

# 凝固原理

W. 库尔兹 D.J. 费希尔 著  
毛协民 包冠乾 等译  
傅恒志 审校

西北工业大学出版社

FUNDAMENTALS OF SOLIDIFICATION

W. KURZ

Department of Materials

Swiss Federal Institute of Technology

Lausanne-Switzerland

D. J. FISHER

Trans Tech Publications

Aedermannsdorf-Switzerland

TRANS TECH PUBLICATIONS 1984

SWITZERLAND-GERMANY-UK-USA

凝 固 原 理

毛协民 包冠乾 等译

傅恒志 审校

责任编辑 李正荣

西北工业大学出版社出版发行

(西安市友谊西路127号)

陕西省新华书店经销

航空工业部〇一二基地印刷厂印装

开本850×1168毫米 1/32 8印张 190千字

1987年8月第1版 1987年8月第1次印刷

印数0001—2000册

ISBN7-5612-0023-4/TF·1

定价 1.85 元

统一书号: 15433·021

## 译 者 的 话

《凝固原理》是根据瑞士1984年出版的W. 库尔兹(W. Kurz)与D.J. 费希尔(D.J. Fisher)著的“Fundamentals of Solidification”一书翻译的。

全书正文共有六章，并有12节附录，围绕凝固过程系统地讨论了凝固的传热、传质、固液界面微观组织以及界面稳定性、枝晶、胞晶及共晶生长机理等理论问题，并介绍了有关研究的最新成果及发展方向。本书注重从基本原理的角度阐述凝固组织的形成机理，并综合了凝固理论的最新发展。作者独具匠心地安排了三个层次：图解，正文，附录。图解说明本身已构成一个较为完整的体系；正文注重阐明物理意义，数学推导十分简明；附录给出了详细的分析和严格的数学推导。同时，在每章的后面还附有大量的参考文献、思考题与习题。读者可根据需要进行泛读、精读或对某一课题进行深入研究。该书不仅可作为材料科学及冶金类大学生、研究生的教材，也可供有关研究人员及工程技术人员参考。

本书第一章由介万奇翻译，第二、六章由刘林翻译，第三、四章由黄卫东翻译，第五章由宁晓山翻译，附录由包冠乾翻译；全书由毛协民汇总整理，经傅恒志教授审校定稿。周尧和教授为此书写了序。在翻译过程中对原文中的笔误和印刷错误均作了修改和注释。原书中的主题词索引(INDEX)已略去不用。

由于译者水平有限，译文中可能有不少缺点和错误，衷心希望读者予以批评指正。

1986. 10.

## 中 译 本 序

瑞士联邦洛桑工学院材料系主任库尔兹 (W. Kurz) 教授从事凝固与晶体生长研究多年, 蜚声国际。1980~1982年, 西北工业大学郑修麟教授和国家专利局包冠乾同志, 在访瑞期间与库尔兹教授建立了联系。1983年应西北工业大学之邀, 库尔兹教授来华讲学, 赢得我国学者的一致赞誉。

金属冶铸已有数千年历史, 但用科学方法对凝固过程进行分析、考察, 则是十九世纪后才开始的。最近三十年来, 凝固与晶体生长的研究取得了重大进展, 在能源、信息、宇航等许多领域做出了重要贡献。然而, 系统地阐述现代凝固理论的著作, 只有一、二十年前出版的有限的几种。库尔兹教授与费希尔 (D. J. Fisher) 博士所著的《凝固原理》一书, 反映了凝固与晶体生长的近期研究成果; 其精辟的分析, 简明的推导和独具一格的插图与说明, 使本书成为一本富有特色的凝固理论佳作。

1984年, 西北工业大学铸造教研室的同事们通过郑修麟教授看到这本专著, 立即产生极大的兴趣, 并提出了译成中文以飨国内读者的愿望。承库尔兹教授慨允, 这本中译本得以问世。

我相信, 这本书将受到同行学者的广泛欢迎; 同时, 也将有助于加强中、瑞两国人民的友谊。在中译本出版之际, 谨向库尔兹教授、费希尔博士和郑修麟教授表示衷心的感谢。

