

第四章 金属的凝固加工

4.1 概述

4.2 凝固过程中的传质

4.3 单相合金的凝固

4.4 界面稳定性与晶体形态

4.5 多相合金的凝固

4.6 凝固组织与控制

20世纪金属凝固理论的进展

(1) 经典凝固理论

- 20~30 年代——Tammann结晶理论
- 40年代——Chvorinov 平方根定律
- 50年代——Chalmers , Tiller , Jackson and Rutter , 成分过冷理论
- 60年代——Jackson and Hunt , 共晶生长理论
- 70年代——Flemings , 局部溶质再分配理论
- 80年代——Aziz , 快速凝固条件下的溶质再分配模型
- 90年代——Kurz and Trivedi , 从极慢速凝固到快速凝固的统一模型

20世纪金属凝固理论的进展

(2) 近20年的主要成就

- 特种条件下的凝固规律
 - 快速凝固、极低速凝固
 - 微重力凝固、超重力凝固、超高压凝固
- 凝固过程的计算机数值模拟与仿真
 - 凝固过程温度场的模拟仿真
 - 金属液充型过程流场的模拟仿真
 - 凝固过程应力场的模拟仿真
 - 凝固组织的模拟仿真

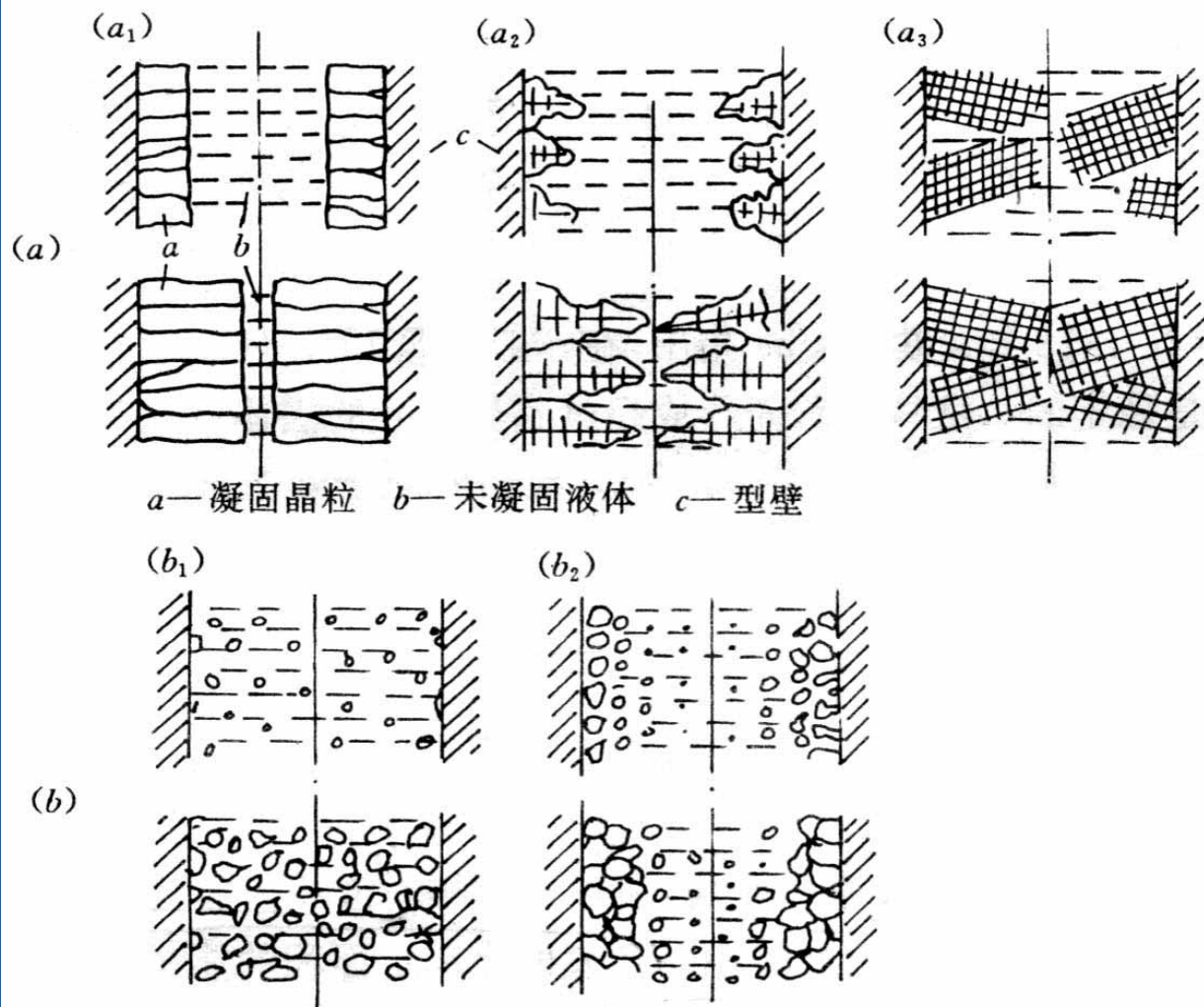


图 5-3 五种典型的凝固类型

(a) 外生式凝固

(a₁)——光滑壁凝固; (a₂)——粗糙壁凝固 (a₃)——海绵状凝固

(b) 内生式凝固

(b₁)——糊状凝固; (b₂)——壳状凝固

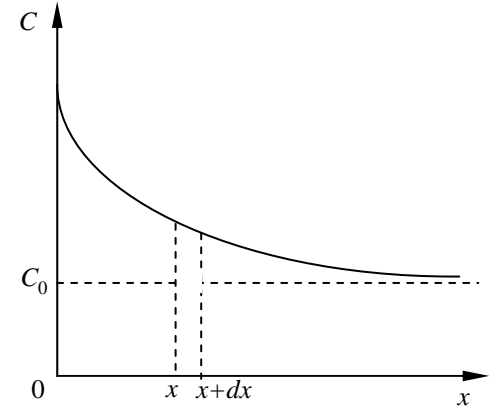
Fick扩散第一定律

$$J_x = -D \frac{dC}{dx}$$

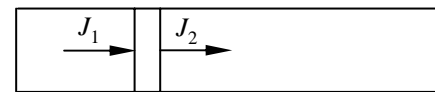
Fick扩散第二定律

$$J_1 - J_2 = \frac{dm_1 - dm_2}{A dt} = D \left[\left(\frac{dC}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dC}{dx} \right)_x \right]$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$



a) 浓度分布



b) 扩散通量

一维动态稳定温度场

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$x = x' + Rt$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} - R \frac{\partial C}{\partial x'}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial x'^2}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x'^2} + R \frac{\partial C}{\partial x'} = 0$$

