

第5章 凝固题解

1. 估计 1cm^3 的铜在熔点温度含 10 个原子和 60 个原子的原子团数目。液态下铜原子体积为 $1.6 \times 10^{-29} \text{m}^3$, σ_{SL} 为 $0.177 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, $T_m = 1356 \text{K}$ 。

解：根据 $n_i = n \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{kT}\right)$

先求 10 个原子及 60 个原子集团的能量 ΔG_i 。原子集团的体积 $V = N \times \Omega$, N 是原子数, Ω 是原子体积。设集团是球状, 半径为 r 。则

$$r = \left(\frac{3N\Omega}{4\pi}\right)^{1/3}$$

集团的表面积 $A = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3N\Omega}{4\pi}\right)^{2/3}$

在熔点产生 10 个原子及 60 个原子集团的能量变化为

$$\Delta G_{10} = A_{10}\gamma = 4\pi \frac{(3N\Omega)^{2/3}}{(4\pi)^{2/3}} \gamma = 4\pi \left(\frac{3 \times 10 \times 1.6 \times 10^{-29}}{4\pi}\right)^{2/3} \times 0.177 = 25.2 \times 10^{-20} \text{J}$$

$$\Delta G_{60} = A_{60}\gamma = 4\pi \frac{(3N\Omega)^{2/3}}{(4\pi)^{2/3}} \gamma = 4\pi \left(\frac{3 \times 60 \times 1.6 \times 10^{-29}}{4\pi}\right)^{2/3} \times 0.177 = 83.3 \times 10^{-20} \text{J}$$

每 cm^3 有 Cu 的原子数 $n = \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{1.6 \times 10^{-23}} = 6.25 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$

在 1cm^3 中 10 个原子及 60 个原子集团数

$$n_{10} = n \exp\left(\frac{-\Delta G_{10}}{kT}\right) = 6.25 \times 10^{22} \exp\left(-\frac{25.2 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1356}\right) = 8.85 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$$

$$n_{60} = n \exp\left(\frac{-\Delta G_{60}}{kT}\right) = 6.25 \times 10^{22} \exp\left(-\frac{83.3 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1356}\right) = 2905 \text{cm}^{-3}$$

2. 镍的平衡熔点为 1728K , 固相的 $V_s = 6.6 \text{cm}^3/\text{mol}$, 液/固相界面能 $\gamma = 2.25 \times 10^{-5} \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 如球形粒子半径是 1cm 、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.01\mu\text{m}$ 时, 熔点各降低多少? 设 $\Delta H = 18066 \text{J/mol}$ 。

解：熔点与曲率半径的关系为 $T = T_m - \frac{2\kappa V_s \gamma T_m}{\Delta H_m}$

现讨论的是球体, 曲率半径就是球体半径 r 。把各不同半径数据代入得

$$r_{1\text{cm}} = 1728 - \frac{2 \times 1 \times 6.6 \times 2.25 \times 10^{-5} \times 1728}{18066} \approx 1728 \text{K}$$

$$r_{1\mu\text{m}} = 1728 - \frac{2 \times 10^4 \times 6.6 \times 2.25 \times 10^{-5} \times 1728}{18066} \approx 1727.71 \text{K}$$

$$r_{0.01\mu\text{m}} = 1728 - \frac{2 \times 10^6 \times 6.6 \times 2.25 \times 10^{-5} \times 1728}{18066} \approx 1699.5 \text{K}$$

3. 镍在获得过冷度为平衡熔点(K)的 0.18 倍时均匀形核, 问在大气压下的平衡熔点温度下能均匀形核所要求的压力多大? 凝固的体积变化为 $\Delta V = -0.26 \text{cm}^3/\text{mol}$ 。

解：题给出 $\Delta T = 0.18 \times 1728 = 311 \text{K}$

因 $\frac{dT}{dp} = -\frac{T_m \Delta V}{\Delta H_m}$, 故 $\Delta p = -\frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m \Delta V}$

把数据代入。得

$$\Delta p = \frac{18066 \times 311}{1728 \times 0.26 \times 10^{-6}} \text{ Pa} = 1.25 \times 10^{10} \text{ Pa}$$

4. 为什么 r_{\max} 会随过冷度 ΔT 而变?

