

第四版

修订版

凝固原理

Fundamentals of Solidification

W.Kurz D.J.Fisher 著

李建国 胡侨丹 译

Ninggu Yuanli

第四版

修订版

凝固原理

Fundamentals of Solidification

W.Kurz D.J.Fisher 著

李建国 胡倩丹 译



高等教育出版社 · 北京

HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图字：01-2009-1649号

Originally published in English under the title

FUNDAMENTALS OF SOLIDIFICATION, fourth revised edition

By W. Kurz and D. J. Fisher

Copyright © 1998 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland

ISBN 9780878498048

0878498044

All Rights Reserved

图书在版编目(CIP)数据

凝固原理：第4版修订本/(瑞士)库尔兹(Kurz,W.),
(瑞士)费希尔(Fisher,D.J.)著；李建国，胡侨丹译。
—北京：高等教育出版社，2010.3

书名原文：Fundamentals of Solidification, 4th revised
edition

ISBN 978-7-04-028879-7

I. ①凝… II. ①库…②费…③李…④胡… III. ①凝
固理论 IV. ①O552.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第017921号

策划编辑 刘剑波

责任编辑 张海雁

封面设计 刘晓翔

责任绘图 尹莉

版式设计 张岚

责任校对 王效珍

责任印制 陈伟光

出版发行 高等教育出版社

购书热线 010-58581118

社址 北京市西城区德外大街4号

咨询电话 400-810-0598

邮政编码 100120

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

总机 010-58581000

网上订购 <http://www.landraco.com>

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司

畅想教育 <http://www.landraco.com.cn>

印 刷 涿州市星河印刷有限公司

畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787×1092 1/16

版 次 2010年3月第1版

印 张 17.5

印 次 2010年3月第1次印刷

字 数 320 000

定 价 40.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 28879-00

译者序

凝固是自然界常见的一种相变过程。大多数材料在其成为最终产品前都要经历一次甚至多次凝固过程。材料通过凝固过程形成各种各样的微观组织和成分分布图像。对于那些以凝固为其最终加工过程的材料制品，这种组织和成分分布将对它们的使用性能产生决定性的影响；而对于那些在凝固后还要经历其他加工程序的材料，凝固过程中形成的组织形态不仅对其最终性能有一定影响，而且在很大程度上决定着后续加工手段和工艺的选择。因此，认识凝固过程的基本规律，进而施以有效控制，对优化材料性能、减少资源消耗具有重要的意义。

凝固过程的组织形态形成也是自然界广泛存在的形态选择问题之一，具有“分叉”、“突变”、“协同”、“统计决定”等自然科学关于形态问题认识的普遍规律。通过对凝固过程的认识，将有助于理解形态选择问题的普遍规律；另一方面，以普遍规律的视角研究凝固问题，也将有助于对凝固过程及其物理现象的深入理解，从而为凝固过程控制技术和过程参量的选择和调控提供有益的启示。

瑞士洛桑联邦理工学院 Wilfried Kurz 教授所著的 *Fundamentals of Solidification* 一书，力图把有关凝固问题的论著中以定性论证为主的论述改用定量模型，从形核、生长、形态稳定性、溶质分配到典型合金的凝固过程，把凝固理论的主体整合在了一个连贯的体系中，从而使凝固微观组织的逻辑进一步条理化。尽管这些定量模型在应用于实际凝固现象时还存在着某些偏差，但是对于阐释凝固现象的物理本质、揭示凝固参量间的本征关系具有重要意义。占全书篇幅一半的附录给出了有关数学模型的推导过程；每一章都附有参考文献和习题，这有助于满足不同类型读者的需求。

本书第一章至第七章由李建国教授翻译，附录由胡侨丹博士翻译，全书由李建国教授汇总整理。在翻译过程中，Wilfried Kurz 教授对原书进行了一些修正，增加了新的参考文献，并为中译本作序。

李建国 胡侨丹
2010 年 1 月于上海

Kurz 教授为中文版作的序

中国是最早发明和使用凝固技术的国家之一。早在 4 000 多年以前，中国就有了青铜器铸件。从那时起，特别是在 20 世纪，由于对凝固过程微观组织和缺陷的形成有了更深入的理解，凝固技术得到了长足的发展。

