

关于单相合金的凝固

第一节 凝固过程的溶质再分配

1 液相中完全混合的溶质再分配

考虑溶质元素的反扩散，非平衡凝固时固液界面溶质浓度与固相分量的关系，如图所示由质量守恒可知：

$$(C_L - C_S^*)Ldf_s = L(1 - f_S)dC_L + \frac{1}{2}\delta_S dC_S^*$$

固相内溶质反扩散的边界层厚度：

$$\delta_S = 2D_S/v$$

左侧第一项为面积 A_1 ，凝固出 Ldf_s 合金排出溶质量；右侧第一项为面积 A_2 ，液相内溶质的增量；第二项为面积 A_3 ，固相溶质反扩散的增量。

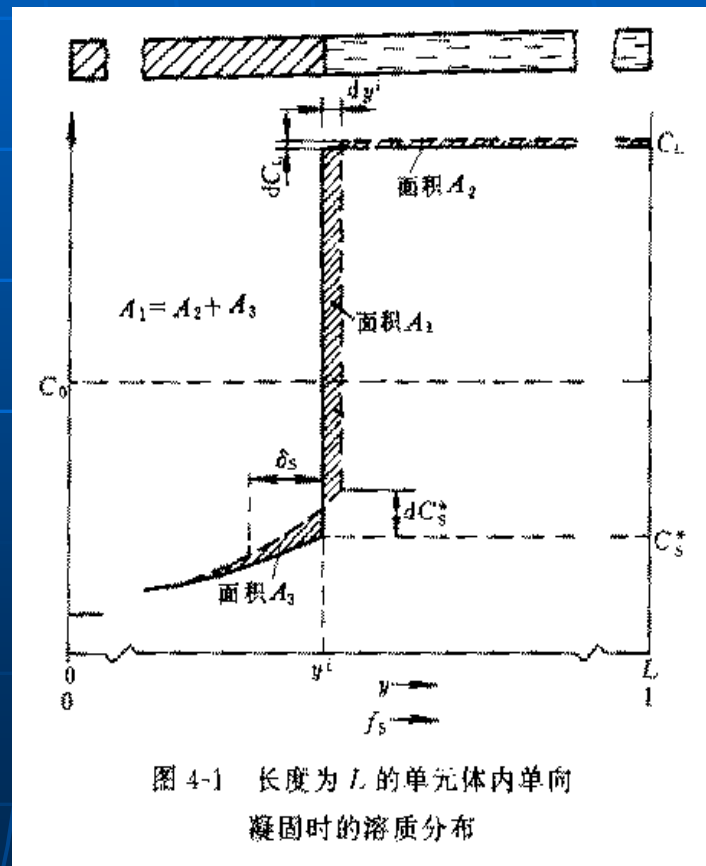


图 4-1 长度为 L 的单元体内单向凝固时的溶质分布

设凝固厚度与凝固时间具有平方根原理的关系，凝固速度可表示为：

$$J = \frac{d_s}{d_v} = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{1}{t^* t_f}}$$

得固相扩散、液相完全混合的溶质分布方程：

$$C_S^* = k_0 C_0 \left[1 - (1 - 2\alpha k_0) f_S \right]^{(k_0 - 1) / (1 - 2\alpha k_0)}$$

无量纲的扩散因子可表示为： $\alpha = D_s t_f / L^2$

当 $\alpha = 0$ 即固相中无扩散时，上式变为： $C_S^* = k_0 C_0 (1 - f_S)^{(k_0 - 1)}$

当 $\alpha = 0.5$ 即平衡凝固的溶质分布表达式为：

$$C_S^* = \frac{k_0 C_0}{\left[1 + (k_0 - 1) f_S \right]}$$

2 液相中有对流作用的溶质分配

实际生产中液相中的完全混合是较少遇到的，所以在固液界面会存在一个扩散层，在扩散层以外的液相成分因有对流而保持一致。液相中有对流时的溶质分布如右图。忽略固相的溶质扩散，由溶质质量守恒：

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx'^2} + v \frac{dC_L}{dx'} = 0$$