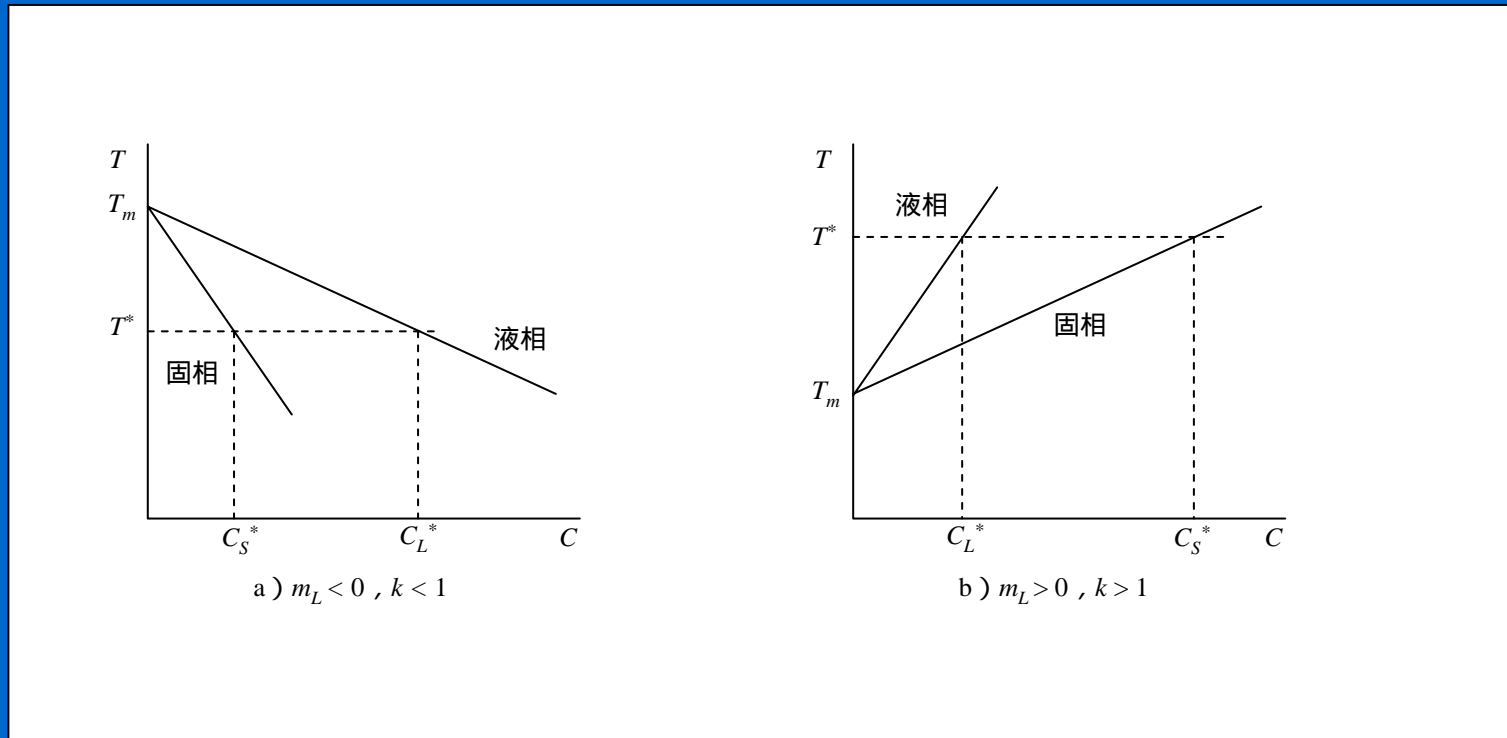
凝固和传质过程的有关物理量

- 扩散系数 D
- 溶质平衡分配系数 k
- 液相线斜率 m_l
- 液相温度梯度 G_l
- 长大速度 R

扩散系数 D

- 物质在介质中传输能力的度量。
- 原子的扩散系数：
 - 在液体金属中约为 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ 数量级；
 - 在固体金属中约为 $10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ 。
- 无限扩散或充分扩散：扩散系数趋于无穷大，为理想情况。
- 有限扩散：扩散系数只能是某一有限的数值。

溶质平衡分配系数 k



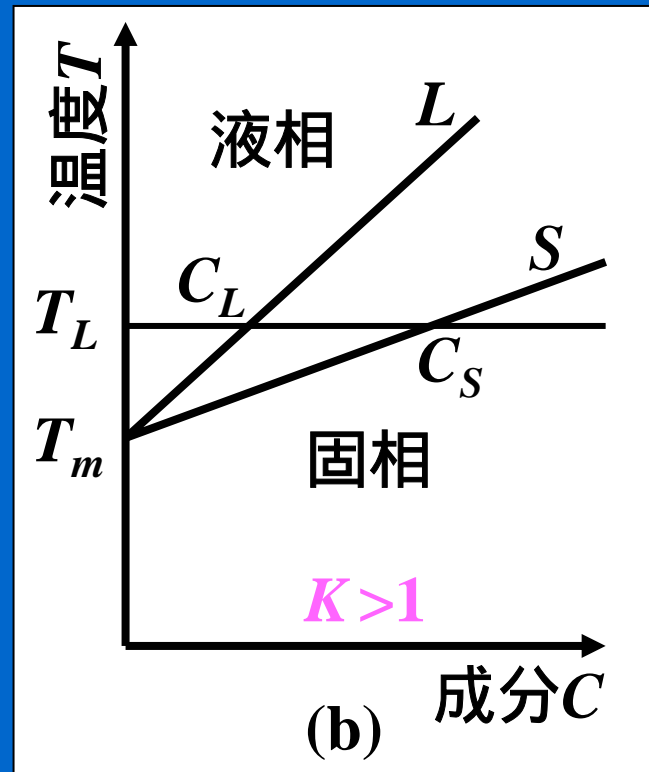
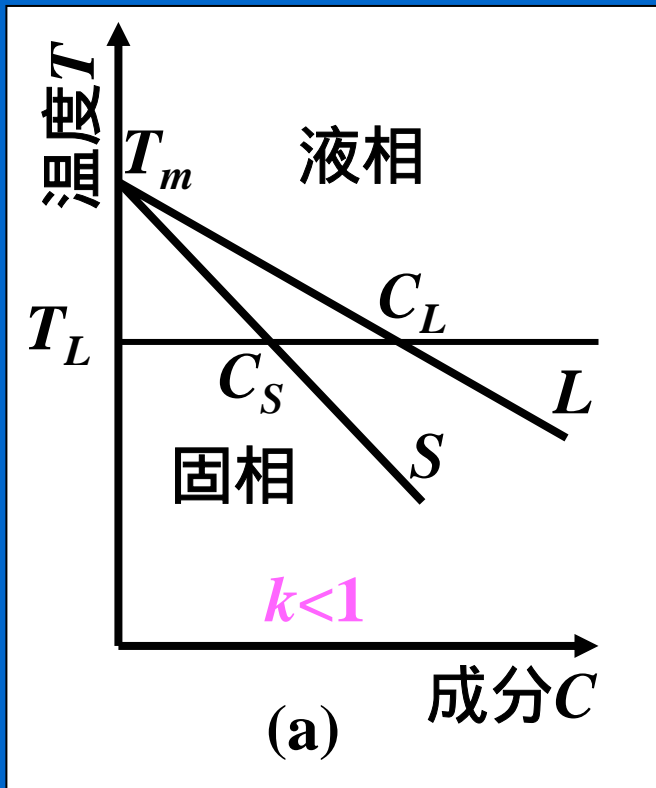
$$k = \frac{\text{温度 } T \text{ 时 } S / L \text{ 界面处固相中溶质的浓度}}{\text{同一温度下 } S / L \text{ 界面处液相中溶质的浓度}} = \frac{C_S^*}{C_L^*}$$

溶质平衡有效分配系数 k_E

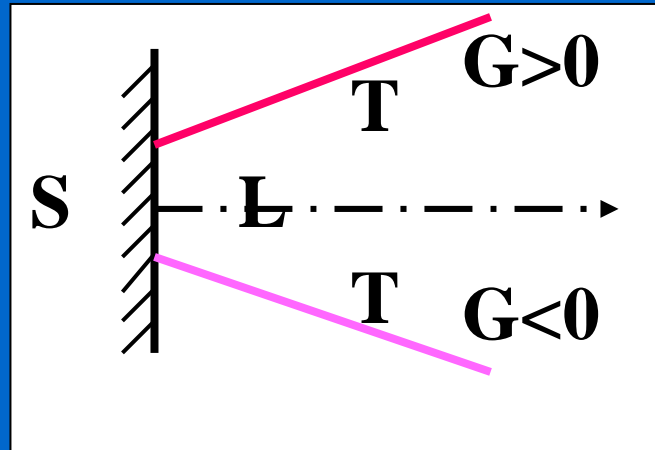
$$\text{有效分配系数 } k_E = \frac{\text{所形成的固体的瞬时成分}}{\text{当时液体的平均成分}} = \frac{C_S^*}{\bar{C}_L}$$

液相线斜率 m_L

$$m_L = \frac{dT}{dC} = \frac{T_L - T_m}{C_L}$$



温度梯度 G



- 单晶体长大： $G \sim$ 摄氏几度/cm；
- 铸件及铸锭： $G \sim$ 几十度/cm；
- 焊接熔池凝固： $G \sim$ 几百度/cm。
- 激光加工： $G \sim$ 上千度/cm

凝固速度 R

- 凝固速度是指固-液界面向液相中推进速度。
- 有时凝固速度是指界面上几点的平均速度，有时是指界面上某一特定区域的速度。
- 凝固速度通常表示为 cm/s 或 cm/h 。

稳定传质过程的一般性质

稳态定向凝固液体溶质分配特征微分方程

的通解：
$$C_L = B_1 \exp\left(-\frac{R}{D_L} x\right) + B_2$$

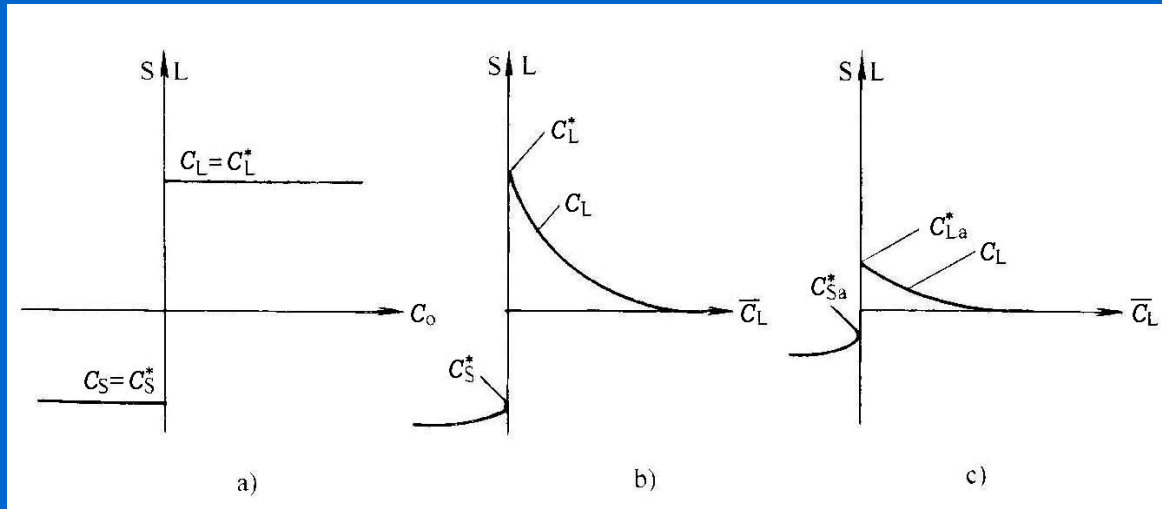
边界条件
$$\begin{cases} \left. \frac{\partial C_L}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{R}{D_L} C_L^* (1-k) \\ C_L \Big|_{x \rightarrow \infty} = C_S^* \end{cases}$$