本书旨在为大学生和工程师们介绍凝固组织的形成理论，进而促进对凝固过程及其物理现象的理解，而凝固过程是决定铸造、焊接和其他凝固产品的组织和性能的关键因素。

本书的作者之一 W. Kurz 教授曾于 1983 年在西北工业大学进行了为期三周的凝固课程教学，本书的第一部原稿当时被用于该课程教学并被翻译成中文。在过去的 25 年间，本书四次再版，共销售 15 000 余册，为世界许多大学和工业界所广泛采用。

作者感到很荣幸的是本书中译本的出版，并希望本书能够在这一既具科学意义又有实用价值的重要领域中对新一代中国研究者有所帮助。

Wilfried Kurz, David J. Fisher
Lausanne/Zurich, Switzerland

2009 年 6 月 16 日

前　　言

在从工业生产到固体物理的许多领域中，凝固现象都起着重要的作用。例如，金属一般都是通过连续铸造或锭模铸造形成锭材后再制成棒材或板材，棒材往往又是砂型铸造、金属型铸造或精密铸造的原材料；板材则通常通过焊接（也是一种凝固过程）制成有用的零部件。凝固的另一个例子是电子工业用的高纯度硅的制取，原料硅必须经过区域精炼进而从熔体中拉出单晶硅。

从成吨重的大型连续铸锭和铸件，到中型的高温合金精密铸件以及相当小的高纯度晶体，凝固过程涉及的领域如此广泛！这就意味着本书应该满足这样广阔领域中各类读者的需要。首先是那些研究生或高年级本科生，他们终究会遇到上述范围的某个问题，因此必须对凝固过程的基本原理和数学方法有一个全面的了解。其次是研究人员在制备一些金属材料样品时，为了使材料样品具有事先确定的微观组织，也需要对凝固的机理有基本的认识。最后是铸造工作者，在希望对铸件质量进行严格控制时，就必须处理众多的变量和未知数，这使他们的工作呈现出一定的艺术色彩。作者希望本书对上述三种读者都能有所帮助，至少能使学生对现代凝固理论有所了解，使研究人员能用更定量化的模型来预测凝固的微观组织，使铸造工作者和焊接工程师们掌握一些与他们的实践经验相一致的基础理论知识。

本书所涵盖的内容与 Winegard 的《金属凝固导论》(1964 年版)、Chalmers 的《凝固原理》(1964 年版) 和 Flemings 的《凝固过程》(1974 年版) 基本相同。凝固理论中的许多遗留问题在本书中进行了梳理，这些问题及其相互关系在 10~20 年前都是不清楚的。本书还很大程度上把近年来一些著作中以定性论证为主改用定量模型了，从而有可能把凝固理论的主体统一于一个连贯的整体，并使凝固微观组织的逻辑条理化。但这并不是说目前凝固理论的文献可立即被初学者所接受，许多最有用的信息还埋没在一大堆数学公式中，也分散在各类杂志里。因此，本书的目的是把作者和其他研究人员的研究结果收集在一起，并尽可能推导出一些比较简单的解。书中每章末尾给出了所采用模型的参考文献，但为了便于阅读，没有在文中标出。

如果读者想从本书获得最大的收获，就要注意到本书在编排上以系统的图解为基础，需要从三个不同层次来掌握书中的内容。首先，通过阅读书中大量的图注就可以对本书的内容和研究范围有一个基本的了解；其次，正文则详细

叙述了基本原理，但没有对必要的公式进行详细推导；第三，附录部分给出了公式的详细推导以及一些必要的数学基础。应该指出的是，只有那些正在从事凝固课题研究的读者，通常才有必要详细阅读附录部分。

正文基本上是按照独立成章的顺序对凝固理论进行了阐述。总论之后，首先从原子尺度对晶体的形核和生长进行了介绍（第二章）；然后介绍了初始平面状固液界面的形成过程（第三章）；接着是最重要的单相合金系统（胞状和树枝状，第四章）以及多相合金系统（共晶和包晶，第五章）的固液界面形态问题；第四版中对包晶合金的生长进行了更新。第六章讨论了凝固过程的溶质再分配问题；最后阐述了快速凝固中涉及的一些行为（第七章）。至此，我们可以全面描述慢速和快速凝固的微观组织问题了。

