

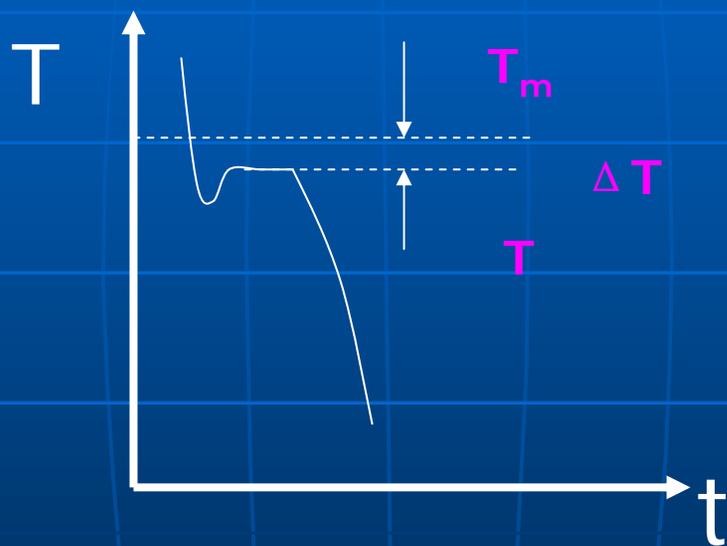
第六章 材料的凝固

凝固 { 固态晶体-----相变
非晶态固体----玻璃化转变

意义:熔炼浇铸, 铸锭加工成型材, 设计组织,凝固组织影响性能 发挥材料潜力。

第1节 纯金属的结晶

一、结晶的过冷现象



冷却过程中的结晶温度
平衡状态时的结晶温度

T
 T_m

过冷度 $\Delta T = T_m - T$

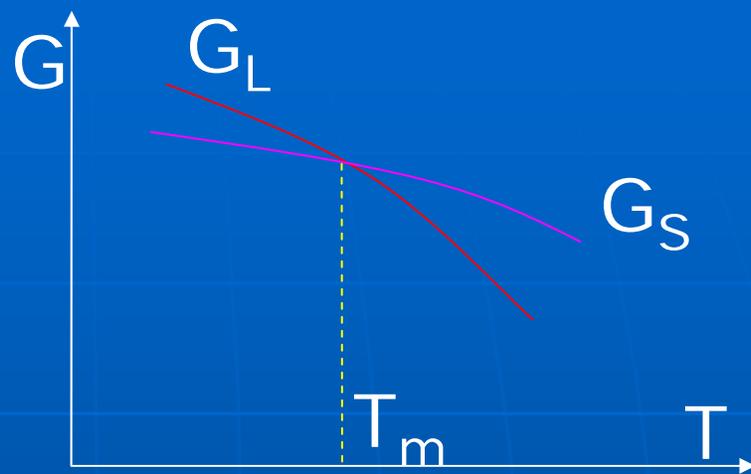
二. 结晶的热力学条件

结晶过程自发进行必须满足固相、液相吉布斯自由能之差 $G_S - G_L = \Delta G < 0$

$S > 0$ ，且其值随 T 升高而增大。而 $S_L > S_S$

由式 $G = H - TS$ ，取 G 对 T 的微分，得衡压条件下： $\frac{dG}{dT} = -S$

G_L - T 曲线的
 变化率比 G_S - T
 快，两曲线在 T_m
 处 $G_L = G_S$ 。欲使
 $G_S - G_L = \Delta G < 0$ ，
 必使 $T < T_m$ 。即 结晶必须过冷。



固(S)、液(L)相 $G = f(T)$ 曲线

ΔG : 结晶相变的驱动力。

由

$$\Delta G = G_S - G_L = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L),$$

$$H_S - H_L = -L_m; S_S - S_L = -\Delta S_m = -L_m / T_m$$

得

$$\Delta G = -L_m \Delta T / T_m$$

三、液态金属结构

1. **金属相变热** 原子间结合力变化的反映

2. **体积变化**

体积变化不大，熔化前后原子间结合力较为接近

3. **熔化热** 熔化后液态内原子排列的紊乱度明显增大

4. **热容**

原子热运动的表征，固液态内原子热运动状态相近

5. **原子径向密度分布**

液态内原子近程密堆，远程无序

四、金属的结晶过程

结晶：晶核的不断形成和长大

晶粒：晶核长大成多边形的晶体

晶界：晶粒间原子错排的区域（界面）

五、形核与长大

1. 形核

(1). 均匀形核：

均匀形核:

均一液相中, 靠自身的结构起伏和能量起伏等条件形成晶核结晶时, 体积自由能 ΔG_V 下降, 表面自由能 σ 增加, 单位体积自由焓变:

$$\begin{aligned}\Delta G &= V \cdot \Delta G_V + A \cdot \sigma \\ &= -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \cdot \sigma\end{aligned}$$

$$\text{求极值: } \Delta G' = -4\pi r^2 \cdot \Delta G_V + 8\pi r \cdot \sigma = 0$$

得:

$$r = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}$$

r_c 称为成核临界半径

成核自由焓变

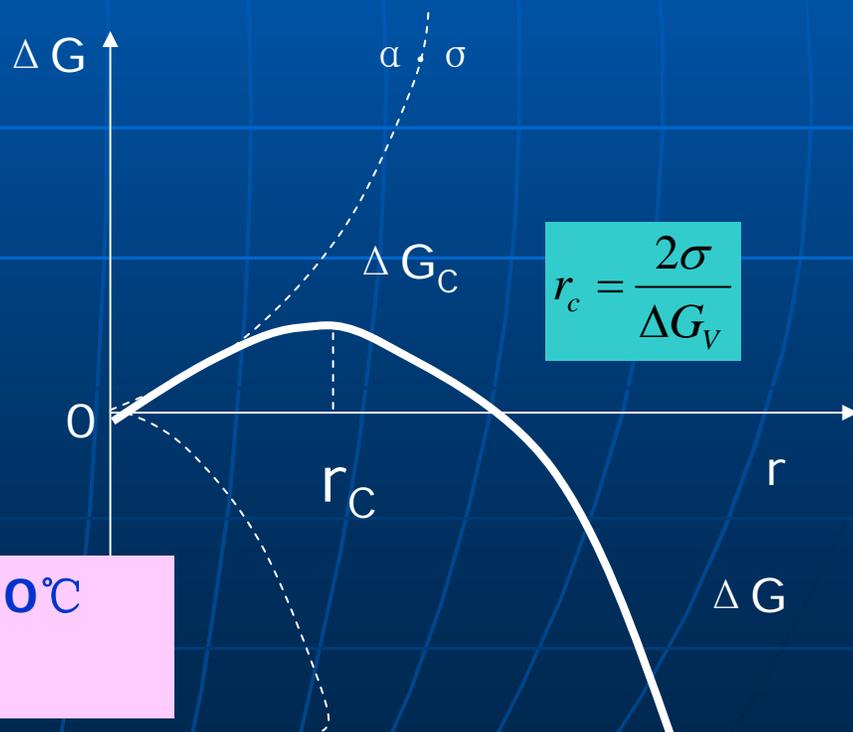
$$\begin{aligned}\Delta G_c &= -\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma \\ &= -\frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_V}\right)^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi \cdot \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_V}\right)^2 \cdot \sigma = \frac{16\pi \cdot \sigma^3}{3\Delta G_V^2} \\ &= 4\pi \cdot r^2 \cdot \frac{\sigma}{3} = \frac{A \cdot \sigma}{3}\end{aligned}$$

根据 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, 平衡时 $\Delta G = 0$, $\Delta S = \Delta H / T_0$,

$$\Delta G_V = \Delta H - \frac{T\Delta H}{T_0} = \frac{\Delta H}{T_0} (T_0 - T)$$

讨论:

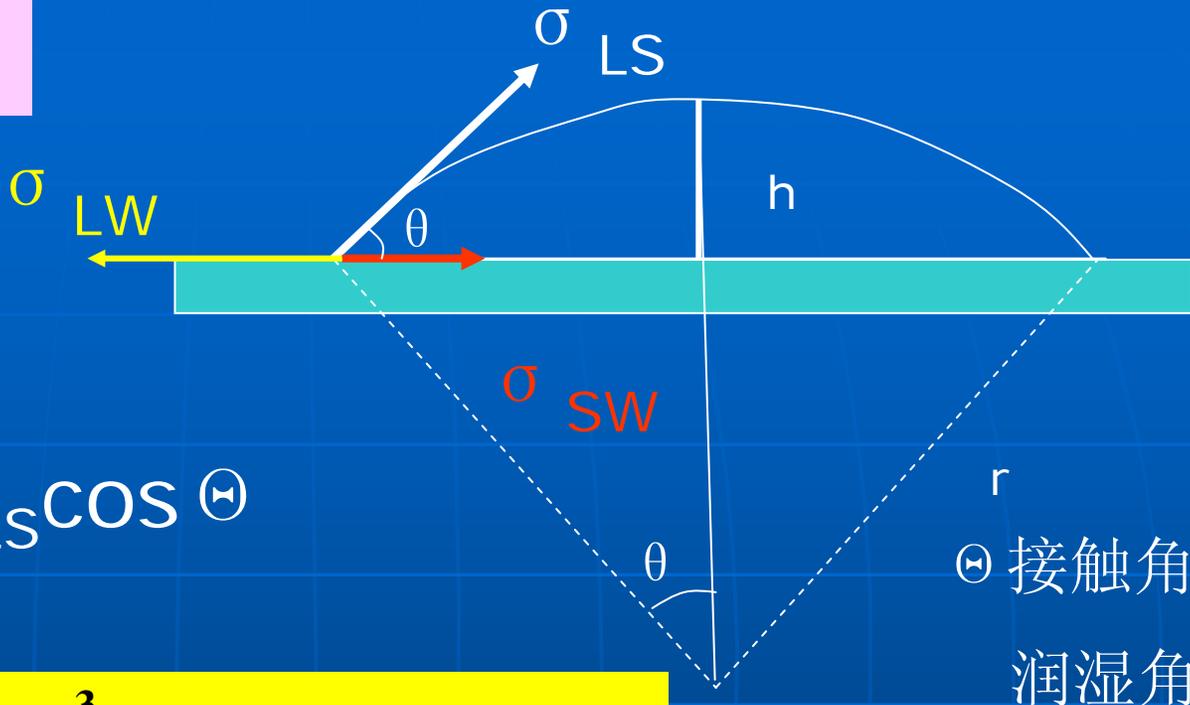
- 1) $T = T_m$, 不成核;
- 2) $\Delta T > 0$, 必要条件;
- 3) $r_n > r_c$, 核长大.