$x = 0$ 时， $C_L = C_L^*$ ，有 $B_1 + B_2 = C_L^*$

$x \rightarrow \infty$ 时， $C_L = C_S^*$ ，有 $B_2 = C_S^*$ ， $\therefore B_1 = C_L^* - C_S^*$

因此，特解为
$$\frac{C_L - C_S^*}{C_L^* - C_S^*} = \exp\left(-\frac{R}{D_L} x\right)$$

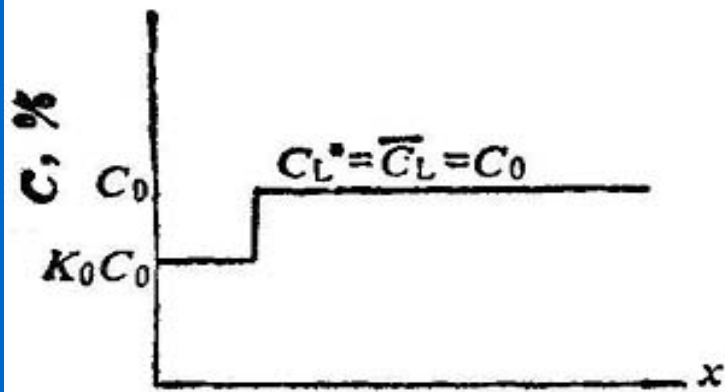
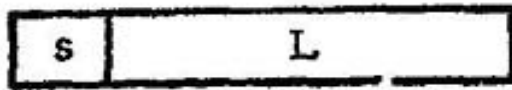
4.3 单相合金的凝固



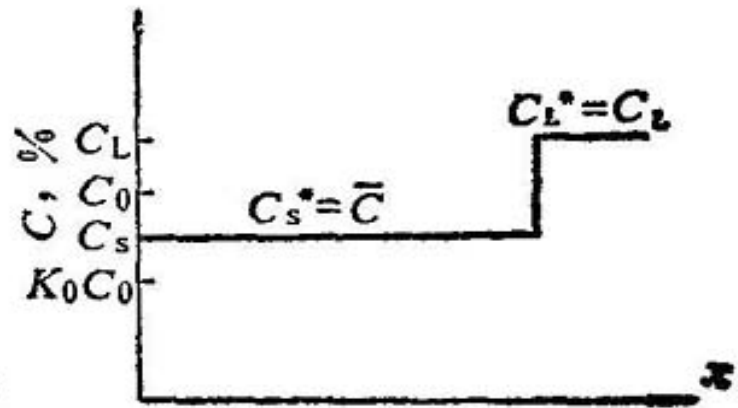
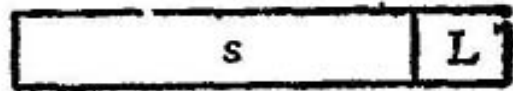
- 1 平衡凝固
- 2 固相无扩散，液相充分扩散（完全混合）
- 3 固相无扩散，液相只有扩散无对流
- 4 固相无扩散，液相有扩散并有对流

1. 平衡凝固

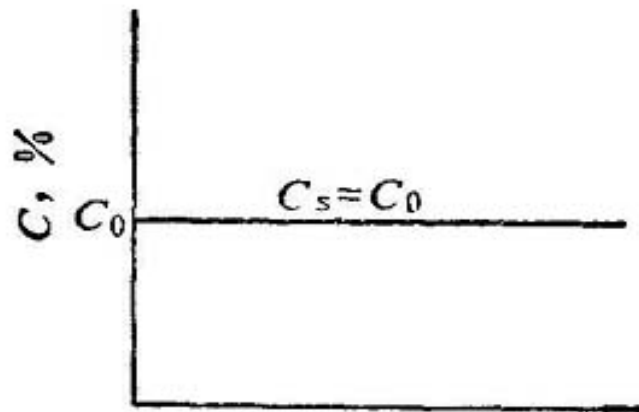
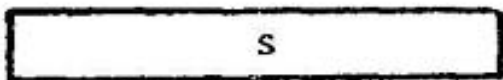
- 平衡凝固：在液相和固相中的溶质完全扩散均匀。
- 在实际生产中，平衡凝固条件是不可能遇到的。当具备 $R^2 \ll D_S/t$ 的条件时，可按平衡凝固处理。其中， R 为凝固速度， D_S 为溶质在固相中的扩散系数， t 为时间。
- 在金属学或金属物理中根据相图所讨论的凝固均为平衡凝固。



