

803281

5773

1115

凝固理论与凝固技术



张承甫 肖理明 黄志光 编

华中工学院出版社

凝固理论与凝固技术

张承甫 肖理明 黄志光 编

华中工学院出版社

内 容 简 介

本书系统介绍了近代凝固理论和凝固技术及其在工业上的应用,详细阐述了铸铁凝固、定向凝固与自生复合材料、流变铸造与混凝合金材料、反压铸造、快速凝固、焊接凝固等。本书可作为高等院校铸造、冶金和焊接专业的教学参考书,也可供有关工程技术人员参考。

凝 固 理 论 与 凝 固 技 术

张承甫 肖理明 黄志光 编
责任编辑 叶翠华

*

华中工学院出版社出版
(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所发行

华中工学院劳动服务公司印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 8.75 字数: 149,000

1985年12月第1版 1985年12月第1次印刷

印数: 1-2,000

统一书号: 15255-039

定价: 1.50元

序 言

凝固理论与凝固技术是近三十年来冶金铸造领域中发展得较快的一个分支。凝固过程的复杂性在于它包含着三维空间的热传导、相变、体积变化、流动和扩散的过程。这些过程交织在一起，对铸件的质量产生综合影响。对这些过程的理论分析，过去已经有许多学者作出了一些成绩，而且在很多方面已经显示出理论对实践的反馈作用。尽管凝固理论至今还有不够完善的地方，但是铸造、冶金和焊接的科技工作者仍可从现有的凝固理论和技术中得到很大的教益和启示。这就是一方面有利于解决一些现存的技术问题，另一方面也有利于进一步探索新的凝固理论和凝固技术。

本书旨在阐明“外生凝固”过程的基础理论，以及目前应用于工业上的主要凝固技术。

经典金属学中所阐述的结晶过程可以说是“内生凝固”过程，即在过冷的液体中生核和生长的过程。不管是对于自发的或在外来质点上的生核和生长，经典理论所揭示的是：凝固过程是在液体内部很多微区中“熙熙攘攘”地进行的。因此生核和生长的速度都直接取决于液体的过冷度。

近代凝固理论所讨论的过程大多属于“外生凝固”过程，即首先在液体金属与铸型界面(冷却面)上生核，然后固液界面沿着与热流相反的方向向铸件内部推进。在这种凝固过程中，液相部分除界面附近外，不一定有过冷度，甚至可以处于过热的状态。因此凝固速度直接取决于传热速度而不是取决于

过冷度。

实际凝固过程往往是外生凝固和内生凝固的综合过程，而这两类过程又具有不同的机制，因此必须分别加以讨论。对两者加以比较可知，内生式凝固的固液界面是分散的，每一个晶粒象“小岛”一样，有它自己的界面，界面推进方向与传热方向相同，热量是通过液相向环境散失的；外生式凝固的固液界面是连续的，象“海岸”一样，界面推进方向与传热方向相反，热量是通过固相向环境散失的。

本书主要是帮助已具有一定专业基础的铸造、冶金人员解决知识更新的问题，同时也可作为大专院校有关专业的教学参考书。因此作为理论基础的前半部分，基本上只讨论外生凝固过程，不讨论一般金属学中已经反复阐述过的形核与生长的热力学与动力学。而且我们主要讨论最简单的凝固模型，即定向的一维凝固过程，因为这样作可以使数理分析大为简化。在简化条件下所得出的定量规律，可以定性地、有条件地应用于三维凝固过程，甚至应用于内生凝固过程。例如，就偏析问题来说，我们可以将一维外生凝固的客观规律定性地应用于三维内生凝固的微观过程。

在本书编写中，力求保持理论体系的完整性，力求以简洁的语言阐明近代的凝固理论及其实际应用。为了弥补不足，特地加了一些附录。附录中的资料可帮助读者对某些专题作进一步的深入研究。全书共分十章，其中的第一、二、三章由张承甫、黄志光编写，第四、七章由黄志光编写，第五、六章由张承甫编写，第八章由张承甫、肖理明编写，第九、十章由肖理明编写。

