

基于体积平均法的 NH_4Cl 水溶液凝固行为研究

李 日[✉], 周黎明, 潘 红, 王 健

河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130

✉ 通信作者, E-mail: sdzllr@163.com

摘 要 根据合金凝固理论和体积平均多相模型,对 NH_4Cl -70% H_2O 凝固过程进行了数值模拟和实验验证。虽然研究者已研究过 NH_4Cl -70% H_2O 凝固过程,但是只针对单个现象进行分析,比如通道偏析的形成、对流形式以及晶粒的形成。在前人研究的基础上,本文首次通过数值模拟和实验对比两种手段相结合的方式全面地研究了氯化铵水溶液凝固整个计算域的全部现象,尤其再现了等轴晶在铸锭中的下落漂移现象以及由此引起的对流,并且更深入地探究了偏析的形成原因。通过计算发现等轴晶从型壁处沉降并逐渐向铸型底部积聚,直到体积分数达到一临界值后,柱状晶停止生长,完成柱状晶向等轴晶转化过程。由于溶质再分配,底部晶粒集中的区域形成了负偏析,在尚未凝固的上部区域形成较大范围的正偏析。通过实验验证发现,等轴晶在铸锭中的下落漂移现象和对流形式的预测值与实验值较为一致,从而全面揭示出凝固过程中固相的移动和对流是产生宏观偏析的关键因素。

关键词 凝固; 偏析; 铸锭; 氯化铵; 水溶液; 数值模拟

分类号 TG244

Study on the solidification process of NH_4Cl aqueous solution by volume-averaged method

LI Ri[✉], ZHOU Li-ming, PAN Hong, WANG Jian

School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130

✉ Corresponding author, E-mail: sdzllr@163.com

ABSTRACT The solidification process of NH_4Cl -70% H_2O ingots was simulated and experimentally investigated based on the solidification theory and a volume-averaged multiphase solidification method. Although the solidification process of NH_4Cl -70% H_2O ingots has been investigated previously, but these researches are mainly focused on the single phenomenon of the process such as the formation of channel segregation, convection or the formation of grains. On the basis of fore-researches, combining numerical simulation with experiment, nearly all the phenomena occurring in the solidification process of the ingot were investigated in this paper, especially the equiaxed crystals' floating and settling down on the bottom of the ingot, and the convection induced by such floating of equiaxed crystals which was reproduced by the simulation. Finally, the mechanism of the forming of macro-segregation was deeply discussed. The calculation showed that equiaxed grains floated down from the mold wall and tended to settle down on the bottom of the ingot. When the volume fraction of equiaxed grains accumulated up to a critical value, columnar grains would stop their growth, and so the columnar-to-equiaxed transition (CET) process was to the end. Owing to solute partitioning and the sedimentation of equiaxed grains, there was negative macro-segregation in triangle shape on the bottom of the ingot, while a wide range of positive macro-segregation was constructed on the upper part of the ingot. The calculated results are relatively conformed to the experimental ones in aspects of the sedimentation of equiaxed grains and the induced fluid convection, indicating that the key factors leading to macro-segregation are crystal sedimentation and fluid convection.

KEY WORDS solidification; segregation; ingots; ammonium chloride; aqueous solutions; numerical simulation

收稿日期: 2014-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51475138); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB610402)

合金凝固过程中宏观偏析的形成与温度场、流场以及溶质场的相互作用密切相关, Bennon 和 Incropera^[1] 建立了求解动量、能量和溶质传输耦合作用的连续介质模型; Beckermann 等^[2-4] 提出了基于体积平均法的多相多尺度模型. Wu^[5-10] 等对体积平均法进行了持续深入的研究, 提出了预测宏观偏析的多相模型, 该模型考虑了熔体对流、柱状晶生长和等轴晶粒漂移对宏观偏析的影响. Sang 等^[11] 和 Liu^[12] 等也用体积平均法对铸锭宏观偏析进行了研究.

本文依据体积平均法思想和耦合质量、动量、能量和溶质守恒方程的数学模型计算了 NH₄Cl-70% H₂O 铸锭的凝固过程, 全面阐述合金凝固过程发生的各种现象, 如柱状晶向等轴晶转化 (columnar-to-equiaxed-transition, CET)、等轴晶的下落或漂移以及对流形式, 并且重新认识了偏析的形成机理, 并进行了实验验证.

1 数学模型

1.1 宏观传输方程

宏观传输方程包括质量、动量、能量及溶质守恒方程. 微观模型包括连续形核模型和柱状晶和等轴晶的生长模型. 在宏观守恒方程中源项最终将宏观传输方程与微观模型耦合计算.

宏观传输方程如下.

质量守恒方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_q \rho_q) + \nabla \cdot (f_q \rho_q \mathbf{u}_q) = M_{pq}. \quad (1)$$

动量守恒方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_q \rho_q \mathbf{u}_q) + \nabla \cdot (f_q \rho_q \mathbf{u}_q \otimes \mathbf{u}_q) = \nabla \cdot (f_q \rho_q k_q \nabla \mathbf{u}_q) + \mathbf{U}_{pq}. \quad (2)$$

能量守恒方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_q \rho_q \mathbf{u}_q) + \nabla \cdot (f_q \rho_q \mathbf{u}_q \otimes \mathbf{u}_q) = \nabla \cdot (f_q \rho_q k_q \nabla \cdot \mathbf{u}_q) + Q_{pq}. \quad (3)$$

溶质守恒方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_q \rho_q C_q) + \nabla \cdot (f_q \rho_q \mathbf{u}_q C_q) = \nabla \cdot (f_q \rho_q D_q \nabla \cdot C_q) + C_{pq}. \quad (4)$$

晶粒传输方程:

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot n + \nabla \cdot (\mathbf{u}_e n) = N_e. \quad (5)$$

式中: f_q 为相体积分 (p 和 q 表示液相 l 、等轴晶 e 或柱状晶相 c , 且 $p \neq q$, 下同), 在每个控制单元中各相体积分均满足 $f_l + f_e + f_c = 1$; ∇ 为拉普拉斯算子; t 为时间; ρ_q 为各相密度; \mathbf{u}_q 为不同相在控制单元内体积平均速度矢量; k_q 为等轴晶相和柱状晶相导热系数; h_q 为各相释放的潜热; H_q 为各相之间的热交换系数; T_q 为