均匀行核过冷度 $\Delta T \approx 0.2T_m$, 约 $150 \sim 250^\circ\text{C}$

实际铸件中过冷度 $< 20^\circ\text{C}$

(2).非均匀形核



$$\sigma_{LW} = \sigma_{SW} + \sigma_{LS} \cos \theta$$

球冠体积

$$V_s = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

晶核表面积

$$A_{SL} = 2\pi r h = 2\pi r (r - r \cdot \cos \theta) = 2\pi \cdot r^2 (1 - \cos \theta)$$

球冠底面积

$$a_{SW} = \pi r^2 \sin^2 \theta = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)$$

$$\Delta G_{\text{非}} = V_S \cdot \Delta G_V + \alpha_{LS} \cdot \sigma_{LS} + \alpha_{SW} \cdot (\sigma_{SW} - \sigma_{LW})$$

$$= \frac{\pi \cdot r^3}{3} (2 - 3 \cos \vartheta + \cos^3) \cdot \Delta G_V$$

$$\Delta G_{\text{非}} = \left(-\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma \right) \cdot \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

$$= \Delta G_C \cdot f$$

令

$$f = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

求极值,得

$$r_c^* = \frac{2\sigma_{SL}}{\Delta G_V}$$

$$\Delta G_{\text{非}} = \Delta G_{\text{C}} \cdot f$$

讨论

1. $\theta = 0$, 润湿, 无位垒, 无需行核功, 壁就是结晶中心



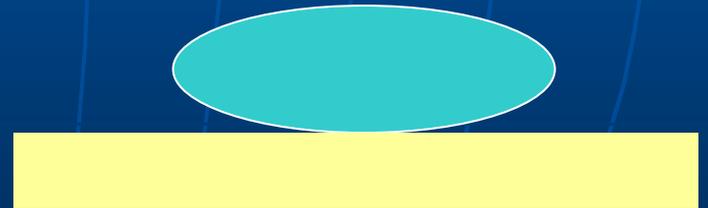
2. $\theta = 90^\circ$, $\Delta G_{\text{非}} = \Delta G/2$

$$f = \frac{(2+0)(1-0)^2}{4} = \frac{1}{2}$$



3. $\theta = \pi$

$$f = \frac{(2-1)(1+1)^2}{4} = 1$$



壁不能促进成核, 等同于均匀成核

(3).形核率 N

单位时间、单位体积液体中形成晶核数，单位：
个/cm³.sec

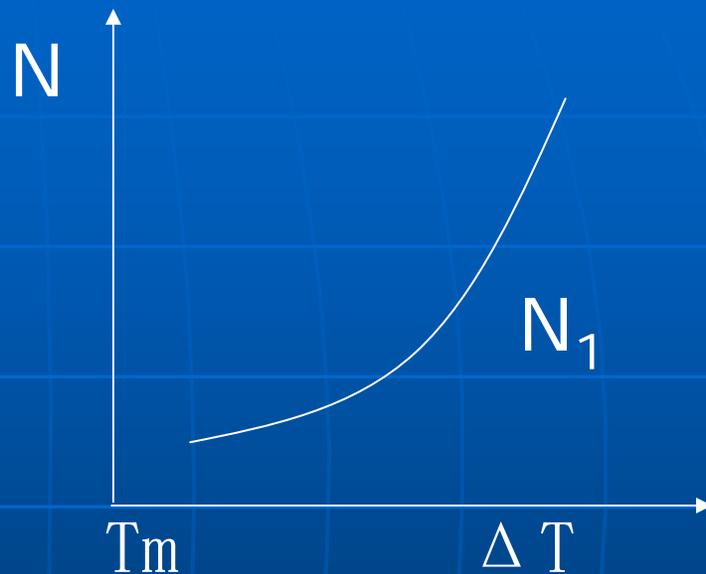
设 n 为半径为 r_c 的晶胚数，
 N 为母相中的位置数，则：

$$\frac{dn}{N} = -\frac{\Delta G}{k \cdot T},$$

$$\int_n^N \frac{dn}{n} = \ln \frac{n}{N} = -\frac{\Delta G}{kT}$$

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$$

K 为波尔兹曼常数



ΔT 对结晶形核率的影响

均匀形核受两个矛盾

因素的控制： ΔT 增大

a: r_c 、 ΔG_c 减小，形成稳

定核数增多 $N_1 \propto \exp(-\Delta G_c / (kT))$

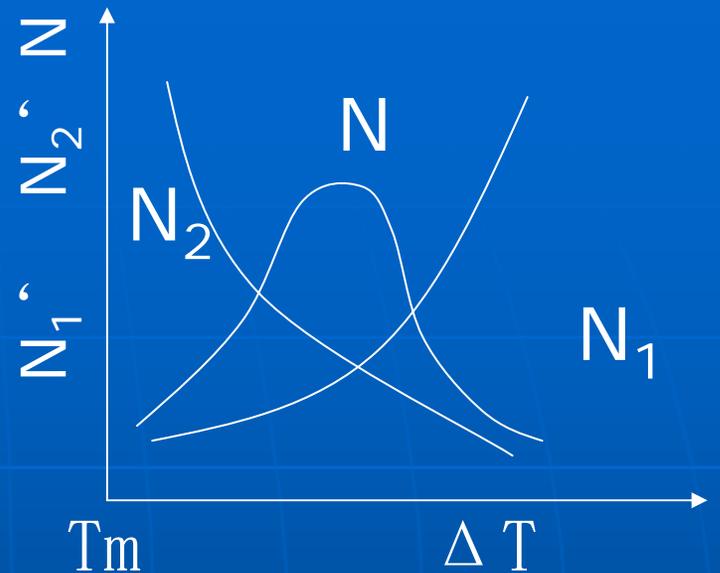
b: 温度降低，原子扩散迁移

能力降低，具有扩散能力的原子几率

$$N_2 \propto \exp(-Q / (kT))$$

总形核率 N :

$$N = N_1 \cdot N_2 = K \exp(-\Delta G_c / (kT)) \cdot \exp(-Q / (kT))$$



ΔT 对结晶形核率的影响

2. 晶体长大

晶核长大过程是液相内原子不断向晶核表面迁移、固液界面向液相推移的过程：固液界面能始终保持最低能态。**杰克逊模型**

(1). 液固界面的微观结构

界面粗糙化过程界面能变化 ΔG_s 与固相原子在界面上所占位置的分数 x 之间的关系：

$$\Delta G_s / (NkT_m) = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$

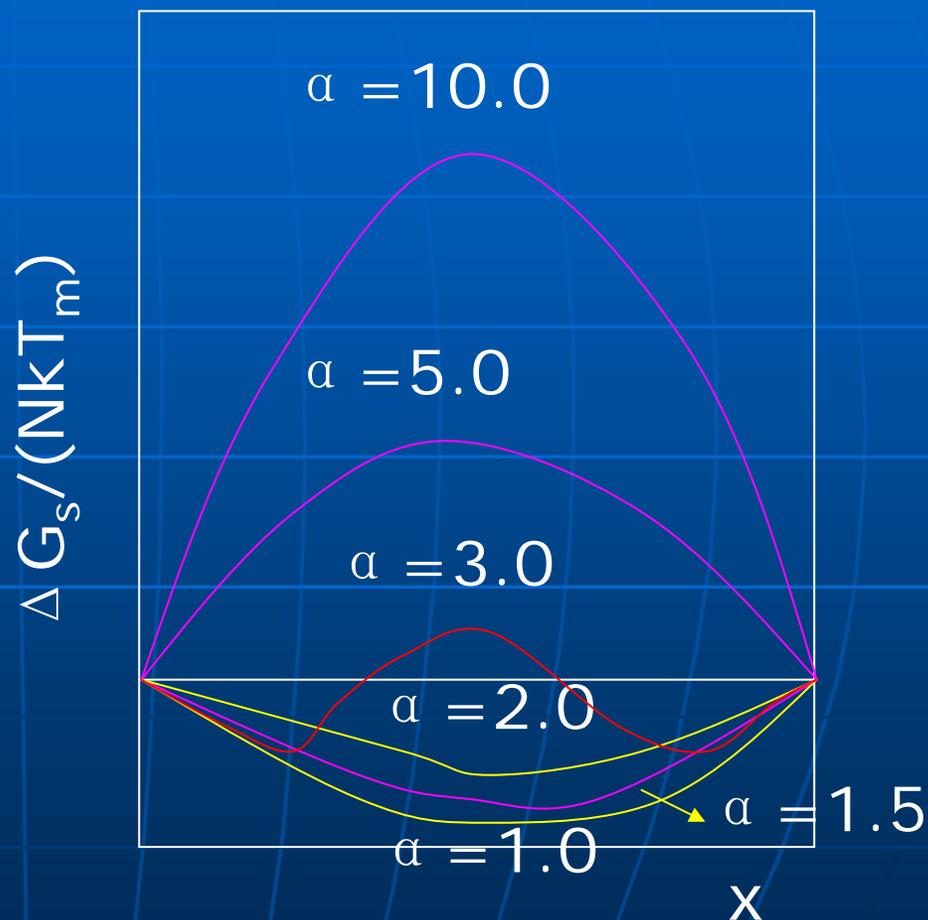
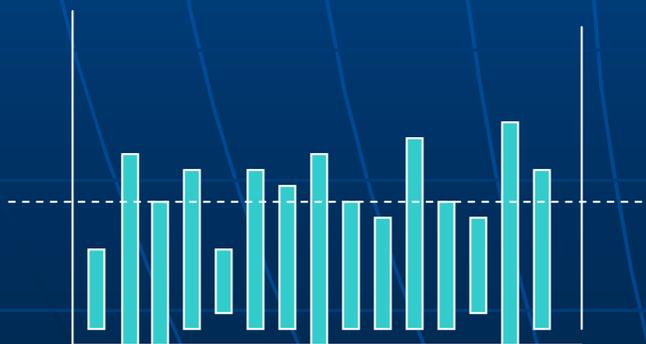
K : 波尔兹曼常数； T_m : 金属熔点；

$\alpha = \xi \Delta S_m / R$, Jackson因子, ΔS_m 熔化熵, R 气体常数
数: 晶体表面原子在该表面上原子的配位数 η 与晶体的体配位数 ν (或 Z) 之比, 即 $\xi = \eta / \nu$, 称为结晶取向因子。