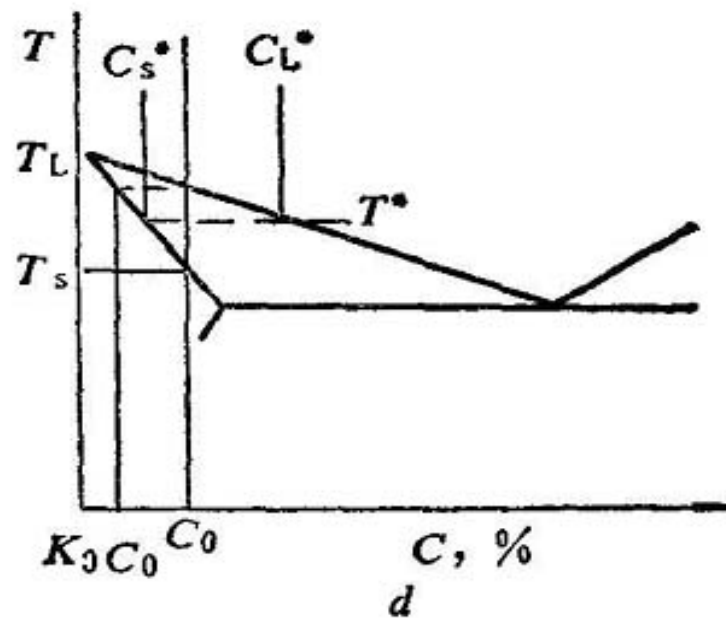
a



b



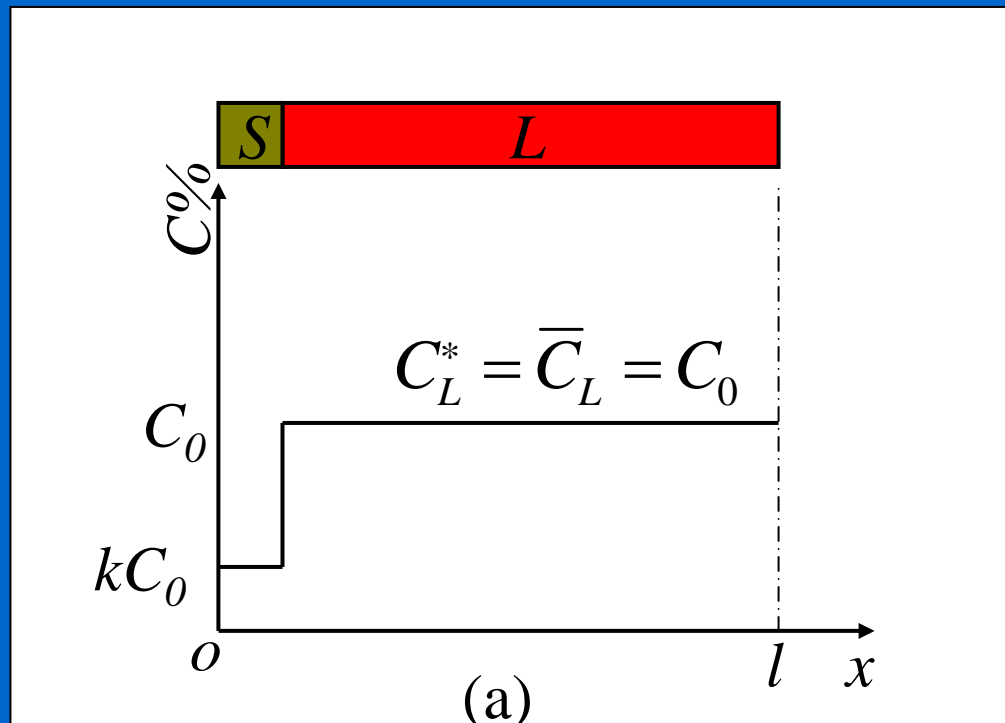
c



d

平衡凝固

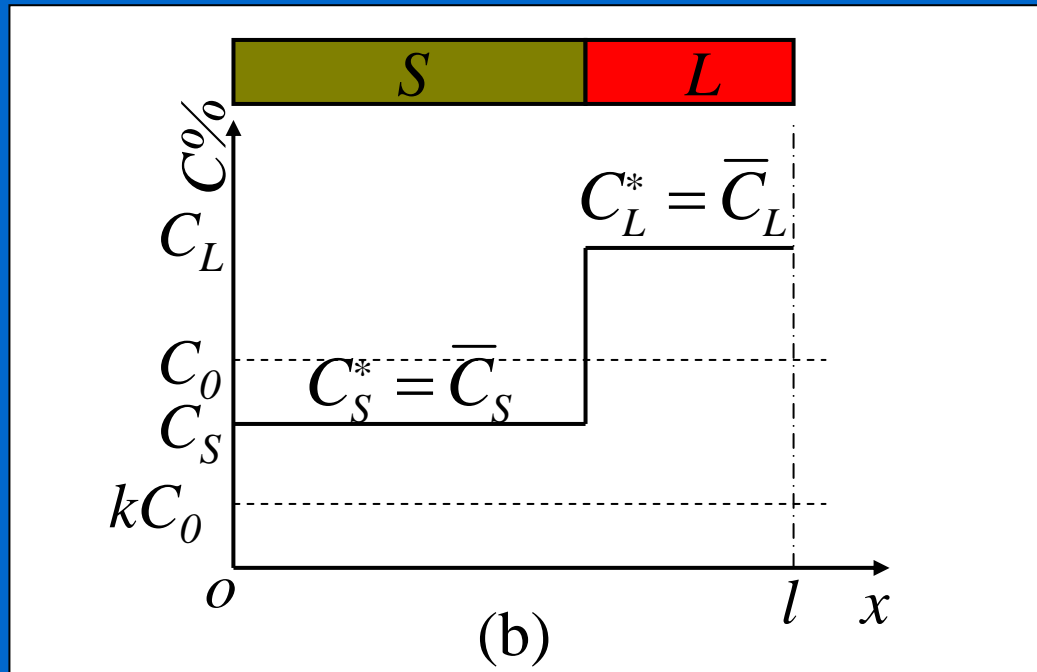
合金原始成分为 C_0 ，平界面方式凝固。
在 T_L 温度时，开始形成的固体成分为 kC_0 （见
下图a），此时固相的溶质含量低于 C_0 ，多余的
溶质从界面处排走，向液相中扩散。



平衡凝固

在温度 T^* 时， C_S^* 与 C_L^* 平衡，由于固相和液相中溶质的扩散是充分的（见下图b），此时整个固相的成分都变成 C_S^* ，而整个液相成分都变成 C_L^* ，即：

$$C_S^* = \bar{C}_S ; C_L^* = \bar{C}_L$$



平衡凝固

设 f_S 、 f_L 分别表示固相和液相的体积(或重量)分数，则平衡凝固下的杠杆定律：

$$\bar{C}_S f_S + \bar{C}_L f_L = C_0$$

$$f_S + f_L = 1$$

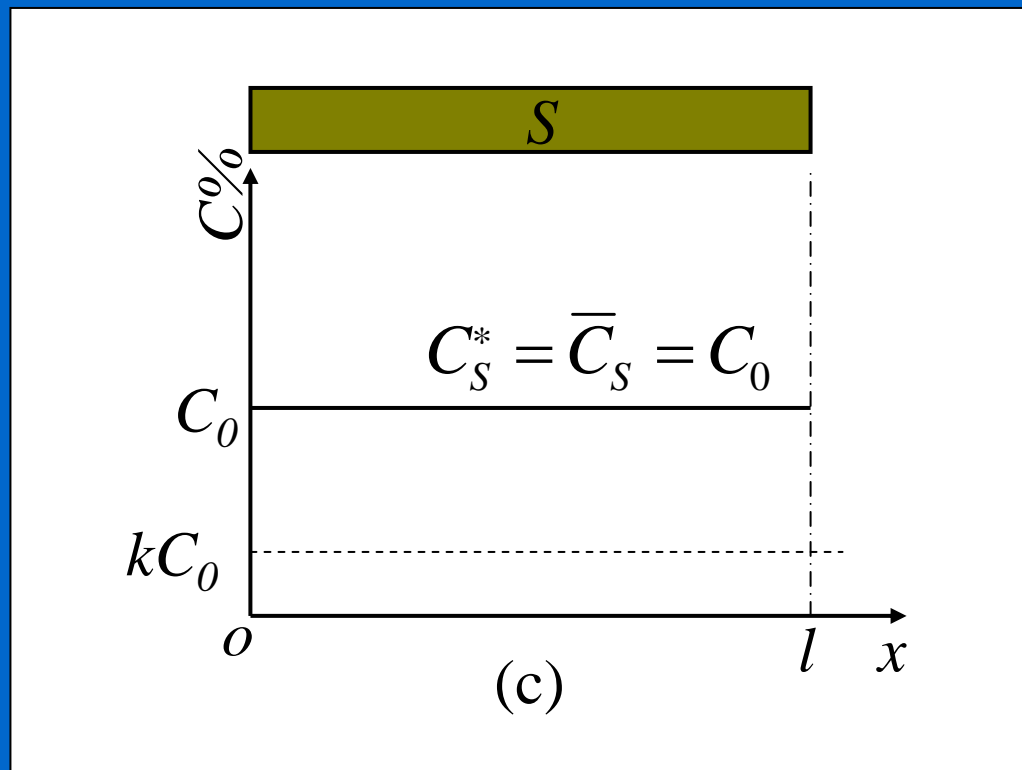
$$\bar{C}_S f_S + \frac{\bar{C}_S}{k} (1 - f_S) = C_0$$

$$\bar{C}_S = \frac{k C_0}{1 - (1 - k) f_S}$$

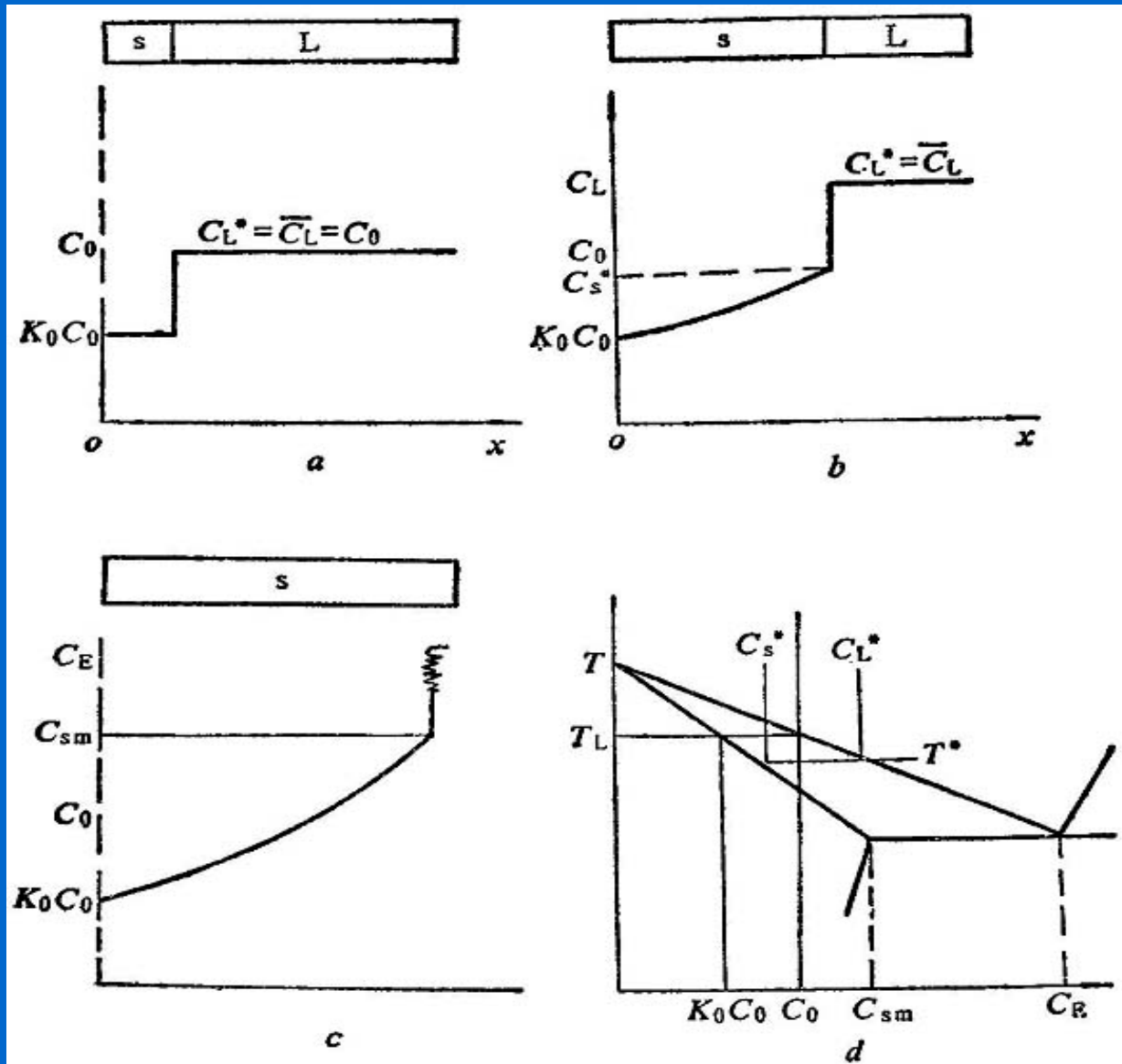
$$\bar{C}_L = \frac{C_0}{k + (1 - k) f_L}$$