西北工业大学教授、全国劳动模范

中国机械工程学会铸造学会副理事长

周尧和

1986年4月

于西北工业大学

## 前 言

从工业生产到固态物理，在这些领域的许多过程中，凝固现象都起着重要的作用。例如，金属一般都用连续铸造或锭模铸造方法制成棒材或板材。棒材通常又是砂型铸造、永久型铸造或精密铸造的原材料，板材则往往通过焊接，即另一种凝固过程，制成有用的零部件。电子工业中所用的高纯度硅的制备又是一例，这种硅必须经过区域熔炼这一凝固过程的提纯，从熔体中拉出单晶。

凝固涉及的范围非常广阔，从成吨重的大型连续铸锭，到中型的超合金精密铸件，直至相当小的高纯度晶体；这就意味着，本书应满足这一广阔领域的各类读者的需要。首先是那些研究生或大学毕业班学生，他们终究会遇到上述范围的某一个具体问题，因此必须对凝固的基本原理和数学方法有一个全面的了解。其次是研究院的研究人员，他们需要制作一些金属试样，使试样具有事先确定的微观组织，要做到这一点，就必须对凝固机理有全面的正确的认识。最后是铸造工作者，他们希望对铸件质量能实行严格的控制，这样，他们就必须和如此之多的变量、未知数打交道，致使其工作呈现出某种艺术的色彩。我们希望这本书能对上述三类读者都有所助益，至少能使学生对现代凝固理论有所了解，使研究人员掌握一些基本的定量模型，以预测凝固微观组织，并使铸造工作者掌握一些与他们的实践经验相一致的系统的基础理论。

本书所涉及的基础知识基本上与 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）相同。凝固理论中许多遗留问题在本书中已进行了梳理，这些问题间的相互关系直至十到廿年以前都还是不清楚的。近年来一些著作的特点主要是定性地论证问题，而本书在很大程度上已改用定量的模型了。看来已

有可能把凝固理论的主干归纳成一个连贯的整体，并使凝固微观组织条理化。但这并不是说，当今这本凝固理论文献已直接把握了这个最新的进展。许多最有用的信息还埋在一大堆数学公式之中，也分散在各类杂志里。因此，本书的目的是要把那些关键的结论收集在一起，并在可能的情况下推导出一些比较简单的解。

为了从本书中获得最大的收益，读者应注意，本书在编排上是以系统的图解为基础的，让读者可以从三个不同的深度掌握书中的内容。首先，只需要阅读大量的图注，对本书的内容和研究范围有一个基本了解；其次，正文则对一些原理作了较详细的描述，但未给出各方程式推导过程的具体细节；第三，附录中已涉及较详细的推导过程和一些必要的数学基础。值得强调的是，只有那些正在从事凝固课题研究的读者，通常才需要详细地学习附录部分。

在正文中，按照基本上独立的顺序对凝固理论进行了阐述。就是说，首先从原子尺度内的晶体形核和生长的机理向读者作了介绍（第二章），然后介绍了初始平面状固液界面形成的过程（第三章）；接着是最重要的单相系统（第四章）和多相系统（第五章）的固液界面的形态；最后讨论了凝固对溶质再分配的影响（第六章）。本书对熔液中的对流这一内容未加详述；要全面介绍这一复杂的领域，就可能需要另一本专著。然而，关于对流与凝固交互作用的总的影响，本书在必要的地方仍作了阐述。

在每一章末都列出了主要参考书的目录，以便进一步学习；而且，每一章都有一些习题，以检查读者对该章内容的掌握情况。对于某些练习，读者应首先查阅一下相应的附录。

作者希望，通过本书的学习，能使初学者在进一步钻研与凝固有关的课题时感到有信心，使有经验的铸造工作者也能得到某些启示。

W. 库尔兹      D. J. 费希尔  
于瑞士洛桑 1984. 4.

## 致 谢

作者谨向对本书的手稿进行有益的讨论并提出宝贵意见的 T. W. Clyne 博士、H. Jones 博士、J. Lipton 博士、J. Perepezko 教授、D. Previero 先生、M. Rappaz 博士、P. R. Sahm 教授、T. Sato 博士和 M. Wolf 博士表示感谢。