其边界条件如右图所示：

$$x' = 0 \quad C_L = C_L^*$$

$$x' = \delta_N \quad C_L = C_0$$

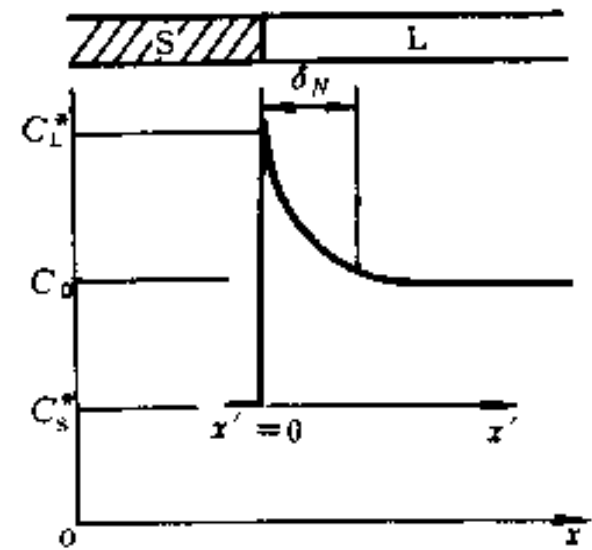


图 4-4 有对流时液相内的溶质分布

解方程得：

$$C_L = -\frac{D_L}{v} K_1 e^{-\frac{v}{D_L} x'} + K_2$$

代入边界条件可得：

$$K_1 = \frac{v}{D_L} \frac{(C_L^* - C_0)}{e^{-\frac{v}{D_L} \delta_N} - 1} \quad K_2 = C_L^* - \frac{(C_0 - C_L^*)}{e^{-\frac{v}{D_L} \delta_N} - 1}$$

整理后得：

$$\frac{C_L - C_0}{C_L^* - C_0} = 1 - \frac{1 - e^{-\frac{v}{D_L} x'}}{1 - e^{-\frac{v}{D_L} \delta_N}} \quad 4-12$$

若液体容积有限，则 C_0 是逐步提高的，这样：

$$\frac{C_L - \bar{C}_L}{C_L^* - \bar{C}_L} = 1 - \frac{1 - e^{-\frac{v}{D_L} x'}}{1 - e^{-\frac{v}{D_L} \delta_N}}$$

在液相中没有对流只有扩散的情况下，上式中 $\delta_N = \infty$ $\bar{C}_L = C_0$ $C_L^* = C_0/k_0$
 此时，上式即变为稳定态时溶质分布方程：

$$C_L = C_0 \left[1 + \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) e^{-\frac{v}{D_L} x'} \right]$$

另外，当达到稳定态时：

$$D_L \left. \frac{dC_L}{dx'} \right|_{x'=0} = -v(C_L^* - C_S^*) \quad 4-13$$

对式4-12中的 C_L 求导可得：

$$D_L \left. \frac{dC_L}{dx'} \right|_{x'=0} = -v \frac{C_L^* - C_0}{1 - e^{-\frac{v}{D_L} \delta_N}} \quad 4-14$$

将式4-13代入式 4-14并运用 $C_S^* = k_0 C_L^*$ 的关系可得：

$$k_E = \frac{C_S^*}{C_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-\frac{v}{D_L} \delta_N}} \quad 4-17$$

此即溶质有效分配系数的表达式，它将凝固中的溶质分布与晶体的生长条件联系起来。可以看出，搅拌对流愈强时，扩散层愈小，故 C_S^* 愈小；生长速度越大时， C_S^* 愈向 C_0 趋近。

3 液相中只有扩散的溶质再分配

单相凝固液相中没有对流只有扩散时不同凝固阶段的溶质分布如右图所示：

由于质量守恒，对于 $k_0 < 1$ 的合金来说，最初过渡区溶质的贫乏总量等于最终过渡区溶质的过剩总量即右图中 $A_1 = A_2$ ，由图b可知，固相浓度增加的趋势随固相中溶质贫乏的程度的减轻而变小，即：

