程材料,由于其高温下分相,形成的材料常常会出现严重的偏析。揭示其凝固

本质一直是材料研究者关心的重点之一。本书第二编主要分析揭示了偏晶合金定向凝固组织演化及流动的一些基本规律,用相场法模拟了偏晶合金微观组织演化过程。揭示了 Al-In 偏晶合金规则纤维状、颈缩的纺锤状、粗化的球状等基本组织的形成机理和 Cu-Pb 偏晶组织由枝晶向不规则棒状组织转变的规律。基于共晶理论模型,考虑生成相密度的不同,对凝固界面前沿溶质场进行求解,并在此基础上对过冷度进行计算,进而对偏晶合金定向凝固中第二相纤维球化以及规则第二相纤维与非规则第二相纤维之间转变的理论预测,综合考虑了界面能、第二相体积分数以及液相线斜率对偏晶合金定向凝固组织的影响,对偏晶合金定向凝固规则与非规则第二相纤维转变提出一个新的判据,揭示了偏晶合金的各种流动规律。

熔渗工艺是制备复合材料的重要手段,在三维骨架的预制体中,金属熔体被分割成连续的微小熔池,其凝固过程与普通凝固相似,但是界面对其影响非常重要。

本书第三编集中分析了复合材料熔渗制备法工艺及其凝固行为,内容包括金属基复合材料液态熔渗的基本方式及主要模型、金属基复合材料熔渗制备的界面及润湿问题、液态熔渗凝固的基本理论。在此基础上,进行液态熔渗制备连续陶瓷增强铝基复合材料的研究。

有别于其他凝固技术专著,本书更加专注于一些特殊凝固技术的描述,从不同角度为读者提供一些有用的参考。作者过去在讲授“凝固技术及控制”和“凝固原理”期间,总会抽出时间让学生讨论一些现代凝固技术和原理,但是因学时压缩,很难在课堂上继续讨论先进的凝固技术。因此,经过思考以及与同事的讨论,决定将此书作为学生课外阅读资料,旨在告诉学生凝固技术需要深入研究和学习,尤其是在校的高年级本科生和研究生。为他们开阔视野、明晰通过液固转变技术制备新材料提供方法。同时,也为从事凝固技术研究的科技工作者和企业工程技术人员提供参考。

本书引用了大量国内外相关文献,在此向所有被引用的文献作者和单位致以诚挚的谢意。

由于作者水平所限,书中缺点和错误在所难免,恳请专家和读者批评指正。

作 者

2011 年 5 月于河南理工大学

目 次

第一编 惰性形核涂层及金属熔体深过冷

第 1 章 绪论	3
1.1 深过冷的研究方法	3
1.2 过冷熔体中的形核	5
1.3 过冷熔体中的枝晶生长	7
1.4 枝晶生长理论的实验验证	11
1.5 过冷单相合金熔体的凝固组织	12
1.6 凝固组织控制	12
1.7 非晶态涂层	14
1.8 本章小结	16
第 2 章 合金熔体的净化及其过冷度稳定性	17
2.1 合金系的确定	17
2.2 测温系统	18
2.3 影响合金熔体过冷的因素	18
2.4 合金熔体净化工艺	19
2.5 本章小结	23
第 3 章 过冷合金熔体惰性形核涂层的制备及涂层中过冷度的遗传性	24
3.1 深过冷熔体在惰性涂层中过冷度的遗传性及实验方法	24
3.2 GS-F1 复合涂层的制备及涂层中合金熔体过冷度的遗传性	25
3.3 GS-F2 惰性形核复合涂层	27
3.4 GA-F2 惰性形核涂层及涂层中合金熔体过冷度遗传性	35
3.5 GAB-F3 自愈惰性形核涂层	36
3.6 本章小结	41
第 4 章 惰性形核涂层的高温稳定性	43
4.1 涂层高温稳定性定义	43
4.2 涂层的 X 射线分析结果	43
4.3 GS-F1 复合涂层的高温稳定性分析	44