编者

1984年7月于华中工学院

目 录

第一章 定向凝固的宏观偏析	(1)
§1-1 前言	(1)
§1-2 稳定扩散的一般性质	(6)
§1-3 几种主要的平界面生长模型	(8)
第二章 单相细胞晶	(18)
§2-1 非平面生长	(18)
§2-2 细胞晶	(22)
§2-3 细胞晶间距	(30)
第三章 共晶凝固中的偏析	(33)
§3-1 片状共晶凝固前沿溶质再分配	(33)
§3-2 共晶前沿的过冷度与片层间距的关系	(37)
§3-3 共晶结晶时形成片状共晶和棒状共晶的条件	(40)
附录	(42)
第四章 铸件凝固过程中的热传导	(47)
§4-1 铸件与铸型的热交换形式	(48)
§4-2 傅立叶导热微分方程及其通解	(48)
§4-3 铸件在砂型中的凝固	(51)
§4-4 铸件在厚涂料金属型中的凝固	(54)
§4-5 铸锭在钢锭模中的凝固	(57)
§4-6 凝固时间的计算	(61)
附录	(66)
第五章 液体金属在充型后的流动	(68)
§5-1 大量金属液体的流动	(68)
§5-2 金属液在枝晶间的流动	(74)
§5-3 补缩流引起的偏析	(81)

第六章 凝固过程中的界面现象	(86)
§6-1 石墨的表面张力问题.....	(87)
§6-2 晶内夹杂物与晶界夹杂物.....	(93)
附录.....	(96)
第七章 铸铁的凝固	(98)
§7-1 铸铁的凝固特性.....	(98)
§7-2 铸铁凝固过程中成分的偏析.....	(112)
第八章 定向凝固和自生复合材料	(123)
§8-1 前言.....	(123)
§8-2 自生复合材料.....	(128)
§8-3 定向凝固.....	(147)
附录.....	(159)
第九章 焊接与凝固	(164)
§9-1 前言.....	(164)
§9-2 焊缝金属的凝固特点.....	(166)
§9-3 焊接过程中的温度变化.....	(169)
§9-4 焊缝金属的凝固过程.....	(171)
第十章 凝固技术在其它方面的应用	(177)
§10-1 流变铸造和混凝合金材料.....	(177)
§10-2 反压铸造.....	(191)
§10-3 快速凝固.....	(198)

第一章 定向凝固的宏观偏析

§1-1 前 言

合金凝固过程是扩散、传热和流动（当然还加上相变）交织在一起的过程。为了便于讨论凝固过程中所出现的宏观偏析现象，先讨论有关扩散过程的几个问题。

一、扩散第一定律

溶质在扩散场某处的扩散通量（扩散强度）与溶质在该处的浓度梯度成正比，即

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1-1)$$

式中， D ——扩散系数，即单位浓度梯度下的扩散通量（ cm^2/s ）；

$\frac{\partial C}{\partial x}$ ——浓度梯度，即单位距离内浓度的变化率（ $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{cm}$ ）。

J 也可以这样表示：

$$J = \frac{m}{A t},$$

式中， A ——面积； t ——时间； m ——溶质量。

式（1-1）右边的负号表明溶质传输的方向与浓度梯度的方向相反。

二、扩散第二定律

一维扩散的浓度分布如图 1-1 a) 所示, 在扩散源开始处 ($x=0$), 溶液中溶质的浓度最大, 然后逐渐减弱, 最后无限接近平均浓度。根据扩散第一定律可以求出相距为 ∂x 的两点之间的浓度差与梯度差之间的关系。设在断面积为 A 的长条形铸件中 [见图 1-1 b)], 在 ∂t 时间内, 通过 x 处的溶质量为 ∂m_1 , 通过 $x+\partial x$ 处的溶质量为 ∂m_2 , 则这两处的扩散通量分别为:

$$J_1 = \frac{\partial m_1}{A \partial t} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x,$$

$$J_2 = \frac{\partial m_2}{A \partial t} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+\partial x}.$$

这两处扩散通量之差为:

$$J_1 - J_2 = \frac{\partial m_1 - \partial m_2}{A \partial t} = D \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+\partial x} - \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x \right].$$

令 $\partial m = \partial m_1 - \partial m_2$, $\partial \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+\partial x} - \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x$, 则上式变成:

