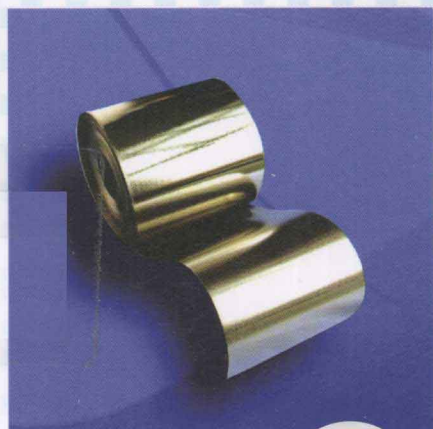
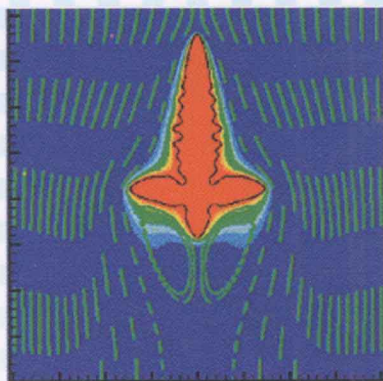




普通高等教育“十一五”国家级规划教材

非平衡凝固 理论与技术

北京科技大学 王自东 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

非平衡凝固理论与技术

主 编	王自东			
参 编	张 勇	张 鸿	赵九洲	
	许庆彦	陈明文	李向明	
主 审	胡汉起	陈子勇		



机械工业出版社

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，主要包括非平衡凝固过程的基本理论，如非平衡凝固过程与凝固组织、过冷熔体凝固的基本理论、定向凝固的基本理论以及过冷熔体中自由枝晶生长理论；快速凝固理论与技术；非晶形成的物理基础；非平衡凝固组织的模拟及相场理论；非平衡凝固技术与新型材料，如连续铸造技术、定向凝固技术、半固态铸造技术、准晶材料、微晶材料、金属纳米材料制备技术等。

本书可作为高等院校材料科学等专业本科生和研究生的教材，也可供从事金属凝固方面研究的科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

非平衡凝固理论与技术/王自东主编. —北京：机械工业出版社，2011.4

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-111-33257-2

I. ①非… II. ①王… III. ①非平衡（热力学）—凝固—高等学校—教材 IV. ①0414.14②0552.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 021757 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）

策划编辑：冯春生 责任编辑：冯春生 丁昕桢

版式设计：霍永明 责任校对：姜 婷

封面设计：张 静 责任印制：乔 宇

三河市国英印务有限公司印刷

2011 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

184mm×260mm·13.75 印张·335 千字

标准书号：ISBN 978-7-111-33257-2

定价：28.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心：(010)88361066

门户网：<http://www.cmpbook.com>

销售一部：(010)68326294

教材网：<http://www.cmpedu.com>

销售二部：(010)88379649

读者购书热线：(010)88379203 封面无防伪标均为盗版

前 言

凝固是金属材料成形的基本工序，也是非常复杂的物理现象，其中包括物理学、应用数学、流体力学、传质传热学等基本科学。深入理解凝固现象和控制凝固过程的组织 and 结构，对提高材料的力学性能和物理性能具有重要的意义。

单相合金凝固时，如果在每一个阶段，固、液两相都能通过充分传质而使成分完全均匀，从而时时都能实现两相整体上的平衡，则凝固过程将完全按照平衡相图所示的规律进行，这种凝固过程称为单相合金的平衡凝固。在单相合金的凝固过程中，固、液两相的均匀化来不及通过传质而充分进行，则除界面处处于局部平衡状态外，两相的平均成分势必偏离平衡相图所确定的数值，这种凝固过程称为非平衡凝固。

在一般凝固条件下，热扩散率约为 $5 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ 数量级，而溶质原子在液态金属中的扩散率仅为 $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 数量级，特别是溶质原子在固相中的扩散率只有 $5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 数量级，扩散进程远远落后于凝固进程，因此平衡凝固是极难实现的，实际的凝固过程都是非平衡凝固。

非平衡凝固技术就是以非平衡凝固理论为基础的进行非平衡凝固过程控制的工程技术，是对各种非平衡凝固过程控制手段的综合应用。其目标是以尽可能简单、节约、高效的方法来获得具有预期凝固组织的优质制品。

非平衡凝固技术主要讨论了半固态凝固、快速凝固、定向凝固技术的起源、工艺原理与方法等，这些凝固技术不仅使传统材料的性能得到了超常发挥，促进传统材料产业的更新改造，还推动了各种新材料的研制和发展。本书从基本理论出发，对凝固的基本现象和凝固工艺进行了详细的阐述，使读者从凝固基本理论到基本工艺都有了深刻理解。主要包括：第1章、第2章、第3章和第4章是非平衡凝固过程的基本理论，如非平衡凝固过程与凝固组织、过冷熔体凝固的基本理论、定向凝固的基本理论以及过冷熔体中自由枝晶生长理论，由王自东、陈明文、李向明编写；第5章介绍快速凝固理论与技术，由赵九洲编写；第6章介绍非晶形成的物理基础，由张勇编写；第7章介绍非平衡凝固组织的模拟及相场理论，由许庆彦编写；第8章介绍非平衡凝固技术与新型材料，如连续铸造技术、定向凝固技术、半固态铸造技术、准晶材料、微晶材料、金属纳米材料制备技术等，由张鸿编写。王丽丽在本书编写中做了大量工作。

由于编者水平有限，书中不足和错误之处在所难免，恳切希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

前言

第 1 章 非平衡凝固过程与凝固组织 1

- 1.1 非平衡凝固过程 1
 - 1.1.1 凝固的基本概念 1
 - 1.1.2 平衡态和非平衡态 1
- 1.2 非平衡凝固组织形成条件 2
- 1.3 典型的非平衡凝固组织 5
 - 1.3.1 连续铸锭组织 5
 - 1.3.2 定向凝固组织 6
 - 1.3.3 对流对凝固组织的影响 7
- 思考题 9