4.4	F2 惰性形核涂层的高温稳定性	45
4.5	GA 惰性形核涂层的高温稳定性	48
4.6	GAB-F3 惰性形核复合涂层的高温稳定性	48
4.7	涂层析晶对合金熔体过冷度遗传性的影响	51
4.8	本章小结	54
第 5 章	过冷 Cu-Ni-(Fe) 合金凝固组织演化规律	55
5.1	实验方法	55
5.2	过冷合金熔体凝固组织演化的临界过冷度	55
5.3	过冷合金熔体的凝固组织	56
5.4	过冷单相合金熔体凝固组织形成规律	63
5.5	本章小结	68
第 6 章	过冷合金熔体在惰性形核涂层中的凝固组织选择及其性能	69
6.1	涂层中凝固组织选择实验	69
6.2	涂层中凝固组织选择	69
6.3	过冷熔体凝固组织的性能	71
6.4	过冷熔体凝固组织与性能的关系	73
6.5	本章小结	75
参考文献		76

第二编 偏晶合金定向凝固组织演化及相场法模拟

第 1 章	定向凝固方法	89
1.1	定向凝固理论的研究进展	89
1.2	定向凝固技术	91
1.3	定向凝固技术促进新材料的发展	95
1.4	定向凝固技术的发展趋势	96
第 2 章	偏晶合金定向凝固组织演化规律	97
2.1	偏晶合金凝固特点	97
2.2	Al-In 偏晶合金高温梯度定向凝固组织演化规律	102
2.3	Cu-Pb 偏晶合金高温梯度定向凝固组织演化规律	110
第 3 章	偏晶合金定向凝固第二相纤维形成理论分析	118
3.1	偏晶合金定向凝固模型	118
3.2	偏晶合金定向凝固规则与非规则第二相纤维之间转化判据	126

第 4 章 过偏晶合金定向凝固第二相弥散分布的相场法模拟·····	128
4.1 引言·····	128
4.2 过偏晶合金定向凝固相场模型·····	128
4.3 计算方法·····	131
4.4 计算结果·····	138
参考文献·····	148

第三编 复合材料熔渗制备法及其凝固行为

第 1 章 概述·····	155
1.1 金属基复合材料·····	155
1.2 金属基复合材料液态熔渗的基本方式·····	158
1.3 液态熔渗过程受力模型·····	164
第 2 章 金属基复合材料熔渗制备的界面及润湿问题·····	170
2.1 金属基复合材料体系中的润湿·····	170
2.2 复合材料界面上的相互作用·····	180
2.3 界面结构及表征·····	181
2.4 界面优化与控制·····	186
第 3 章 液态熔渗的基本理论·····	188
3.1 多孔介质及金属浸渗流动的特性·····	188
3.2 金属浸渗中的流动行为·····	198
3.3 金属浸渗过程中的作用力·····	202
3.4 金属浸渗过程中的凝固行为·····	208
第 4 章 液态熔渗制备连续陶瓷增强 Al 基复合材料的实践·····	218
4.1 SiC 连续陶瓷增强 Al 合金·····	218
4.2 挤压浸渗数值模拟·····	220
4.3 挤压浸渗工艺·····	223
4.4 连续陶瓷增强 Al 基复合材料的摩擦磨损性能·····	226
参考文献·····	236

第 一 编

惰性形核涂层及金属熔体深过冷

第1章 绪 论

金属熔体的过冷度是指平衡凝固的起始温度 T_L 与形核温度 T_N 之差：

$$\Delta T = T_L - T_N \quad (1-1)$$

通过对液态金属深过冷的研究可以揭示凝固过程的形核方式、推算部分未知的热物性参数、预测异质核心的形核能力、验证快速凝固理论及制备块体快速凝固新型材料等。

1.1 深过冷的研究方法

材料的组织决定其性能，凝固组织的最终形态取决于凝固初期相选择和凝固后期组织的演化过程，而这些过程大多数与金属熔体的过冷度直接相关。因此，金属熔体可以达到的过冷度极限以及获得深过冷的的方法一直是材料和凝聚态物理界研究的课题。

通常情况下，金属熔体的凝固是通过异质形核方式进行的。为了使液态金属获得深过冷，必须对其净化，消除或钝化熔体中的异质核心，使其凝固过程尽可能接近均质形核。获得金属熔体热力学深过冷的方法主要有：① 微小液滴—显微镜观测法；② 乳化—热分析法；③ 悬浮熔炼—落管法；④ 玻璃包熔法；⑤ 电磁悬浮熔炼法，如图 1-1 所示。