各项温度; C_q 为各相质量分数; D_q 为溶质相的扩散率; n 为等轴晶的晶粒密度; N_e 表示单位时间单位体积内晶粒数量的变化率, 其表达式为

$$N_e = \frac{dn}{dt} = \frac{dn}{d(\Delta T)} \cdot \frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{d(\Delta T)}{dt} \cdot \frac{n_{\max}}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta T_\sigma} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T - \Delta T_N}{\Delta T_\sigma} \right)^2},$$

源项 M_{pq} 、 \mathbf{U}_{pq} 、 Q_{pq} 和 C_{pq} 是两相之间质量、动量、能量和溶质传输率, 比如 M_{le} ($M_{le} = -M_{el}$) 表示液相向等轴晶相的质量传输, \mathbf{U}_{le} ($\mathbf{U}_{le} = -\mathbf{U}_{el}$) 表示液相向等轴晶相的动量传输.

1.2 微观模型

1.2.1 形核模型

本文选用基于高斯分布的连续形核模型, 在某给定过冷度 ΔT 下 $n(\Delta T)$ 由分布函数积分求得

$$n(\Delta T) = \int_0^{\Delta T} \frac{dn}{d(\Delta T)} d(\Delta T). \quad (6)$$

形核晶粒数由连续形核分布 $dn/d(\Delta T)$ 求得:

$$\frac{dn}{d(\Delta T)} = \frac{n_{\max}}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta T_\sigma} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T - \Delta T_N}{\Delta T_\sigma} \right)^2}. \quad (7)$$

式中 n 为形核密度, ΔT 为过冷度 $\Delta T = T_l - T + m \cdot C_l$, m 为相图中液相线斜率, T 为温度, T_l 为合金主要成分的熔点, C_l 为液相质量分数, n_{\max} 为最大形核密度, ΔT_N 为平均形核过冷度, ΔT_σ 为标准方差过冷度, 后三个参数均为实验值.

1.2.2 枝晶生长

由于上述宏观方程源项与各相体积分有关, 根据枝晶形貌特征和量纲分析方法, 可求得下式.

等轴晶晶粒生长速度:

$$V_R = \frac{dR_c}{dt} = \frac{D_1}{R_c} \cdot \frac{c_1^* - c_1}{c_1^* - c_s^*} = \frac{D_1}{R_c(1-k)} \cdot \left(1 - \frac{c_1}{c_1^*} \right). \quad (8)$$

等轴晶质量传输率:

$$M_{le} = V_R \cdot (n_e \pi \cdot d_c^2) \cdot \rho_c \cdot f_1. \quad (9)$$

柱状晶尖端生长速度:

$$V_{\text{tip}}^c = k_1 \cdot \Delta T^2 + k_2 \cdot \Delta T^3. \quad (10)$$

柱状晶径向生长速度:

$$V_R = \frac{dR_c}{dt} = \frac{D_1}{R_c} \cdot \frac{c_1^* - c_1}{c_1^* - c_s^*} = \frac{D_1}{R_c(1-k)} \cdot \ln^{-1} \left(\frac{R_l}{R_c} \right). \quad (11)$$

柱状晶质量传输率:

$$M_{le} = V_R \cdot n_c \cdot (\pi d_c \cdot l) \cdot \rho_c \cdot f_c + V_{\text{tip}}^c \cdot n_c \cdot (\pi R_{\text{tip}}^2) \cdot \rho_l \cdot f_1. \quad (12)$$

式中 f_l 、 f_e 和 f_c 分别是液相、等轴晶相和柱状晶相体积分, D_1 为溶质在液相中的扩散率, n_e 和 n_c 为晶粒数量密度, R_e 和 R_c 为晶粒尺寸, R_{tip} 为柱状晶尖端半径, R_l 为平均晶粒尺寸, l 为柱状晶长度, ρ_e 和 ρ_c 为晶粒密度, d_c 为等轴晶的平均直径, d_c 为柱状晶的平均

径向直径 k_1 和 k_2 是与过冷度相关的参数, k 为溶质分配系数, C_1^* 和 C_s^* 分别表示固液界面处液相、固相的平衡质量分数. 这些式子代入式(1)~式(5)中可以实现宏微观耦合计算.

2 模拟结果分析

本文研究的 $\text{NH}_4\text{Cl}-70\% \text{H}_2\text{O}$ 铸锭尺寸及初始、边界条件如图 1 所示. 热物性参数和工艺参数见表 1 和表 2. 关于模拟计算, 有如下假设:

- (1) 型腔瞬间充满, 初始液相温度 T_0 为 314 K, 溶液中 H_2O 的质量分数为 70%;
- (2) 忽略收缩, 以 Boussinesq 方程假设熔体在铸型的流动近似自然对流;
- (3) 忽略型壁细晶区和柱状晶择优生长, 认为柱状晶直接从型壁向中心生长;

- (4) 等轴晶视为球状晶, 简化为几何球体;
- (5) 柱状晶视为胞状晶, 简化为几何圆柱体, 枝晶间距为常值, 尖端位置采用显式跟踪^[9].