不同物质具有不同的 α 值，其相对自由能变化 ($\Delta G_s/NkT_m$) 和 x 间有3种类型关系曲线：

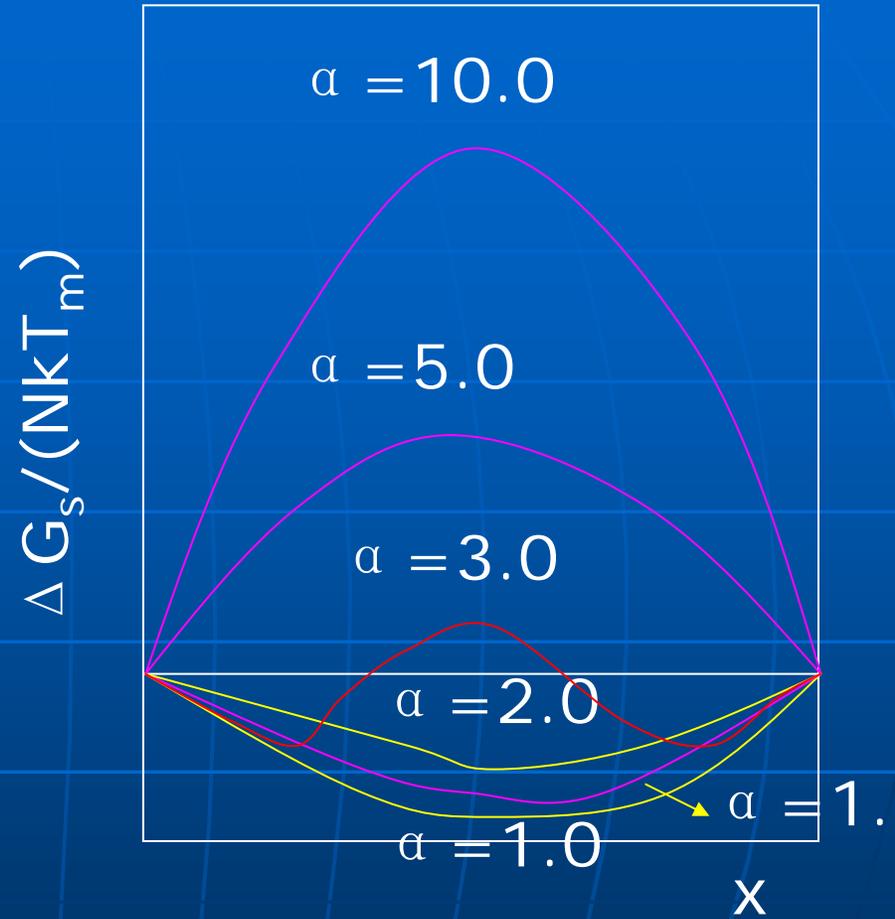
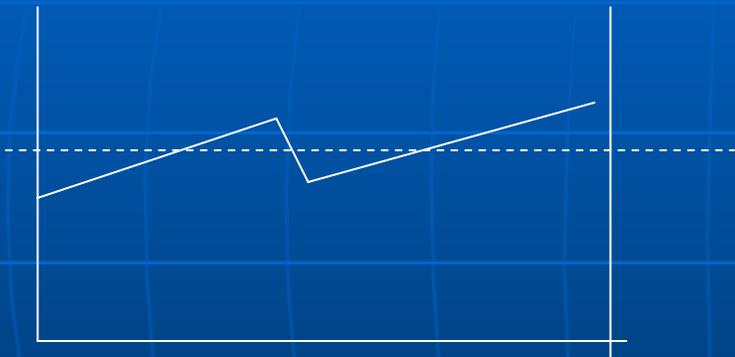
1. 具有一个极小值的曲线： α 小于等于2；

粗糙界面：高高低低，不显示晶面特征



不同 α 值时相对自由能变化与 x 的关系

II. x 大于等于 0.5 左右有一极大值，而在 $x \rightarrow 0$ 和 $x \rightarrow 1$ 处有两个极小值；



光滑界面: 显示晶体某一晶面

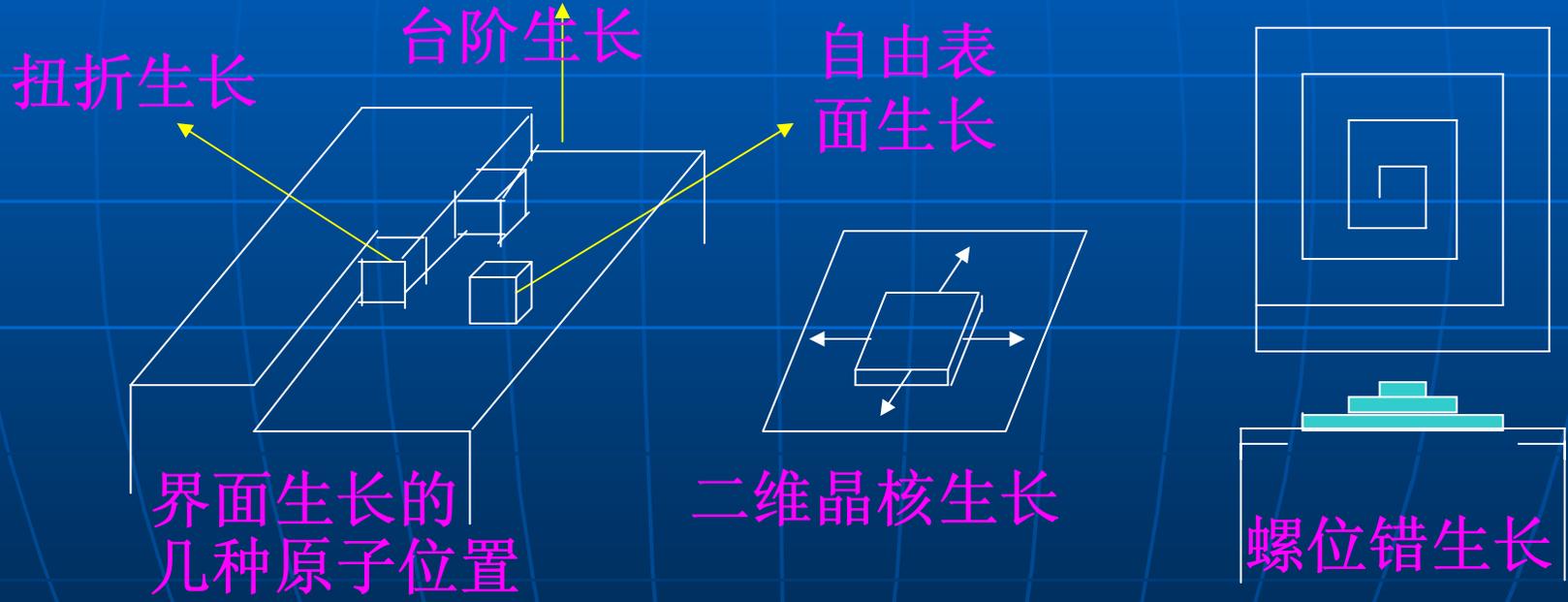
III. ΔS_m 在 2 ~ 4 之间, $2 < \alpha < 5$ 的物质。

过渡状态, Ge, Si 等半导体

(2). 晶体长大机制

结晶过程中晶体界面向液相推移的方式，与液固界面的微观结构相关。

α . 具有光滑界面(宏观为小平面对界面)晶体的生长



光滑界面生长机制

横向生长，生长机制：两种

二维晶核台阶生长：具周期性，不连续生长，
动态过冷度 ΔT_k 较大

生长速度R:

$$R = \mu_2 \exp[-b / \Delta T_k], \Delta T_k = 1-2^\circ C$$

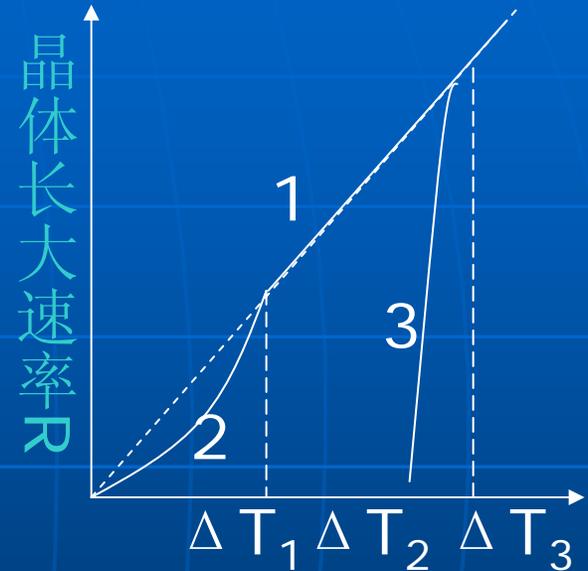
螺位错生长： $R = \mu_3 \Delta T_k^2$

不需要形核功，可连续长大，提供台阶有限，
 μ_3 很小。

b.粗糙界面(宏观上是平直界面或称非小平界面)的垂直生长

不需要孕育期、临界尺寸、和形成功，也可保持高密度的台阶空位。生长为连续生长，相界面处生长的动态过冷度 ΔT_k 也很小。

$$R = \mu_1 \Delta T$$



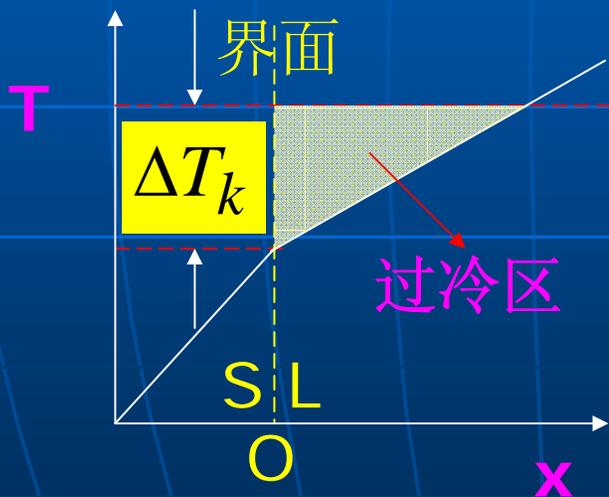
晶体长大速率R与 ΔT 的关系

- 1-粗糙界面连续长大
- 2-螺位错台阶长大
- 3-二维晶核长大

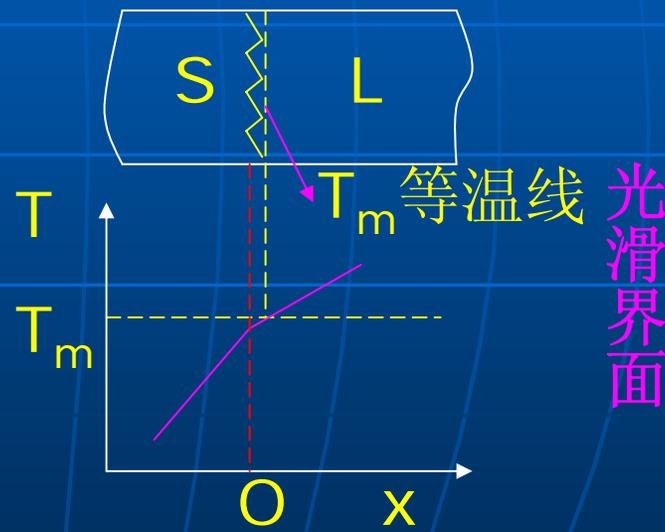
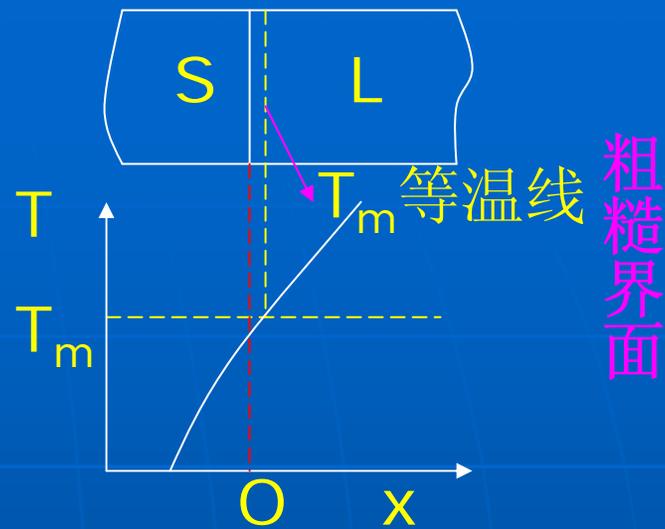
(3). 晶体生长形态