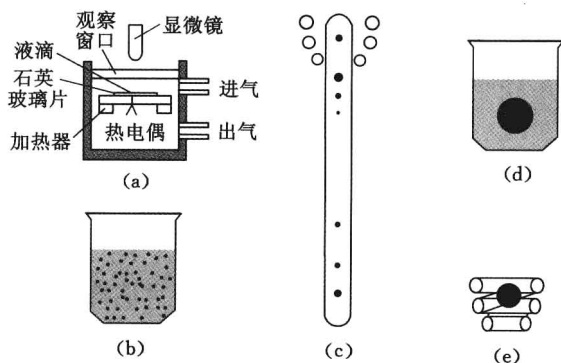


图 1-1 获得金属熔体热力学深过冷的方法

(a) 微小液滴—显微镜观测法；(b) 乳化—热分析法；(c) 悬浮熔炼—落管法；
(d) 玻璃包熔法；(e) 电磁悬浮熔炼法

1.1.1 微小液滴—显微镜观测法

金属熔体可以被看成由不同催化形核能力的微小异质形核质点组成的混浊液。根据异质核心形核能力，可以将核心组成一个形核质点谱系。如果将液态金属分散成微小的金属液滴，形核质点谱系中大量具有强形核能力的质点被孤立于少数液滴之中，大部分液滴便可

以获得深过冷。早在 1908 年, Mendenhall 和 Ingensoll^[8] 利用微小液滴法研究了金属熔滴 Pt、Pd、Si、Rh 和 Ir 的凝固过程, 首次发现了凝固过程中微滴的最大过冷度 $\Delta T_{\max}$ 与金属熔点 T_m 成正比的关系:

$$\Delta T_{\max} \propto 0.18 T_m \quad (1-2)$$

但当时并未引起人们的高度重视。虽然 Vonnegut^[9] 也使用微小液滴法研究了金属熔体的深过冷, 但是直到 1950 年, Turnbull 和 Cech^[10-13] 利用显微镜观测法在研究大量金属熔滴的凝固过程后才发现, 金属的最大过冷度与金属熔点存在一定的比例关系, 并提出了均质形核过冷度的关系式:

$$\Delta T_{\max} \approx (0.18 \sim 0.20) T_m \quad (1-3)$$

1.1.2 乳化—热分析法

乳化—热分析法是指将液态金属与惰性载体(如融盐、熔融玻璃或有机物)进行混合、熔化并过热 50 K~200 K 后, 经高速机械搅拌, 使液态金属分散成 5~20 μm 的液滴, 然后通过惰性载体中的活性剂, 使液滴表面形成活性涂层, 以防止液滴进一步聚合, 构成稳定的乳浊液。在随后的冷却过程中利用 DTA 或 DSC 技术研究金属或合金的过冷及其凝固过程中的相选择和组织特征。该方法早期主要用于研究低熔点金属和合金的深过冷^[14,15], 目前扩展到 Al、Cu 等^[16] 高熔点金属的深过冷研究。Perepezko^[14-19] 利用该方法取得了卓著的成绩。

1.1.3 悬浮熔炼—落管法

采用悬浮熔炼—落管法可以模拟微重力条件下合金深过冷的行为, 研究金属和合金的形核^[40-42]、组织演化、晶粒细化^[43,44]、亚稳金属材料和金属玻璃的形成过程^[40-42,45-48]。其缺点是无法直接观测过冷熔体的凝固过程。

1.1.4 玻璃包熔法

玻璃包熔法是指将液态金属包覆在熔融玻璃之中, 通过熔融玻璃对熔体中杂质的物理吸附和界面的化学作用, 充分去除熔体中的异质核心而获得过冷的方法。利用该方法不仅可以避免金属熔体在熔化过程中与大气的接触氧化, 而且玻璃良好的隔振效应在一定程度上消除了外部振动引起的形核。Bardenheuer 和 Blackman^[20] 最早使用该方法, 首次使 150 g 纯铁获得了 258 K 的深过冷, 随后被广泛应用, 并在 Cu 基^[21-27]、Ni 基^[28] 和 Fe 基^[29-31] 等不同合金系的深过冷研究中取得了良好的结果。利用玻璃包熔法不仅可以研究过冷金属熔体的形核规律和验证现代快速凝固理论, 还使制备块体快速凝固材料最有效。