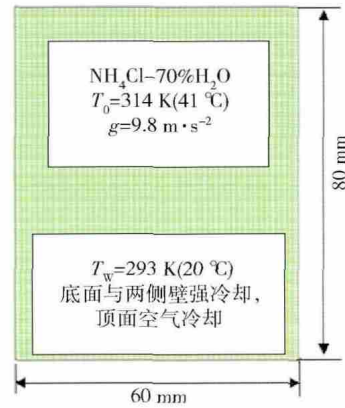


图 1 铸锭网格剖分及初始边界条件

Fig. 1 Ingot meshing and initial and boundary conditions

表 1 $\text{NH}_4\text{Cl}-70\% \text{H}_2\text{O}$ 热物性参数^[10]

Table 1 Thermal physical properties of $\text{NH}_4\text{Cl}-70\% \text{H}_2\text{O}$ ^[10]

初始条件		形核参数		经验参数			
熔体初始温度 T_0/K	314	最大晶粒密度, n_{\max}/m^{-3}	10^4	一次枝晶臂距, $\lambda_1/\mu\text{m}$	1	液相线斜率 m	-4.8
溶液中 H_2O 的初始质量分数 $C_0/\%$	70	标准方差过冷度, $\Delta T_\sigma/\text{K}$	2	二次枝晶臂距, $\lambda_2/\mu\text{m}$	75	顶部边界热交换系数 $H_t/(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	100
环境温度 T_w/K	293	最大形核过冷度, $\Delta T_N/\text{K}$	8	晶粒临界体积分数, f_e^{critica}	0.637	其他型壁热交换系数, $H_b/(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	383

表 2 工艺参数

Table 2 Process parameters

参数	数值	参数	数值
液相、等轴晶相和柱状晶相密度 $\rho_l, \rho_e, \rho_c/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1078	溶质在液相的扩散率 $D_l/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	4.8×10^{-9}
浮力项等轴晶相的密度 $\Delta\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1527	溶质在相的扩散率 $D_e, D_c/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	0
液相的动力黏度 $\mu_l/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0.0013	溶质分配系数 $k/\%$	0.3
液相导热系数 $k_l/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	0.468	共晶质量分数 $C_E/\%$	80.3
等轴晶相和柱状晶相导热系数 $k_e, k_c/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	2.7	共晶温度 T_E/K	259.2
液相比热容 $c_l/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K})$	3249	液相线温度 T_L/K	307
固相比热容 $c_e, c_c/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K})$	1827	热扩散系数 $\beta_T/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	3.23×10^{-4}

图 2、图 3、图 4、图 5 和图 6 分别表示不同时刻的温度场、流场、相体积分数和溶质分布的模拟结果. 在 238 s 时, 由于型壁的强烈激冷(图 2(a)), 型壁处瞬间大量形核形成细晶区, 由于这些细小晶粒的密度大于熔体的密度, 少量的细小晶粒下降引起了自然对流(图 3(a) 型壁处红色向下箭头所示), 而中心过冷度不足以形核, 没有晶粒的形成, 所以中心几乎没有对流. 型壁处细晶区很薄且对组织性能影响不大, 本文模型

假设不存在该层细晶区, 所以该处等轴晶很少(图 5(a)). 柱状晶从型壁处开始生长, 底部边角处冷却作用更强, 温度梯度更大, 故柱状晶生长较快(图 4(a)). 在型壁处大量晶粒形成过程中, 由于溶质再分配, 固相溶质浓度低于液相, 导致固液界面处溶质的富集, 所以出现型壁处溶质的含量(本文指水的含量)低, 界面处溶质的含量高, 如图 6(a) 中 A 区和 B 区.

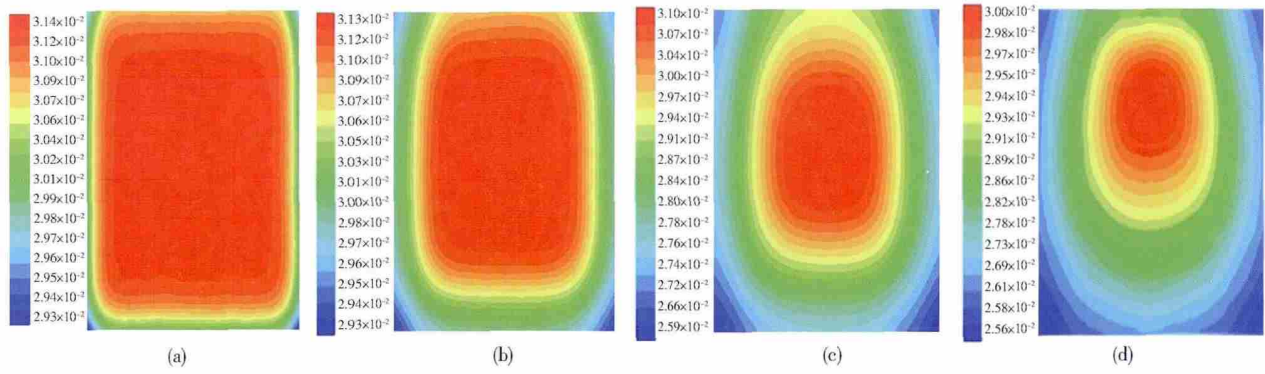


图 2 不同时刻下液相的温度场 (K) . (a) 238 s ; (b) 416 s ; (c) 589 s ; (d) 653 s

Fig. 2 Temperature field (K) of liquid phase at different time: (a) 238 s ; (b) 416 s ; (c) 589 s ; (d) 653 s

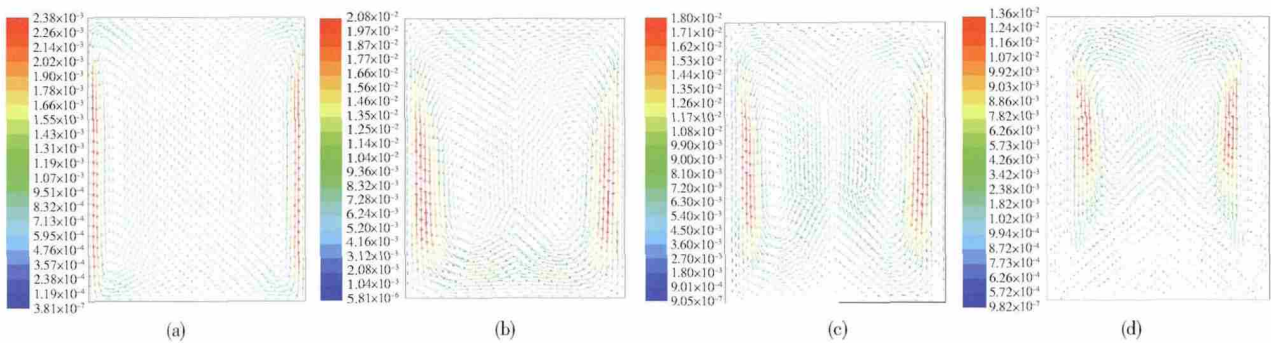


图 3 不同时刻下的流场 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) . (a) 238 s ; (b) 416 s ; (c) 589 s ; (d) 653 s