第 2 章 过冷熔体凝固的基本理论 10

- 2.1 凝固过程中数学物理模型的建立 10
 - 2.1.1 在相体积内的控制方程 10
 - 2.1.2 界面条件 12
- 2.2 在过冷熔体中的晶核成长 13
 - 2.2.1 问题的渐近解 14
 - 2.2.2 关于时间的内解 16
- 2.3 过冷熔体中球晶生长的界面稳定性 ... 17
 - 2.3.1 基态解 18
 - 2.3.2 球晶界面的形态稳定性 20
- 2.4 对流对于过冷熔体球晶生长的影响 24
- 思考题 31

第 3 章 定向凝固的基本理论 32

- 3.1 一维凝固过程的相似性解 32
 - 3.1.1 物理模型的建立 32
 - 3.1.2 模型的相似性解 33
- 3.2 一维凝固过程的非相似性解 35
 - 3.2.1 时间意义上的内解 35
 - 3.2.2 时间意义上的外解 37
- 3.3 平界面稳定性理论: M-S 理论 38
 - 3.3.1 纯熔体凝固的稳定性分析 38
 - 3.3.2 二元合金定向凝固的稳定性

分析 41

3.4 非稳态情形下平界面的稳定性分析 ... 44

思考题 47

第 4 章 过冷熔体中自由枝晶生长

理论 49

- 4.1 枝晶生长的 Ivantsov 解 49
 - 4.1.1 物理模型 49
 - 4.1.2 模型求解 50
 - 4.1.3 枝晶尖端半径与生长速度的不确定性 51
- 4.2 临界稳定性理论 52
 - 4.2.1 物理模型及二维界面运动方程 ... 52
 - 4.2.2 稳定性分析及稳定性标准 55
- 4.3 微观可解性理论 58
 - 4.3.1 物理模型 58
 - 4.3.2 模型求解与分析 58
- 4.4 界面波理论 61
 - 4.4.1 枝晶生长的基态解和扰动态 63
 - 4.4.2 扰动态解在外部区域的渐近展开式 65
 - 4.4.3 零级近似解 67
 - 4.4.4 一级近似解 69
 - 4.4.5 外解中的奇点 ξ_c 的特性与 Stokes 现象 72
 - 4.4.6 解在奇点 $\xi = \xi_c$ 附近内部区域的渐近展开式 73
- 思考题 75

第 5 章 快速凝固理论与技术 76

- 5.1 快速凝固热力学 76
 - 5.1.1 凝固热力学模式 76
 - 5.1.2 亚稳平衡相图 77
 - 5.1.3 T_0 线 78
 - 5.1.4 非平衡溶质分配系数 80
- 5.2 快速凝固动力学 81
 - 5.2.1 形核动力学 81

5.2.2 相选择动力学	82	破断	152
5.2.3 界面稳定性	84	7.4.5 共晶集群结构的形成	153
5.2.4 快速生长时的带状组织	86	7.4.6 微观组织的粗化	153
5.3 快速凝固技术	88	思考题	154
5.3.1 快速凝固技术的原理及分类	88	第 8 章 非平衡凝固技术与新型	
5.3.2 急冷凝固技术	89	材料	155
5.3.3 大过冷凝固技术	97	8.1 连续铸造技术	155
思考题	98	8.1.1 连续铸造技术概述	155
第 6 章 非晶形成的物理基础	99	8.1.2 连续铸钢	156
6.1 非晶形成的热力学基础	101	8.1.3 薄板坯连铸技术	159
6.2 非晶形成的动力学基础	104	8.1.4 OCC 技术	165
6.3 非晶的形成能力	106	8.2 定向凝固技术	168
6.4 非晶的晶化动力学	110	8.2.1 发热剂法 (EP 法)	169
6.5 非晶金属材料制备技术及其应用	113	8.2.2 功率降低法 (PD 法)	169
6.5.1 非晶金属材料的制备技术	113	8.2.3 高速凝固法 (HRS 法)	170
6.5.2 非晶态合金的性能	117	8.2.4 液态金属冷却法 (LMC 法)	170
6.5.3 非晶金属材料在工程中的		8.2.5 区域熔化液态金属冷却法	
应用	119	(ZMLMC 法)	170
思考题	121	8.2.6 深过冷定向凝固 (DUDS)	171
第 7 章 非平衡凝固组织的模拟及相场		8.2.7 电磁约束成形定向凝固技术	
理论	122	(DSEMS)	172
7.1 非平衡凝固组织模拟的数学物理		8.2.8 激光超高温梯度快速定向	
模型	122	凝固	172
7.1.1 凝固过程中的过冷现象	122	8.2.9 单晶制备技术	172
7.1.2 形核模型	125	8.3 半固态铸造技术	180
7.1.3 生长模型	128	8.3.1 半固态铸造的工艺原理和适用	
7.2 非平衡凝固组织模拟的方法	134	范围	181
7.2.1 确定性模拟方法 (Deterministic		8.3.2 半固态铸造的特点	181
Modeling)	134	8.3.3 半固态合金组织	182
7.2.2 Monte Carlo 方法	139	8.3.4 半固态合金的流变性能	182
7.2.3 Cellular Automata 方法	141	8.3.5 半固态合金浆料的制备	183
7.3 相场理论简介	144	8.3.6 半固态铸造方法	185
7.3.1 相场变量	144	8.3.7 半固态加工技术的应用	187
7.3.2 纯物质的相场方程	144	8.4 准晶材料	190
7.3.3 合金的三维相场模型	146	8.4.1 准晶概述	190
7.4 相场理论在组织模拟中的应用	147	8.4.2 准晶材料制备技术	191
7.4.1 溶质陷落	147	8.4.3 准晶材料的性能	192
7.4.2 枝晶生长	148	8.4.4 准晶材料的应用	194
7.4.3 等轴枝晶结构的形成与枝晶侧臂的		8.5 微晶材料	195
搭桥	151	8.5.1 微晶合金的制备技术	195
7.4.4 柱状晶的竞争生长与枝晶		8.5.2 微晶合金的特点	196
		8.6 金属纳米材料制备技术	197