1.1.5 电磁悬浮熔炼法

电磁悬浮熔炼法是指将金属直接悬浮在感应线圈中的无容器熔炼方法。该方法彻底消除容器壁的影响, 在电磁场搅拌作用和还原性气氛保护下净化, 可以获得与微小液滴—热分析方法同样大的深过冷^[32-36], 可用于非活泼金属、活泼金属^[37] 和半导体材料^[38,39] 深过冷行为的研究, 因此从 20 世纪 50 年代起在材料研究领域被广大学者所热衷。

1.2 过冷熔体中的形核

形核理论的研究始于对过饱和蒸汽凝聚过程的描述^[49]。之后随着形核理论的完善^[50], Fisher 和 Turnbull^[51]将该理论引用到液固凝固过程,并由此奠定金属熔体凝固过程的经典形核理论。

1.2.1 均质形核与极限过冷度

过冷是形核的必要条件,因此对形核过冷度的研究十分必要。在微小液滴过冷实验基础上,Turnbull^[10]提出了均质形核的过冷度为 $(0.18 \sim 0.2)T_m$,这一结果在过去几十年中一直被广泛引用^[7,52-53]。但是近期研究表明,当液态金属的过冷度远远大于该值时发生的仍然是异质形核^[16],因此,Perepezko^[16,54]通过形核动力学计算认为,液态金属可能达到的最大过冷度为:

$$\Delta T_{\max} = \frac{2}{3} T_m \quad (1-4)$$

实际上,液态金属的形核过程是一个热激活的过程,所能达到的过冷度不仅取决于金属熔体的净化程度,而且还受冷却速度限制。因此,包括急冷快速凝固在内,液态金属能够达到的最大过冷度为^[55]:

$$\Delta T_{\max} = T_l - T_g \quad (1-5)$$

式中, T_l 为金属液相线温度; T_g 为金属或合金的玻璃化温度。

由于大部分金属或合金的玻璃化温度为^[56,57]:

$$T_g = (1/3 \sim 2/3) T_l \quad (1-6)$$

则液态金属的最大过冷度应为:

$$\Delta T_{\max} = (1/3 \sim 2/3) T_l \quad (1-7)$$

Yeon-Wook Kim 和 Kelly^[58]在超细微粒熔体凝固过程中发现,在 Fe-20%Co 合金凝固组织中同时存在 bcc 结构的晶体和非晶体。一方面,形核时的温度已接近玻璃化转变温度;另一方面,在接近 T_g 温度时,考虑到动力学因素,晶体形核后的生长过程十分缓慢,放出的潜热不足以抵消冷却时的散热,不会发生温度的再辉。因此,当温度冷却到 T_g 时,剩余的金属熔体转变为玻璃态。

深过冷凝固是远离平衡的凝固过程,形核过程存在稳定相与亚稳相以及亚稳相之间的相互竞争。因此,用平衡热力学参数计算极端不平衡条件下过冷熔体的形核是一种近似过程。但是由于目前尚没有合适的模型,多数学者在研究过冷熔体形核问题时均采用了经典形核率计算模型^[12,51]:

$$I_v = K_v \exp[-\Delta G^* f(\theta)/(kT)] \quad (1-8)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^2 V^2}{3\Delta G_v^2} \quad (1-9)$$

$$\sigma = 0.065 H_f V^{-2/3} \quad (1-10)$$

$$\Delta G_v = H_f (T_m - T)/T_m \quad (1-11)$$

式中, K_v 为动力学系数; θ 为润湿角; $f(\theta)$ 为异质形核因子; k 为 Boltzmann 常数; ΔG^* 为临

界晶核形核功; σ 为固、液界面能; V 为摩尔体积; ΔG_v 为液、固自由能差; H_f 为结晶潜热; T_m 为熔点。

1.2.2 二元合金的均质形核

二元合金形核规律的研究一部分集中在热力学方面,即假设晶核均匀、平衡地分布在过冷熔体中^[49-51,59];另一部分从动力学角度出发,对原子流入和流出晶胚的动力学过程^[60-62]进行研究。在后期研究中,Thompson 和 Spaepen^[63]在假定二元合金液相为规则溶液、固相为稀溶液的前提下,导出了均质形核的温度—熵热力学模型:

$$\Delta\mu^A = (T_l - T)\Delta S_f^A + RT\ln\left(\frac{x_l^A}{x_s^A}\right) - RT_l\ln\left(\frac{x_l^A}{x_{s,eq}^A}\right) \quad (1-12)$$

$$\Delta\mu^B = (T_l - T)\Delta S_f^B + RT\ln\left(\frac{x_l^B}{x_s^B}\right) - RT_l\ln\left(\frac{x_l^B}{x_{s,eq}^B}\right) \quad (1-13)$$

$$\Delta G_v \bar{V} = \Delta\mu^A = \Delta\mu^B \quad (1-14)$$

$$(T_l - T)(\Delta S_f^A - \Delta S_f^B) + RT\ln\left[\frac{x_l^A(1 - x_s^A)}{x_s^A(1 - x_l^A)}\right] = RT\ln\left[\frac{x_l^A(1 - x_{s,eq}^A)}{x_{s,eq}^A(1 - x_l^A)}\right] \quad (1-15)$$