解：由 i 个原子组成的原子团的概率为 $\exp(-\Delta G_i/kT)$ ，随着原子团尺寸的增加，出现该尺寸原子团的概率会急剧降低。从仪器可观察到的角度看，每个温度都存在一个原子团尺寸，大于这个尺寸的原子团实际存在概率已小到难以观察到，这个尺寸定义为 r_{\max} 。如果定义原子团出现的某一概率的尺寸为 r_{\max} ，即定义 $n_i = \exp(-\Delta G_i/kT)$ 等于某一常数时对应的原子团尺寸为 r_{\max} 。当温度降低（即过冷度加大）到某一温度时， $\Delta G_i/kT$ 的分子和分母都减小，但是 ΔG_i 减小得更激烈，所以 $\Delta G_i/kT$ 的总体是减小的，结果使 n_i 增大。在保持 n_i 一定时，可以适当地提高 ΔG_i 的值，即 r_{\max} 可以增大，故 r_{\max} 随温度降低而增加。

5. 证明无论对非均匀形核和均匀形核下式均成立： $\Delta G^* = \frac{1}{2} V^* |\Delta G_v|$

解：不论均匀形核或非均匀形核的临界核心形成 ΔG^* 都等于 $1/3$ 临界核心的总表面能，故

$$\Delta G^* = V^* \Delta G_v + \text{临界核心的总表面能} = V^* + 3\Delta G^*, \text{ 所以}$$

$$\Delta G^* = -\frac{1}{2} V^* \Delta G_v$$

6. 讨论铸模壁的裂缝在表面的张角在非均匀形核中的作用。裂缝在表面张口宽度如何影响非均匀形核?

解：看一个半角为 α 的圆锥形裂缝，如图所示， θ 晶体与模壁件的浸润角。晶核的形状由 α 和 θ 决定。根据上题的解可知，在给定过冷度下，均匀形核与非均匀形核的临界核心形成功之比等于临界核心体积之比：

$$B = \frac{\Delta G_{\text{inh}}^*}{\Delta G_h^*} = \frac{V_{\text{inh}}^*}{V_h^*}$$

从图可以看出，形状因子 B 随 α 减小而减小。在 $\alpha=90^\circ-\theta$ 时得到平直的固/液界面，即 $r \rightarrow \infty$ ，对应非常小的（可忽略的）核心体积，所以 $B \rightarrow 0$ ，此时没有形核势垒。一旦核心形成后核心可以一直长大直至到达圆锥裂缝的棱边。进一步向液相中长大则要求固/液界面半径能越过其最小半径（圆锥的最大半径 R ）。这时晶体的曲率半径 r 与 R 相同，与曲率半径为 R 所对应的过冷 ΔT 为

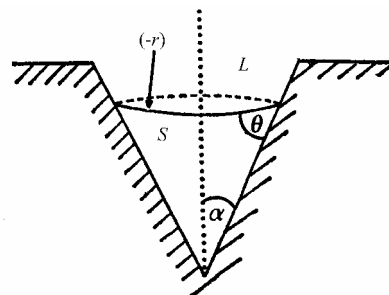
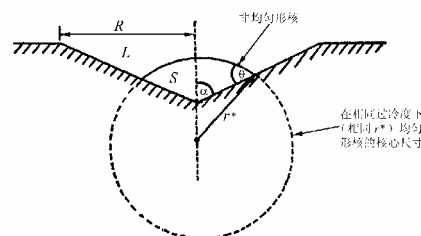
$$R = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H_m \Delta T} \quad \text{即要求过冷为}$$

$$\Delta T = \frac{4\gamma T_m}{\Delta H_m D \sin \theta}$$

裂缝张口越大，进一步长大要求的过冷越小。

要求的过冷度为

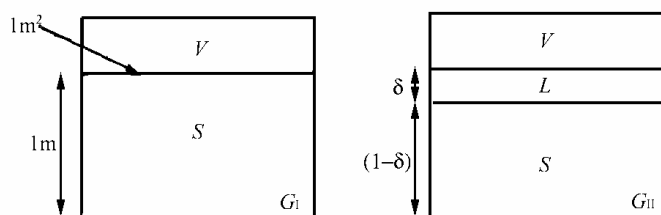
当 $\alpha \leq 90^\circ - \theta$ 时，固/液界面维持负的曲率，它在熔点以上保持稳定。



7. 金的 $T_m=1336\text{K}$, $\gamma_{SL}=0.132$, $\gamma_{LV}=1.128$, $\gamma_{SV}=1.400\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$, 其中下标 S、L 分别表示固相和液相, V 表示气相。说明金可在 T_m 以下熔化。(熔化潜热为 $1.2\times 10^9\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$)。

解: 因为 $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV}$, 在溶化早期阶段自由能是降低的, 所以在固相表面有一层液相出现。开始时, 在单位体积系统中的自由能为 G_I , 如下左图所示。假设在单位厚度的表面上形成一层很薄的厚度为 δ 的液相膜, 忽略固、液向的摩尔体积差别, 固相厚度变为 $(1-\delta)$, 系统的自由能为 G_{II} , 如下右图所示。出现液层后的自由能变化 ΔG

$$\Delta G = G_{II} - G_I = \delta(G^L - G^S) + \gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} = \delta \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} + \Delta \gamma$$