8.6.1 高压淬火法	198	8.6.5 金属纳米材料的应用	202
8.6.2 深过冷熔体结晶法	198	思考题	203
8.6.3 非晶晶化法制备金属纳米结构 材料	199	参考文献	204
8.6.4 纳米材料的特性	200		

第 1 章 非平衡凝固过程与凝固组织

1.1 非平衡凝固过程

1.1.1 凝固的基本概念

凝固是从液态变为固态，属于一级相变，它伴随着三个重要的现象产生：①固液界面上结晶潜热的放出；②固液界面上的溶质再分配；③热量的传输。这些现象决定了凝固过程是一个十分复杂的过程，是一门集物理学、数学、流体力学、物理化学、材料学、传热学、传质学于一体的交叉学科。历史上，每次凝固理论的突破对新材料、新工艺的产生都起着十分重要的作用，它是新材料、新工艺产生的基础和源头。它的涉及面很广，包括：金属及其合金的凝固、有机物的凝固、生物蛋白质的凝固、无机物的晶体生长等。

研究凝固过程时，首先要确定凝固对象，不同的对象要采用不同的研究方法。如果把凝固工件作为整体来研究，这个体系与外界只有能量的交换，没有物质的交换；如果以固液界面为分界线，以凝固的部分为固体，未凝固的部分为液体或熔体，这样在固液界面上固体与液体之间既有能量的交换，也有物质的交换，此体系为开放体系。如果固体周围液体的温度高于其熔点，固体首先在型壁上形核，沿垂直于型壁的方向生长，热量的传输方向与凝固生长的方向相反，所得的组织一般是柱状晶，柱状胞晶如图 1-1a 所示，柱状枝晶如图 1-1b 所示，具有定向凝固的特点，称其为定向凝固。如果固体周围液体的温度低于其熔点，固体首先在熔体中形核，并沿四周方向生长，所得组织为等轴晶，如果各分支为胞晶，则组织为等轴胞晶，如图 1-1c 所示，如果各分支为枝晶，则称为等轴枝晶，如图 1-1d 所示。

1.1.2 平衡态和非平衡态

在一个孤立系统中，初始时刻各部分的热力学参量可能具有不同的值，这些参量会随时间而变化，最终将达到一种不变的状态，这种状态叫平衡态。平衡态的严格定义是：在没有外界影响下，系统内各部分长时间不发生任何变化的状态。一个孤立系统，一开始处在非平衡态，经过足够长的时间必然达到平衡态。一旦达到了平衡态，它就不会自发地离开这个平衡态，平衡态的状态参数为常数。

不但孤立系统有平衡态，封闭系统和开放系统也有平衡态。例如一个封闭可传热容器包含的气体，假如一开始它内部的各处温度不同且外界有均一的温度，经过足够长的时间后它的温度变得和外界一样，即达到平衡态。这相当于它和外界组成一个大的孤立系统，最后的平衡态是它们的共同平衡态。对于凝固而言，如果把凝固的金属放到空气中，经过一段时间后，金属的温度和大气的温度保持一致，处于平衡状态。如果把凝固界面作为分界线，这时系统永远不会达到平衡态，故凝固过程都是处于非平衡态。