式中, $\Delta\mu^A = \mu_l^A - \mu_s^A$ 和 $\Delta\mu^B = \mu_l^B - \mu_s^B$ 分别为组元 A 和 B 在液固相中的化学位差; T_l 为合金的液相线温度; T 为形核温度; ΔS_{fA} 和 ΔS_{fB} 分别为组元 A、B 的熔化熵; x_s^A 为核心的成分; x_l^A 为与 x_s^A 平衡的液相成分; $x_{s,eq}^A$ 为平衡相图上与 x_l^A 对应的固相成分; $\bar{V} = x_s^A V^A + (1 - x_s^A)\bar{V}$, $\bar{V}$ 为平均摩尔体积; V^A 和 V^B 分别为组元 A、B 的摩尔体积。

温度—熵模型确定了二元合金形核时的温度、体积自由能差和成分三者之间的关系。根据 Turnbull 和 Spaepen-Turnbull 稳态经典形核率公式^[64,65],可以求出均质形核率。

$$I = \frac{1}{\eta} \exp\left[\frac{b\sigma^3}{kT(\Delta G_v)^2}\right] \quad (1-16)$$

式中, I 为稳态均质形核率; $\eta \approx 10^{-4.3} \times \exp[3.34T_m/(T - T_g)]$ ^[63]; T_g 为玻璃化温度; b 为形状因子,对于球状晶核,取 $-16\pi/3$ 。

1.2.3 异质形核

无论是通过微滴—显微镜测法^[67,68]、微滴—热分析法^[14,16],还是通过悬浮熔炼法^[34],液态金属的凝固过程都是通过异质形核方式进行的。异质核心形核可以通过两种不同模型进行描述:① 异质核心与合金的低指数晶面上各晶向原子的错配度模型^[69-71];② 界面能控制的异质形核模型^[68-71]。由于错配度模型本身的不完善性,界面能控制的异质形核模型更被材料和凝聚态物理界所接受。异质形核球冠模型表面形核率 I_s 可以表示为:

$$I_s = A \exp\left\{-\frac{[\Delta G \times f(\theta) + \Delta G]}{kT}\right\} \quad (1-17)$$

$$\Delta G = \frac{16\pi\sigma^3 T_l^2}{3\Delta H_f^2 \Delta T^2} \quad (1-18)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1-19)$$

式中, I_s 为表面形核率; A 为系数; ΔG 为原子扩散激活能; T 为形核温度; T_l 为合金液相线

温度。

1.3 过冷熔体中的枝晶生长

过冷熔体中自由枝晶生长理论是建立在与时间无关、无侧向分支的稳态“针状晶”基础上的数学分析,研究工作集中在枝晶尖端区域的亚结构尺度,以确定枝晶尖端过冷度 ΔT 、枝晶尖端生长速度 v 和枝晶尖端半径 R 的关系,这是主要的研究内容。

1.3.1 针状晶尖端的稳态扩散解

在 Papapetrou^[72] 树枝晶尖端旋转抛物面模型基础上, Ivantsov^[73] 获得了枝晶尖端表面各处等温或等浓度假设条件下的稳态扩散解:

$$Iv(P) = \Omega \quad (1-20)$$

式中, $Iv(P)$ 为 Ivantsov 函数, 可以表示为:

$$Iv(P) = P \exp(P) E_1(P) \quad (1-21)$$

式中, P 为无量纲溶质 Peclet 数, $P = \frac{vR}{2D_L}$; $E_1(P)$ 为指数积分函数, 由式(1-22)表示:

$$E_1(P) = \int_P^\infty \frac{\exp(-Z)}{Z} dZ \quad (1-22)$$

Ω 为枝晶尖端溶质过饱和度, 由式(1-23)表示:

$$\Omega = \frac{C_l^* - C_\infty}{C_l^* - C_s^*} \quad (1-23)$$

式中, C_l^* 和 C_s^* 分别为液固界面液相和固相成分; C_∞ 为液相的平均成分。

式(1-20)至式(1-23)给出了溶质过饱和度 Ω 、枝晶生长速度 v 和枝晶尖端半径 R 的关系, 但仍不能确定三者之间的单值关系。因此, Ivantsov 稳态扩散解不能清楚描述树枝晶生长动态过程。