本书没有论述熔体中的对流及其对凝固组织的影响，这是因为对流问题很难用解析解来描述的缘故。

书中每一章都给出了主要参考文献以供读者进一步研究，也给出了一些练习题以检验读者对章节内容的理解程度。对于某些练习题，读者还应该首先阅读相应的附录。

作者希望：通过本书的学习，能使初学者在进一步研究与凝固相关的课题时感到有信心，使有经验的工程师们也能够有所启示。

W. Kurz, D. J. Fisher

Lausanne

1998年1月

致谢

作者特别感谢 M. Rappaz 为本书所作的无私奉献。此外，作者也感谢 G. Abbaschian, T. W. Clyne, J. Dantzig, H. Esaka, M. Gremaud, O. Hunziker, H. Jones, J. Lipton, M. Lorenz, A. Ludwig, P. Magnin, A. Mortensen, J. H. Perepezko, D. R. Poirier, D. Previero, P. R. Sahm, T. Sato, J. Satsuta, M. Sumida, P. Thévoz, R. Trivedi, M. Wolf 以及 M. Zimmerman 对本书初稿的建设性意见。

J. - P. Moinat 女士为本书输入公式并编辑了文本，E. Schlosser 女士绘制了本书中的插图，在此对她们提供的帮助一并表示感谢。

目 录

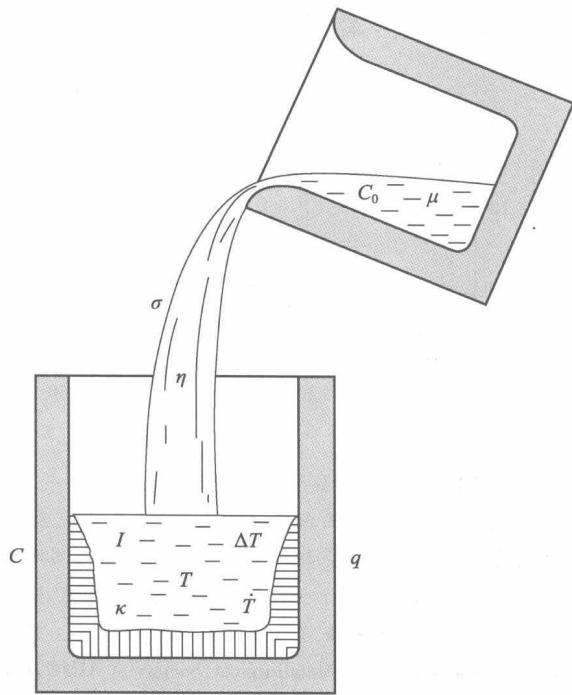
第 1 章 绪论	1
1. 1 凝固的重要性	2
1. 2 散热	5
1. 3 凝固的微观组织	8
1. 4 毛细作用	12
1. 5 溶质再分配	13
参考文献	14
习题	15
第 2 章 固液界面的原子迁移	17
2. 1 形核条件	18
2. 2 形核率	23
2. 3 界面结构	28
参考文献	34
习题	36
第 3 章 固液界面的形态不稳定性	39
3. 1 纯物质的界面不稳定性	40
3. 2 平面状固液界面前沿的溶质富集	42
3. 3 合金的界面不稳定性	44
3. 4 扰动分析	47
参考文献	50
习题	51
第 4 章 凝固的微观组织：胞状和树枝状	53
4. 1 强制性和非强制性生长	54
4. 2 枝晶的形态和晶体学	56
4. 3 针状晶尖端的扩散场	60
4. 4 针状晶的控制点——尖端半径	64

4.5 定向生长后树枝晶的一次间距	69
4.6 定向或等轴生长后的二次间距	71
参考文献	75
习题	77
第 5 章 凝固的微观组织：共晶和包晶	79
5.1 规则和不规则共晶	80
5.2 扩散共生生长	82
5.3 毛细效应	86
5.4 共晶的作用范围	89
5.5 枝晶与共晶的竞争生长	92
5.6 包晶生长	94
参考文献	96
习题	98
第 6 章 溶质再分配	101
6.1 定向凝固过程中的质量平衡	102
6.2 初始过渡过程	104
6.3 稳态	105
6.4 末端过渡区	105
6.5 小区域液相系统中的快速扩散	106
6.6 微观偏析	109
参考文献	112
习题	113
第 7 章 快速凝固的微观组织	115
7.1 偏离局域平衡	116
7.2 绝对稳定性	119
7.3 快速枝晶/胞晶生长	122
7.4 快速共晶生长	127
7.5 胞晶间的溶质再分配	130
参考文献	132
习题	133
结束语	135