特别注意：对封闭系统和开放系统，不能把不随时间变化的状态简单说成是平衡态。例

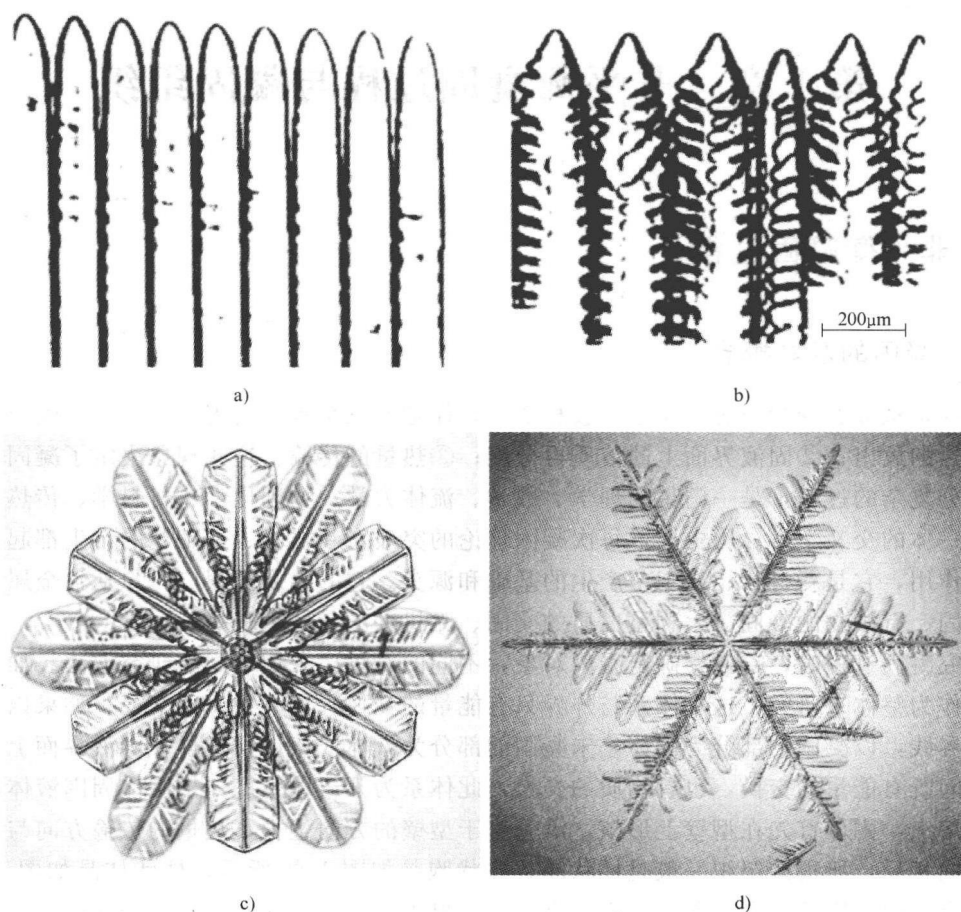


图 1-1 凝固过程中的组织

a) 柱状胞晶 b) 柱状枝晶 c) 等轴胞晶 d) 等轴枝晶

如取一金属杆，一端与沸水接触，另一端与冰接触，当沸水和冰的温度维持不变时，杆的温度虽然各处不同，但将不随时间改变，这时候有热量不断地从杆的高温端流向杆的低温端，杆不是处在平衡态，而是处在非平衡定态，凝固过程也是一样。非平衡定态的严格定义是：在外界条件不变的情况下，系统内各部分长时间不发生任何变化的状态，该定态为非平衡定态，所以，平衡态可以看做是定态的一种特殊情况，但非平衡态存在着稳恒流和梯度。例如凝固过程达到稳定时，即处于非平衡定态时，固液界面存在着稳恒的热流和温度梯度，同时也存在稳定的溶质流和浓度梯度，用数学公式可表示为：

$$\frac{dT}{dt} = 0 \quad \frac{dC}{dt} = 0 \quad (1-1)$$

式中， T 为固液界面处的温度； C 为固液界面处的浓度； t 为时间。

1.2 非平衡凝固组织形成条件

凝固过程是一个非平衡过程，随着凝固速度的增加，逐渐远离平衡态，其组织形态也发

生了很大的变化,即平面晶 $\rightarrow$ 胞晶 $\rightarrow$ 枝晶 $\rightarrow$ 细枝晶 $\rightarrow$ 细胞晶 $\rightarrow$ 绝对稳定的平面晶,如图 1-2a 所示,而一次枝晶间距 (λ_1) 随着凝固速度 (v) 的增加先逐渐增加,再逐渐减小,枝晶尖端半径 (R) 随着凝固速度的增加逐渐减小,如图 1-2b 所示。美国物理学家 J. S. Langer 指出:相对生物学的复杂系统而言,枝晶生长是一个简单的自组织系统,它符合耗散结构形成的条件,所谓耗散结构,是指物体的形态发生变化,必须耗散掉外界的能量,即物体从一种形态向另一种形态的转变,必须耗散掉外界的能量。

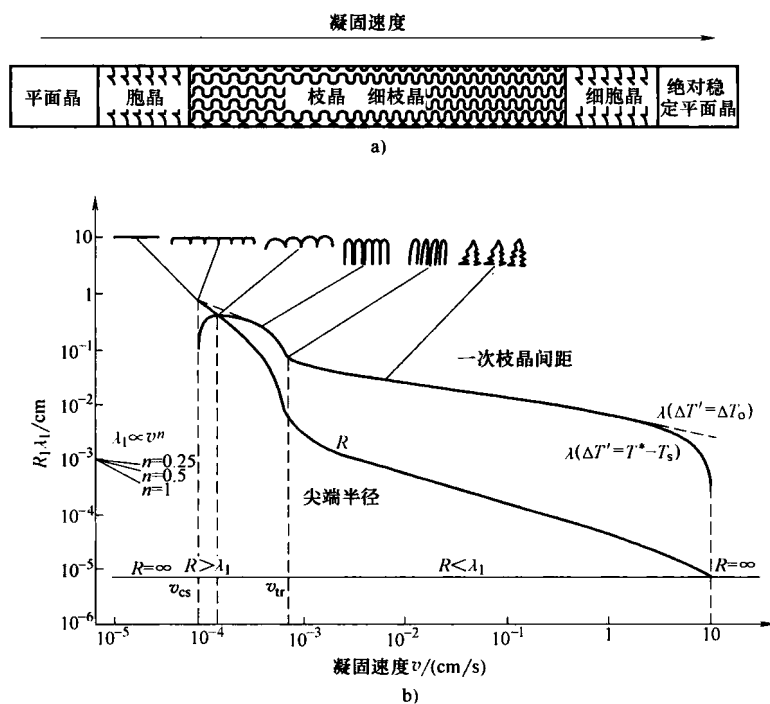


图 1-2 凝固组织与凝固速度之间的关系

a) 组织形态的变化 b) 一次枝晶间距、枝晶尖端半径与凝固速度的关系

在凝固过程中,在一定的凝固条件下,凝固组织能自发地形成一种有组织的有序结构,称其为自组织。有序结构的产生不仅需要外界条件来维持,也需要一定的内部条件。外界条件为必要条件,内部条件为充分条件。在凝固过程中形成耗散结构的条件有:

1. 远离平衡的开放系统

耗散结构只在开放系统中才有可能产生,在孤立系统中是绝对不可能产生的。因为,根据热力学第二定律可知,孤立系统演变的终态只有一个,即平衡态。即使原来的系统中有耗散结构的存在,一旦把系统孤立起来,这个耗散结构也会被瓦解。耗散结构的产生只要求非平衡开放系统是不够的,因为,在非平衡线性区内,系统只能保持原来的有序结构,不可能产生新的有序结构。因此,耗散结构只有在外界驱动系统达到非平衡非线性区才可能形成。

2. 不稳定性的临界值条件

定态是一个与时间无关的状态,但它不一定是一个稳定的状态。这里存在两种情况:

①当定态受到外界干扰时,经过一段时间后它又恢复到原来的状态,就说这种状态是稳定

的,或者说稳定的状态具有抗干扰能力,随着时间衰减,最后扰动消失而恢复到原来状态;
②当定态受到外界干扰时,经过一段时间后,离原来的定态越来越远,最后导致一个新的稳定的定态出现。根据热力学稳定性理论,平衡态和非平衡态线性区的非平衡定态都是稳定的,即使存在外界干扰,系统本身也能消除干扰而恢复到原来的定态。把平衡态和非平衡态线性区的定态称为热力学分支。当外界条件达到或超过阈值时,热力学分支就会变得很不稳定,一个微小的扰动都会使系统离开原来的定态,得到一种新的宏观有序的结构,这样的分支称为耗散结构分支。不稳定性的阈值是产生耗散结构不可缺少的条件。