纯金属晶体生长形态取决于界面前沿液相内的温度分布

α. 正温度梯度：平面状生长



界面前沿液相内正温度梯度

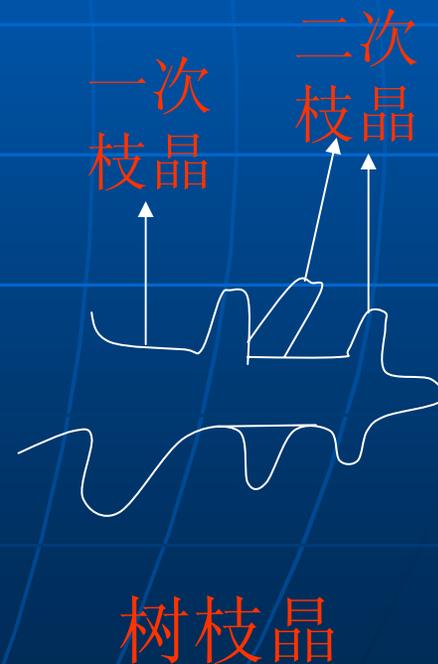
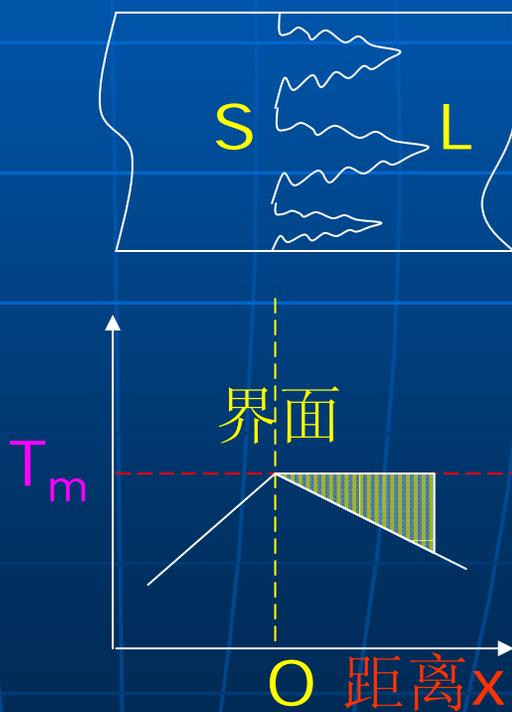
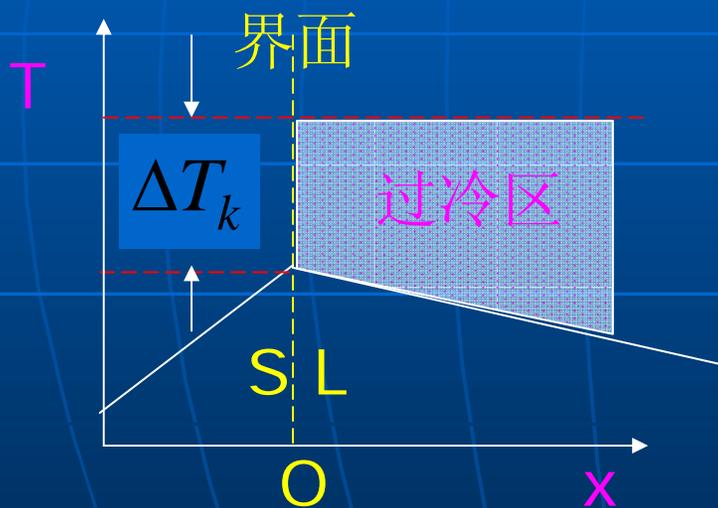