引入曲率效应^[74-79] 后发现, 在 $R-v$ 曲线上存在生长速度极大值, 因此 Zener^[74] 提出了在给定过冷度下枝晶以最大生长速度生长的极值理论。在极值理论下, 利用 Ivantsov 稳态扩散解可以获得给定过冷度下的 $v-R$ 单值关系。

但是, 高纯透明有机物模拟实验发现^[80], 在一定的过冷度下, 枝晶的生长速度和枝晶半径的关系与稳态扩散解预言的 ΔT 和 Peclet 数的关系吻合良好, 与通过最大生长速度假设获得的 $\Delta T-v-R$ 关系相差甚远。理论预言的 v 值与实验值相比, 高出约一个数量级。由此可见, Ivantsov 解是完全正确的, 从定量角度来看, 是否通过曲率的修正或自由枝晶的自洽都不重要。在小 Peclet 数情况下, 自由枝晶的生长完全是由枝晶尖端的扩散控制。

Oldfield^[81] 于 1973 年提出, 枝晶尖端的尺寸是由于尖端的热扩散或溶质扩散引起的“不稳定性力”和尖端固液界面能引起的“稳定性力”的平衡决定。处于这种动力学平衡中的枝晶尖端稳态生长, 而在枝晶的侧向则产生周期性振荡的分支链。Oldfield 并提出了枝晶尖端半径与生长速度之间乘积为常数, 而与过冷度无关的稳定性原理:

$$vR^2 = \sigma^* \quad (1-24)$$

这样, 通过确定常数 σ^* , 由式(1-20)至式(1-23)稳态扩散解和式(1-24)稳定性原理可以确定 $\Delta T-v-R$ 的单值关系。因此, 不同的研究者推导出不同条件下的 σ^* 值, 见表 1-1。

表 1-1 不同条件下稳定性常数 σ^* 值

序号	研究者	条 件	σ^* 值
1	Langer, Krumbhaar ^[82]	枝晶尖端的稳定性与平界面的稳定性条件相同	$1/(4\pi^2)$
2	Langer, Krumbhaar ^[83]	线性稳定性分析	0.025 ± 0.07
3	Huang, Glicksman ^[84]	枝晶尖端为球状近似	0.019 2
4	Oldfield ^[83]	扩散引起枝晶尖端的“不稳定性力”等于由界面能引起的“稳定性力”	0.02

1.3.2 LGK 模型

在 1960 年 Duwez 发明枪法急冷快速凝固技术^[85]之后,利用快速凝固成功获得了过饱和固溶体、亚稳相和金属玻璃^[86]。但是,受急冷快速凝固熔体体积小、凝固过程快的限制,通过实验直接跟踪凝固过程中的热历史和凝固行为已不可能。因此,不可能通过急冷快速凝固本身研究凝固过程的形核和晶核生长行为。但是,考虑到急冷快速凝固和热力学深过冷快速凝固过程的相似性,记录深过冷快速凝固过程中的热历史为研究快速凝固过程中的形核规律和晶核生长行为开辟了可行途径。

1984 年, Lipton 等^[87]提出了过冷熔体中自由枝晶尖端生长的过冷度 ΔT 、半径 R 和生长速度 v 三者之间的对应关系。在过冷熔体中,当枝晶尖端的温度梯度为负值时,枝晶尖端的过冷度可以表示为:

$$\Delta T = \Delta T_l + \Delta T_C + \Delta T_R \quad (1-25)$$

式中, ΔT_l 、 ΔT_C 和 ΔT_R 分别为枝晶尖端促使潜热消散的热过冷度、促使溶质扩散的成分过冷度和由于 Gibbs-Thomson 曲率效应引起的曲率过冷度。