3. 非线性

在凝固过程中,线性和非线性是凝固体系本身固有的特性,凝固体系处于线性区的定态和非平衡约束是一一对应的,即除热力学分支外无任何其他分支的存在,即使外界条件把系统驱动到远离平衡态,甚至把稳定的热力学分支变为不稳定,经过一段时间后,远离平衡也会消失,进入稳定的热力学分支。当凝固体系远离平衡态而进入非线性系统时,它的演化就不像线性系统那样单调,而具有多样性。在近平衡区,由于非线性项与线性项相比是个小量,不发挥作用,这时只存在热力学分支单调解。当非平衡约束把系统驱动到远离平衡态时,非线性项就发挥了主导作用,一个非平衡约束对应多重定态解,有的是稳定的,有的是不稳定的,在不稳定分支附近的扰动随着时间增长,最后演变到某一稳定的分支上,这里系统究竟选择哪一个稳定的分支是由涨落来完成的。凝固组织的多样性是系统内部非线性相互作用的结果。非线性相互作用通常表现为正反馈和负反馈,正反馈使系统不稳定而促进系统的发展,负反馈制约正反馈使系统趋于稳定。凝固系统演化的多样性正是正反馈和负反馈相互竞争的结果。

线性和非线性之间一个明显的区别就是叠加性有效还是无效。在线性系统中,两个不同因素共同作用的结果是每个因素单独作用结果的简单叠加;非线性系统不具有这种叠加性,它具有相干性。

4. 涨落导致有序

在凝固过程中,当非平衡约束驱使系统远离平衡态进入非线性区时,热力学分支由稳定变为不稳定,系统就会演化到一个新的耗散结构分支上。当存在两个稳定的耗散结构分支时,系统究竟选择哪一支、如何进入这一分支都是由涨落来完成的,即涨落导致有序。

定义:在凝固过程中,体系中的宏观量都是统计平均值,在某一时刻体系中宏观量的实际值并不等于其平均值,或多或少有些偏离,这些偏差就称为涨落。由于这些偏差是由随机行为所致,故涨落也是随机的。如果体系处在一个稳定的状态,这时涨落相对于平均值来说都是很小的,并且即生即灭总也长不大,即使偶然有一大涨落,也会很快地被消耗掉,所以系统总是趋于稳定态。然而在一个不稳定态附近的涨落不但不会被消耗掉,而且还会不断长大,驱使系统重新达到一个新稳定态。

在凝固过程中,外界条件驱使系统远离平衡态可以导致系统产生多次分支。假如一个系统最初处在热力学分支的第一个临界点上,系统就会变为不稳定态,通过涨落的选择和放大,进入一级耗散结构的分支上,这种耗散结构分支是稳定的。但是这种稳定性并不是一成不变的,当控制参数达到第二个临界点时,这个分支就会变得不稳定产生第二次分支,产生二级耗散结构分支,依次类推,如果系统经过第三次、第四次……、第 n 次分支,体系就会变得越来越不对称,越来越复杂,越来越有序。高级分支既包含着各种不稳定分支遗传下来

的一些性质，也包含着新选择的功能和结构，历史被“记忆”在其中，在历史的临界分叉点上，涨落对演变的前途起着决定性作用。

以上是从非平衡非线性的角度来理解凝固组织形成的物理过程，运用数学物理方法同样可以得出凝固组织的转变条件。1954年，Rutter等人首先提出成分过冷理论，解决了凝固过程中平面晶向胞晶转变的临界条件，即

$$\frac{G_L}{v} = \frac{mC_0(1-k)}{kD_L} \quad (1-2)$$

式中， G_L 是凝固界面处靠近液相一侧的温度梯度； v 是固液界面的生长速度； m 是二元合金相图中液相线的斜率； C_0 是远离固液界面处的溶质浓度； k 是凝固过程中的平衡分配系数； D_L 是液相中溶质在溶剂中的扩散率。这个公式的推导在金属学中已有介绍，这里不再赘述。

当 $\frac{G_L}{v} > \frac{mC_0(1-k)}{kD_L}$ 时，凝固的固液界面保持平面晶状态，即凝固的固液界面是稳定的，所得的组织一致性好。这点对获得高质量的单晶非常重要，也是控制半导体材料生长、获得高质量半导体单晶材料的重要理论依据。

当 $\frac{G_L}{v} < \frac{mC_0(1-k)}{kD_L}$ 时，凝固的固液界面由平面晶向胞晶转变，即凝固的固液界面是不稳定的，所得组织是胞晶，并随着凝固速度的增加，固液界面由胞晶向枝晶转变，获得枝晶组织。

1.3 典型的非平衡凝固组织

1.3.1 连续铸锭组织

连续铸锭或铸锭组织都是由三个区域组成：细等轴晶区、柱状晶区和等轴晶区，如图1-3所示。当钢液刚浇入结晶器或铸锭模时，钢液遇到冷的结晶器或铸锭模壁被激冷，产生

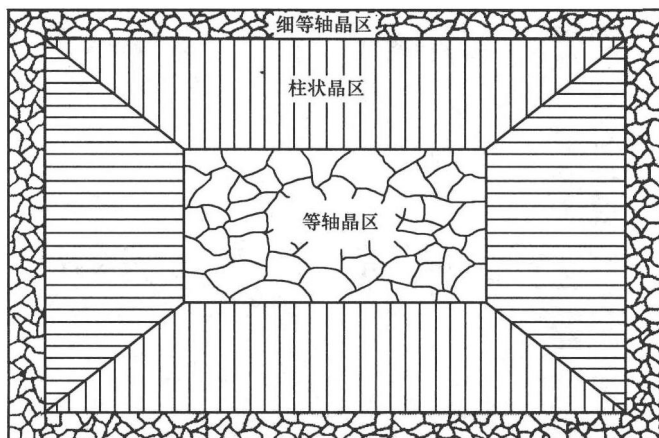


图 1-3 铸锭组织结构图

大量形核核心，形成了细的等轴晶区；接着，金属液通过结晶器或模壁向外传递热量，在固液界面前沿形成了正温度梯度，这时形成了定向凝固组织，即柱状晶区；当金属液的过热度通过模壁完全散失以后，金属液处于过冷状态，这时金属内部开始异质形核，随着核心的长大，最后凝固成粗大的等轴晶区。在等轴晶或柱状晶的交界处，存在柱状晶向等轴晶转变，这对控制连续铸锭或铸锭的凝固组织十分重要。控制连续铸锭或铸锭组织的原则是：扩大中心等轴晶区，缩小柱状晶区。要实现这一目标，必须弄清楚柱状晶向等轴晶的转变机制，关于这点在以后章节还会仔细探讨。