谨向在本书图片制备和内容编排中给予巨大帮助的 E. Schlosser 女士专致谢意。

## 符 号 表

符 号	名 称	定 义	单 位
A	{ 表面或界面面积 梯度项	—	$m^2$
		$kVG_c/(V_p-Db)$	$\%/m$
A*	稳定性理论参数	见式A6.13	—
A'	铸件表面面积	—	$m^2$
B	常数	—	—
C	浓度	—	$at\%, wt\%$
C <sub>c</sub>	共晶浓度	—	$at\%, wt\%$
C'	共晶两相浓度差	—	$at\%, wt\%$
C <sub>0</sub>	原合金的溶质含量	—	$at\%, wt\%$
D <sub>l</sub> <sup>①</sup>	液相扩散系数	$-J/G_c$	$m^2/s$
D <sub>0</sub>	扩散常数 <sup>②</sup>	—	$m^2/s$
D <sub>s</sub>	固相扩散系数	—	$m^2/s$
F	{ 能量 克分子内能	—	J
		—	J/mol
E <sub>i</sub>	指数积分函数	见式A7.16	—
F	稳定性参数	$(\epsilon/\epsilon)(mG_c/V)$	$K/m^2$
G	{ Gibbs自由能 界面温度梯度	—	J/mol
		$dT/dz$	K/m
G <sub>c</sub>	界面浓度梯度	$dC/dz$	$at\%/m, wt\%/m$
H	焓	—	J/mol

① 原文此处误印为D——译者注。

② 系为Arrhenius公式  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  的常数  $D_0$ ——译者注



符 号	名 称	定 义	单 位
I	形核率	见式2.11	$(\text{m}^3\text{s})^{-1}$
J	质量流	—	%m/s
K	曲率	$1/r_1 + 1/r_2$	$\text{m}^{-1}$
	常数	—	—
L	长度	—	m
M	原子(或分子)量	—	g/mol
N	数目	—	—
$N_A$	阿佛伽德罗数	$6.022 \times 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
P	压力	—	帕
$P'$	共晶生长方程解中的级数项	见式A9.30	—
Pc	溶质Peclet准则数	$VR/2D$	—
Pt	热Peclet准则数	$VR/2a$	—
Q	扩散激活能	—	J/mol
	热量	—	J
R	气体常数	8.31	J/molK
	半径	—	m
S	熵	—	J/molK
	扰动项	$\epsilon \sin(\omega y)$	m
$\xi$	稳定性参数	见式A6.12	—
T	温度	—	K
$\dot{T}$	冷却速率	$dT/dt$	K/s
$T_f$	纯物质的熔点	—	K
$T_l$	液相线温度	—	K
$T_a$	可测实际温度	—	K
$T_s$	固相线温度	—	K

符 号	名 称	定 义	单 位
$T_s'$	非平衡固相线温度	—	K
$V$	界面移动速率	—	m/s
$V'$	坩埚运动速率	—	m/s
$X$	摩尔分数	—	—
$Y$	方程的部分解	见式A2.13	—
$Z$	方程的部分解	见式A2.10	—
$a$	导温系数	$k/c$	$m^2/s$
	分离常数	见式A2.9	m
	椭圆长半轴	—	m
$b$	椭圆短半轴	—	m
	$(V/2D) + [(V/2D)^2 + \omega^2]^{0.5}$	见式A2.38	$m^{-1}$
$C$	体积比热	—	$J/m^3K$
$d$	指数	—	—
	距离	—	m
$e$	指数	—	—
$f$	力	—	N
$f[hkl]$	晶体学系数	见式A5.7	—
$f_L$	液相分数	$v_L/(v_L+v_s)$	—
$f_s$	固相分数	$1 - f_L$	—
$f_s^{(a)}$	$\alpha$ 相的体积分数	—	—
$h$	普朗克常数	$6.63 \times 10^{-34}$	J·s
	传热系数	$q/\Delta T_g$	$W/m^2 K$
$k$	分配系数	$C_s/C_L$	—
$k_B$	波尔兹曼常数	$1.38 \times 10^{-23}$	J/K

① 原文误为f—译者注

符 号	名 称	定 义	单 位
m	液相线斜率	$dT_l/dC$	K/at%, K/wt%
	质量	—	g
	等浓度线的法线	—	—
n	数目	—	—
	指数	—	—
	界面法线	—	—
n <sub>1</sub>	可吸附原子的晶位		
	密度	见式A4.9	—
o	指数	—	—
p	概率	—	—
	分配系数的补数	1-k	—
q	热通量	—	W/m <sup>2</sup>
q'	热源强度	—	W/m <sup>3</sup>
r	半径	—	m
r <sup>o</sup>	临界晶核半径	—	m
s	固液界面的位置	—	m
s <sub>c</sub>	溶质界面张力效应		
	长度	$\Gamma/mC^*(k-1)$	m
s <sub>t</sub>	热界面张力效应长度	$-\Gamma_c/\Delta h_f$	m
t	时间	—	s
t <sub>f</sub>	局部凝固时间	—	s
u	固相逆扩散参数	$(1-2\alpha'k)$	—
v	体积	—	m <sup>3</sup>
v'	原子体积	—	m <sup>3</sup>
v <sub>m</sub>	克分子体积	—	m <sup>3</sup> /mol