正温度梯度下纯金属的界面形态

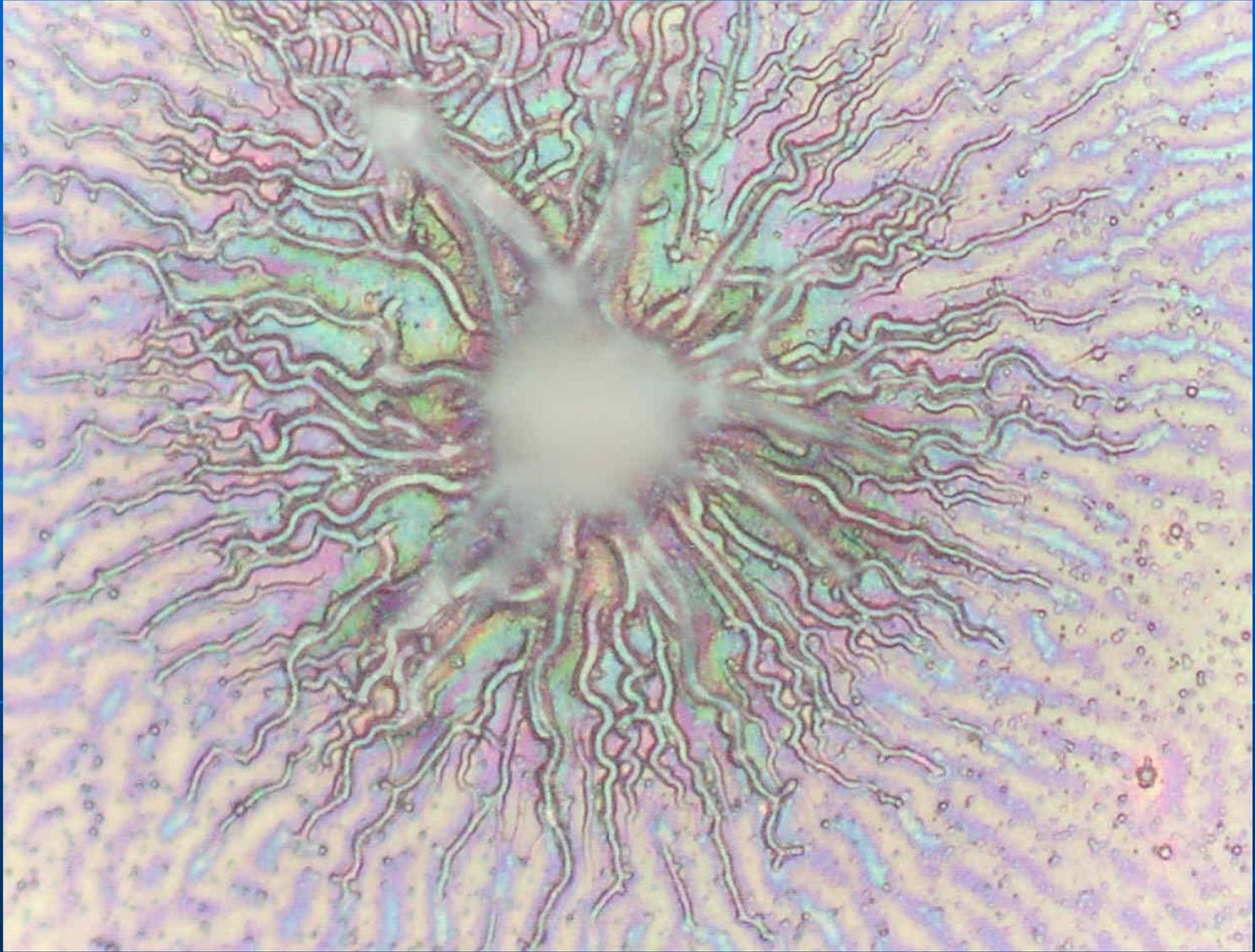
$$G_L = dT / dx > 0$$

前沿液体内的 ΔT_k 随距界面距离(x)的增加而减小。

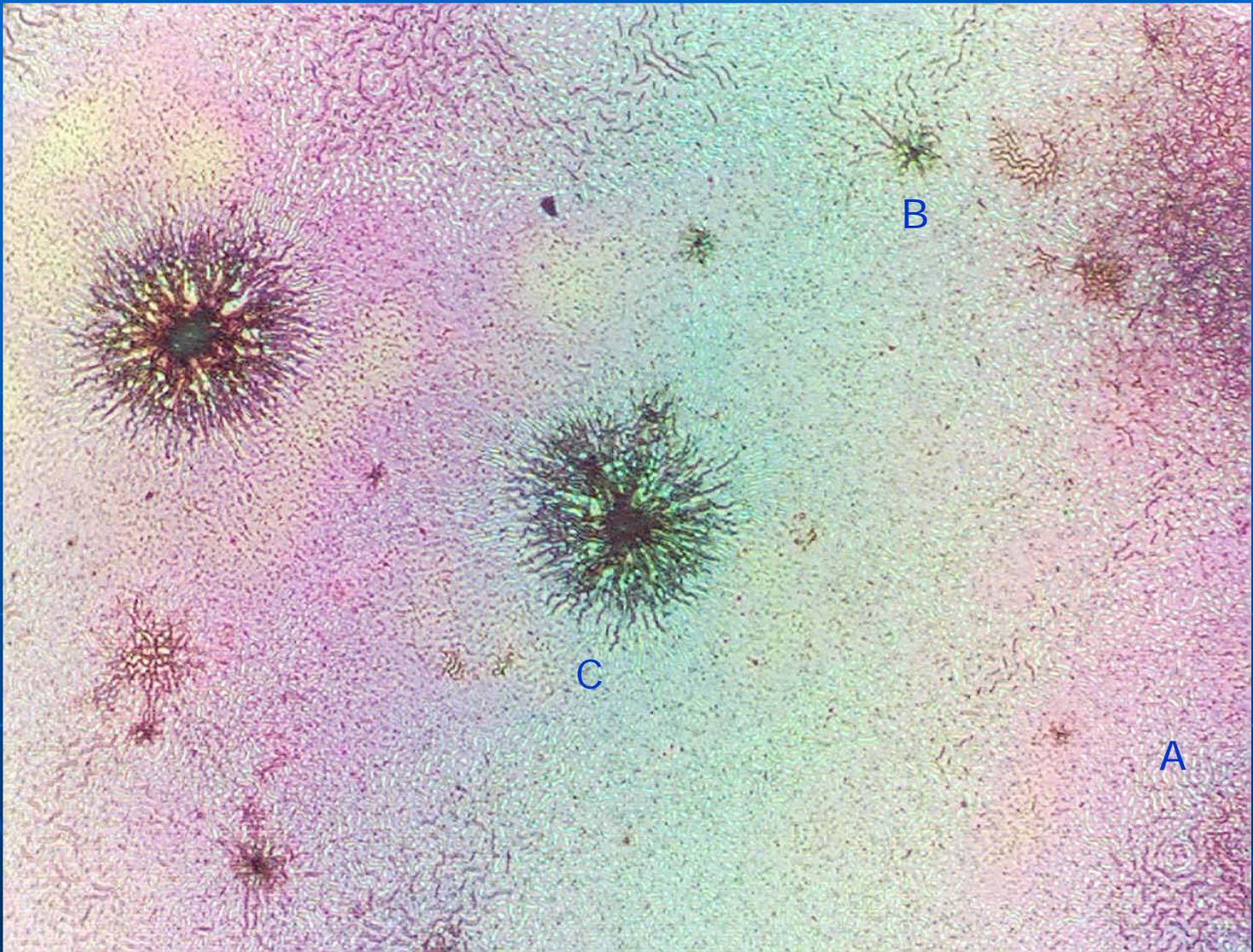
b. 负温度梯度：树枝状生长 $G_L = dT / dx < 0$



界面前沿液相内负温度梯度



ZnO薄膜中的枝晶生长



ZnO薄膜中的成核：A热力学起伏区B晶胚C晶核

第二节.固溶体合金的结晶

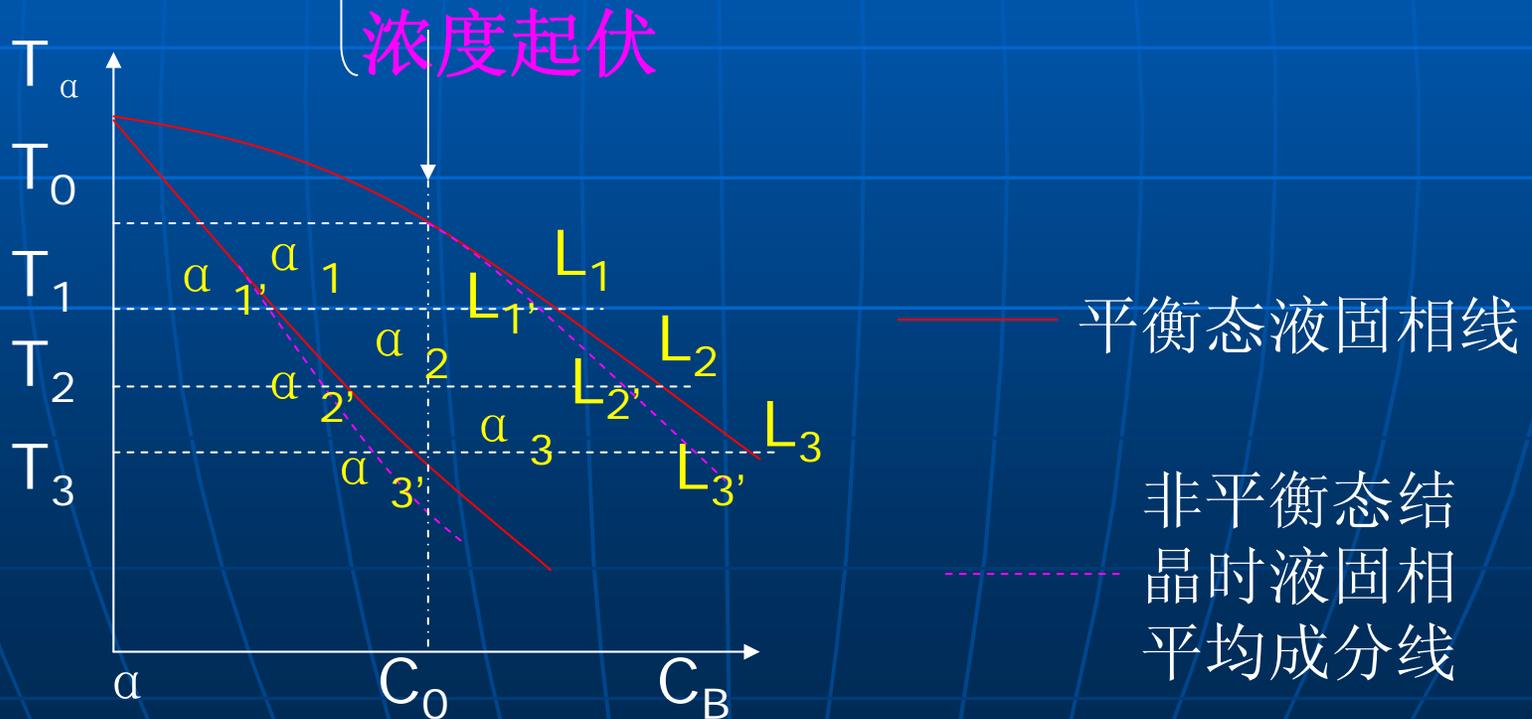
单相固溶体合金的结晶过程中温度及浓度因素对相变行为及组织的影响，对工业生产具有实际意义。

一.非平衡结晶

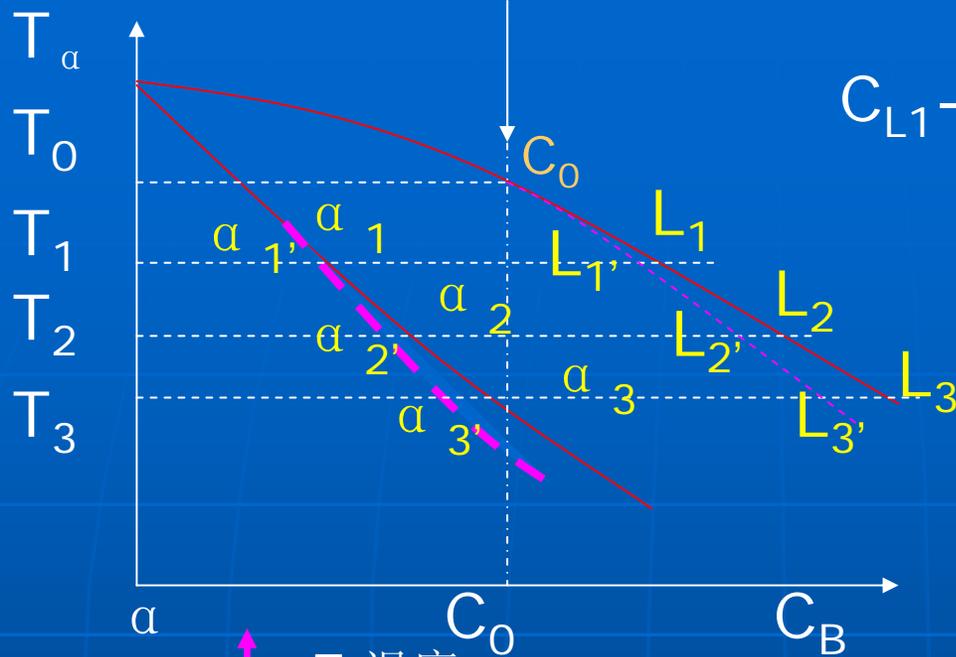
1.平衡结晶的形核及长大----匀晶转变机制

合金形核条件：
过冷
足够尺寸的结构起伏
能量起伏及扩散
浓度起伏

纯金属形核条件

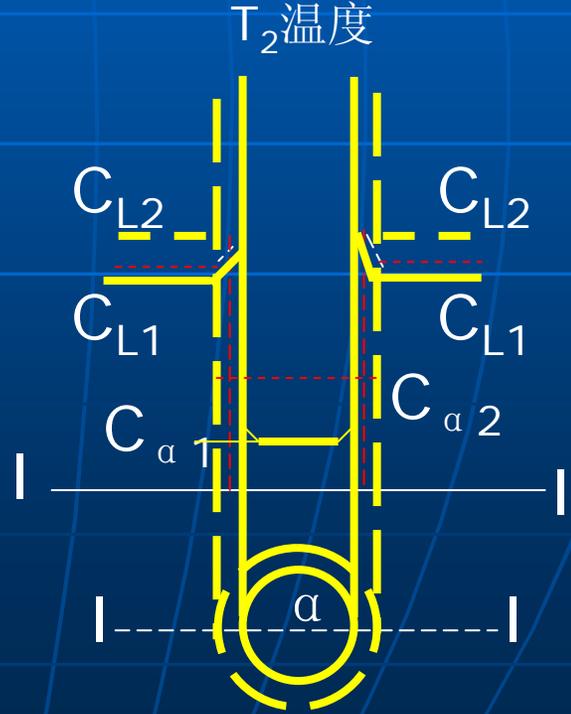
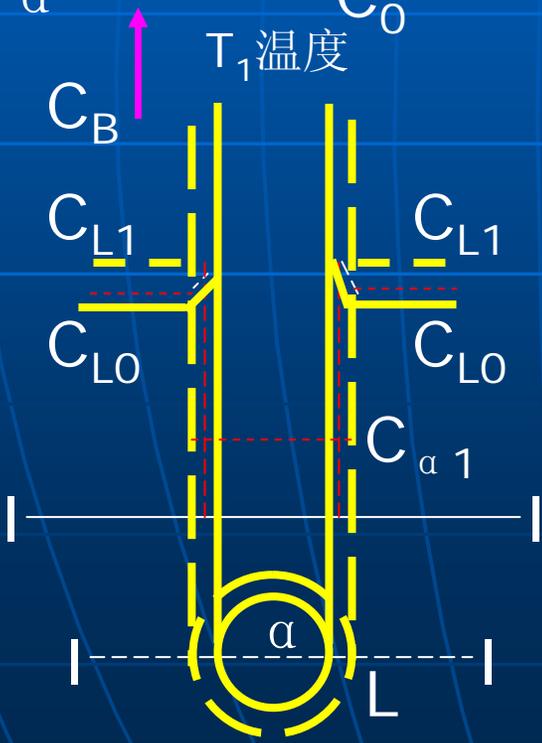