1.3.2 定向凝固组织

定向凝固的特点有：①一般情况下，凝固界面的温度梯度大于零（但过冷熔体也可以定向凝固）；②液态金属向外传出的热量是沿一个方向，且与固液界面的生长方向相反；③当定向凝固组织达到稳定时，固液界面的生长速度达到稳定，且与向上或向下引锭速度相等，这点与自由枝晶的生长速度不同，自由枝晶的生长速度是选择的；④定向凝固的组织有平面晶、柱状胞晶和柱状枝晶，随着固液界面生长速度的增加，凝固组织由平面晶向柱状胞晶和柱状枝晶演化，如图 1-4 和图 1-5 所示。图 1-4 是 SCN-丙酮在固液界面处速度较小时，凝固

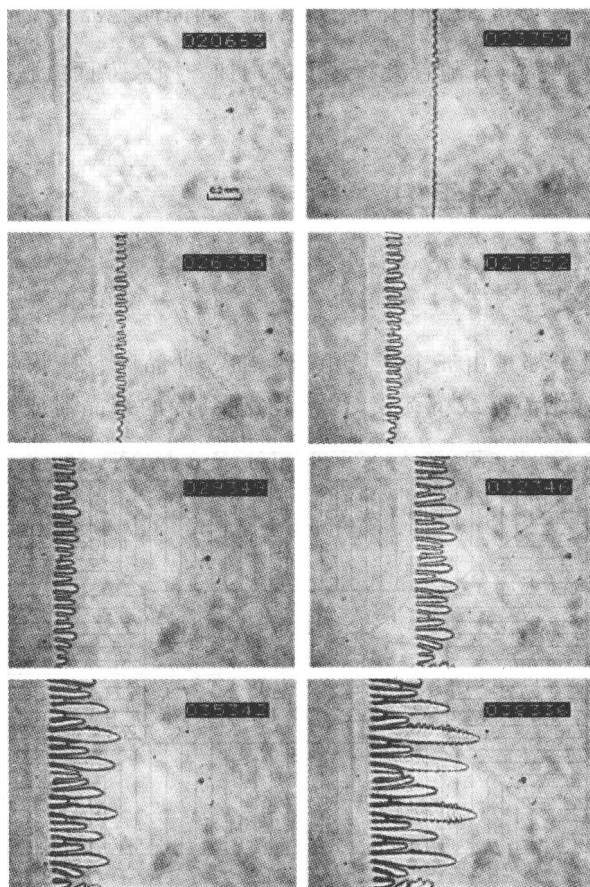


图 1-4 凝固组织由平面晶向柱状胞晶演化
(生长速度为 $2.5\mu\text{m/s}$ ，温度梯度为 7.0K/cm)