$$\frac{dC_s}{dx} = P (C_0 - C_s)$$

边界条件：

$$C_s |_{x=0} = k_0 C_0$$

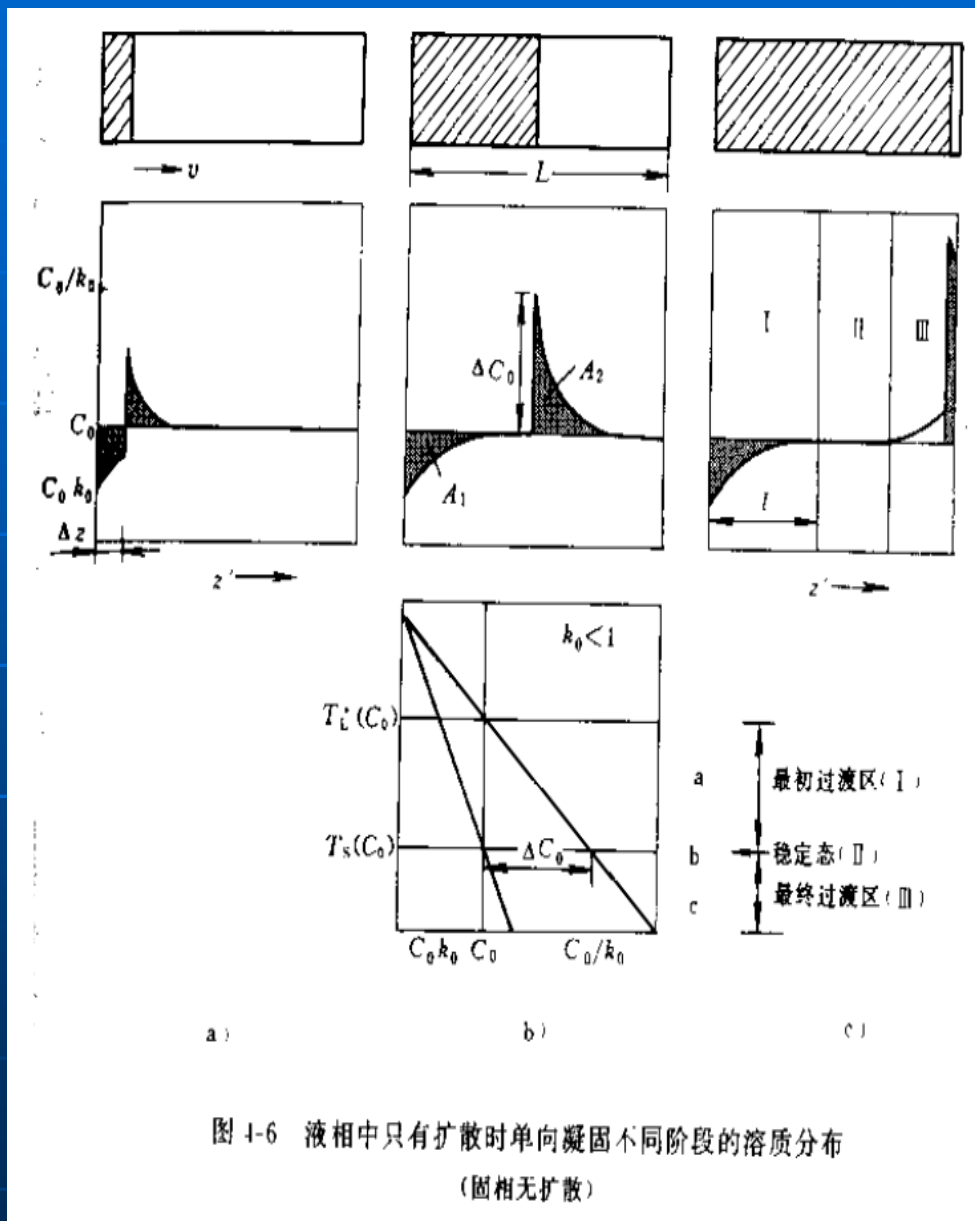


图 4-6 液相中只有扩散时单向凝固不同阶段的溶质分布
(固相无扩散)

解此方程得最初过渡区内溶质分布表达式：

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - k_0) \exp\left(-\frac{k_0 v}{D_L} x\right) \right]$$

从上式可以粗略地估计出最初过渡区的长度为 $4D_L/(k_0 v)$ ，由此看来，最初过渡区的长度随着长大速度 v 的增大而减小，同时，合金的 k_0 值越小，该过渡区距离愈长。

讨论前面所求的稳定态区内溶质分布表达式：

$$C_L = C_0 \left[1 + \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) e^{-\frac{v}{D_L} x'} \right]$$