附录	141
附录 1	宏观热流的数学模型	142
附录 2	组织形成相关的质、热流计算	152
附录 3	固液界面局域平衡	169
附录 4	纯物质的形核动力学	177
附录 5	固液界面的原子结构	181
附录 6	快速凝固热力学	184
附录 7	界面稳定性分析	189
附录 8	枝晶尖端的扩散	198
附录 9	枝晶尖端半径与间距	205
附录 10	共晶生长	216
附录 11	溶质扩散的过渡过程	227
附录 12	质量平衡方程	231
附录 13	固态下枝晶间偏析的均质化	238
附录 14	一些与凝固相关的物理参数	241
符号表	244
中英文名词对照表	255

第 1 章

绪 论



1.1 凝固的重要性

凝固是人们都熟悉的一个相变过程，最常见的凝固现象就发生在制作冰块的过程中。但是很少有人注意到：几乎每个人造物件都在其制作过程中的某个环节经历了凝固过程。

本书的内容主要限定在介绍最常用的材料，即金属合金的凝固理论范围。在金属凝固过程中常常伴随着晶体的产生，这在玻璃陶瓷 (glass ceramic) 和聚合物 (polymer) 的凝固过程中是很少见的。

凝固的重要性还表现在其主要的实际应用方面，即铸造 (casting)。如果金属的熔点不是太高的话，铸造就是成形零件的非常经济的方法。如今，熔点高达 $1\,660\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ti) 的合金都可以通过经济的铸造方法来生产。

金属在熔化时其黏度 (viscosity) 下降约 20 个数量级 (图 1.1)。因此，与在固态下通过锻造 (forging) 变形需要极大的能量来克服剪切应力 (shear stress) 不同，在液态下变形的剪切应力几乎为零。要使铸件的性能更容易控制，凝固过

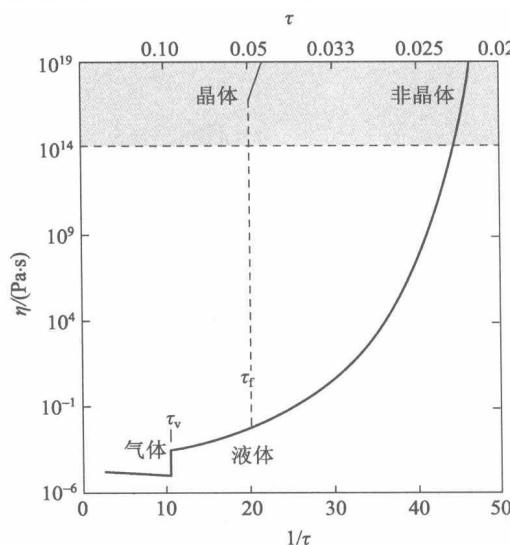


图 1.1 动力学黏度与温度的函数关系

凝固作为一种成形手段，其最主要的优点在于可以以最小的力使金属成形，这是因为液态金属抵抗剪切应力的能力很弱的缘故。当材料随温度 τ 下降而凝固时，其黏度连续 (形成玻璃体时) 或不连续 (形成晶体时) 增大约 20 个数量级，到固体时黏度达到 $10^{14}\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。 (这里采用约化温度 τ 以便这种函数关系归入一条可用于很多物质的曲线。下标 f 或 v 分别表示熔点或沸点。 [D. Turnbull, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 221 (1961) 422])

程就显得尤为重要！因为凝固理论在揭示凝固组织形成从而改善铸件质量方面的作用是不可替代的。

对于以凝固过程作为其最终加工环节的产品，凝固的影响尤为显著！图 1.2 表明铸件中各部位的性能不同就是一个有力的证据。对于凝固后还要经过进一步加工的产品，凝固的影响也很明显，因为凝固过程形成的微观组织和缺陷是很难在进一步加工中消除的。图 1.3 表明这些凝固缺陷仍然极其顽固地存在于经后续加工的零件中。在材料制造的开始就控制好凝固过程具有特别重要的意义！