• W •

符 号	名 称	定 义	单 位
w	功	—	J
x	固液界面上的坐标	—	m
y	固液界面上的坐标	—	m
z	垂直于平面状固液界面上的坐标	—	m
z'	系统的坐标	—	m
$\alpha$	无量纲熔化熵 无量纲固相逆扩散系数	$\Delta S_f/R$	—
		$D_s t_r/L^2$	—
$\alpha'$	枝晶间无量纲固相逆扩散系数	见式6.10	—
$\Gamma$	Gibbs-Thomson系数	$6/\Delta S_f$	Km
$\delta$	溶质边界层厚度	$2D/V$	m
$\delta_s$	固相中溶质边界层厚度	$2D_s/V$	m
$\delta_i$	热边界层厚度	$2a/V$	m
$\Delta C_0$	在合金的固相线温度下液相线和固相线的浓度差	$C_0(1-k)/k$	at%, wt%
$\Delta G$	总的Gibbs自由能	—	J/mol
$\Delta G_a$	固液界面的扩散激活能	—	J/mol
$\Delta G^\circ$	标准自由能	—	J/mol
$\Delta G^*$	临界半径原子团的形核激活能	—	J
$\Delta G^\ddagger$	临界原子数原子团的形核激活能	—	J

符号	名称	定义	单位
$\Delta G_i$	界面自由能	—	J/mol
$\Delta G_v$	克分子Gibbs自由能	—	J/mol
$\Delta g$	单位体积的Gibbs自由能	$\Delta G_v/v_m$	J/m <sup>3</sup>
$\Delta H^\circ$	标准焓	—	J/mol
$\Delta H_f$	克分子熔化潜热	—	J/mol
$\Delta h_f$	单位体积的熔化潜热	$\Delta H_f/v_m$	J/m <sup>3</sup>
$\Delta H_v$	汽化潜热	—	J/mol
$\Delta S^\circ$	标准熵	—	J/molK
$\Delta S_f$	克分子熔化熵	$\Delta H_f/T_f$	J/molK
$\Delta S_v$	单位体积的熔化熵	$\Delta h_f/T_f$	J/m <sup>3</sup> K
$\Delta T$	过冷度	$T_i - T$	K
$\Delta T'$	枝晶尖端与枝晶根部的温度差	—	K
$\Delta T_s$	气隙温度降	见式A1.25	K
$\Delta T_0$	成分为C <sub>0</sub> 的合金液相线与固相线温度差	$T_i - T_s$	K
$\Delta T_c$	曲率过冷度	见式A3.20	K
$\Delta T_d$	溶质扩散因素造成的温度差	—	K
$\Delta T_h$	热通量引起的温度差	—	K
$\gamma$	表面张力	—	N/m
$\epsilon$	扰动幅值	—	m
$\dot{\epsilon}$	扰动幅值的增长率	$d\epsilon/dt$	m/s
$\eta$	动力学粘度	—	Pas
	形状系数	见式A4.2	—
$\theta$	角度	—	°(度)

符号	名称	定义	单位
$k$	导热率	—	W/Km
$\lambda$	{ 波长	—	m
	{ 相间距	—	m
$\mu$	化学位	—	J/mol
$\nu$	吸收频率	见式A4.8	1/s
$\gamma_0$	原子频率	—	1/s
$\nu$	运动学粘度	—	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	密度	—	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	固液界面能	—	J/m <sup>2</sup>
$\Sigma$	固相逆扩散的修正项	见式A11.17	—
$\tau$	{ 约化温度	$RT/\Delta H_v$	—
	{ 驰豫时间	见式A11.33	s
$\phi$	温度梯度差	$mG_c - G$	K/m
$\Phi$	约化坐标	见式A1.11	—
$\Omega$	无量纲溶质过饱和度	见式A7.1	—
$\Omega_1$	无量纲热过饱和度	见式A7.5	—
$\omega$	波数	$2\pi/\lambda$	m <sup>-1</sup>