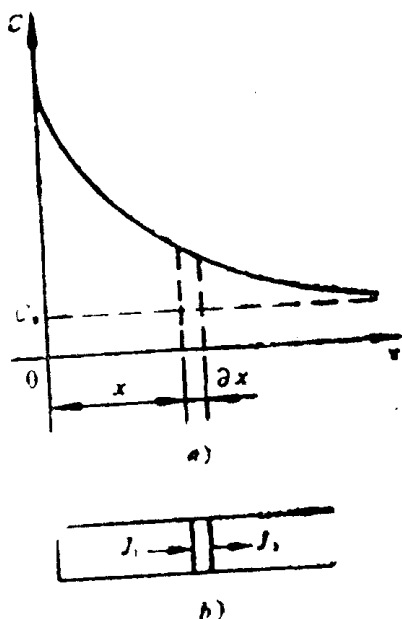


图1-1 扩散场中浓度差与通量差的示意图

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

式中, $A \partial x$ ——微元体积;

$\partial m / A \partial x$ ——两点间单位体积中所含溶质数量的差别。

如 $\partial m / A \partial x$ 用 ∂C 表示, 则上式可改写成:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1-2)$$

式 (1-2) 是扩散第二定律的表达式。它表示对于不稳定的扩散源, 扩散场中任一点的浓度随时间的变化率与该点的浓度梯度随空间的变化率的关系。

若此扩散源以 $R = \frac{\partial x}{\partial t}$ 的速度向右移动 (参看图 1-1), 那

么由扩散源运动而引起的扩散场浓度的增加率为

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial C'}{\partial x} = R \frac{\partial C'}{\partial x}. \quad (1-2a)$$

故对于运动的、不稳定的扩散源, 扩散场中任一点的净余浓度变化率应为式 (1-2a) 和式 (1-2) 的代数和:

$$\frac{\partial C''}{\partial t} = R \frac{\partial C'}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1-2b)$$

若扩散源是稳定的 (相变时溶质析出的速度与扩散速度处于平衡), 且扩散源的运动速度与溶质的析出速度和扩散速度保持动态平衡, 则此时的净余浓度变化率 $\frac{\partial C''}{\partial t} = 0$, 且式 (1-2b)

中的 $\frac{\partial C'}{\partial x}$ 即为 $\frac{\partial C}{\partial x}$ (梯度保持稳定)。于是

$$R \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (1-3)$$

这就是在“稳态定向凝固”情况下，液态中溶质分配特征
的微分方程式。

三、凝固和扩散过程的一些重要参数

1. 扩散系数 D

扩散系数可作为物质在介质中传输能力的度量。原子在液体金属中的扩散系数的数量级为 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，在固体金属中约为 $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。扩散过程的阻力越小，扩散系数越大。若扩散阻力为零时，则扩散系数趋于无穷大，即溶质在溶液中能够瞬时扩散。此种情况，称之为无限扩散或充分扩散。当然，这只是一种理想的情况，实际上扩散总是要受到阻碍的，故扩散系数只能是某一有限的数值。这通常称之为有限扩散。扩散定律是建立在有限扩散的基础上的。