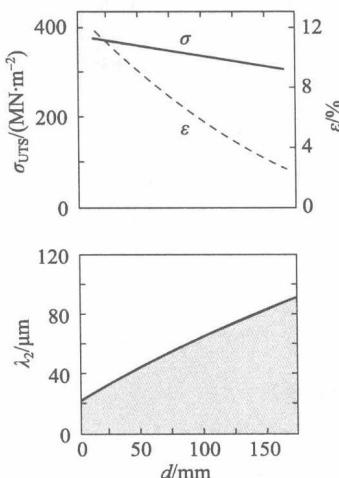


图 1.2 铸件各部位的性能变化

铸造作为一种生产过程也有其固有的缺点。其中之一就是铸件各部位的组织不同，导致各部位成分不同。图中所示的是二次枝晶臂距 λ_2 随距铸件表面距离 d 的变化，这种变化引起诸如抗拉强度和延伸率这些性能的变化。就像一个链子的最薄弱环节一样，铸件内性能差的部位削弱了铸件的整体性能。因此，搞清楚影响微观组织的因素是极其重要的！较快的凝固速度下形成的细小的微观组织常常具有更好的机械性能，如铸件表面处、薄壁部位以及经激光重熔的表面。[M. C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, 1974]

一些涉及凝固过程的重要生产环节有：

铸造 (casting) :

连续铸造 (continuous casting)

锭模铸造 (ingot casting)

模板铸造 (form casting)

精密铸造 (precision casting)

金属型铸造 (die casting)

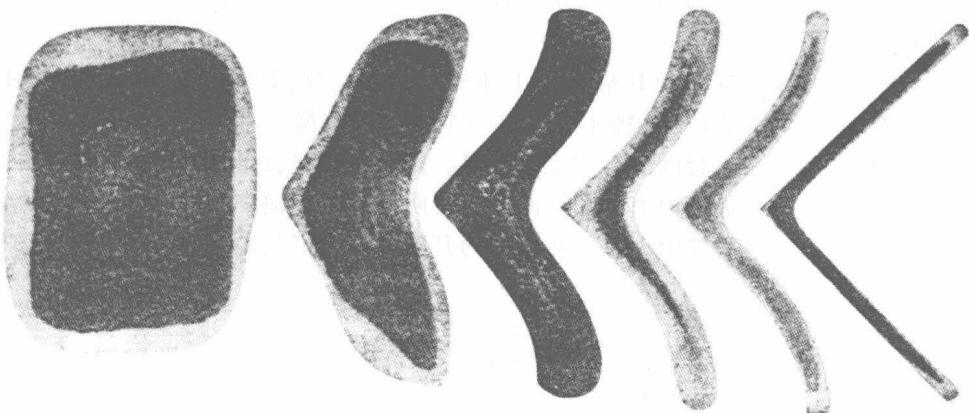


图 1.3 形变对铸造组织的影响

通常情况下铸造并不是最终的成形工序。后续加工很难有效改善铸态组织致使铸态的不均匀性依然存在。图示的是一个有严重中心偏析的 L 形工件从左边的铸块经多道工序加工成右边差不多 100 mm 宽的产品后偏析依然存在的例子，再次表明控制产品的质量必须从凝固过程开始。[A. J. Pokorný, De Ferri Metallographia, Vol. III, Luxembourg, 1966, p287]

焊接 (welding) :

- 电弧焊 (arc welding)
- 电阻焊 (resistance welding)
- 等离子焊 (plasma welding)
- 电子束焊 (electron beam welding)
- 激光焊 (laser welding)
- 摩擦焊 (包括摩擦的微观过程) (friction welding)

锡焊/铜焊 (soldering/brazing)

快速凝固过程 (rapid solidification) :

- 甩带 (melt-spinning)
- 平面流铸造 (planar-flow casting)
- 雾化 (atomisation)
- 深过冷 (bulk undercooling)
- 表面重熔 (surface remelting)

定向凝固 (directional solidification) :

- 布里奇曼法 (Bridgman)
- 液态金属冷却 (liquid metal cooling)
- 丘克拉斯基法 (Czochralski)
- 电渣重熔 (electroslag remelting)