平衡凝固

最后，当温度下降到 T_S 时，合金完全凝固成为 C_0 成分的均一固相（见下图c）。



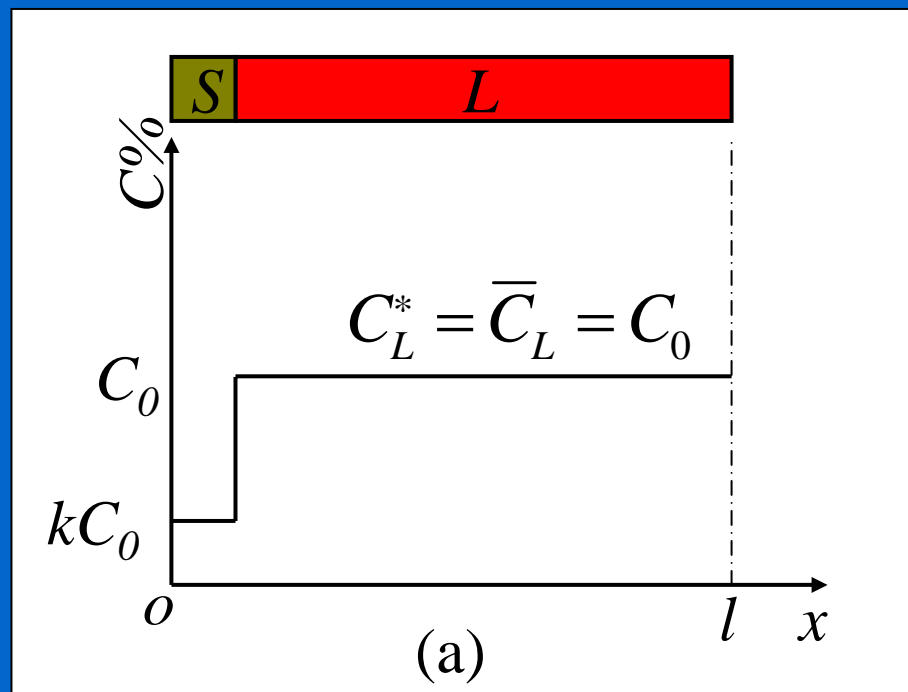
2. 固相无扩散、液相完全混合



2. 固相无扩散、液相完全混合

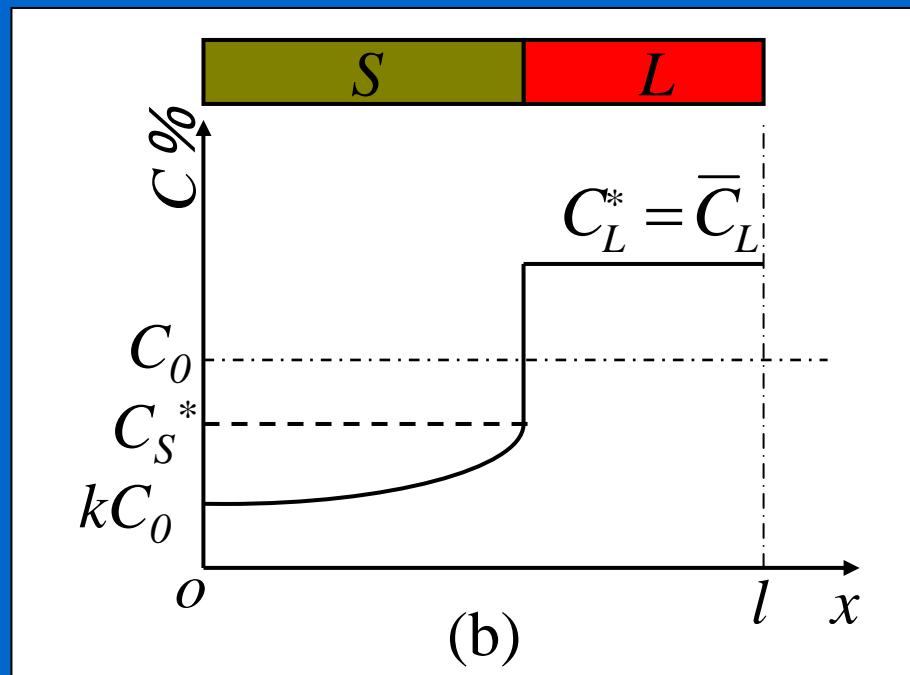
液体合金原始成分 C_0 ，装入长 l 的容器中，并令其从一端进行凝固。

温度为 T_L 时，开始形成少量固相，成分为 kC_0 （见下图a）。



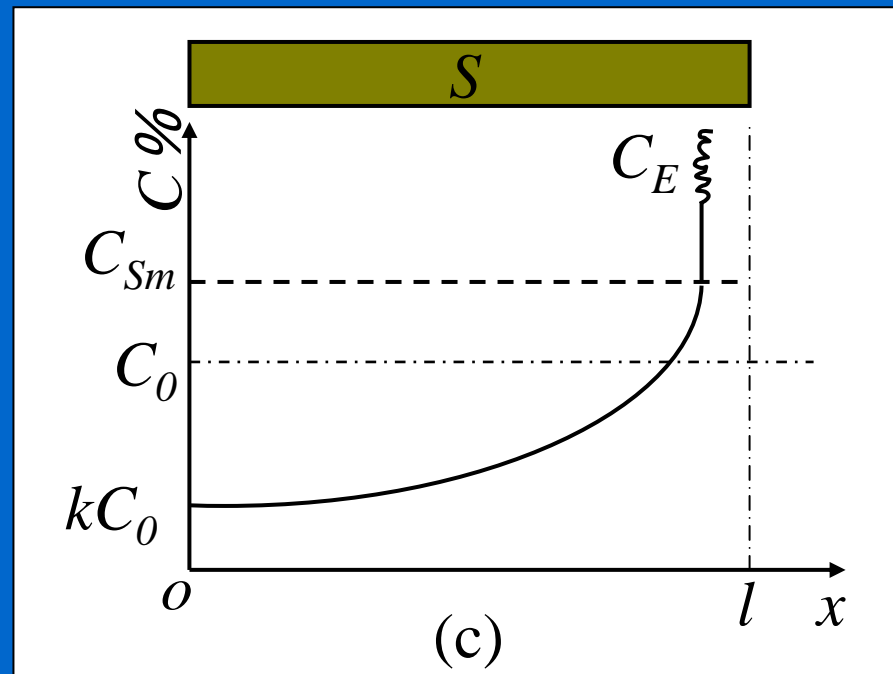
2. 固相无扩散、液相完全混合

当温度降至 T^* 时，固相成分 C_S^* 与液相成分 C_L^* 平衡，由于固相中无扩散，所以，开始时凝固的固相成分不变，仍为 kC_0 ，沿着晶体长大方向，固相成分的变化如相图所示的斜线部分；而液相由于完全混合，则平均成分： $\bar{C}_L = C_L^*$



2. 固相无扩散、液相完全混合

随着固相分数 f_S 的增加(或 f_L 的减少), 无论 C_S^* 还是 C_L^* 都要增加。之所以形成这种情况是由于固相中没有扩散。比如图b所示, 甚至在温度降低到共晶温度时, 仍有液相存在, 最后将凝固成共晶组织。