式中 $\Delta \gamma = \gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV}$

注意到当 $\delta \rightarrow 0$ 时, $\Delta G \rightarrow 0$, 这意味着 $\Delta \gamma \rightarrow 0$, 即 $\gamma_{LV} + \gamma_{SL} \rightarrow \gamma_{SV}$, 这是固/液和气/液界面靠近到原子尺度后它们的交互作用的结果。液层厚度在某一个最优厚度 δ_0 对应的自由能最低, 然后按上面式子呈线性变化。 δ_0 的大小但很难计算这个数值, 可能是几个原子厚。当 $\Delta G=0$ 时对应最大的液层厚度 δ_{\max} , 即

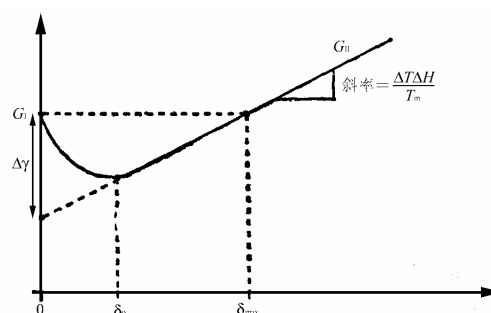
$$\delta_{\max} = \frac{\Delta \gamma T_m}{\Delta H_m \Delta T}$$

若 $\delta_{\max}=10\text{nm}$, 则可以有过冷度 ΔT 为

$$\Delta T = \frac{\Delta \gamma T_m}{\Delta H_m \delta_{\max}} = \frac{0.14 \times 1336}{1.2 \times 10^9 \times 10 \times 10^{-9}} = 15.6\text{K}$$

即在熔点以下 15.6K 就可以溶化。若

$\delta_{\max}=10\text{mm}$, 则过冷度为 $\Delta T=1.56 \times 10^{-5}\text{K}$ 。



8. 证明熔化熵 $\Delta S=4R$ (R 为气体普适常数) 时固液界面以粗糙界面最稳定, 设 $\xi=0.5$ 。

解: 因 $\alpha \leq 2$ 会产生非光滑界面, 而 $\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$, 所以

$$\alpha = \xi \frac{\Delta H_m}{RT_m} = \xi \frac{\Delta S_m}{R}$$

时会产生非光滑界面, 又知 $\xi=0.5$, 所以

$$\Delta S_m = \frac{\alpha R}{\xi} = \frac{2R}{0.5} = 4R$$

时, 非光滑的粗糙界面最稳定。

9. 式(5-25)中的晶体学因子 $\xi = \frac{\eta}{z}$, η 为表面层最近邻原子数, z 为固体内部原子的最近邻原子数。界面指数越高, ξ 越小。对面心立方金属, ξ 最大为 0.5, 如何用熔化熵判别液固界面的类型。

解: 题意同上。 $\alpha \leq 2$ 时界面是非光滑的, 即 $\Delta S_m \leq 4R$ 时界面是非光滑的。

10. 一个铝锭厚 25cm, 在无过冷的情况下注入砂模。假设模/金属间的热阻和固态金属/液态金属间的热阻可以忽略不计。

a) 若砂模很薄 (设 3cm), 砂模外侧温度保持 300K, 砂模很快建立平稳态传热, 问多长

时间这个锭可以完成凝固。

b)若砂模很厚，凝固只靠砂模导热进行。问多长时间这个锭可以完成凝固。铝的熔点 $T_m=933\text{K}$ ，熔化潜热 $\Delta H=3.97\times 10^5\text{J/kg}$ ，铝的密度 $\rho_m=2.7\times 10^{-3}\text{kg/cm}^3$ ，砂型的比热 $c_{pm}=1.13\times 10^3\text{J/kg}\cdot\text{K}$ ，砂型的热导率 $\kappa_m=6.06\times 10^{-3}\text{W/cm}\cdot\text{K}$ ，密度为 1.58g/cm^3 。

解：a)砂模的导热是控制因素，并且导热很快，液相和固相温度都近似为熔点 T_m ，其温度分布如图所示。因为是稳态，所以在砂模中的温度是线性分布，模壁的温度梯度为 $(T_m-T_0)/\delta$ ， δ 为砂模厚度， T_0 是砂模外壁的温度。经 t 时间凝固后，单位面积砂模导出的热量为

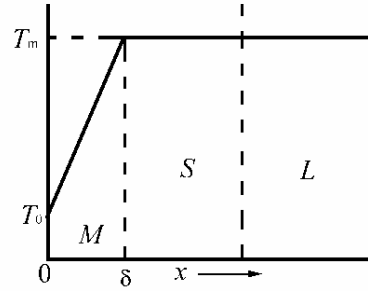
$$Q = -k \frac{dT}{dx} t = -k \frac{T_m - T_0}{\delta} t$$