此外，纯物质的结晶也很重要。例如，半导体级硅晶体的制备是现代固体物理和技术的重要部分。集成电路是所有新型电子器件(无线电、手表、计算机等)的基础单元，制造集成电路需要大尺寸、低缺陷的单晶，而这种单晶的制备则要对掺杂元素(dopant)的量和均匀性进行严格控制。到目前为止，这种单晶还只能从熔体中生长。半导体物理方面的需求确实极大地促进了凝固理论和技术的进步！因此，在过去的30年间，凝固已经从一个依赖经验的单纯的技术演变成一门科学。

铜制品的铸造可以追溯到公元前4000年。毫无疑问，当时所铸造的物品也只是制陶艺人在处理炉子和制模泥土时的副产品。公元前1600年，中国出现了青铜铸件的生产，尽管这类铸件造型精美、闻名遐迩，然而其制作技术也可能是从别的地方学来的。例如，失蜡(lost-wax)铸造工艺是公元前3000年美索不达米亚(Mesopotamia)^①发明的；公元前500年就在中国出现了的铁器铸造，在欧洲直到16世纪才有，而英国在18世纪工业革命的推动下才将其作为结构材料使用。

铸件材料发展迟滞的主要原因之一可能就是对凝固现象及其所形成的微观组织的本质缺乏全面的理解。一个特别的例子是人们常用铸件断口形貌来表述铸件中“晶体”的特征。由于对凝固过程缺乏足够的认识，铸造并没有被认为是一门科学，而是被当做一种“技艺”，这种意识至今依然残存。

1.2 散热

上述各种凝固过程都包含着把热量以多少受到控制的方式从熔体中排出这一程序。热量的散失以以下两种方式改变着各相(液相和固相)的能量：

(1) 由于冷却引起的固相或液相中焓(enthalpy)的降低，可表示为

$$\Delta H = \int c dT$$

(2) 由于液-固相变而引起的焓的降低，其大小等于熔化潜热 ΔH_f 。

热量的散失通常是对熔体采取适当冷却以产生一个外部热通量(q_e)来实现的。假设固相和液相的比热相同，金属处于等温状态(低冷却速率)，冷却速率(dT/dt)可以通过简单的热量平衡求出：

$$q_e \left(\frac{A'}{v} \right) = -c \left(\frac{dT}{dt} \right) + \Delta h_f \left(\frac{df_s}{dt} \right)$$

式中采用了单位体积潜热($\Delta h_f = \frac{\Delta H_f}{V_m}$, 定义凝固时为正值)和单位体积比热(c)

① 西南亚地区。——译者注

以便与其他各项的量纲一致。从而有

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = -q_e \left(\frac{A'}{vc} \right) + \left(\frac{df_s}{dt} \right) \left(\frac{\Delta h_f}{c} \right) \quad (1.1)$$

(1.1)式右边第一项反映了铸件几何参数(铸件表面积 A' 与体积 v 之比)对显热(sensible heat)散失的影响，而第二项则考虑了凝固时连续释放的潜热(latent heat)。由此可以看出，如果(1.1)式右边第二项大于第一项，凝固时就会出现升温，称之为“再辉”(recalcescence)。对于合金而言，凝固过程是在一个温度区间进行的，固相分数(f_s)是温度的函数，由下式给出：

$$\frac{df_s}{dt} = \left(\frac{dT}{dt} \right) \left(\frac{df_s}{dT} \right)$$

由此得

$$\dot{T} = \frac{-q_e \left(\frac{A'}{vc} \right)}{1 - \left(\frac{\Delta h_f}{c} \right) \left(\frac{df_s}{dT} \right)} \quad (1.2)$$

由于 $\frac{df_s}{dT} < 0$ ^①，凝固会使冷却速率下降。

图1.4给出了两种本质上不同的凝固方法。在图1.4(a)中，坩埚(crucible)以固定速率(V')下降穿过由炉子和冷却器形成的温度场，因此热量的散失基本上是稳定的。这种凝固方法通常用于单晶生长或定向凝固(directional solidification)，它可以使晶体的生长速率(V)和温度梯度(G) (temperature gradient)分别得到控制(注意：生长速率 V 不一定等于坩埚移动速率 V' ，见习题1.9)。在坩埚下降速率 V' 不是很大的情况下，热流和凝固都可以认为是单向的，坩埚某个部位在某个时间的冷却速率由下式给出：

$$\dot{T}_{s+\varepsilon} = \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{s+\varepsilon} = \left(\frac{\partial T}{\partial z'} \frac{\partial z'}{\partial t} \right)_{s+\varepsilon} = G \cdot V|_{s+\varepsilon} \quad (1.3)$$