非平衡杠杆定律 - Scheil方程

根据质量守恒原则:

$$(C_L - C_S^*)df_S = (1 - f_S)dC_L$$

$$C_L^* = \frac{C_S^*}{k}$$

$$dC_L = \frac{1}{k}dC_S^*$$

$$C_S^* \left(\frac{1}{k} - 1 \right) df_S = (1 - f_S) \frac{1}{k} dC_S^*$$

$$(1 - k)C_S^* df_S = (1 - f_S)dC_S^*$$

Scheil方程:

利用初始条件 $f_S = 0$ 时 $C_{S^*} = kC_0$ ，积分得

$$C_S^* = kC_0 (1 - f_S)^{(k-1)}$$

$$C_L = C_L^* = C_0 f_L^{(k-1)}$$

Scheil方程式虽然是在一种极限情况下（液相中完全混合）推导出来的，但下面我们将会知道，其适用范围还是比较宽的，因此，它将成为研究晶体长大过程中溶质分布的基础。

Scheil公式与实际结果的偏差

下列三个原因造成：

- (1) 固相存在有扩散，液相中的扩散是有限的；
- (2) 有小枝晶溶化现象，即呈非平面凝固；
- (3) 因有结晶潜热析出，使固相溶解或析出。

3. 固相无扩散、液相只有扩散无对流

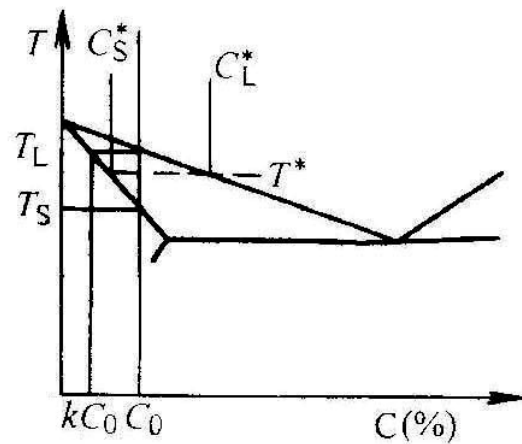
1) 铸件无限长

2) 铸件有限长

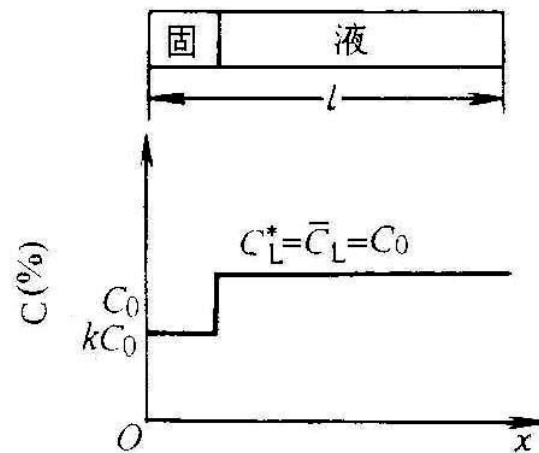
1) 铸件无限长

原始成分 C_0 的合金单方向平界面凝固。开始凝固的固体成分为 kC_0 。

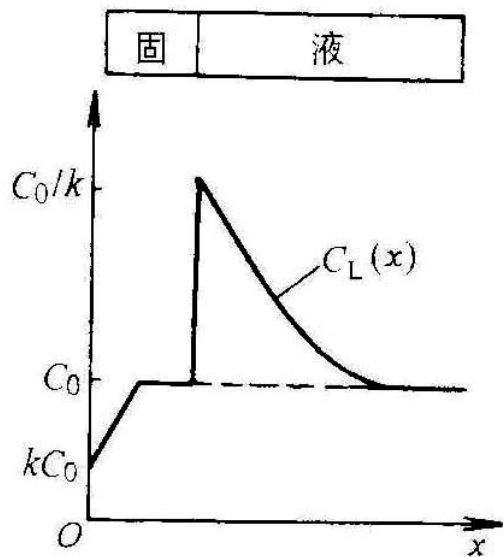
凝固时S/L界面上排出的溶质通过扩散在液相中缓慢地运动，由于扩散有限，所以在S/L界面前沿出现一个溶质原子富集区。由于液体无限长，在远离S/L界面处的液相成分没有明显的改变，仍然为 C_0 。



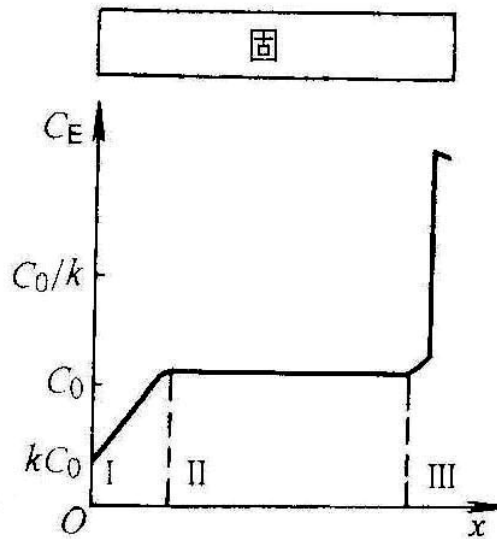
a) 相图



b) 凝固初始



c) 凝固过程中

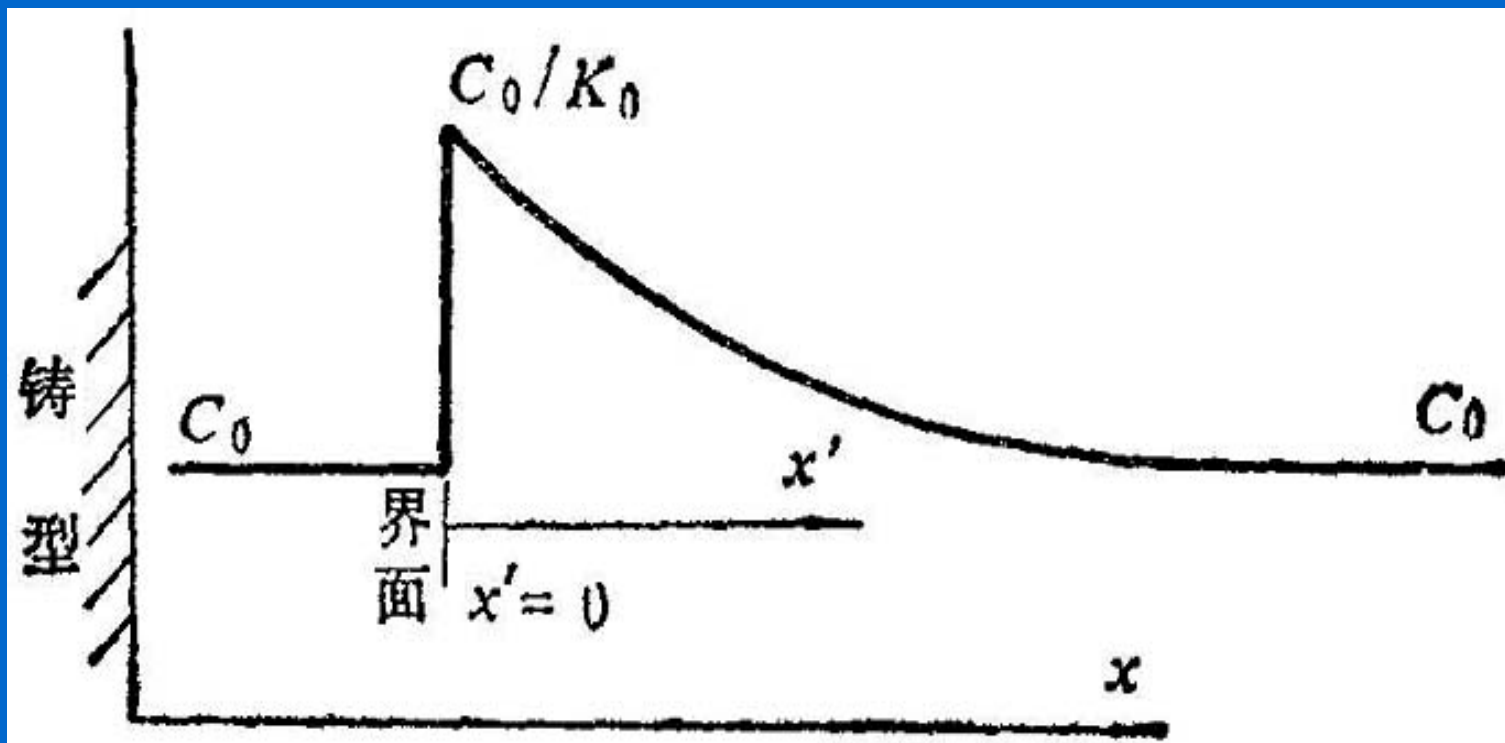


d) 凝固终了

固相无扩散、液相只扩散无对流

稳态时：固相成分为 C_0 ，界面处液体成分为 C_0/k ，凝固在固相线温度下 T_S 进行。

稳定态时的溶质分布如下图所示。



固相无扩散、液相只扩散无对流

——稳态下液相溶质分布特征方程

稳态下溶质分配特征方程：
$$R \frac{\partial C_L}{\partial x'} + D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} = 0$$