由上式可以看出稳定态时液相时溶质成分 C_L 受晶体长大速度的影响，因此，它同时也会对固相成分发生影响。如下图所示：

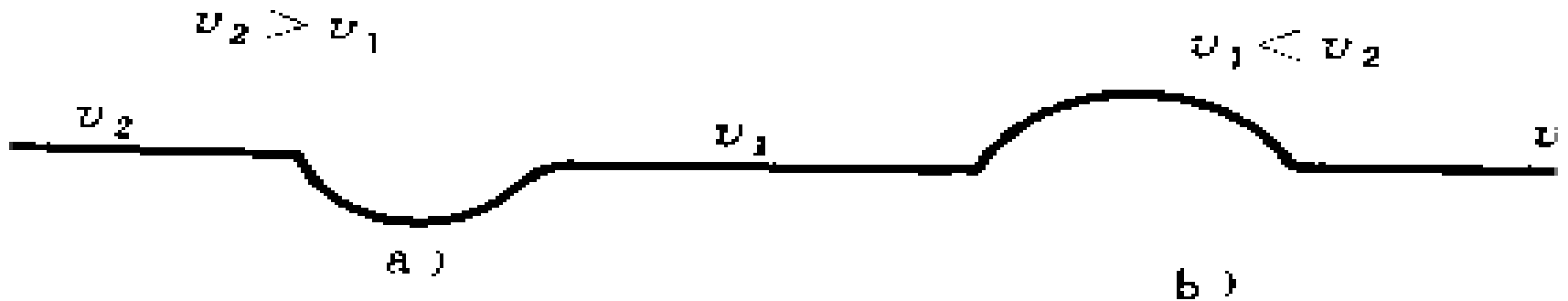


图 4-8 凝固速度 v 的改变对固相中溶质浓度的影响

(a) 长大速度由 v_2 减小至 v_1 (b) 长大速度由 v_1 增加至 v_2

以上变化说明，在稳定状态下，凝固速度的减小，将会使固相局部地区溶质贫乏；而凝固速度的增大，将使固相局部地区的溶质富集。

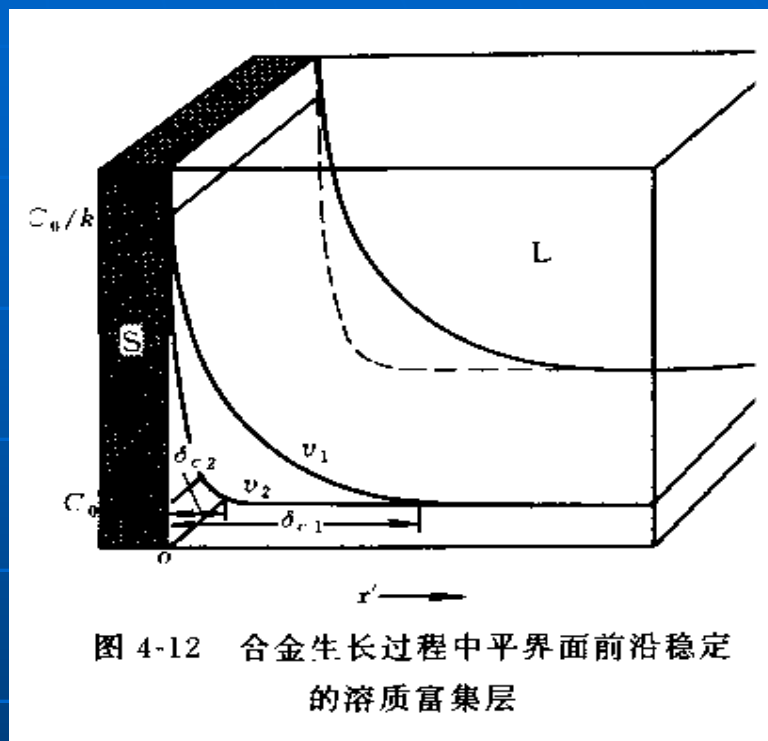
第二节 金属凝固过程中的成分过冷

1 成分过冷的判别式

当单相凝固平界面生长达到稳定后，对于 $k_0 < 1$ 的合金来说，在固液界面前沿的液相内将形成稳定的溶质富集层，该当量边界层的厚度 δ_c 与界面推进速度成反比，即 $\delta_c = 2D_L/v$ 。