凝固终了单位面积应导出的热量 Q 为(设两边导热)

$$Q = \Delta H \times 1 \times \frac{25}{2} \times \rho_m \quad \text{J}\cdot\text{cm}^2$$

上两式相等，得

$$\begin{aligned} t &= -\frac{\delta}{k(T_m - T_0)} \Delta H \times 1 \times \frac{25}{2} \times \rho_m \\ &= \frac{3 \times 3.97 \times 10^5 \times 12.5 \times 2.7 \times 10^{-3}}{6.06 \times 10^{-3} \times (933 - 300)} = 2.1 \times 10^4 \text{s} \end{aligned}$$



b)砂模很厚，凝固只靠砂模导热进行，砂模的温度分布如图所示，它符合热传到方程的误差函数解。在砂模温度分布为

$$T = T_m - (T_m - T_0) \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right)$$

热由模/固界面散出被模子吸收。在 $t\sim dt$ 时刻内通过模/固导出的热 $q_{(t)}dt$ 为

$$\text{而 } \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{T_m - T_0}{\sqrt{\pi at}}$$

从 $0\sim t$ 时间内，共散出的热 Q 为

$$Q = -kA \frac{T_m - T_0}{\sqrt{\pi a}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} = 2kA \frac{T_m - T_0}{\sqrt{\pi a}} \sqrt{t}$$

完全凝固要求散出的热为(两边散热) $\Delta H \times \rho_m \times 25/2\text{J}$ ，故

$$\begin{aligned} t &= \left(\frac{25 \times \Delta H \times \rho_m}{2 \times k(T_m - T_0)} \right)^2 \times \pi a = \left(\frac{25 \times \Delta H}{2(T_m - T_0)} \right)^2 \times \pi \frac{\rho_m}{kc_p} \\ &= \left(\frac{25 \times 3.97 \times 10^5}{2(933 - 300)} \right)^2 \frac{2.7 \times 10^{-3} \times \pi}{6.06 \times 10^{-3} \times 1.13 \times 10^3} \text{s} = 7.61 \times 10^4 \text{s} \end{aligned}$$

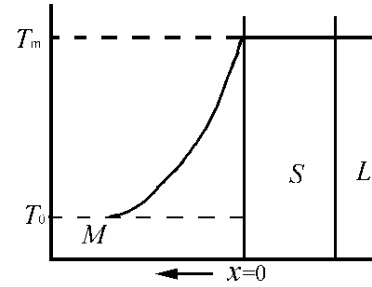
假设模凝固时间为 $7.61 \times 10^4\text{s}$ 时壁温度降为 310K 处的距离为 l ，如果上面分析能成立，模壁的厚度不能小于 l ， l 值的估算如下：根据温度分布式子，有

$$\frac{933 - 310}{933 - 300} = 0.984 = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right)$$

用误差函数表查得 $x/2\sqrt{at} = 1.71$ ，计算得 $a=1.98 \times 10^{-3}$ ，故模壁不能小于

$$l > 1.71 \times 2 \times \sqrt{1.98 \times 10^{-3} \times 7.61 \times 10^4} = 42\text{cm}$$

这个厚度比锭子的厚度大得多，不大符合实际。



11. 铝在钢模中超高速冷却，钢模保持 300K，钢模/金属间的界面热阻为 $0.24\text{cm}^2\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ ， $\kappa_{\text{Al}}=2.2\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。假定传热为界面控制（即牛顿冷却），问液/固界面推移速度是多大？这种情况是否符合原假设的界面控制传热？（可采用上题的数据）

解：根据牛顿冷却的方程，液/固界面推移速度是

$$\frac{ds}{dt} = \frac{h(T_m - T_0)}{\rho\Delta H} = \frac{933 - 300}{0.24 \times 2.7 \times 10^{-3} \times 397 \times 10^5} = 2.46\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

验算 Biot 数：

$$\text{boit} = \frac{hx}{k_L} = \frac{h}{k_L} \frac{V}{S}$$

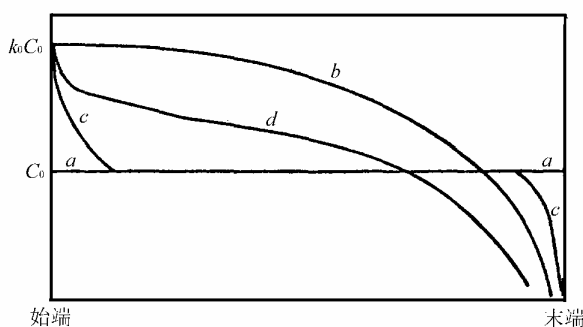
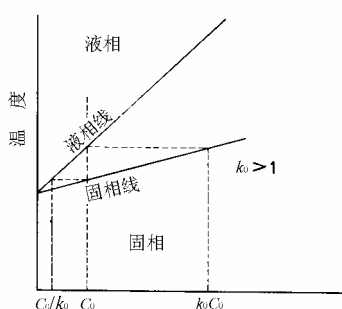
其中 V 和 S 是熔体的体积和面积 取单位高度锭子来分析 它们分别等于 25^2cm^3 和 $25/4\text{cm}^2$ （四面散热），故