通解为：
$$C_L = A + B \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right)$$

边界条件为
$$\begin{cases} \text{当 } x' \rightarrow \infty \text{ 时, } C_L = C_0 \\ \text{当 } x' = 0 \text{ 时, } C_L = C_0/k \end{cases}$$

于是，特解为：
$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-k}{k} \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right) \right]$$

固相无扩散、液相只扩散无对流 ——特性距离

$$\text{稳态 } C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-k}{k} \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right) \right]。$$

$x' = \frac{D_L}{R}$ 时， $(C_L - C_0)$ 值降到最大值 $\left(\frac{C_0}{k} - C_0\right)$ 的 $\frac{1}{e}$ 。

取 $\delta = \frac{D_L}{R}$ ，称为特性距离，单位 $\frac{\text{cm}^2/\text{sec}}{\text{cm}/\text{sec}} = \text{cm}$ 。

在 D_L 一定的情况下， R 越大，特性距离 δ 越小。

特性距离在单晶生成与制备时具有重要的意义！

固相无扩散+液相只扩散无对流 ——初始过渡区内溶质浓度变化

假设进入稳态前固相中溶质的贫乏总量与刚刚进入稳定时液相中溶质富集量相等，得到的初始过渡区内溶质分布表达式为：

$$k \text{ 很小时} : C_s = C_0 \left[1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{kRx}{D_L}\right) \right]$$

k 很小时特性距离为 D_L/Rk ，该距离处形成的固体成分升到最大值的 $[1-(1/e)]$ 倍，是稳态时数值的67%。

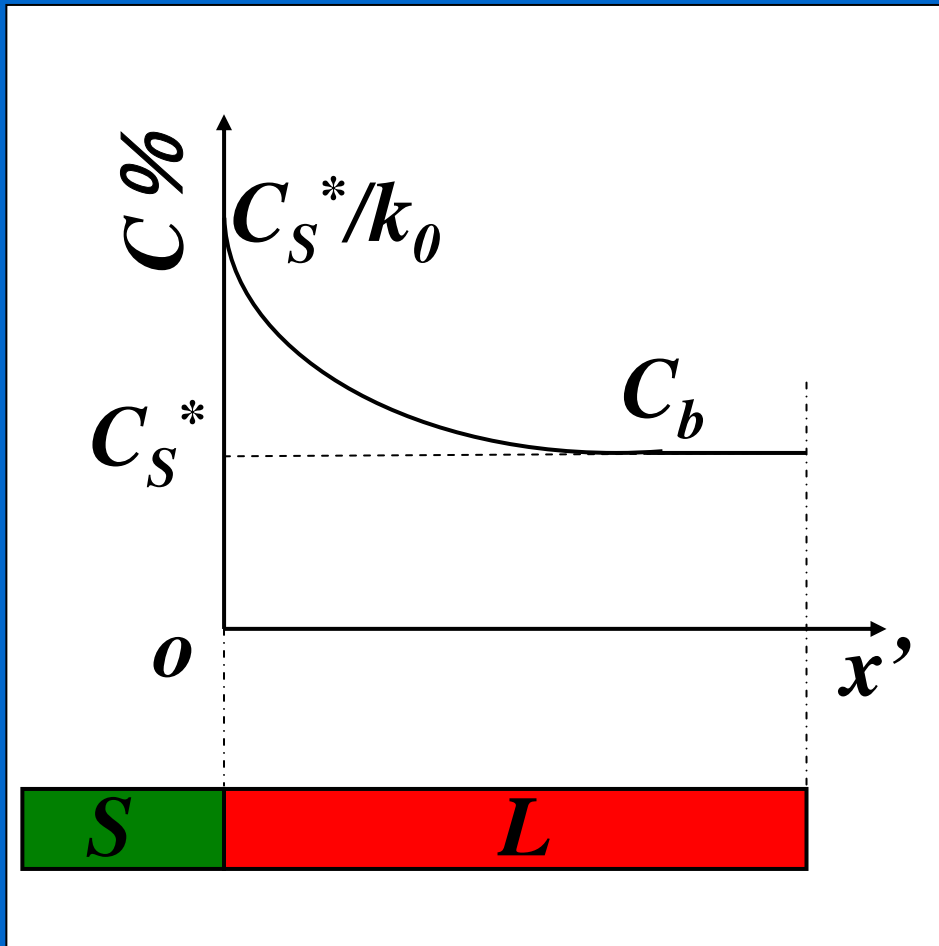
固相无扩散、液相只扩散无对流

——初始过渡区长度

$$k \text{ 很小时} : C_S = C_0 \left[1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{kRx}{D_L}\right) \right]$$

从上式可以粗略地估计出初始过渡区的长度为 $4D_L/(kR)$ 。例如，设 $k=0.1$ ， $R=10^{-2}\text{mm/s}$ ； $D_L=5 \times 10^{-3}\text{mm}^2/\text{s}$ ，则达到稳定态具有约98% C_0 的溶质浓度所需要的过渡区近似距离为20mm。由上式知，初始过渡区的长度随长大速度 R 的增大而减小，与此同时，合金的 k 值越小，则初始过渡区的距离越长。

2) 铸件有限长



凝固时，离开S/L界面较远处的浓度为 C_b ，称之为主体浓度，其值随 C_S^* 的升高而升高。

凝固过程中，随着 f_S 的增加， C_S^* 不断升高，S/L界面处的 $C_L^*(=C_S^*/k)$ 也按分配比不断升高。

铸件有限长

溶质平衡：

$$(C_L^* - C_S^*)df_S = (1 - f_S)dC_b$$

利用 $dC_b = dC_S^*$, $C_L^* = C_S^*/k_0$ 得到：

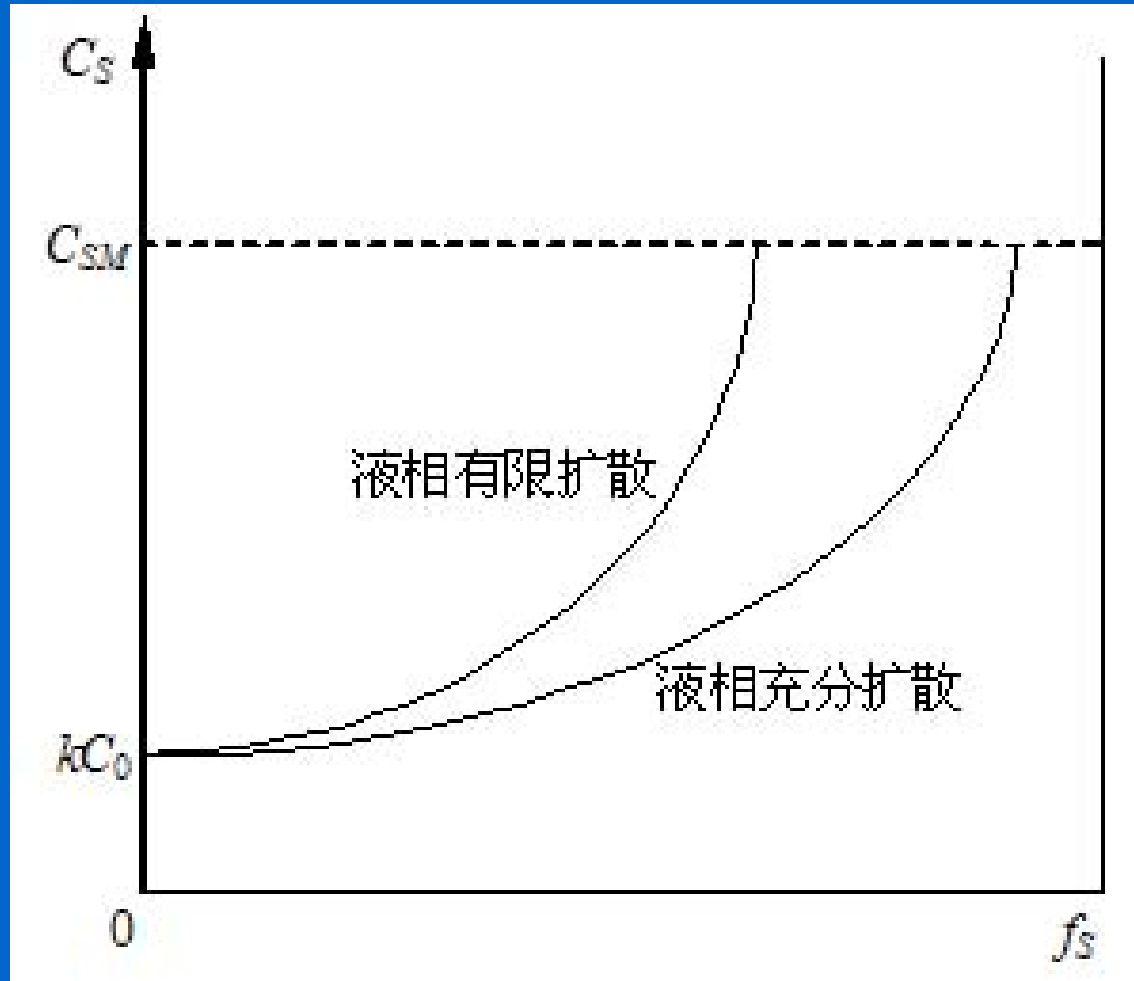
$$(1/k - 1)C_S^*df_S = (1 - f_S)dC_S^*$$