可以将溶质富集层转变成“液相线温度边界层”，如图4-13所示，

图中所表示的固液界面前沿液相内的溶质浓度随距固液界面的距离的增加而减小；与此相对应，液相线的温度 T_L 则由低变高，当液相线温度 T_L 的分布曲线高于液相内的实际温度 T_q 分布线时，就会在固液界面的前沿液相中形成“成分过冷”区。



成分过冷判别式的推导:

设液相线的斜率为 m_L , 则液相熔点温度分布梯度可表示

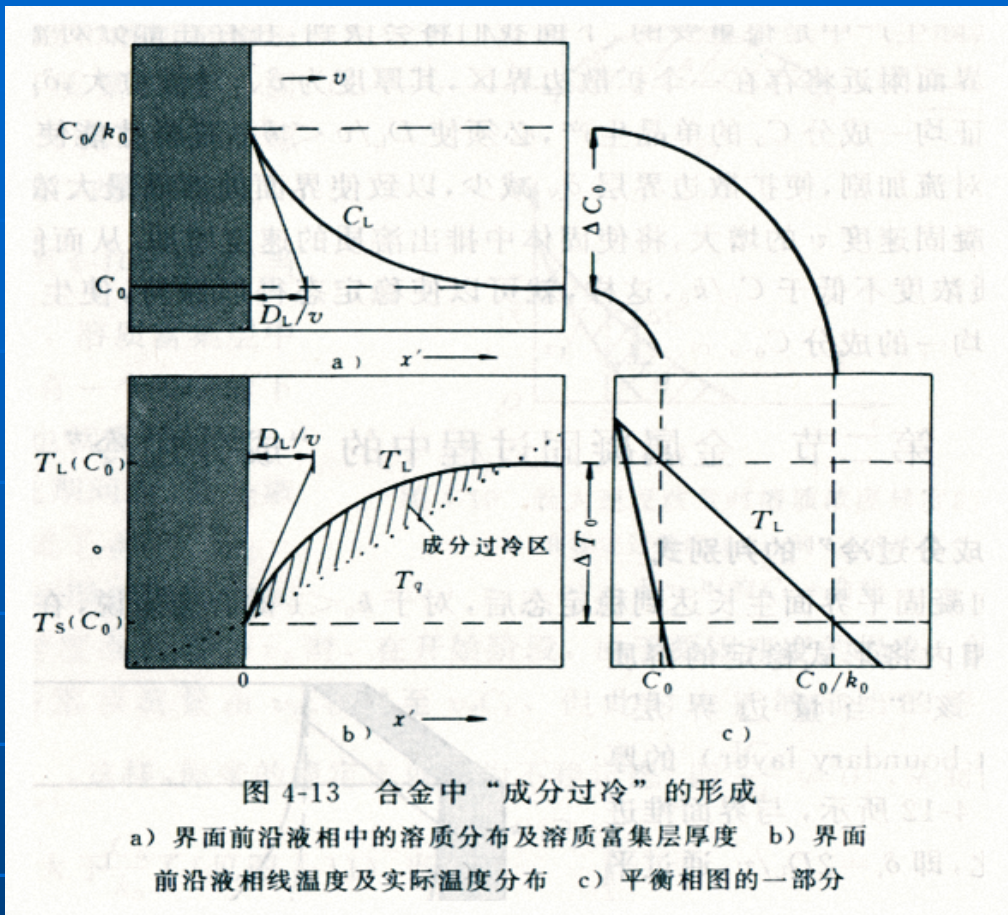
为:
$$\frac{dT_L}{dx'} = -m_L \frac{dC_L}{dx'}$$

在平界面凝固条件下, 界面处液体内实际温度梯度应大于等于液相熔点温度分布的梯度

即:
$$G_L \geq -m_L \left. \frac{dC_L}{dx'} \right|_{x'=0}$$

最终可整理得:
$$\frac{G_L}{v} \geq \frac{m_L}{D_L} C_0 \frac{1}{\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-\frac{v}{D_L} \delta_N}}$$

此即成分过冷判别式的通用式.