$$\text{boit} = \frac{h}{k_L} \frac{V}{S} = \frac{25}{0.24 \times 2.2 \times 4} = 11.84 > 0.1$$

不符合牛顿冷却条件。

12. 画出 $k_0 > 1$ 时和图 5-31 对应的 a、b、c、d 各线。

相图如左下图所示。 C_0 成分的熔体，凝固后的浓度分布如右下图所示。其中 a 线是在固、液相中完全扩散、b 线是液相中完全混合、c 是在液相中仅有溶质扩散、d 线是液相中溶质部分混合的情况。



13. Al-Cu 相图可简化为： $T_m(\text{Al})=660^\circ\text{C}$ ，共晶温度 $T_E=546^\circ\text{C}$ ，铜在铝中的最大溶解度 $w(\text{Cu})=5.65\%$ ，共晶成分 $w(\text{Cu})=33\%$ ，固、液相线均为直线。液相中铜的扩散系数 $D_L=3 \times 10^{-9}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ，设合金在无对流的条件下凝固，液/固界面是平面的，界面推移速度为 $5\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

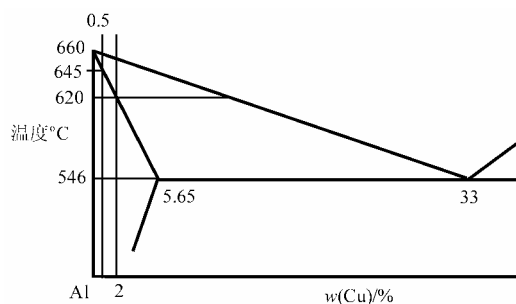
a) $w(\text{Cu})=0.5\%$ 的 Al-Cu 合金在平稳态下凝固时界面温度是什么？扩散层（即溶质富集的特征距离）厚度是多大？为了保持平面界面，根据组分过冷判据估算液相温度梯度应为多大。

b) 如合金成分为 $w(\text{Cu})=2\%$ ，和前面的条件相同，回答 a) 中的各个问题。

c) 如合金成分为 $w(\text{Cu})=2\%$ ，固相无扩散，液相充分混合，画出凝固后固相的成分分布，在固相百分比是多少时出现共晶组织？

解：计算液相斜率 m_L 、 k_0

$$m_L = -\frac{660 - 546}{33} = 3.454 \text{ K} \cdot (w(\text{Cu})\%)^{-1}$$



$$k_0 = \frac{C_s}{C_L} = \frac{5.65}{33} = 0.171$$

a) $w(\text{Cu})=0.5\%$ 合金在平稳态下凝固时界面温度 T_L 应是相应的固相线温度

$$\begin{aligned} T_L &= T_m - m_L(C_0/k_0) \\ &= 660 - 3.454(0.5/0.171) = 650^\circ\text{C} \end{aligned}$$

扩散层厚度 δ 为

$$\delta = \frac{D_L}{R} = \frac{3 \times 10^{-9}}{5 \times 10^{-6}} = 6 \times 10^{-4} \text{ m}$$

为了保持平面界面，根据组分过冷判据，液相温度梯度应为

$$G_L \geq R \frac{|m_L| C_0}{D_L} \frac{1-k_0}{k_0} = 5 \times 10^{-6} \frac{3.454 \times 0.5}{3 \times 10^{-9}} \frac{1-0.171}{0.171} = 1.39 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$$

b) 按 a) 的计算方法，成分为 $w(\text{Cu})=2\%$ 的合金在平稳态下凝固时界面温度 T_L 应是相应的固相线温度

$$\begin{aligned} T_L &= T_m - m_L(C_0/k_0) \\ &= 660 - 3.454(2/0.171) = 620^\circ\text{C} \end{aligned}$$