对于旋转抛物面枝晶尖端的稳态扩散解,可以用 Ivantsov 函数进行表示:

$$\Omega = \text{Iv}(P) = P \exp(P) E_1(P) \quad (1-26)$$

式中, Ω 为无量纲过饱和度; $E_1(P)$ 为指数积分函数^[88]; $\text{Iv}(P)$ 为 Ivantsov 函数。

对于热扩散场:

$$P_l = \frac{vR}{2\alpha} \quad (1-27)$$

$$\Omega_l = \frac{\Delta T_l c_p}{\Delta H_f} \quad (1-28)$$

式中, v 为枝晶的生长速度; R 为枝晶的半径; α 为热扩散系数; c_p 为比热容。

对于溶质扩散场:

$$P_c = \frac{vR}{2D} \quad (1-29)$$

$$\Omega_c = \frac{C_l^* - C_0}{C_l^* - C_s^*} = \frac{C_l^* - C_0}{C_l^* (1 - k_0)} \quad (1-30)$$

式中, D 为互扩散系数; C_l^* 为枝晶尖端液相成分; C_s^* 为枝晶尖端固相成分; C_0 为合金的原始成分; k_0 为合金的平衡分配系数。

由式(1-26)和式(1-28)可以得到枝晶尖端热过冷:

$$\Delta T_i = T_i - T_\infty = \left(\frac{\Delta H}{c_p}\right) \text{Iv}(P_i) \quad (1-31)$$

由式(1-26)和式(1-29)可以得到枝晶尖端的成分过冷:

$$\Delta T_C = m_1 C_0 \left[\frac{1}{1 - (1 - k_0) \text{Iv}(P_C)} \right] \quad (1-32)$$

Gibbs-Thomson 效应引起的枝晶尖端曲率过冷^[49]:

$$\Delta T_R = T_m - T_i = \frac{2\sigma}{R\Delta S} \quad (1-33)$$

式中, ΔS 为合金的熔化熵。

由式(1-25)至式(1-33)可以得到枝晶尖端的过冷度 ΔT :

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{c_p} \text{Iv}(P_i) + m_1 C_0 \left[1 - \frac{1}{1 - (1 - k_0) \text{Iv}(P_C)} \right] + \frac{2\Gamma}{R} \quad (1-34)$$

引入稳定性判据^[82]:

$$R = \lambda_I \quad (1-35)$$

Trivedi^[89]、Kurz 和 Fisher^[90] 推导的枝晶尖端半径的稳定性判据为:

$$R = \left[\frac{\Gamma}{\sigma^* (mG_C - G)} \right]^{1/2} \quad (1-36)$$

式中, G_C 和 G 分别为液固界面处的浓度梯度和温度梯度; σ^* 为与使用模型相关的稳定性常数, $\sigma^* = 0.025 \text{ 2}$ 。

将 G_C 和 G 分别代入式(1-36)后, 枝晶的尖端半径为:

$$R = \frac{\Gamma/\sigma^*}{\frac{P_i \Delta H}{c_p} - \frac{mP_C C_0 (1 - k_0)}{1 - (1 - k_0) \text{Iv}(P_C)}} \quad (1-37)$$

由式(1-34)和式(1-37)构成的 LGK 模型可以唯一确定小过冷度下合金熔体中的 ΔT — R — v 关系。

LGK 模型揭示了过冷合金熔体中自由枝晶生长的基本规律, 提供了否定极值生长理论模型的可靠依据^[85]。但是, LGK 模型只能用于 Peclet 数较小的情况, 在大过冷情况下, 其结果往往难以令人满意。

1.3.3 LKT 模型

Lipton 等^[91] 在 LGK 模型基础上提出了描述深过冷合金熔体枝晶生长规律的 LKT 模型。

LKT 模型同样假定旋转抛物面枝晶尖端的过冷度由三项组成:

$$\Delta T = \Delta T_i + \Delta T_C + \Delta T_R \quad (1-38)$$

假定枝晶尖端半径近似等于导致平界面失稳最小扰动波长^[84], Trivedi 和 Kurz^[92] 将 M-S 理论^[93] 扩展到具有较大 Peclet 数的情况, 此时枝晶尖端半径为:

$$R = \left[\frac{\Gamma}{\sigma^* (mG_C \xi_C - G\xi_i)} \right]^{1/2} \quad (1-39)$$

$$\xi_C = 1 + \frac{2k_0}{1 - 2k_0 - \sqrt{1 + \frac{1}{\sigma^* P_C^2}}} \quad (1-40)$$