2. 分配系数 k

$$k = \frac{C_S}{C_L},$$

式中， C_S 为某一温度下，固、液两相平衡共存时固相中溶质的浓度（相当于合金状态图中固相线的成分）；

C_L 为在同样条件下，液相中溶质的浓度（相当于合金状态图中的液相线成分）。

对不同的状态平衡图， k 值可以小于 1，如图 1-2 a) 所示； k 值也可以大于 1，如图 1-2 b) 所示。

为以后讨论方便，假定状态平衡图中的液相线与固相线都是直线，则 k 值与温度变化无关。

3. 液相线斜率 m_L

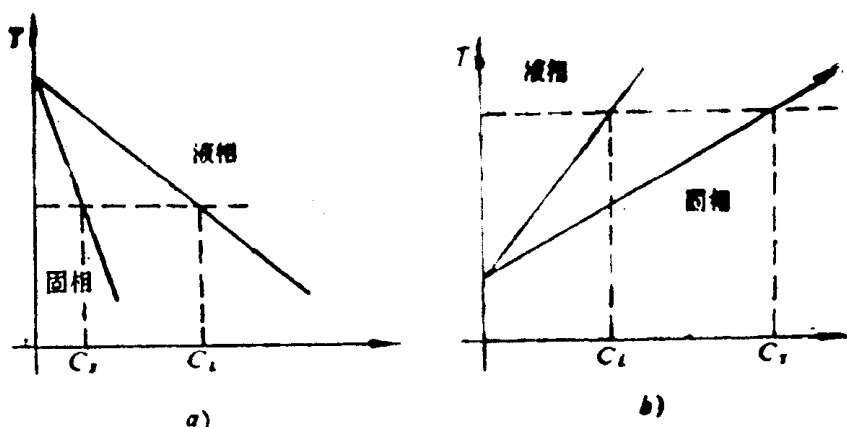


图1-2 不同类型的平衡状态图对 k 值的影响

a) $k < 1$; b) $k > 1$

由图 1-3 可知，液相线斜率与温度和浓度的关系为：

$$m_L = \frac{T_L - T_0}{C_L}$$

或 $T_s = T_L - m_L C_L$.

应该说明的是：按图 1-2 a)，斜率为正值；而按图 1-2 b) 则斜率为负值。这与数学上表示线性方程式的斜率的正负号恰好相反。

4. 温度梯度 G

这里所说的温度梯度指的是离开固液界面某距离的温度变化。

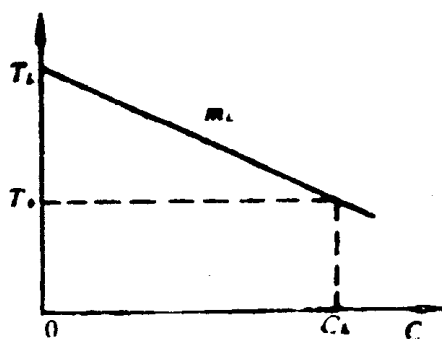


图1-3 液相线斜率与温度和浓度的关系

正温度梯度表示固液界面前的液体温度 T_L 高于界面的温

度 T_m ，如图 1-4 a) 所示。

负温度梯度表示固液界面前的液体温度 T_L 低于界面温度 T_m ，如图 1-4 b) 所示。

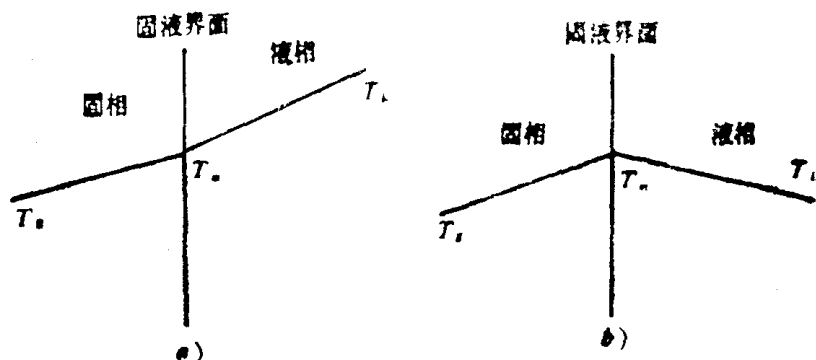


图1-4 两种类型的温度梯度

a) 正温度梯度; b) 负温度梯度

§1-2 稳定扩散的一般性质

一、稳态定向凝固特征的微分方程的通解

若溶质在液体金属中的浓度为 C_L ，扩散系数为 D_L ，生长速度 $R = \frac{\partial x}{\partial t}$ 为定值，即处于动态的稳定扩散，则式 (1-3) 的通解为：

$$C_L = A \exp\left(-\frac{R}{D_L} x\right) + B, \quad (1-4)$$

式中， A 、 B 为取决于边界条件的常数。

二、界面的溶质平衡

生长速度 R 可以理解为单位时间内单位面积上的相变体积。这是因为 ∂x 是在 ∂t 时间内相变的长度，对于单位面积，

此长度即代表单位体积。同时，液、固两相在界面两侧的浓度差 $(\bar{C}_L - \bar{C}_S)$ 即为单位体积相变所排出的溶质数量（在后面的讨论中，都以单位体积中的溶质数量作为浓度的量纲）。因此，在界面上单位时间单位面积所排出的溶质数量 $R(\bar{C}_L - \bar{C}_S)$ ，就是扩散源所提供的溶质扩散通量。显然，此扩散通量等于液体中最大可能的溶质扩散通量。因此

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{R}{D_L}(\bar{C}_L - \bar{C}_S), \quad (1-5)$$