扩散层厚度 δ 为和 a) 的相同，等于 $6 \times 10^{-4} \text{ m}$ 。

为了保持平面界面，根据组分过冷判据，液相温度梯度应为

$$G_L \geq R \frac{|m_L| C_0}{D_L} \frac{1-k_0}{k_0} = 5 \times 10^{-6} \frac{3.454 \times 2}{3 \times 10^{-9}} \frac{1-0.171}{0.171} = 5.58 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$$

c) 成分为 $w(\text{Cu})=2\%$ 的合金在固相无扩散，液相充分混合的情况下，当凝固固相的成分达 5.65% 时，液相便全部共晶结晶，根据 Scheil 方程

$$C_s = C_0 k_0 f_L^{1/(k_0-1)} = 2 \times 0.171 \times (f_L)^{1/(0.171-1)}$$

$$f_L = \left(\frac{5.65}{2 \times 0.171} \right)^{-0.829} = 0.0991 \quad \text{即共晶量为 } 9.91\%$$

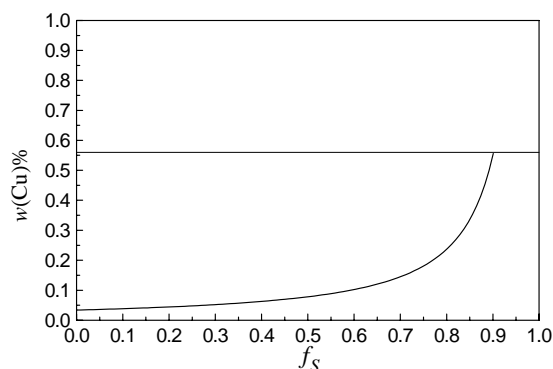
固相成分

$$C_s = C_0 k_0 (1 - f_s)^{1/(k_0-1)} = 2 \times 0.171 (1 - f_s)^{-1.206} = 0.342 (1 - f_s)^{-1.206}$$

根据上式计算

f_s	0.00	0.02	0.04	0.06	0.1	0.2	0.3
C_s	0.34	0.35	0.36	0.368	0.39	0.45	0.53
f_s	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.85	0.901
C_s	0.63	0.79	1.03	1.46	2.38	3.37	5.60

下图是凝固后固相的成分分布。



14. 根据界面稳定性的普遍判别式, $w(\text{Cu})=0.5\%$ 的 Al-Cu 合金界面推移速度为 $5\mu\text{m/s}$, 为了保持平面界面, 估算液相温度梯度应多大? 若界面绝对稳定时, 界面推移速度应多大? (设固体热导率为液体的一半, $\gamma=5\times 10^{-6}\text{J/cm}^2$, 其它需要的数据可从上面各题找出)。

解: 界面稳定的普遍判据为

$$\xi \frac{\kappa_s + \kappa_L}{2\kappa_L} \frac{|m_L| C_0 (1 - k_0)}{k_0 D_L} \leq \frac{G_L}{R} + \frac{\Delta H}{2\kappa_L}$$

现求 A_0

$$A_0 = \frac{k_0 T_m \gamma}{m_L G_C \Delta H} \left(\frac{R^2}{D_L^2} \right)$$

其中 G_C 为

$$G_C = - \frac{(1 - k_0) C_0 R}{k_0 D_L}$$

代入 A_0 式子得

$$A_0 = \frac{k_0^2 T_m \gamma R}{(1 - k_0) C_0 D_L m_L \rho_m \Delta H} = \frac{(0.171)^2 \times 933 \times 5 \times 10^{-6} \times 5 \times 10^{-2}}{(1 - 0.171) \times 0.5 \times 3 \times 10^{-9} \times 3.454 \times 2.7 \times 10^3 \times 3.95 \times 10^5} = 1.48 \times 10^{-7}$$

查 $A_0 \sim \xi$ 图, 得 $\xi \rightarrow 1$ 。故稳定判据为 (因 $(k_s + k_L)/k_L = 15/2$)

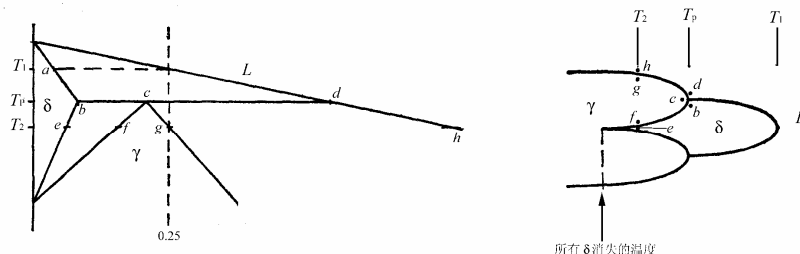
$$\begin{aligned} \frac{G_L}{R} &\geq \xi \frac{\kappa_s + \kappa_L}{2\kappa_L} \frac{|m_L| C_0 (1 - k_0)}{k_0 D_L} - \frac{\Delta H}{2\kappa_L} \\ &= \frac{15}{4} \frac{3.454 \times 0.5 \times (1 - 0.171) \times 5 \times 10^{-6}}{0.171 \times 3 \times 10^{-9}} - \frac{3.97 \times 10^5 \times 2.7 \times 10^3 \times 5 \times 10^{-6}}{2 \times 4.4 \times 10^2} \\ &\approx 5.23 \times 10^3 \text{ K} \cdot \text{m} \end{aligned}$$