没有对流只有扩散的情况下, $\delta_N \rightarrow \infty$ 上式变为:

$$\frac{G_L}{v} \geq \frac{m_L C_0 (1 - k_0)}{D_L k_0}$$

或:

$$\frac{G_L}{v} \geq \frac{\Delta T_0}{D_L}$$

2 成分过冷的过冷度

成分过冷的过冷度可表示为: $\Delta T = T_L - T_q$

其中: $T_q = T_i + G_L x'$ $T_L = T_m - m_L C_L$

可得成分过冷的过冷度为:

$$\Delta T = \frac{m_L C_0 (1 - k_0)}{k_0} \left(1 - e^{\frac{-vx'}{D_L}} \right) - G_L x'$$

第三节 界面稳定性与晶体形态

界面上出现的任何周期性的干扰行为都可以考虑为所有可能波长的正弦干扰，界面的稳定性取决于正弦波的振幅随时间的变化率，如果振幅随时间而增大，则界面不稳定；相反，如果振幅随时间而减小，则界面稳定。

界面出现的干扰如何影响界面的稳定性：

- ①干扰影响了邻近的热量和溶质的扩散。
- ②几何干扰又会通过界面能来影响界面的稳定性。

把固液界面放在三维坐标系上，设 z 指向液相而垂直于固液界面未受干扰的情况下，在运动着的坐标系中其界面方程为 $z=0$ ；在遭到正弦式几何干扰后，界面方程为：

$$z = \phi(t, x) = \delta(t) \sin \omega x$$

其中 ω 为振动频率。设 $\delta\& = \frac{d\delta}{dt}$ ，则振幅随时间的变化率为： $\frac{\delta\&}{\delta}$ 计算 $\frac{\delta\&}{\delta}$ 的数值十分复杂，只给出结果：

$$\frac{\delta\&}{\delta} = \frac{v\omega}{(g' - g) \left[\omega^* - \left(\frac{v}{D} \right) (1 - k_0) \right] + 2\omega m G_c} \left\{ -2T_m \Gamma \omega^2 \left[\omega^* - \left(\frac{v}{D} \right) (1 - k_0) \right] - (g' + g) \left[\omega^* - \left(\frac{v}{D} \right) (1 - k_0) \right] + 2m G_c \left[\omega^* - \frac{v}{D} \right] \right\}$$

固液界面的稳定性取决于 $\frac{\delta\&}{\delta}$ 的符号，如果符号为正，意味着波动增长，界面是不稳定的。反之，如果符号为负，意味着波动衰减，界面是稳定的。

上式中分母在任何时候都是正的，所以表达式的正负只取决于分子的符号，对分子进行因式分解并消去 $2\left[\omega^* - \left(\frac{v}{D}\right)(1-k_0)\right]$ 这一符号始终为正的项去掉，从而得出界面稳定性动力学理论的判别式为：

$$S(\omega) = -T_m \Gamma \omega^2 - \frac{1}{2}(g' + g) + mG_c \frac{\omega^* - \left(\frac{v}{D}\right)}{\omega^* - \left(\frac{v}{D}\right)(1-k_0)}$$

函数 $S(\omega)$ 的正负决定着干扰振幅是增长还是衰减，从而决定着固液界面的稳定性。

2 界面稳定性动力学理论和“成分过冷”

函数 $s(w)$ 由三项组成，第一项是由界面能决定的，界面能不可能为负，这一项始终为负；第二项是由温度梯度决定的，若温度梯度为正，界面稳定，若温度梯度为负，界面不稳定；第三项恒为正，表明该项总始界面不稳定，该项 mG_c 表明固液界面前沿由于溶质富集（或贫乏）出现了溶质浓度梯度，正如“成分过冷”准则表明的一样将始界面不稳定，后者表明溶质沿界面扩散对界面稳定性具有影响。

在不考虑溶质沿固液界面扩散及界面能的影响时，产生界面稳定性的条件是：

$$\frac{1}{2}(g' + g) > m G_c$$

整理可得：

$$\frac{\lambda_L G + \lambda_S G'}{\lambda_L + \lambda_S} > m \frac{v}{D} \frac{C_0(1-k_0)}{k_0}$$