式 (1-5) 左边表示在界面处 ($x=0$) 液相侧的浓度梯度。此式可作为式 (1-4) 的边界条件之一。它亦适用于任何有限扩散的情况。

三、特征方程的另一边界条件

式 (1-4) 的另一边界条件是：当 $x = \infty$ 时， $C_L = \bar{C}_S$ 。其证明如下：

将式 (1-3) 从 $x=0$ 至 $x=\infty$ 积分，得

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial x}\right)_{x=0} - \left(\frac{\partial C_L}{\partial x}\right)_{x=\infty} = -\frac{R}{D_L}[\bar{C}_L - C_{L(x=\infty)}],$$

上式左边第二项为零。将此式与式 (1-5) 比较，便可得：

$$C_{L(x=\infty)} = \bar{C}_S.$$

利用上述两个边界条件可以求出式 (1-4) 中的常数 A 和 B ：

当 $x=0$ 时， $C_L = \bar{C}_L$ ，有 $A + B = \bar{C}_L$ ；

当 $x=\infty$ 时， $C_L = \bar{C}_S$ ，有 $B = \bar{C}_S$ 。

因而在稳定扩散状态下，式 (1-3) 的通解为

$$C_L - \bar{C}_S = (C_L - \bar{C}_S) \exp\left(-\frac{R}{D_L}x\right), \quad (1-6)$$

或
$$(C_L - \bar{C}_S) / (\bar{C}_L - \bar{C}_S) = \exp\left(-\frac{R}{D_L}x\right).$$

如果以 $\bar{C}_S$ 作为参考浓度，则上式左边就代表液相的相对浓度（无量纲的浓度），它的图象为指数函数的衰减曲线。

§1-3 几种主要的平界面生长模型

一、单相合金的凝固

1. 固相中无扩散，液相中充分扩散的凝固

通常溶质在固相中的扩散系数比在液相中的扩散系数小几个数量级，故认为溶质在固相中无扩散是较接近实际情况的。虽然，溶质在液相中充分扩散一般不易得到（需强烈搅拌），但这种假设有利于讨论问题。在上述凝固条件下，凝固过程与扩散无关。从图 1-5 可以看到，在凝固开始时，固相中溶质浓度为 kC_0 ，随着界面的推进，浓度不断提高。当全部金属凝固完毕时，固体各部分的浓度是不同的。虽然其整体的平均浓度是 C_0 ，但在每一凝固瞬时，其固相浓度为 C_S 。开始凝固时 C_S 低于 C_0 ，到凝固末期时 C_S 将大于 C_0 ，直到 C_{SM} 为止。液相浓度 $C_L (= C_S/k)$ 也按比例上升，直到 C_E （共晶成分）为止。然后界面继续向前推进，最后生长为共晶体。

这种偏析的定量规律可以从质量守恒原理导出。当固相增加 df_S 时，所排出的溶质量为 $(C_L - \bar{C}_S)df_S$ ，这个微量的溶质使整个液相浓度增加 dC_L ，液相中增加的溶质量为 $(1 - f_S)dC_L$ 。于是有：

$$(C_L - \bar{C}_S)df_S = (1 - f_S)dC_L, \quad (1-7)$$

式中， f_S 为铸件中已凝固部分的分数； $(1 - f_S)$ 为未凝固部分的分数。二者之和等于 1。另外，根据平衡状态图，界面两侧应有 $C_L = \bar{C}_S/k$ （本节假定溶质在液相中充分扩散，界面前的 C_L 和远离界面的 C_L 没有差别，但整个区域的 C_L 随 $\bar{C}_S$ 而变，