若是绝对稳定, $A_0 \geq 1$, 要求长大速度 R 为

$$R \geq \frac{(1 - k_0) C_0 D_L \Delta H \rho_m |m_L|}{k_0^2 T_m \gamma} = \frac{(1 - 0.171) \times 0.5 \times 3 \times 10^{-9} \times 3.95 \times 10^5 \times 2.7 \times 10^3 \times 3.454}{(0.171)^2 \times 933 \times 5 \times 10^2} = 3.37 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

15. 如果界面前沿温度梯度很低, 碳在 δ 铁中扩散很快 (能完成包晶反应), 画出 $w(\text{C})=0.25\%$ 的 Fe-C 凝固界面附近的组织示意图。若温度梯度很大, 界面是稳定的, 设所有液、固相线都是直线, 忽略固相中的扩散, 并且液相完全均匀混合, 画出组织分布图, 并定量地说明各种组织的相对量。

解: $w(\text{C})=0.25\%$ 的 Fe-C 凝固界面附近的组织示意图如下



若界面是稳定的, 设所有液、固相线都是直线, 忽略固相中的扩散, 并且液相完全均匀混合, 在 δ 相结晶时, 当边界上 δ 相成分达到上图的 b 点 ($w(\text{C})=0.09\%$), 这时液相成分为上图的 d 点 ($w(\text{C})=0.5\%$), 液相就结晶出 γ 相。 γ 相结晶一直到其成分为 $w(\text{C})=2.11\%$, 液相成分为 $w(\text{C})=4.3\%$, 液相发生共晶转变。

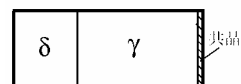
根据 Scheil 方程 $C_s = C_0 k_0 f_L^{k_0-1}$, δ/L 间的平均分配系数为 $k_0=0.09/0.5=0.18$, 故 δ 相的量 f^δ 为

$$f^\delta = 1 - \left(\frac{C_s^\delta}{C_0 k_0} \right)^{1/(1-k_0)} = 1 - \left(\frac{0.09}{0.25 \times 0.18} \right)^{1/(0.18-1)} = 0.57$$

余下液相量为 0.43。在这部分液相中, 结晶出 γ 相的量 $(f^\gamma)'$ 为 (γ/L 间的平均分配系数为 $(k_0)'=2.11/4.3=0.49$)

$$(f^\gamma)' = 1 - \left(\frac{C_s^\gamma}{C_0' (k_0)'} \right)^{1/[1-(k_0)']} = 1 - \left(\frac{2.11}{0.5 \times 0.49} \right)^{1/(0.49-1)} = 0.985$$

γ 相占总体的量 f^γ 应为: $f^\gamma = 0.43 \times (f^\gamma)' = 0.43 \times 0.985 = 0.424$, 最后结晶的共晶量 $f^{\text{共晶}} = 1 - (0.57 + 0.424) = 0.006$ 。沿棒长的组织分布如右图所示。



16. 图 5-71 为 Pb-Bi 二元相图, $w(\text{Bi})=20\%$ 合金定向凝固, 设固相无扩散, 液相完全混合, 求共晶体的量。

解: 把固、液相线近似看作是直线, 根据相图, Pb/L 间的分配系数 $k_0=13.8/35.8=0.665$; 而 β/L 间的分配系数应先求固液相线的交点的成分, 作图得交点成分 $w(\text{Bi})=21.9\%$, 所以 $k_0'=(41.821.9)/(56.1-21.9)=0.58$ 。根据 Scheil 方程 $C_s = C_0 k_0 f_L^{k_0-1}$ Pb 固溶体的量 f^{Pb} 为

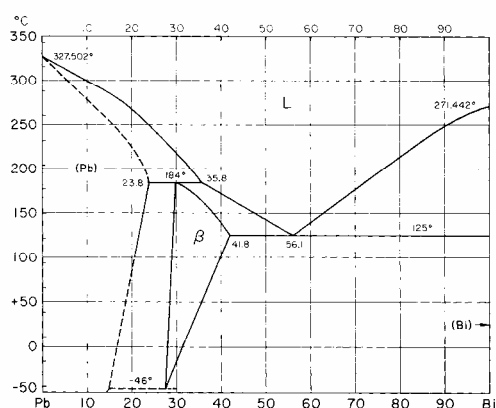
$$f^{\text{Pb}} = 1 - \left(\frac{C_s^{\text{Pb}}}{C_0^{\text{Pb}} k_0} \right)^{1/(1-k_0)} = 1 - \left(\frac{23.8}{20 \times 0.665} \right)^{1/(0.665-1)} = 0.824$$