上角标

- m 最大值
- o 临界激活值
- 界面或尖端的值
- ⊗ 纯物质的值

下角标

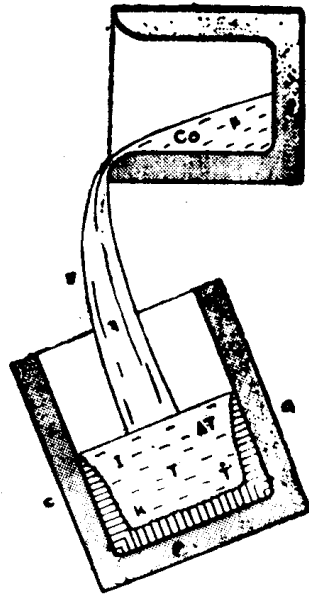
- C 溶质
- l 液体或液相线
- m 最小值
- s 固体或固相线
- t 共

# 目 录

前言	( I )
符号表	( I )
第一章 导论	( 1 )
1.1 凝固的重要性	( 1 )
1.2 散热	( 5 )
1.3 凝固微观组织	( 8 )
1.4 界面张力效应	( 14 )
1.5 溶质再分配	( 15 )
第二章 固液界面的原子迁移	( 20 )
2.1 形核条件	( 21 )
2.2 形核率	( 28 )
2.3 界面结构	( 34 )
第三章 固液界面的形态不稳定性	( 47 )
3.1 纯物质的界面不稳定性	( 47 )
3.2 平面状固液界面前沿的溶质富集	( 51 )
3.3 合金的界面不稳定性	( 52 )
3.4 挠动分析	( 58 )
第四章 凝固微观组织：胞晶和枝晶	( 64 )
4.1 强制性生长和自由生长	( 65 )
4.2 枝晶的形态和结晶学	( 65 )
4.3 针状晶尖端的扩散场	( 71 )
4.4 针状晶的控制点——尖端半径	( 76 )
4.5 定向生长后的一次枝晶间距	( 83 )
4.6 定向或等轴生长后的二次间距	( 85 )
第五章 凝固微观组织：共晶和包晶	( 95 )
5.1 规则和不规则的共晶	( 95 )
5.2 扩散共生生长	( 98 )

5.3	界面张力效应 .....	(103)
5.4	共晶作用范围 .....	(106)
5.5	枝晶和共晶相的竞争生长(competitive growth)...	(110)
5.6	包晶生长 .....	(113)
第六章	溶质再分配 .....	(118)
6.1	定向凝固过程中的质量平衡 .....	(119)
6.2	初始过渡过程 .....	(120)
6.3	稳态生长 .....	(122)
6.4	终端过渡过程 .....	(123)
6.5	小区域液相中的快速扩散 .....	(123)
6.6	微观偏析 .....	(127)
结束语	.....	(133)
附 录	.....	(139)
附录 1	宏观热通量的数学模型.....	(139)
附录 2	微观组织形成过程中溶质和热通量的计算.....	(148)
附录 3	固液界面前沿的局部平衡.....	(168)
附录 4	纯物质中形核动力学.....	(177)
附录 5	固液界面的原子结构.....	(181)
附录 6	Mullins-Sekerka界面稳定性分析 .....	(184)
附录 7	枝晶尖端的扩散.....	(195)
附录 8	枝晶尖端半径及间距.....	(201)
附录 9	共晶生长.....	(210)
附录 10	溶质扩散的过渡过程.....	(219)
附录 11	质量平衡方程.....	(223)
附录 12	与凝固有关的物理性质.....	(234)





## 第一章 导 论

### 1.1 凝固的重要性

凝固是人人熟悉的一种相变过程；即使是冰棒的制造，也包含着仅有的这一过程。人们却很少注意到，几乎所有的人造产品，在其加工的某个环节，都要经历一个凝固过程。

本书的内容主要限于介绍凝固理论，因为这些理论适用于金属合金这一类应用最广的材料。这里所讨论的凝固，通常都伴随着晶体的形成，然而在玻璃或聚合物凝固期间却很少见到晶体。

凝固之所以如此重要，只是因为它的主要实际应用之一，即铸造工艺，对熔点不是太高的金属来讲是一种非常经济的零部件成形方法。当今，人们已能经济地生产出熔点高达 $1660^{\circ}\text{C}$ 的Ti合