式中 z 是相对于移动着的凝固界面的坐标(图1.4和图A2.2)， z' 是相对于系统(坩埚)的坐标，而 $s = z' - z$ 是时间相关的固液界面(solid/liquid interface)位置， ε 是相对于 s 的微小量， V 是固液界面推进速率， G 是温度梯度。在 $s = z' + z$ 时， G 是液相中的温度梯度(G_1)；而当 $s = z' - z$ 时， G 是固相中的温度梯度(G_s)。由于固、液相的导热系数(thermal conductivity)不同，凝固时固液界面又有潜热释放， $G_1 \neq G_s$ 。为简单起见，本书在多数情况下用液相中的温度梯度，即 $G_1 \equiv G_s$ 。然而，读者应该记住，在一些情况下(如第三章)，温度梯度的物理含义是平均温度梯度，即 $\bar{G} = (G_s \kappa_s + G_1 \kappa_1) / (\kappa_s + \kappa_1)$ 。

^① 温度降低，固相分数增加。——译者注

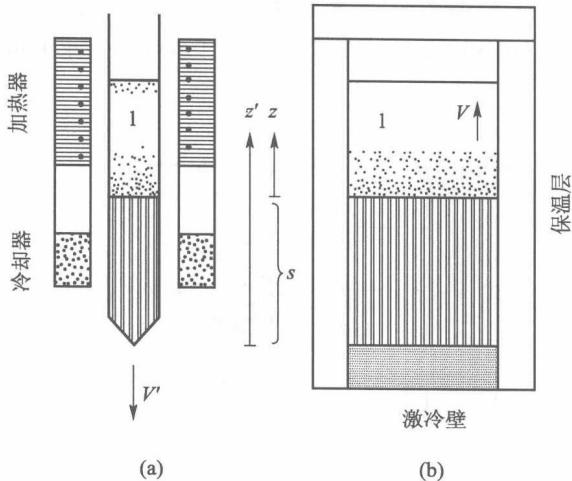


图 1.4 控制凝固的基本方法

没有散热就不会发生凝固。液态金属必须被冷却到凝固温度，凝固界面处释放的潜热也必须被导出。导出热量的方法有多种，在图(a)所示的布里奇曼法定向凝固时，坩埚以匀速 V' 下降通过一恒定温度梯度 G ，形成均匀微观组织。为了维持施加的正温度梯度，凝固时还必须加热，因此成本高、效率低，适用于小直径样品，多用于研究和制备单晶。图(b)的定向凝固也有控制性能、无宏观偏析等优点，但由于温度梯度和凝固速度 V 随离激冷壁的距离增加而降低，凝固组织不均匀。这种方法较(a)成本低，用于燃气轮机叶片生产，结合合金研发，可较高效率地生产飞机用长寿命发动机叶片^①。

图 1.4(b)给出的是另一种定向凝固过程的示意图。在这种情况下，热量通过激冷壁(chill)散出，晶体生长方向与热流方向反向平行[图 1.4(a)]，散热速率随时间而降低， G 和 V 也随之减小，由此引起 T 变化。在这个铸型/金属系统中，由热流引起的固液界面位置 s 的变化具有如下形式(附录 1)：

$$s = Kt^{1/2} \quad (1.4)$$

上式仅当液相无过热、固液界面为平面而且激冷壁处铸件表面温度在浇注后即刻($t=0$ 时)降为恒定值时成立。图 1.4(b)所示的情形可以被看做是实际铸件(图 1.5)凝固时的一个体积单元，差别在于图 1.5 中固液界面以树枝状(dendrites)生长。凝固界面形态取决于(第四章)合金成分、温度梯度 G 和凝固速度 V 。假定枝晶是简单的板状生长^②，微观区域的凝固也可以认为是以单向方

^① 原文如此。现生产飞机发动机单晶和定向凝固叶片已全部采用图 1.4(a)的方法。——译者注

^② 板状晶体常见于固态相变中。金属晶体往往以棒状而不是板状长向熔体，并有许多分支，形成树枝状。