Fig. 3 Flow field ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) at different time: (a) 238 s ; (b) 416 s ; (c) 589 s ; (d) 653 s

在 416 s 时 随着凝固的进行 ,温度下降的范围进一步扩大(图 2 (b)) ,熔体的过冷度进一步降低 ,固液界面处温度梯度增大 ,由于液固相变以及温度与相体积分数的不均一 ,造成了凝固多相体系内的密度差异 ,引起了热溶质对流 . 如图 3 (b) 红色箭头所示 ,在固液界面处晶粒的下降导致自然对流 ,并在底部中心处汇聚 ,此时中心温度高 ,液相密度小 ,在中心处液相上升带动晶粒运动 ,直到铸锭顶部 . 图 3 (b) 的对流区域比图 3 (a) 更大 ,且该区域逐渐向铸锭中心推移 ,这是因为对流主要发生在固液界面处 ,而固液界面随着凝固的进行向内逐渐推移造成的 . 在型壁处柱状晶的体积

分数很高(图 4 (b)) ,液相很少 ,所以对流也较微弱 . 在自然对流作用下 ,细小等轴晶粒从型壁处开始下落 ,并在铸锭底部积聚 . 从图 5 (b) 中红色区域可以看出 ,从侧壁到底部等轴晶的体积分数逐渐增大 ,这就是等轴晶生成和运动的趋势 . 从图 6 (b) 可以看出 ,负偏析区(即蓝色区域 A) 逐渐增大 ,其变化趋势和等轴晶的运动趋势基本一致 ,这是因为这些溶质含量低的晶粒所在区域与低含量溶质分布是一致的 . 富含溶质的熔体随对流运动至铸锭中心 ,导致铸锭中心正偏析的形成 .

在 589 s 和 653 s 时 ,温度下降的范围进一步扩大 ,如图 2 (c) 和 (d) 所示 ,由于凝固区域渐渐扩大 ,该区域

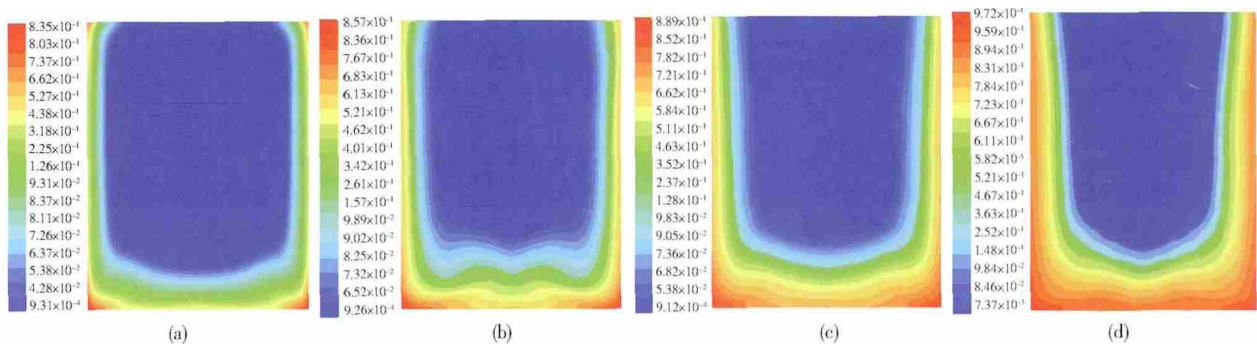


图 4 不同时刻柱状晶的体积分数. (a) 238 s ; (b) 416 s ; (c) 589 s ; (d) 653 s

Fig. 4 Volume fraction of columnar grains at different time: (a) 238 s ; (b) 416 s ; (c) 589 s ; (d) 653 s

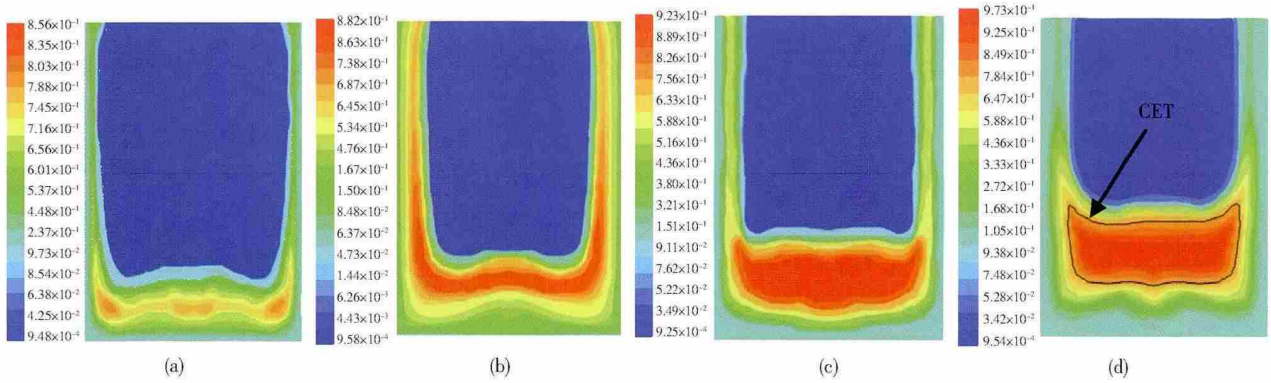


图 5 不同时刻下等轴晶的体积分数. (a) 238 s; (b) 416 s; (c) 589 s; (d) 653 s

Fig. 5 Volume fraction of equiaxed grains at different time: (a) 238 s; (b) 416 s; (c) 589 s; (d) 653 s

没有液体流动,故图 3(c)和(d)的底部和侧壁没有对流,只在固液相界面存在较强的对流,同时该区域的晶粒下降在底部沉积(图 5(c)和(d)),形成负偏析区(图 6(c)和(d)).由于等轴晶粒沉降引发了熔体对流,并在铸锭中心上升,形成两边对称的漩涡.这些对流影响了等轴晶粒的分布,并在底部积聚较多(图 5(c)和(d)),同时柱状晶向内生长,当柱状晶尖端前沿等轴晶的体积分数达到临界值 $f_e > f_e^{critical}$ 时,柱状晶受到等轴晶的阻碍而停止生长,所以铸件中心分布的主要是等轴晶,这些晶粒在随后的凝固中不断长

大,即柱状晶向等轴晶转化过程(图 5(d)).