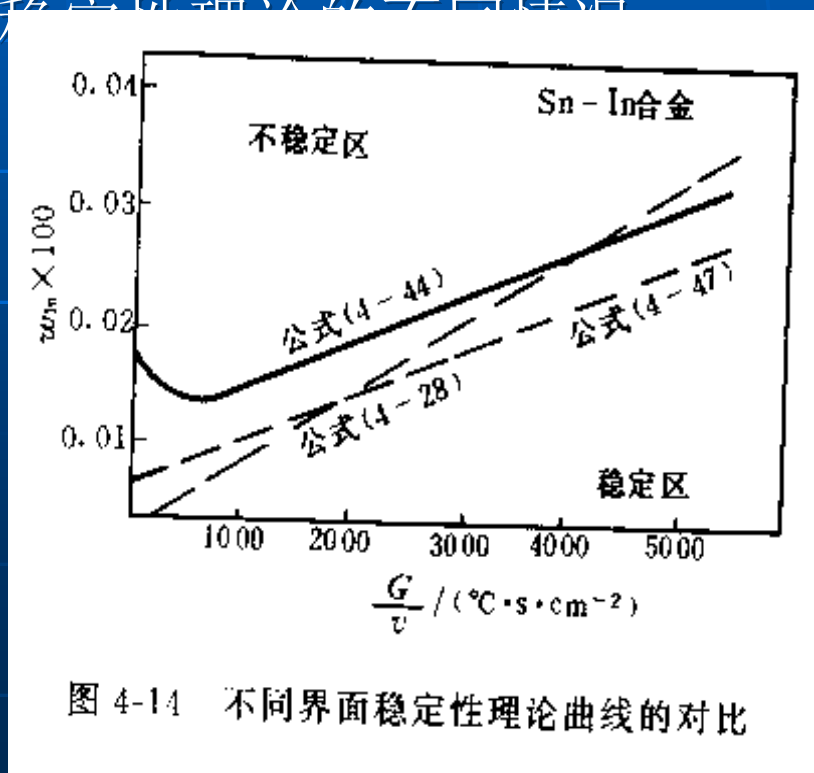
如果固相和液相的温度梯度相等，导热系数相等，上式将完全变成“成分过冷”的判别式。

可以说“成分过冷”理论是界面稳定性动力学理论的特殊形式。
将

式在[边进一步加以处理可得： $(1-k_0)$

$$\frac{1}{v} \left[\frac{1 + \frac{\lambda_L}{\lambda_S}}{\lambda_L + \lambda_S} \right] + \frac{1}{\lambda_L + \lambda_S} > \frac{m_0(1-k_0)}{Dk_0}$$

图4-14描绘了成分过冷理论，界面稳定性理论及不考虑溶质沿固液界面扩散及界面能的影响时界面稳定性理论的不同情况。可以看出，严格的动力学理论与“成分过冷”理论相比扩大了平界面的稳定区，这是由于它考虑了界面能、结晶潜热及溶质沿固液界面扩散的影响，所有这些对平界面的稳定都做了贡献。