组织由平面晶向柱状胞晶演化；图 1-5 是 SCN-丙酮在固液界面处速度较大时，凝固组织由平面晶向柱状枝晶演化。

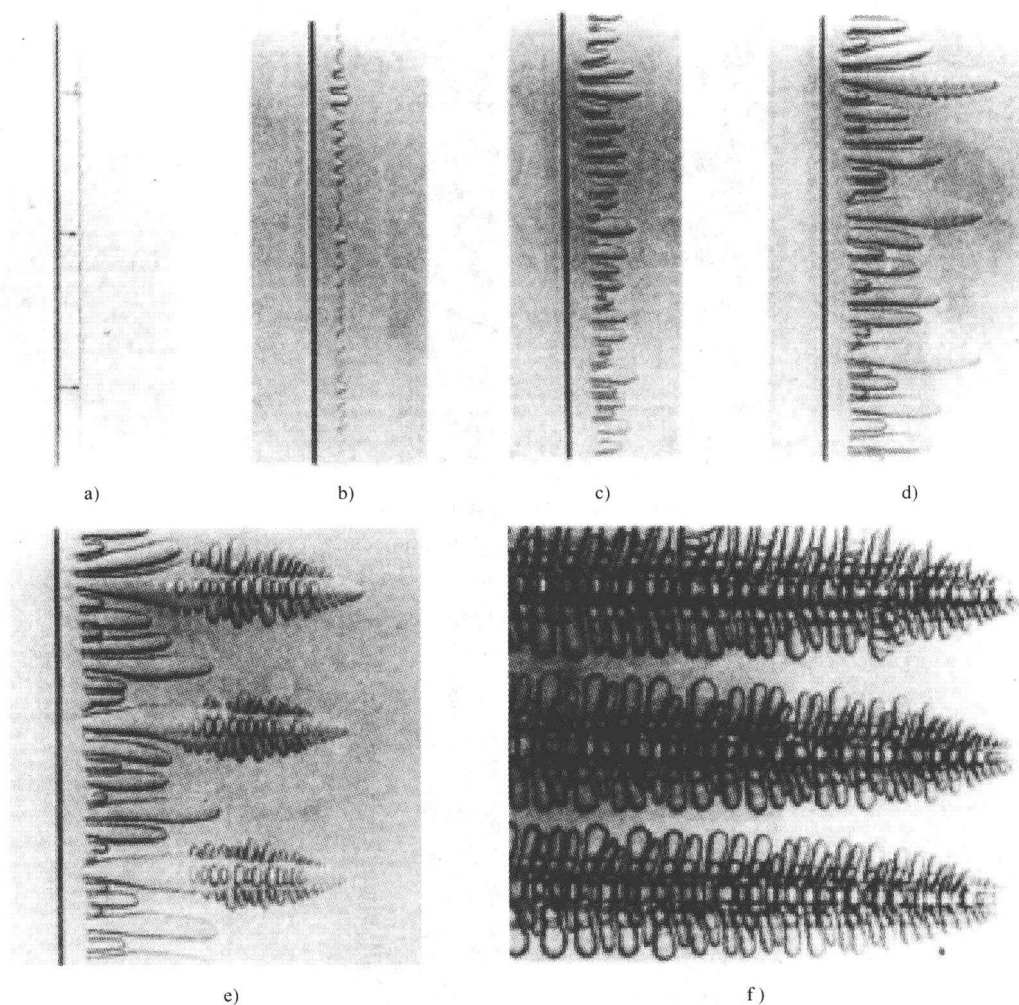


图 1-5 凝固组织由平面晶向柱状枝晶演化（生长速度为 $3.4\mu\text{m/s}$ ，温度梯度为 6.7K/mm ）

1.3.3 对流对凝固组织的影响

对流对凝固组织的影响非常大，在过热熔体中，对流能促进固液界面的稳定。如在定向凝固过程中，当平界面受到外界的扰动，如果固液界面前沿加强制对流，固液界面会重新回到平界面状态，如图 1-6 所示。在固液界面前沿加强制对流时，迎流的一面固液界面不产生枝晶或延迟产生枝晶，背流的一面将会先产生枝晶，如图 1-7 所示。20 世纪 80 年代，人们研究凝固理论时没有考虑对流对凝固组织的影响，如在以后章节中阐述的临界稳定性理论、微观可解理论、界面波理论等。最近十多年，人们发现了一些新的凝固组织，如在胞晶合金中发现的振荡组织，如图 1-8 所示；在共晶合金中发现的周期性凝固组织，如图 1-9 所示。这些新型凝固组织都与对流有关，它们的发现，将促使新的凝固理论诞生。

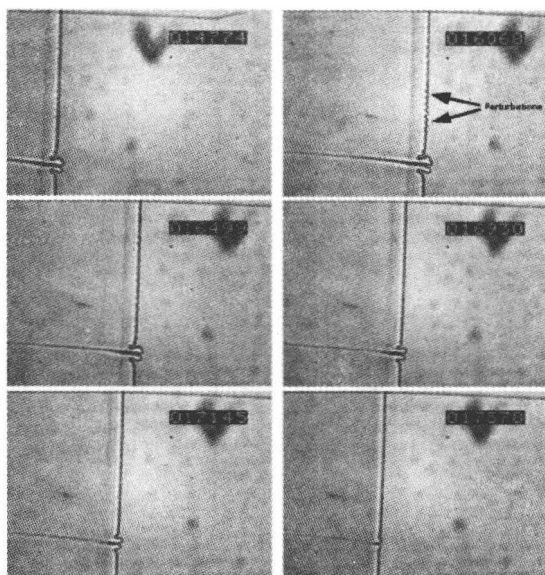


图 1-6 对流对平界面稳定性的影响
(对流的方向从上向下)

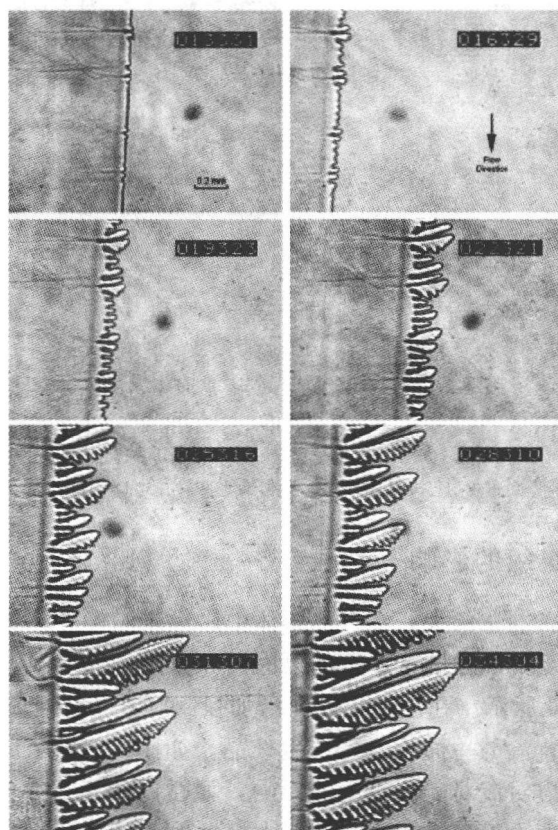


图 1-7 对流对枝晶固液界面稳定性的影响
(对流的方向从上向下)

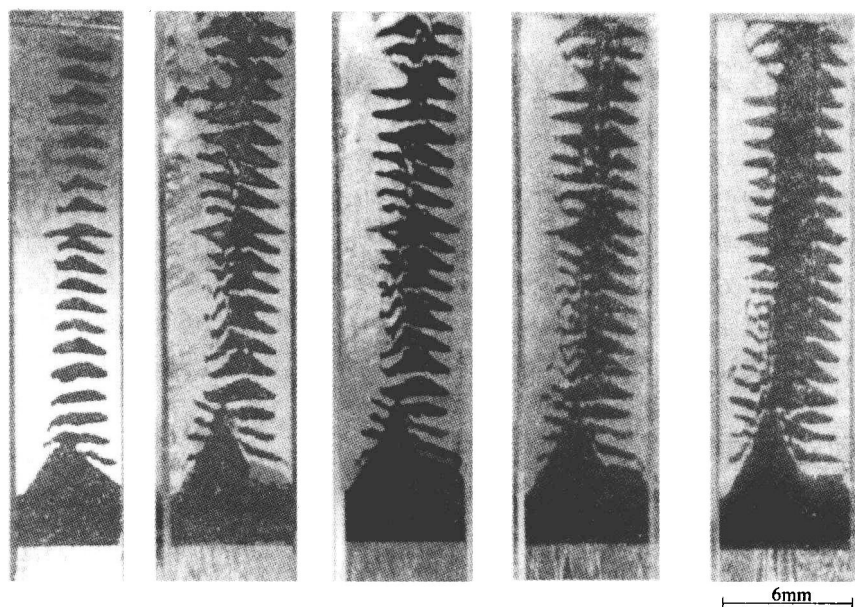


图 1-8 定向凝固 Sn-Cd 合金的振荡凝固组织——Tree-like 凝固组织
(凝固速度为 $3\mu\text{m/s}$, 温度梯度为 13.5K/mm)