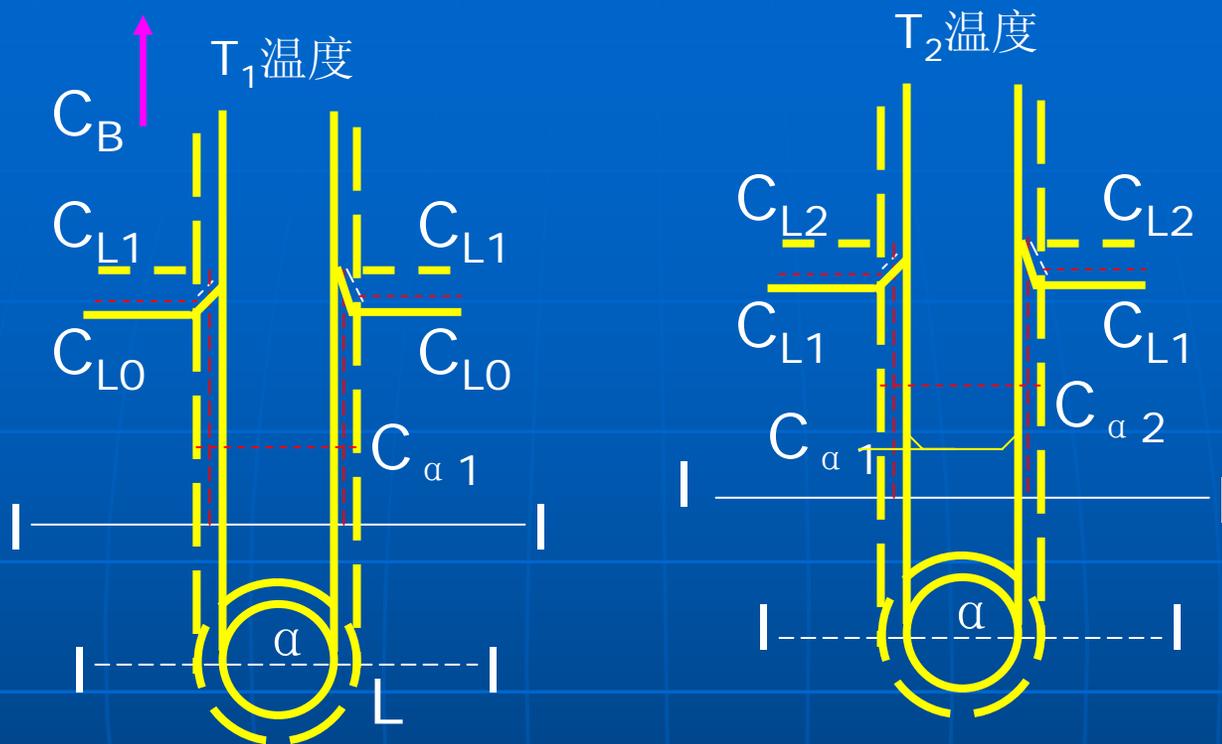
固溶体合金的结晶



$C_{L1} - C_0 = \Delta C$ 在液相造成浓度差

- 始态
- - - 终态
- - - 中间态





固溶体合金晶体长大机制---
扩散相变的相界面迁移原理

—— 始态 - - - 终态 ····· 中间态

α 固熔体从内向外A含量越来越少

2.非平衡结晶

非平衡冷却时在各温度下停留的时间是有限的，使相内扩散不能充分进行。

与平衡结晶相比，所得到的固溶体合金晶粒内先生成的晶核含高熔点组元多，溶质组元少。

晶内偏析： 在一个晶粒内化学成分不均匀的现象。

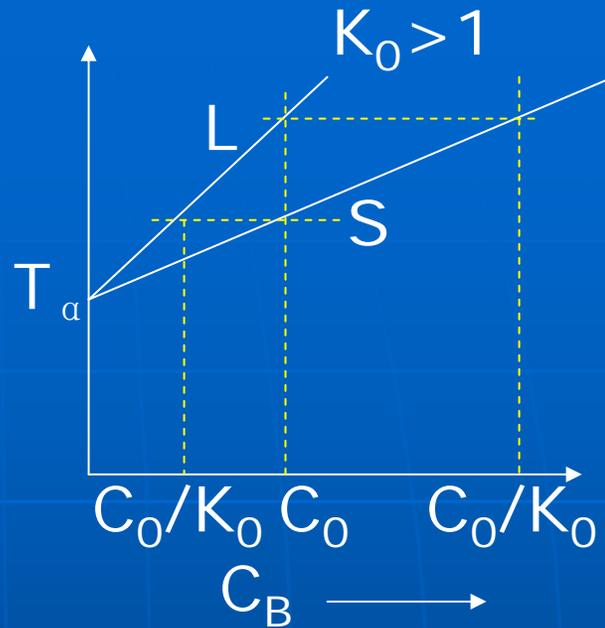
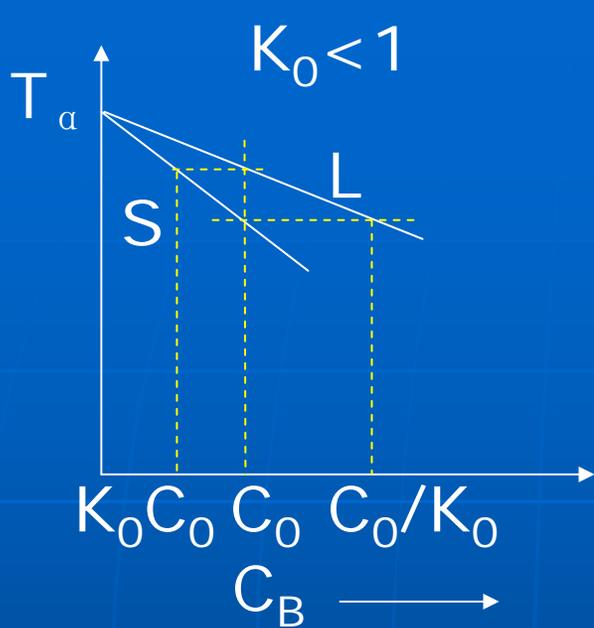
枝晶偏析： 晶粒以树枝状生长，各次晶轴间及晶轴与轴间隙之间存在成分偏析，也即枝晶偏析。

二.固溶体合金结晶时溶质的重新排布

1.讨论条件

宏观偏析：凝固后的铸件内产生宏观成分的不均匀，造成铸件内先后结晶部位的组织、性能有明显差异。

讨论宏观偏析须有一定的限定条件。



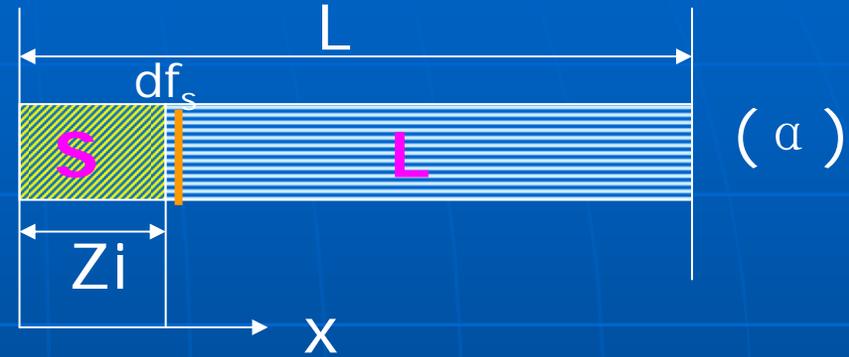
两种 K_0 的合金相图一角

- (1). 设定凝固过程中 K_0 为恒定值： $K_0 = C_S/C_L$ ，平衡分配系数。
- (2). 不考虑非平衡冷却，液固相界面始终保持局部平衡，即相界面处由液相生成的固相成分由 $C_S = K_0 C_L$ 来确定。
- (3). 不考虑固相内的扩散。

2. 液相内容质可充分均匀混合

模壁至铸锭心部的水平单元体试样，从左至右的不均匀。定量描述这种不均匀的规律：**凝固方程**。

$$f_S = Z_i / L$$



由质量不变原理，得：

$$(C_L - C_S)df_s = (1 - f_s - df_s)dC_L$$

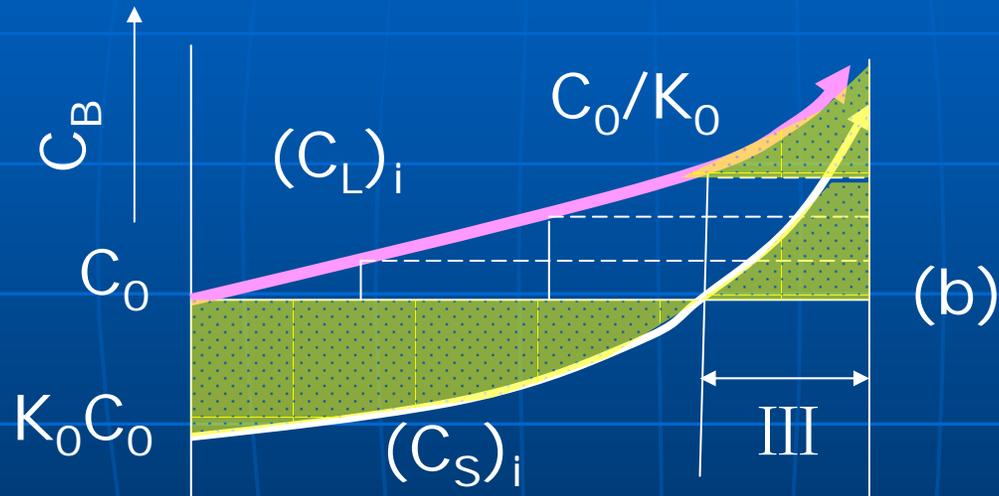
$(C_L - K_0 C_L)df_s = (1 - f_s)df_s - df_s dC_L$, 略去无穷小量后,

$dC_L / C_L = (1 - k_0)df_s / (1 - f_s)$, 积分 $\ln C_L = (k_0 - 1)\ln(1 - f_s) + \ln C$

当 $f_s = 0$ 时, $C_L = C_0$, 得 $C = C_0$
可推得:

$$C_L = C_0(1 - f_s)^{(K_0 - 1)} = C_0 f_L^{(K_0 - 1)}$$

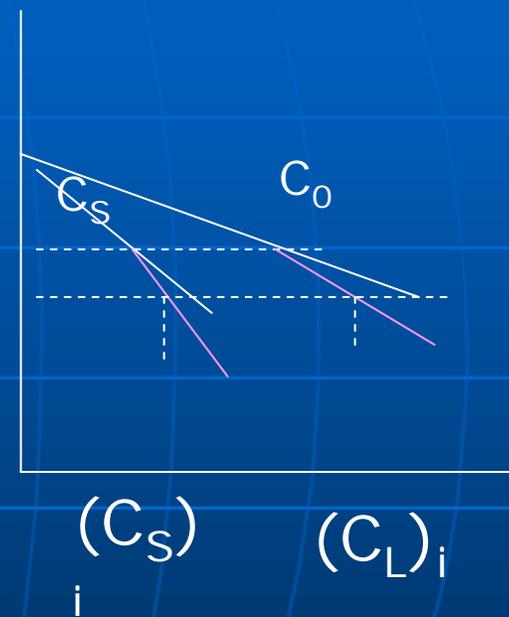
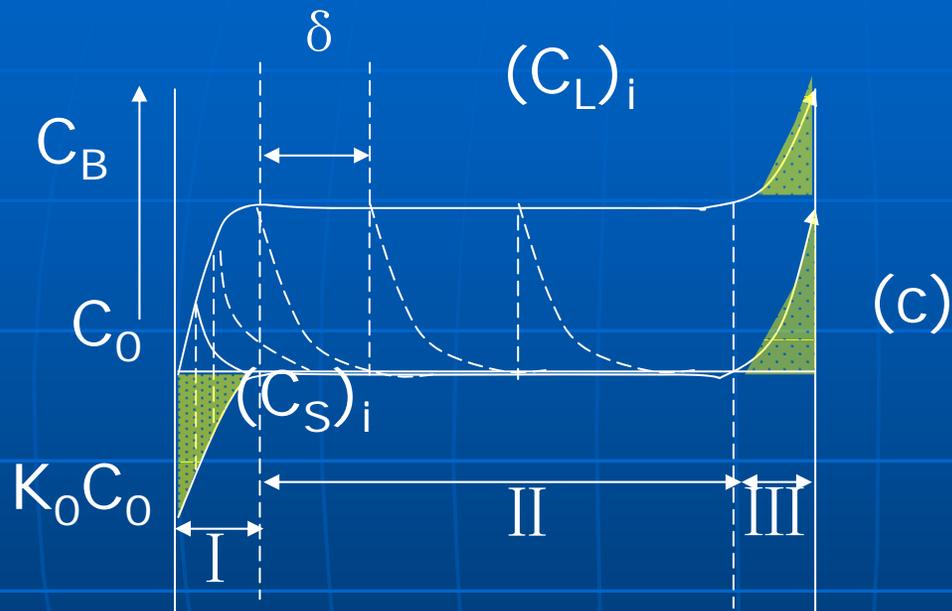
$$C_S = K_0 C_0(1 - f_s)^{(K_0 - 1)}$$