热溶质对流和晶粒运动引起的多重流动是宏观偏析形成的主要原因.如图 3所示,两股对称的对流漩涡在铸件中心汇聚,将溶质带至铸锭中心上部,形成顶部正偏析(图 6(b)和(c)所示 B 区).对流到达顶部时向两边分流,铸锭顶部两边溶质富集形成正偏析(图 6(c)所示).从图 6(d)中 A 区可以看出底部有较大的一片锥形负偏析区,这是由于溶质含量低的晶粒在此沉降最多,而且从固相排出的溶质随对流运动至其他区域,到这该区域的溶质减少形成负偏析.

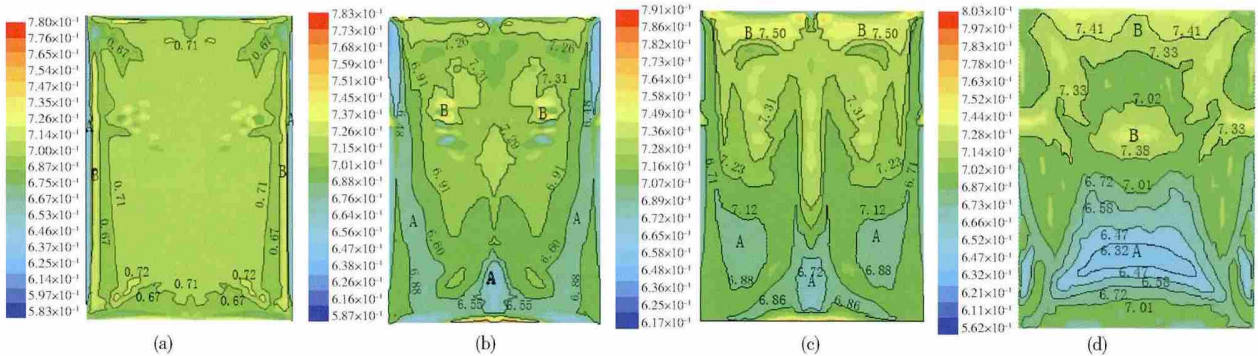


图 6 不同时刻下的宏观偏析分布(质量分数). (a) 238 s; (b) 416 s; (c) 589 s; (d) 653 s

Fig. 6 Macro-segregation distribution at different time: (a) 238 s; (b) 416 s; (c) 589 s; (d) 653 s

通过以上分析发现,宏观偏析分布 C_{mix} 中负偏析的分布与等轴晶的分布很接近,这也说明偏析与溶质对流和晶粒运动之间的密切关系.

3 计算结果与实验结果的对比和讨论

为了验证模拟结果的准确性,采用 $NH_4Cl-70\% H_2O$ 进行了凝固实验.一方面,该溶液凝固特性与钢、铝、铜等合金相似;另一方面 $NH_4Cl-70\% H_2O$ 凝固液相透明,便于观察.

$NH_4Cl-70\% H_2O$ 浇注实验的铸型示意图及装置实物图如图 7 所示.由于模拟的铸锭尺寸为 $60\text{ mm} \times 80\text{ mm}$,故浇注到铸型高度一半时即停止浇注.

图 8 表示不同时刻的实验图像与模拟结果对比.

如图 8(a)所示,在凝固初始阶段($t = 322\text{ s}$),型壁表面迅速形成极薄的细晶区,肉眼几乎看不到,然后由于型壁附近液相温度较低,过冷度较大,温度梯度较大,该区域主要以柱状晶方式向中心生长,此时的液相区内游离晶很少,还不足以引起柱状晶向等轴晶转变.

随着凝固进行($t = 368\text{ s}$),侧壁形成较宽的两相区,较多的等轴晶粒从两相区游离至液相区,从 $t = 322\text{ s}$ 和 368 s 的等轴晶体积分数转变趋势可以看出,游离晶粒在对流作用下在柱状晶前沿下落,并在底部大量积聚,当中心区域等轴晶的体积分数达到一临界值($f_e^{critical} = 0.49$)时,柱状晶停止生长,即完成柱状晶向

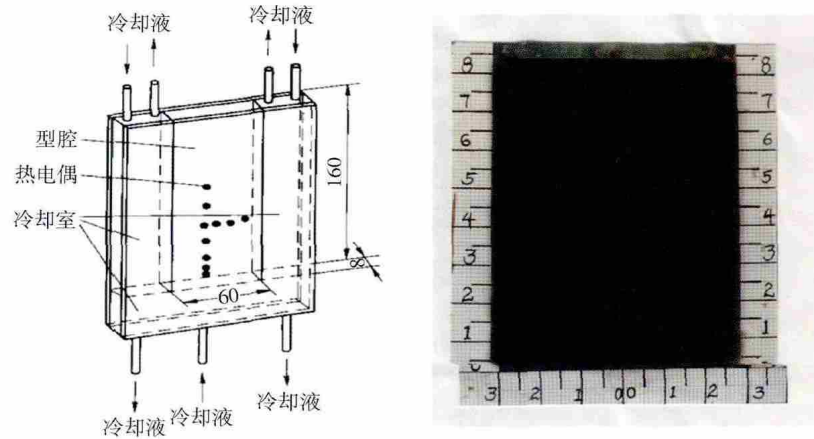


图7 铸型结构示意图及实物图(左图单位: mm; 右图单位: cm)

Fig. 7 Structure and real object of the mold (unit of left drawing: mm; unit of right drawing: cm)