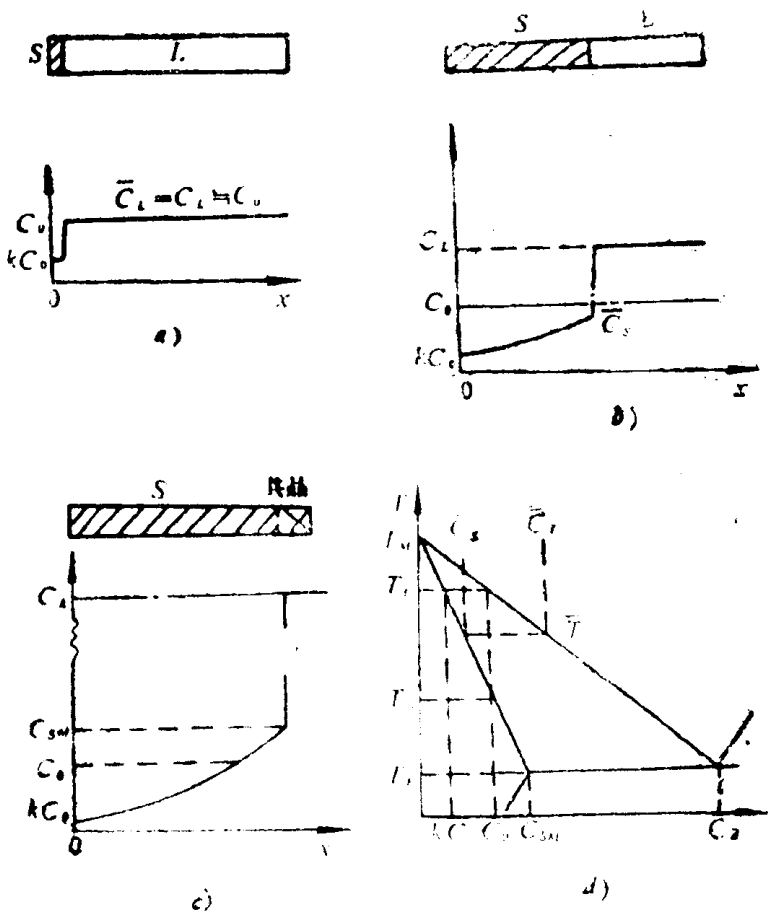


图1-5 固相中无扩散，液相中充分扩散时单相合金的凝固

即随时间或 f_s 而变)。

将此关系代入式 (1-7) 得:

$$(1-k)\bar{C}_S df_s = (1-f_s) dC_S \quad (1-8)$$

上式整理后积分，并利用初始条件（即当 $f_s = 0$ 时， $\bar{C}_S = kC_0$ ）可得

$$C_S = kC_0(1 - f_S)^{(k-1)} \quad (1-9)$$

这就是所要求的 $\bar{C}_S$ 与 f_S 的关系式，也就是二元单相合金凝固后合金元素（溶质）的偏析方程式。必须指出，这个关系式只能适用到 $\bar{C}_S = C_{SM}$ 为止；若超过此值，则合金将出现第二相，此式就不适用了。

还应说明，在本节所述的条件下的凝固与平衡条件下的凝固是有差别的。平衡条件下的凝固是合金完全按状态图进行的凝固，此时 $D_S = D_L = \infty$ 。对这种凝固，只需运用杠杆定律就能求出凝固过程中两相的数量 (f_S, f_L) 和两相浓度 (C_S, C_L) 的关系；凝固过程无偏析，凝固完毕时固相整体的浓度为合金原始成分 C_0 。

2. 固相中无扩散，液相中充分扩散而无对流的凝固

1) 假设液体（铸件）为无限长，则凝固时界面上排出的溶质，通过扩散在液相中缓慢地运动，并在界面前沿出现一个溶质原子富集区。由于液体无限长，在远离界面处的液相成分没有明显的改变，仍然为 C_0 。溶质在界面前的富集，使该处的熔点下降，因此只有进一步过冷，界面才能生长。当温度再下降时，界面继续向前推进，界面溶质进一步增加，直至界面固相排出的溶质量等于溶质原子在液相中扩散量时，凝固才进入稳定态，如图 1-6 所示。

稳定态时，液相中溶质浓

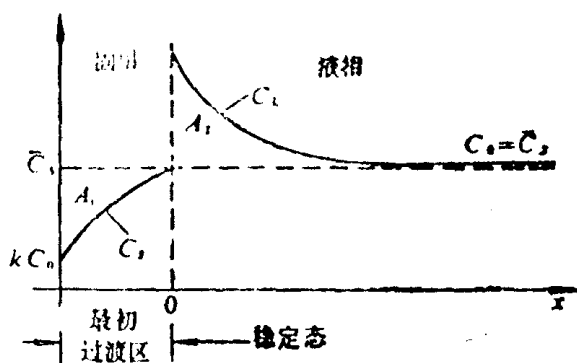


图1-6 进入稳定态后，固液相中溶质的瞬时分布