$$C_L = C_0(1 - fs)^{(K_0 - 1)} = C_0 f_L^{(K_0 - 1)}$$

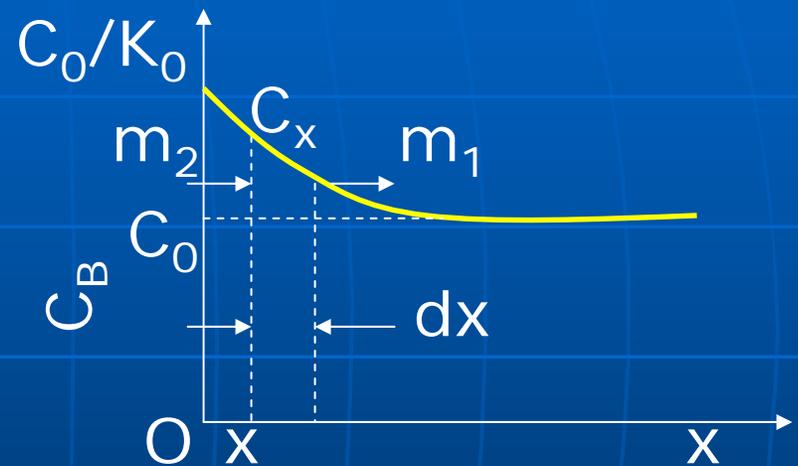
$$C_S = K_0 C_0(1 - fs)^{(K_0 - 1)}$$

3. 液相内溶质仅靠扩散混合



“边界层流”的液体

生成固相所排出的溶质原子富集于界面前沿液相边界层内，在边界层内固液相界面处存在的一薄层



边界层内溶质分布

边界层流内不存在液固相界面法线方向上的对流，溶质原子只能借助扩散进入大体积液相内。

界面前沿边界层(δ_{max})内

溶质浓度分布由两个因素决定:

(1). 溶质在边界层内的扩散速率:

$$\frac{dm_1}{dx} = -D \frac{d^2 C_x}{dx^2}$$

(2). 在界面前移过程中生成的固相所排出的溶质原子进入液相的速率:

$$R \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x}$$

$$\frac{d^2 C_x}{dx^2} = -DR \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x}$$

方程通解

$$C_x = B e^{-\frac{Rx}{D}} + A$$

$$X=0, C_L = C_0/K_0 = A+B. \quad B = C_L - A$$

$$x \rightarrow \infty, C_L = C_0, \quad B = C_0/K_0 - C_0$$

边界层内溶质分布表达式

$$C_x = C_0 \left[1 + \frac{1-K_0}{K_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$

4. 液相内溶质部分混合

界面前沿边界层

(δ_{max}) 内溶质浓度分布由两个因素决定:

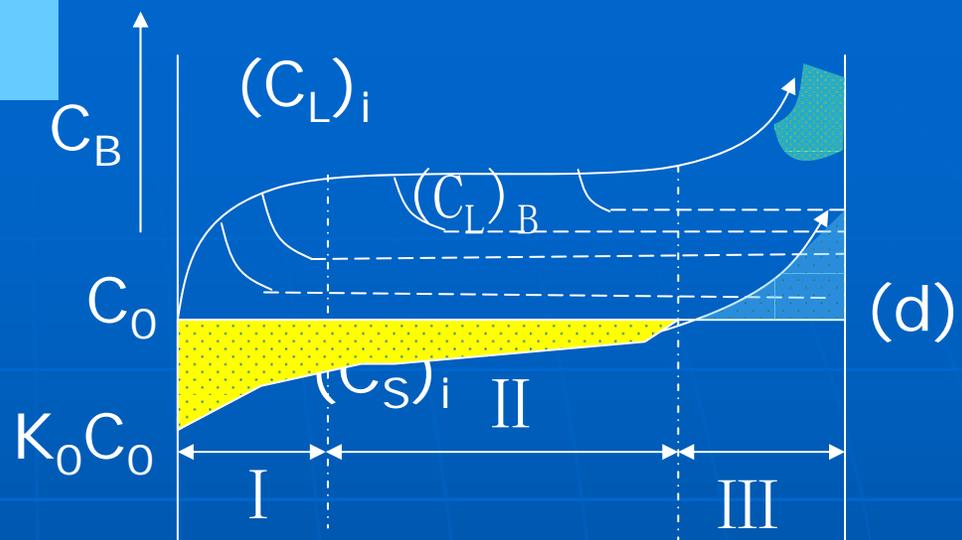
(1). 溶质在边界层内的扩散速率:

$$dm_1 / dx = -Dd^2C_x / dx^2$$

(2). 在界面前移过程中生成的固相所排出的溶质原子进入液相的速率:

边界层内溶质分布表达式

$$C_x = C_0 \left[1 + \frac{1 - K_0}{K_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$



稳态阶段

当凝固出固相排入边界层的溶质流量与扩散出去的溶质流量达到动态平衡时，出现界面处液相浓度 $(C_L)_i$ 与 $(C_L)_B$ 同步上升的局面，即 $(C_L)_i/(C_L)_B$ 的值及边界层内浓度梯度近似保持不变的阶段。

有效分配系数

$$K_e = K_0 K_1 = [(C_S)_i / (C_L)_i] \cdot [(C_L)_i / (C_L)_B] = (C_S)_i / (C_L)_B$$

与 K_0 关系

$$K_e = K_0 / [K_0 + (1 - K_0)e^{-R\delta/D}]$$

凝固方程

$$(C_L)_B = C_0(1 - Z/L)^{K_e - 1} = C_0(1 - fs)^{K_e - 1}$$

$$C_S = K_e C_0(1 - Z/L)^{K_e - 1} = K_e C_0(1 - fs)^{K_e - 1}$$

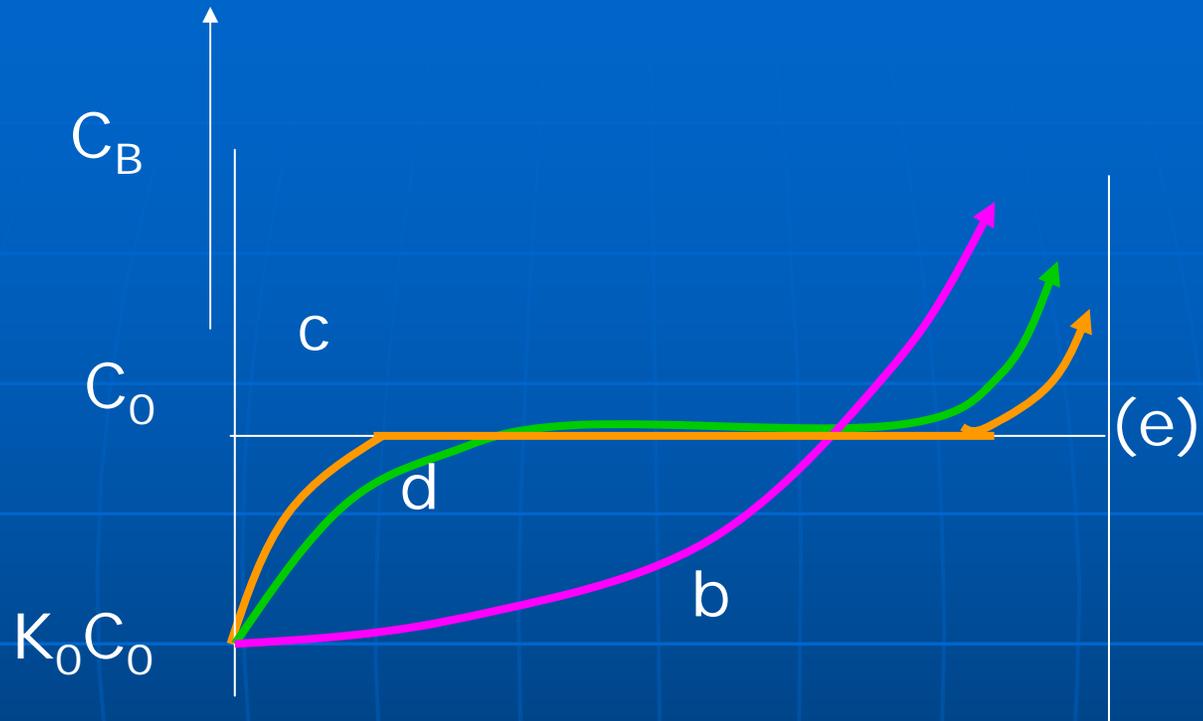
讨

论: (1). 当凝固速度R很小, $\delta \rightarrow 0$ 时, $K_e = K_0$

属于均匀混合;

(2). 当R很大, $\delta = \delta_m \alpha_x$ 时, $K_e = 1$, 属仅靠扩散混合;