初始条件：当 $f_S = 0$ 时 , $C_S^* = kC_0$

积分得：

$$C_S^* = kC_0 (1 - f_S)^{\left(1 - \frac{1}{k}\right)}$$

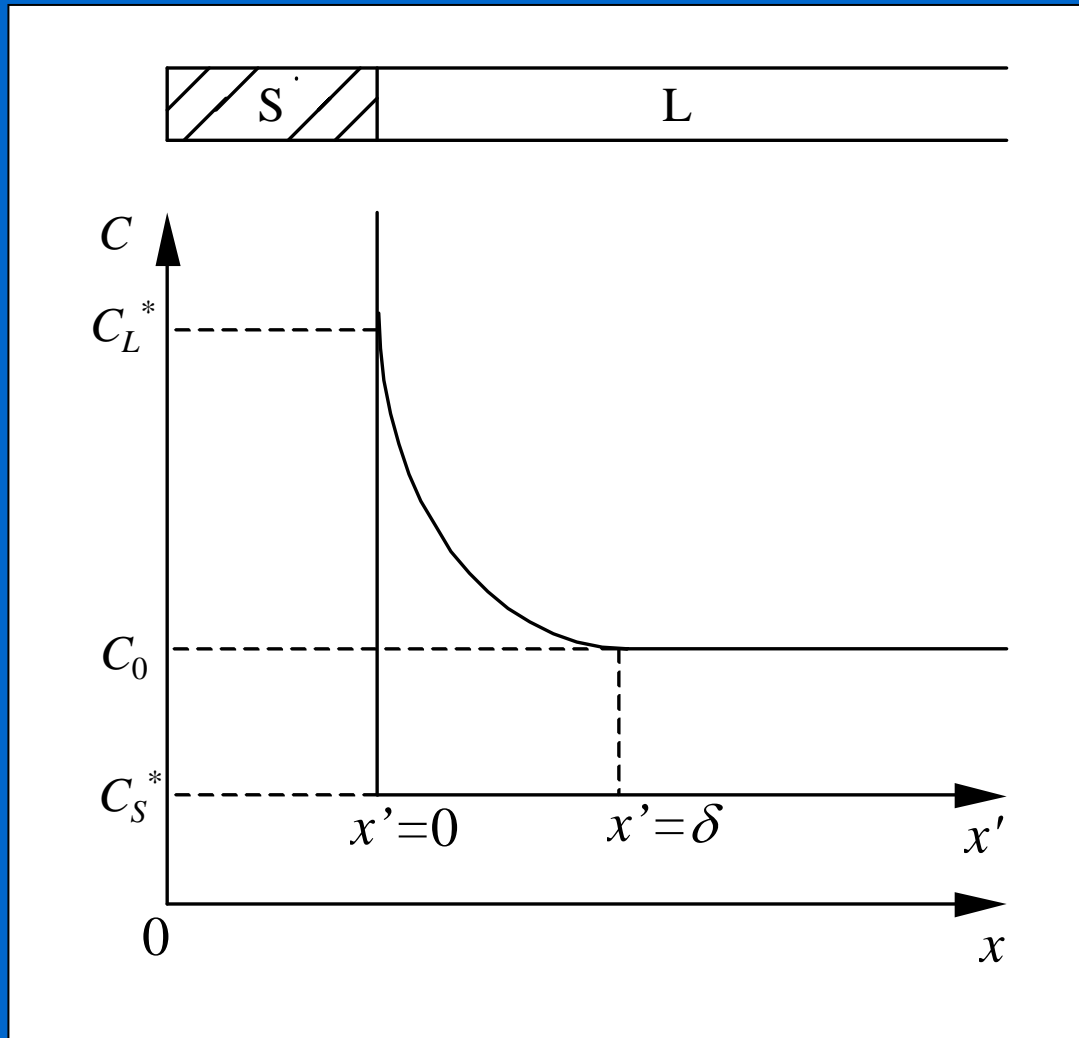
液相有限扩散和有对流无限扩散时凝固后的溶质分布比较



4. 固相无扩散、液相有扩散并有对流

- 1) 铸件无限长
- 2) 铸件有限长

1) 铸件无限长



稳态下溶质分配特征方程： $R \frac{\partial C_L}{\partial x'} + D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} = 0$

通解为： $C_L = A + B \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right)$

边界条件为 $\begin{cases} \text{当 } x' = 0 \text{ 时, } C_L = C_L^* \\ \text{当 } x' = \delta \text{ 时, } C_L = C_0 \end{cases}$

于是，特解为：

$$C_L = C_L^* - \frac{C_L^* - C_0}{1 - \exp\left(-R\delta/D_L\right)} + \frac{C_L^* - C_0}{1 - \exp\left(-R\delta/D_L\right)} \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right)$$

整理得 $\frac{C_L - C_0}{C_L^* - C_0} = 1 - \frac{1 - \exp(-Rx'/D_L)}{1 - \exp(-R\delta/D_L)}$

界面前沿液相溶质分布

在稳定态时，凝固时排出的溶质量等于扩散走的溶质量，即：

$$R(C_L^* - C_S^*) = -D_L \left. \frac{dC_L}{dx'} \right|_{x'=0}$$

对 C_L 在 $x'=0$ 处求导：

$$D_L \left. \frac{dC_L}{dx'} \right|_{x'=0} = -R \frac{C_L^* - C_0}{1 - \exp\left(-\frac{R}{D_L} \delta\right)}$$

上两式相等，即：

$$C_L^* - C_S^* = \frac{C_L^* - C_0}{1 - \exp\left(-\frac{R}{D_L} \delta\right)}$$

$$\Rightarrow C_L^* (1 - k) = \frac{C_L^* - C_0}{1 - \exp\left(-\frac{R}{D_L} \delta\right)}$$

$$\Rightarrow C_L^* = \frac{C_0}{k + (1 - k) \exp\left(-\frac{R}{D_L} \delta\right)}$$

引入有效分配系数

利用 $C_L^* = C_S^*/k$ 代入上式得到：

$$\frac{C_S^*}{C_0} = \frac{k}{k + (1-k) \exp\left(-\frac{R}{D_L} \delta\right)} = k_E \leftarrow \text{有效分配系数}$$

$$\Rightarrow C_S^* = k_E C_0$$

2) 铸件有限长

溶质富集层以外 ($x' > \delta$) 的液相成分在凝固过程中将不是固定于 C_0 不变, 而是逐渐升高的, 设以 C_b 表示之, 则溶质分布特征方程为:

$$\frac{C_L - C_b}{C_L^* - C_b} = 1 - \frac{1 - \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right)}{1 - \exp\left(-\frac{R}{D_L} \delta\right)}$$

上式描述了溶质富集层内溶质浓度随 x' 的变化。该式同样适用于液相中只有扩散及液相中完全混合的情况, 为平面凝固时液相内溶质分布表达式的通式。

平面凝固时液相内溶质分布表达式的通式

$$\frac{C_L - C_b}{C_L^* - C_b} = 1 - \frac{1 - \exp(-\frac{R}{D_L} x')}{1 - \exp(-\frac{R}{D_L} \delta)}$$

液相只有扩散：

$$\delta \rightarrow \infty, k_E = 1,$$

$$C_b = C_0, C_L^* = C_0 / k_0$$

$$C_L = C_0 \left[1 + \left(\frac{1-k}{k} \right) \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right) \right]$$

液相完全混合：

$$\delta \rightarrow 0, k_E = k,$$

$$C_L = C_b$$

修正的“正常偏析方程式”

只要 δ 、 R 保持不变, 则 k_E 为一定值。

适于任何情况下的Scheil公式:

$$C_s^* = kC_0(1 - f_s)^{k_E(1 - \frac{1}{k})}$$

该式又称为修正的“正常偏析方程式”。