余下液相量为 0.176。在这部分液相中, 结晶出 β 相的量 $(f^\beta)'$ 为

$$(f^\beta)' = 1 - \left(\frac{C_s^\beta}{C_0' (k_0)'} \right)^{1/[1-(k_0)']} = 1 - \left(\frac{41.8 - 21.9}{(35.8 - 21.9) \times 0.745} \right)^{1/(0.58-1)} = 0.884$$

β 相占总体的量 f^β 应为: $f^\beta = 0.176 \times (f^\beta)' = 0.176 \times 0.884 = 0.155$

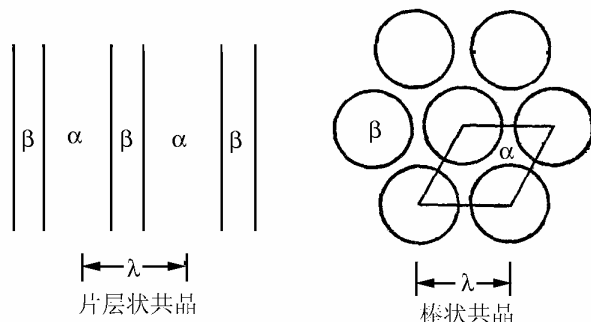
最后结晶的共晶量 $f^{\text{共晶}} = 1 - (0.824 + 0.155) = 0.021$



17. 如片层状和棒状共晶两相的中心间距相等, 并且两种形貌的共晶中的比界面能相等。证明存在一个相体积百分数的临界值, 大于这个临界值则形成棒状组织, 否则为片层状组织。

解: 两种共晶的形貌示意图如右图所示。

对于片层共晶, 单位体积共晶中总界面面积为 $2/\lambda$, 对于棒状共晶, 设棒为单位长度, 直径为 d 。在图中的四边性面积为 $A = \lambda^2 \sin 60^\circ = \sqrt{3} \lambda^2 / 2$ 。每这样的面积



含一根 β 相棒，界面积是 πd 。这样，单位体积共晶中相界面积为 $\frac{2\pi d}{\lambda^2\sqrt{3}}$ 。若使棒状共晶小界面积小于片层状的，则

$$\frac{2\pi d}{\lambda^2\sqrt{3}} < \frac{2}{\lambda} \quad \text{即} \quad \frac{d}{\lambda} < \frac{\sqrt{3}}{\pi}$$

d 取决与 β 相的体积分数 $f_\beta = \frac{\pi d^2}{2\sqrt{3}\lambda^2}$ ，即 $d = \lambda \left(\frac{f_\beta 2\sqrt{3}}{\pi} \right)^{1/2}$

把 d 代入上面的不等式，得

$$\left(\frac{f_\beta 2\sqrt{3}}{\pi} \right)^{1/2} < \frac{\sqrt{3}}{\pi} \quad \text{即} \quad f_\beta < \frac{\sqrt{3}}{2\pi} = 0.276$$

若 $f_\beta < 0.276$ 则棒状共晶的总界面积比片层状共晶的小，在界面能相同的情况下，系统的总界面能低，从而倾向于以棒状共晶存在；若 $f_\beta > 0.276$ 则倾向于以片层状共晶存在。

18. 含硅的低合金钢锭，存在枝晶偏析，枝晶臂距是 $500\mu\text{m}$ 。在 1200°C 下扩散退火，问偏析振幅减小到原来的 10%，应保温多长时间？设 1200°C 下碳在奥氏体的扩散系数是 $2.23 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，硅的扩散系数是 $7.03 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

解：存在枝晶偏析，浓度以枝晶臂间距为周期分布，周期 $2l$ 就是 $500\mu\text{m} = 0.05\text{cm}$ 。根据扩散方程的三角技术解可知，浓度振幅按衰减因子衰减，即

$$C = \bar{C} + C_0 \sin \frac{\pi x}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right)$$

先衰减为原来的 1/10，即 $\exp(-\pi^2 D t / l^2) = 0.1$ ，故

$$\text{对于 C 元素} \quad t = \frac{l^2}{\pi^2 D} \ln 0.1 = -\frac{(0.025)^2}{\pi^2 \times 2.23 \times 10^{-6}} \ln 0.1 = 65.3\text{s}$$

$$\text{对于 Si 元素} \quad t = \frac{l^2}{\pi^2 D} \ln 0.1 = -\frac{(0.025)^2}{\pi^2 \times 7.03 \times 10^{-11}} \ln 0.1 = 2.07 \times 10^6 \text{s}$$

Si 的均匀化速度比 C 的慢得多。