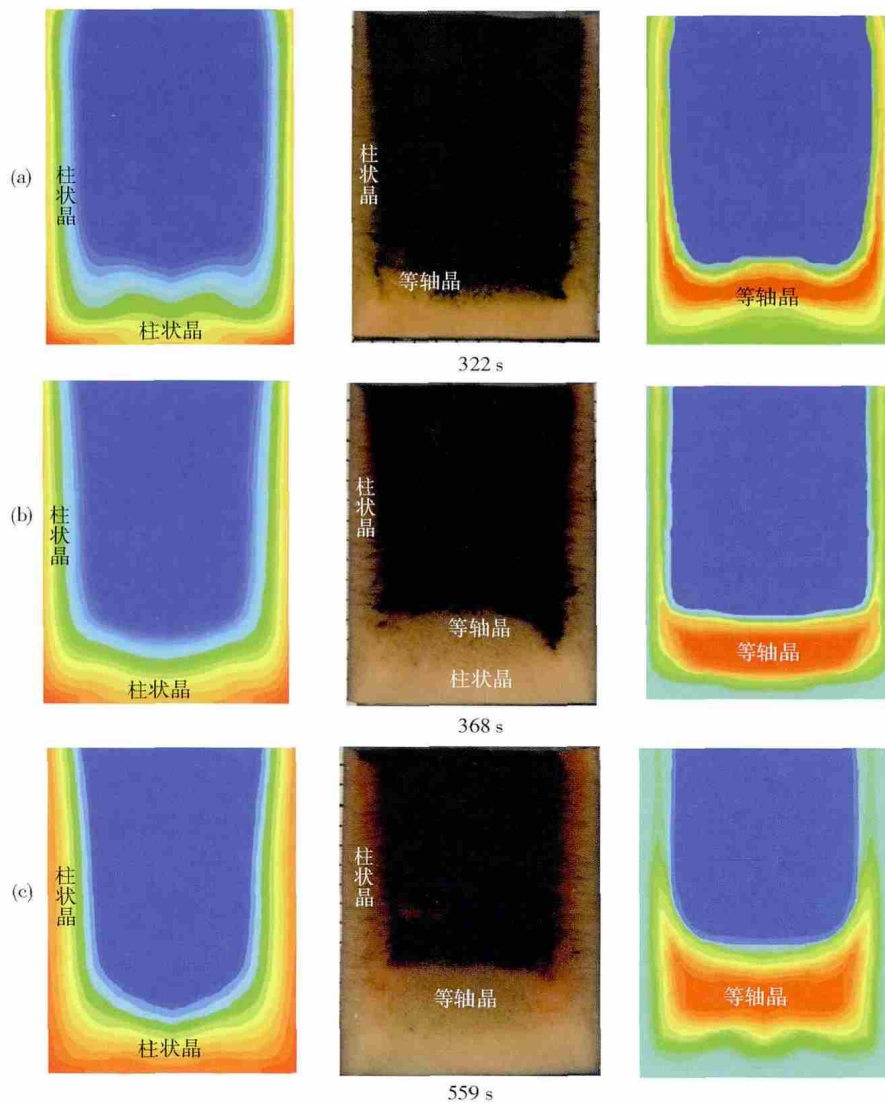


图8 不同时刻模拟和实验结果对比图。(a) 柱状晶体积分数; (b) 实验图像; (c) 等轴晶体积分数

Fig. 8 Comparison between simulated and experimental results at different time: (a) volume fraction of columnar grains; (b) image of solidification; (c) volume fraction of equiaxed grains

等轴晶的转变,如图8中 $t = 559 \text{ s}$ 所示. 在凝固后期, 由于该溶液中水含量很大, 而且水的正偏析主要集中在

在凝固中后期形成, 最后溶液基本成分都是水, 如图8中上部未凝固部分即为含水量极高的溶液.

从图 8 的对比可以发现 模拟中柱状晶的分布几乎与实验相吻合,但是等轴晶吻合度不够高. 实验中等轴晶分散且不对称,而模拟的等轴晶完全对称,分布的高度有些许偏差;而且实验可以清楚看到侧壁柱状晶和底部柱状晶以及等轴晶相遇的位置有一个明显的沟槽,而模拟显然没有这一现象. 这是由于实际凝固时侧壁固相和底部固相形成了一个狭窄的通道即 V 型偏析沟槽,在这个沟槽内富含溶质的熔体聚集凝固后形成了 V 型偏析. 本文模型没有考虑枝晶的溶解,故无法计算出这一现象. 总之,该模型能够算出基本的凝固现象,比如柱状晶和等轴晶的形成,对流形式等.

由于温度的变化对对流的影响较大,所以实验通过固定位置的热电偶测定温度的分布,如图 9 所示. 垂直取样点表示在距底部 40 mm 处,与侧壁一定距离的取样点. 从图 10 中可以看出,底部温度大约 12.5 °C,从底部沿铸件中心向上温度逐渐升高,在距离底部 40 mm 处温度达到 22 °C 左右,说明在此处以上一定范围内都是温度较高的液相. 水平取样点表示从

铸锭中心点向侧壁延伸所取的点. 从图 10 可以看出侧壁温度低于 15 °C,这是由于侧壁与铜壁冷却室相邻,而且随着取样点向铸件中心移动,温度也随之升高,在中心温度升至 23 °C,与垂直取样点在 40 mm 处的温度相同,这是因为该点正是同一热电偶.