(3). 一般情况下, $K_0 < K_e < 1$, 将凝固方程中的 K_0 用 K_e 取代即可。



三.合金凝固过程中的成份过冷

1.成份过冷与热过冷

热过冷：指纯金属 T_m 一定，过冷区形态和性质取决于液体的温度。

成份过冷：与液体内容质浓度相关的过冷，称成份过冷

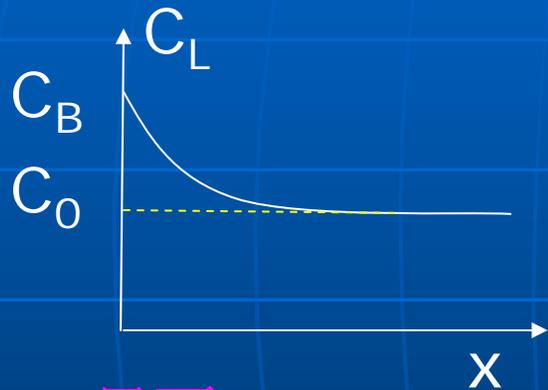
2.成份过冷的形成条件

$T_L = T_A - m_L C_L$, m_L 为斜率, $x = 0$ 时,

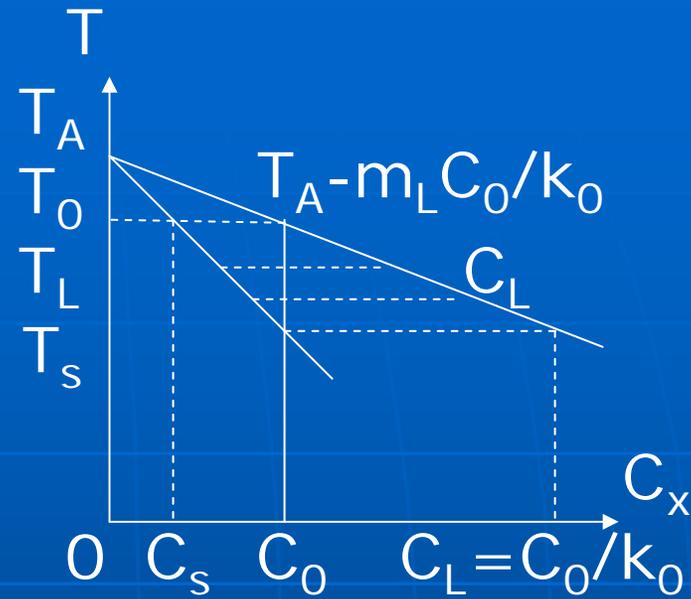
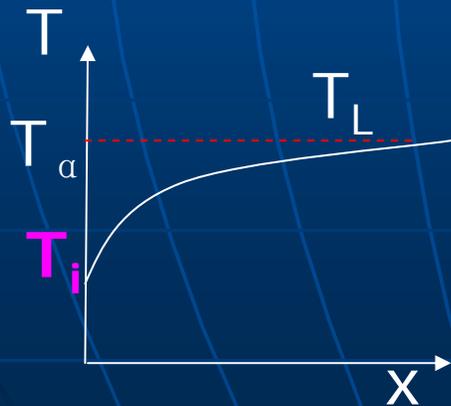
$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rx/D} \right), C_L = C_0 \left(\frac{k_0 + 1 - k_0}{k_0} \right) = \frac{C_0}{k_0}$$

仅靠扩散

杂质在液体内浓度分布导致凝固点降低



界面



$$T_L = T_A - m_L C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-Rx/D} \right) \quad (1)$$

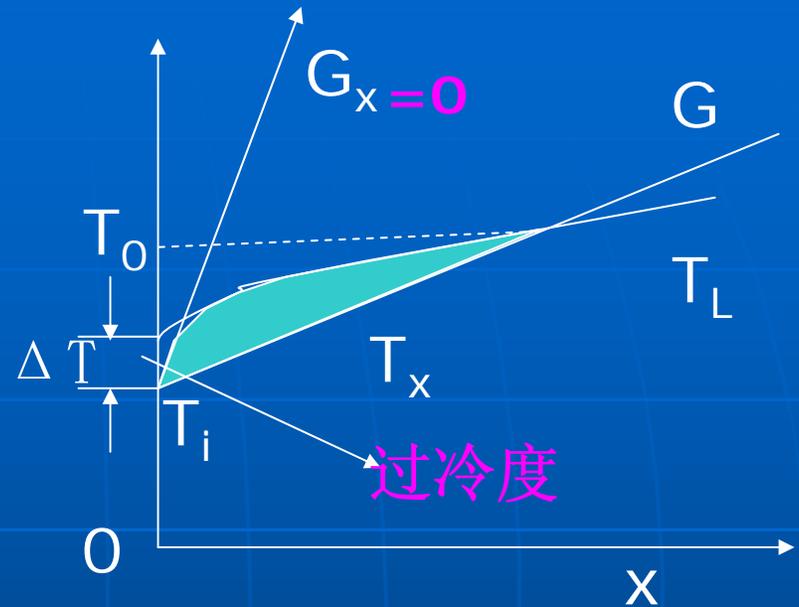
$x=0$, 界面处为液相温度

$$\begin{aligned} T_i &= T_A - m_L C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \right) \\ &= T_A - m_L C_0 \frac{k_0 + 1 - k_0}{k_0} = T_A - m_L \frac{C_0}{k_0} \end{aligned}$$

界面为正温度梯度线
斜率为G，则实际温度

$$T_x = T_i + Gx$$

$$= T_A - m_L \frac{C_0}{k_0} + Gx$$



对(1)式求导，曲线 T_L 的斜率，求导

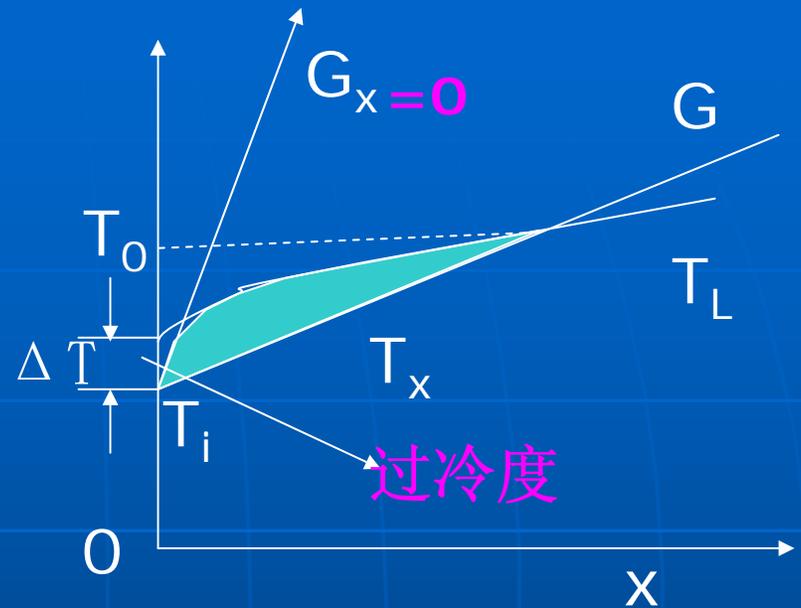
$$\frac{dT_L}{dx} = -\frac{m_L C_0 (1-k_0)}{k_0} \cdot \left(-\frac{R}{D}\right) \cdot e^{-Rx/D},$$

$$x=0 \text{ 时, } \left. \frac{dT_L}{dx} \right|_{x=0} = \frac{m_L C_0}{D} \cdot \frac{1-k_0}{k_0} R$$

曲线 T_L 斜率大于 G ,
则出现组分过冷, 即

$$\frac{m_L C_0}{D} \cdot \frac{1 - K_0}{K_0} \geq \frac{G}{R}$$

ΔT 动态过冷度, 很小



体系条件:

D: 扩散系数

K_0 : 分配系数

C_0 : 掺质浓度

m_L : 液相线斜率

可控条件:

G: 温度梯度

R: 生长速率

克服组分过冷

$G \uparrow$

$R \downarrow$

当曲线 T_L 斜率大于 G ，则出现组分过冷

即
$$\frac{m_L C_0}{D} \frac{1 - k_0}{k_0} \geq \frac{G}{R}$$
 临界条件

克服组分过冷 $\left\{ \begin{array}{l} G \uparrow \\ R \downarrow \end{array} \right.$ 可改变条件 $\left\{ \begin{array}{l} G \text{ 温度} \\ R \text{ 生长速率} \end{array} \right.$

体系条件 $\left\{ \begin{array}{l} D \text{ 扩散系数;} \\ K_0 \text{ 分配系数;} \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} C_0 \text{ 杂质浓度;} \\ m_L \text{ 液相线斜率} \end{array} \right.$

四. 界面稳定性与晶体生长形态

1. 界面稳定性

(1). 金属晶体生长时的界面稳定性

正温度梯度

平界面

负温度梯度

不稳定界面，凸凹不平

(2). 晶体生长时界面稳定性及判别式

可调整因素

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m_L C_0 (1 - k_0)}{D k_0}$$

体系内因素

2. 成份过冷对晶体形貌的影响

(1). 平面状生长(无成份过冷)

临界条件

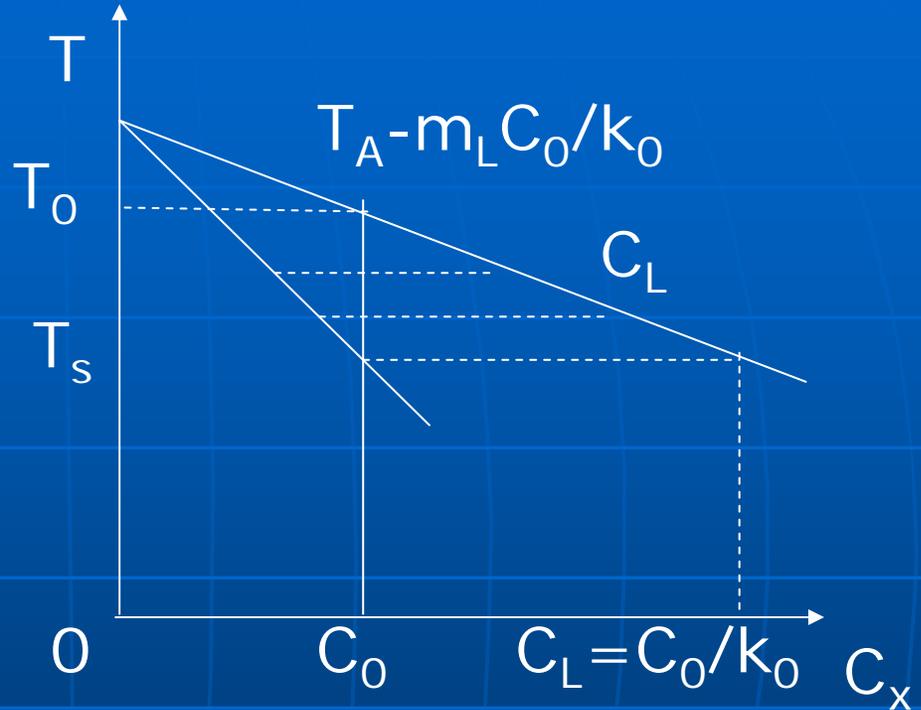
$$\frac{m_L C_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \geq G/R$$

斜率

$$m_L = \frac{T_0 - T_s}{C_L - C_0} = \frac{T_0 - T_s}{C_0 \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right)} = \frac{\Delta T_C}{C_0 \frac{1-k_0}{k_0}}$$

无成份过冷

$$G/R \geq \frac{\Delta T_C}{D}$$



(2). 胞状与树枝状生长