3 固液界面的形貌稳定性

凝固过程必须伴有传热及传质，有传热就有过冷，有传质就会在晶体生长前沿有溶质的富集或贫乏，因此凝固通常总是在非平衡条件下进行的。

纯金属的晶体长大主要与传热有关，如图4-16，其凝固方式有单向凝固与等轴凝固两种情况。

纯金属在单向凝固条件下，其固液界面形貌为稳定的平界面；在等轴凝固情况下界面是不稳定的，结晶形貌为枝晶形式。

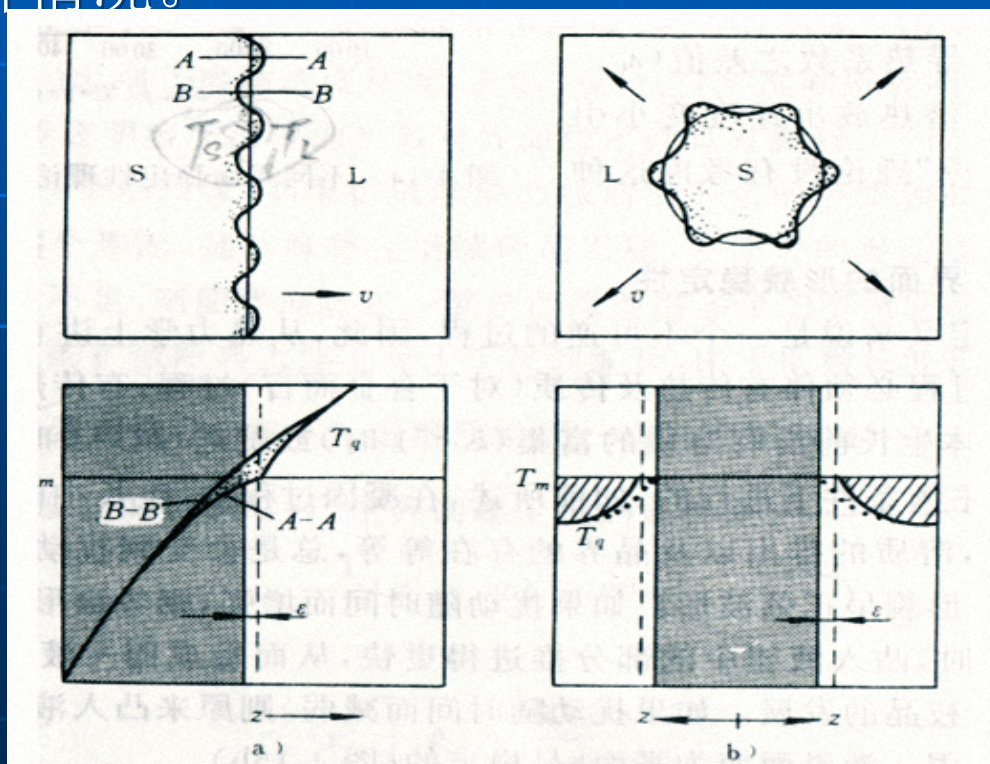
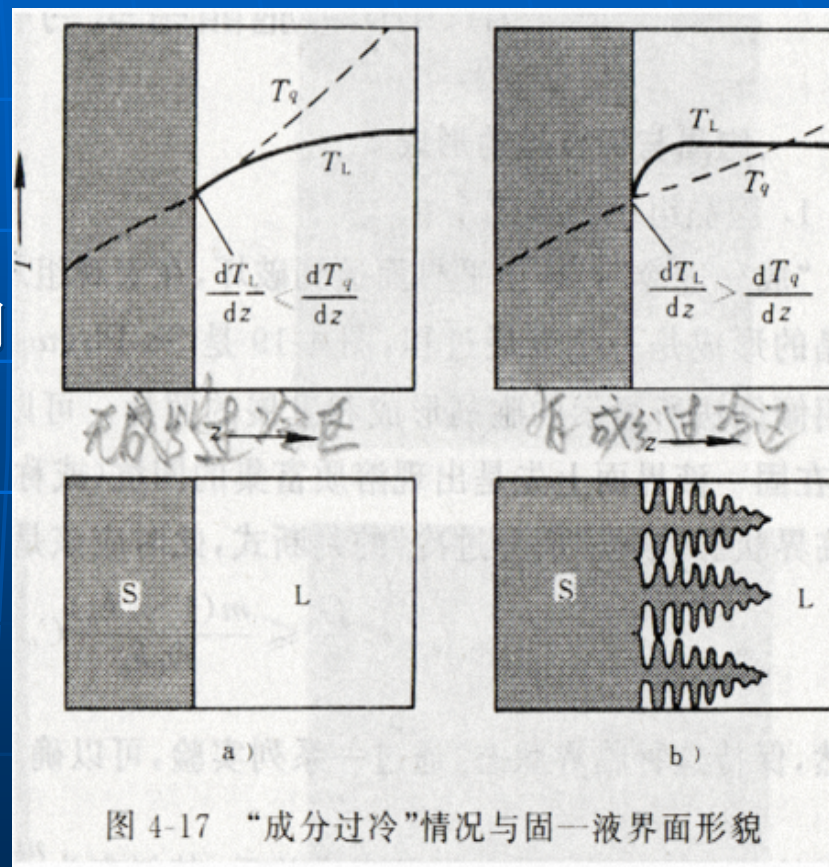


图 4-16 纯金属的单向凝固(a)与等轴凝固(b)

合金的晶体长大除了受传热的影响外，更主要的是受传质的影响。对于 $k_0 < 1$ 的合金，晶体生长达到稳定态之后，在晶体前沿的液相内将形成稳定的溶质富集层，该区内的液相是稳定的从而就存在着使固液界面扰动得以发展的驱动力。

图4-17显示了合金单相凝固时的两种情况。**a**为液相内的实际温度梯度 T_q 大于液相线温度梯度 T_L ，不出现“成分过冷”区，晶体按平界面向前推进。**B**为液相内的实际温度梯度小于液相线温度梯度，出现了“成分过冷”区，平界面遭到破坏，形成胞状晶或树枝晶。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/775243344033011202>