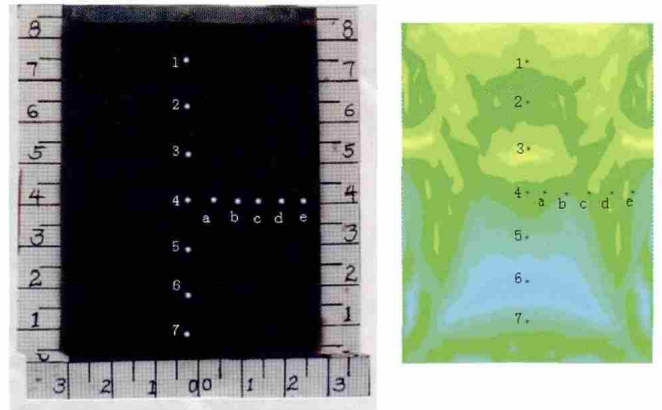


图 9 温度分布取样点位置(单位: cm)

Fig. 9 Sampling points of temperature distribution (unit: cm)

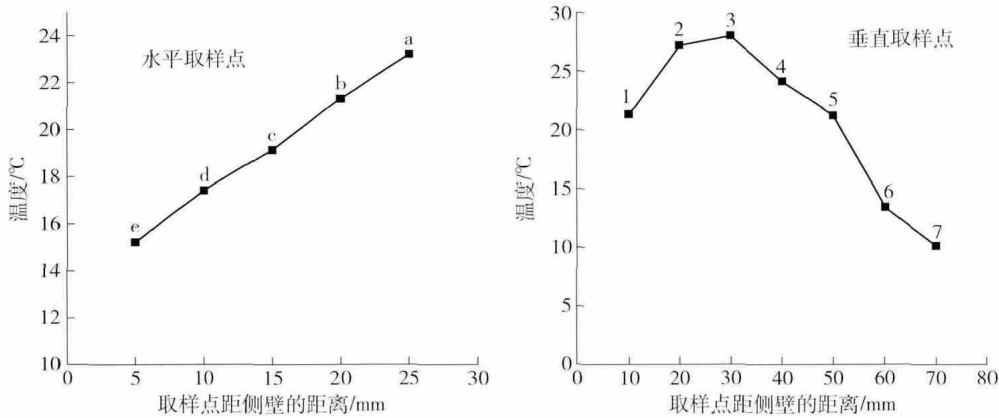


图 10 不同方向取样点的温度分布

Fig. 10 Temperature distribution of sampling points with different directions

为验证模拟结果的准确性,现将偏析的模拟结果和实验结果进行对比. 取样点位置如图 9 所示,分别取在不同时刻下垂直方向和水平方向的点,并进行成分分析,成分分析采用硝酸银沉淀滴定法,通过氯元素

的含量换算成氯化铵的含量.

由于本文模拟是按照水的偏析计算的,所以将模拟值换算成 NH₄Cl 的质量分数,再与实验值进行比较,用表 3、表 4 和表 5 分别表示.

表 3 416 s 时各取样点的 NH₄Cl 质量分数对比

Table 3 Comparison between the NH₄Cl concentrations of sampling points at 416 s

取样标记	1	2	3	4	5	6	a	b	c	d
模拟值/%	28.3	28.5	27.5	27.4	28.2	29.9	28.8	27.9	28.1	27.8
实验值/%	27.1	27.4	26.1	25.8	28.8	29.8	27.7	27.5	27.8	28.1

表 4 589 s 时各取样点的 NH₄Cl 质量分数对比

Table 4 Comparison between the NH₄Cl concentrations of sampling points at 589 s

取样标记	1	2	3	4	5	a	b	c	d
模拟值/%	26.7	30.0	37.2	26.2	29.9	28.6	29.0	29.8	30.5
实验值/%	25.4	28.3	26.4	26.3	29.6	27.4	28.2	28.4	29.8

表 5 653 s 时各取样点的 NH_4Cl 质量分数对比
 Table 5 Comparison between the NH_4Cl concentrations of sampling points at 653 s

取样标记	1	2	3	4	5	6	a	b	c	d
模拟值/%	29.5	31.0	28.5	28.0	28.4	30.8	28.5	28.2	28.5	30.4
实验值/%	28.1	30.2	27.3	27.0	31.2	31.0	27.9	27.3	26.1	28.4

为了更直观说明偏析的分布,给出了以下溶质的曲线分布,如图 11. 总体来看:在同一时刻同一取样位置成分分布的模拟值和实验值走向趋于一致;模拟值总是比实验值高,换算后水的模拟值低于实验值,说明实际凝固过程水的偏析更加严重,这也使实验条件无

法完全与模拟条件吻合,产生了少许误差,但相差只在 2% ~ 5% 内. 由于在溶液凝固过程中不断向液相排出水,导致液相中水含量越来越高, NH_4Cl 含量越来越低,因此固相中 NH_4Cl 含量高,液相中水含量高. 从整体上看,晶粒越集中的区域, NH_4Cl 含量越高,如图 6