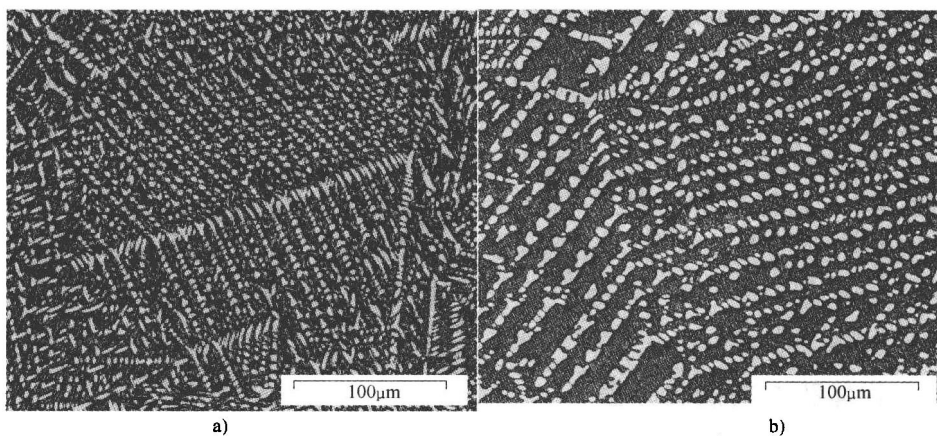


图 1-9 Al-La 合金在金属模和石墨模中的周期性凝固组织

思考题

1. 什么是平衡凝固和非平衡凝固？凝固的基本含义是什么？
2. 什么是线性凝固和非线性凝固？线性凝固和非线性凝固的本质区别是什么？
3. 凝固的组织有哪几种？分别说出其定义。
4. 什么是溶质再分配？产生溶质再分配的原因是什么？
5. 熔体的流动是什么原因产生的？试分析流动可能对凝固组织的影响。
6. 查最近几年的文献资料，看有无发现新的凝固组织，若有，请阐述其形成的原因。

第 2 章 过冷熔体凝固的基本理论

在金属凝固过程中, 存在两种情况: 一种是熔体的整体温度低于其熔点温度, 过冷熔体内部先形核, 接着核心长大形成球晶, 球晶继续长大, 由于表面各向异性的作用, 产生了等轴胞晶和等轴枝晶; 另一种是熔体的整体温度高于其熔点温度, 此时熔体在铸型壁处开始形核, 其传热方向垂直于铸型壁, 晶体生长方向与传热方向相反, 因此形成一排柱状晶, 即定向凝固组织。本章先讨论过冷熔体中球晶生长理论和对流对球晶生长的影响规律。

2.1 凝固过程中数学物理模型的建立

溶液或熔体的凝固过程涉及许多物理效应的相互作用。固液界面将整个溶液或熔体分为固相和液相, 它是一个活动的自由边界。相变过程中的潜热从界面释放出来, 结果在界面附近出现了温度边界层。在界面两侧, 密度是不同的, 材料因凝固而收缩, 界面附近产生对流。

如果溶液不是纯物质的而是含溶质的, 则界面会发生溶质富集成现象, 在界面附近导致浓度边界层出现。在很大程度上, 温度边界层和浓度边界层决定了界面的形态不稳定性, 决定了固体的最终微结构。许多凝固过程是纯扩散效应和热力学非平衡效应、结晶的各向异性效应以及熔体中对流效应的耦合作用。

在定向凝固过程中, 人们观察到移动的固液界面不总是平的, 而是弯曲的。当凝固速率很小时, 固液界面处于局部平衡状态, 可用 Mullins-Sekerka 形态不稳定性理论确定界面的形态稳定性。在中等凝固速度下, 会形成枝晶列。随着凝固速率增加, $v_T \approx 1 \sim 10\text{m/s}$, 在固液界面就会出现非平衡微细结构, 在实验中会观察到带状组织。随着凝固速率增加, 带状组织消失, 得到没有溶质偏析的固体, 这时固液界面的形态稳定性又可以按照 Mullins-Sekerka 形态不稳定性理论加以判定。这表明在高的凝固速率下, 凝固系统中固液界面的热力学平衡状态被破坏, 凝固系统处于非平衡状态。

2.1.1 在相体积内的控制方程

凝固过程涉及能量输送、质量输送和动量输送, 以及在界面上能量守恒和质量守恒等界面条件。

假设在熔体内任意取一块控制体积 $\Omega(t)$ (见图 2-1), $\partial\Omega$ 为其边界, 随着熔体的运动, 这块体积的熔体将会变形与移动, 物质体积 $\Omega(t)$ 及其边界 $\partial\Omega(t)$ 在熔体内随时间演化示意图见图 2-1, 流入控制体积 $\Omega(t)$ 的热量为

$$Q = - \int_{\partial\Omega} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS$$

流入控制体积的热量必然使得内能增加, 根据能量

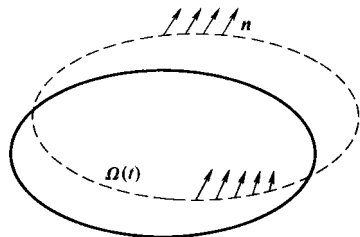


图 2-1 物质体积 $\Omega(t)$ 及其边界 $\partial\Omega(t)$ 在熔体内随时间演化示意图