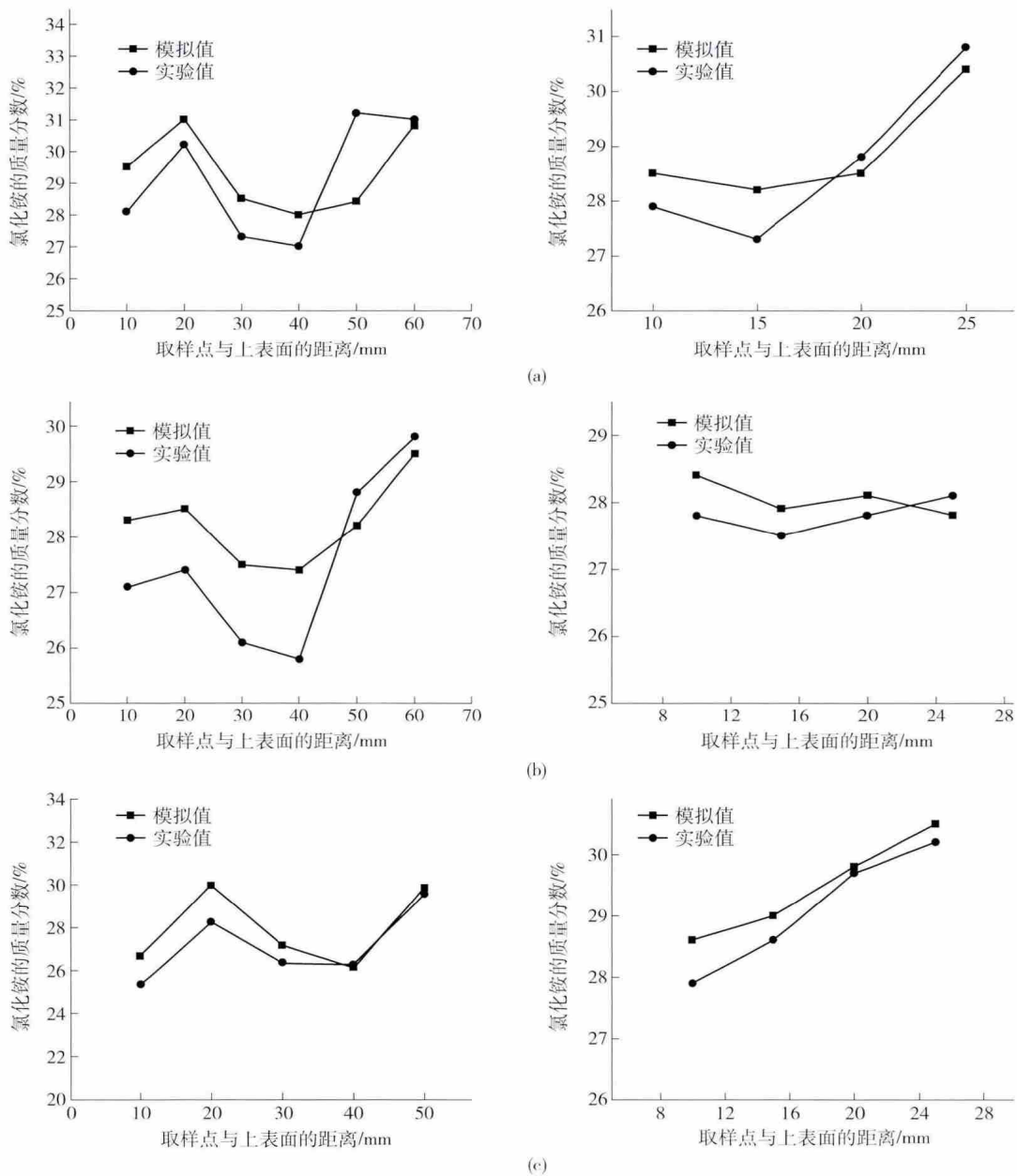


图 11 在不同时刻不同方位取样点的模拟与实验值对比. (a) 416 s; (b) 589 s; (c) 653 s

Fig. 11 Comparison between the simulated and experimental data of sampling points with different directions at different time: (a) 416 s; (b) 589 s; (c) 653 s

中与铸锭上表面距离大于 50 mm 以及与侧壁距离小于 6 mm 的质量分数均高于 30%。由于等轴晶在底部的大量沉积, 底部的 NH_4Cl 含量明显高于其他区域。由于实验模型和计算假设与实际情况有微小的误差, 所以图 11 中模拟值与实验值也有较小误差; 但从总体上看, 模拟值与实验值趋势较统一, 相对吻合, 说明体积平均方法在模拟铸锭宏观偏析和凝固行为方面有较好的可靠性。

4 结论

(1) 通过采用体积平均多相多尺度模型对透明类合金 $\text{NH}_4\text{Cl}-70\% \text{H}_2\text{O}$ 凝固过程进行数值模拟, 进行实验直观观察, 说明该计算模型基本可靠。

(2) 通过计算可知, 铸型侧壁和底部边界处基本被柱状晶占据, 等轴晶从型壁处逐渐向铸锭底部积聚, 当底部等轴晶的体积分数达到一临界值后, 柱状晶停止生长, 完成柱状晶向等轴晶的转变过程。由于溶质再分配, 在底部等轴晶积聚的地方溶质含量低, 形成了底部负偏析区域。

(3) $\text{NH}_4\text{Cl}-70\% \text{H}_2\text{O}$ 凝固实验表明, 对流和固液相的运动是形成宏观偏析的主要因素, 通过实验验证分析, 模拟结果与实验结果基本吻合。

(4) 就该计算模型而言, 考虑充型过程以及真实枝晶形貌对流动和偏析的影响会是将来模型需要改进的方向。

参 考 文 献

- [1] Bennon W D, Incropera F D. A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems: Part I. Model formulation. *Int J Heat Mass Transfer*, 1987, 30(10): 2161
- [2] Beckermann C, Viskanta R. Double-diffusive convection during dendritic solidification of a binary mixture. *Physicochem Hydrodyn*, 1988, 10(2): 195
- [3] Ni J, Beckermann C. A volume-averaged two-phase model for transport phenomena during solidification. *Metall Trans B*, 1991, 22(3): 349
- [4] Wang C Y, Beckermann C. Equiaxed dendritic solidification with convection: Part I. Multiscale/multiphase modeling. *Metall Mater Trans A*, 1996, 27(9): 2754
- [5] Wu M, Ludwig A. A Three-phase model for mixed columnar-equiaxed solidification. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37(5): 1613
- [6] Wu M, Ludwig A. Using a three-phase deterministic model for the columnar-to-equiaxed transition. *Metall Mater Trans A*, 2007, 38(7): 1465
- [7] Wu M, Ludwig A. Modelling equiaxed solidification with melt convection and grain sedimentation: I. Model description. *Acta Mater*, 2009, 57(19): 5621
- [8] Wu M, Ludwig A. Modelling equiaxed solidification with melt convection and grain sedimentation: II. Model verification. *Acta Mater*, 2009, 57(19): 5632
- [9] Wu M, Fjeld A, Ludwig A. Modelling mixed columnar-equiaxed solidification with melt convection and grain sedimentation: Part I. Model description. *Comput Mater Sci*, 2010, 50(1): 32
- [10] Wu M, Fjeld A, Ludwig A. Modelling mixed columnar-equiaxed solidification with melt convection and grain sedimentation: Part II. Illustrative modelling results and parameter studies. *Comput Mater Sci*, 2010, 50(1): 43
- [11] Sang B G, Kang X H, Li D Z. A novel technique for reducing macrosegregation in heavy steel ingots. *J Mater Process Technol*, 2010, 210(4): 703
- [12] Liu D R, Kang X H, Sang B G, et al. Numerical study of macrosegregation formation of ingot cast in normal sand mold and water-cooled sand mold. *Acta Metall Sin Engl Lett*, 2011, 24(1): 54