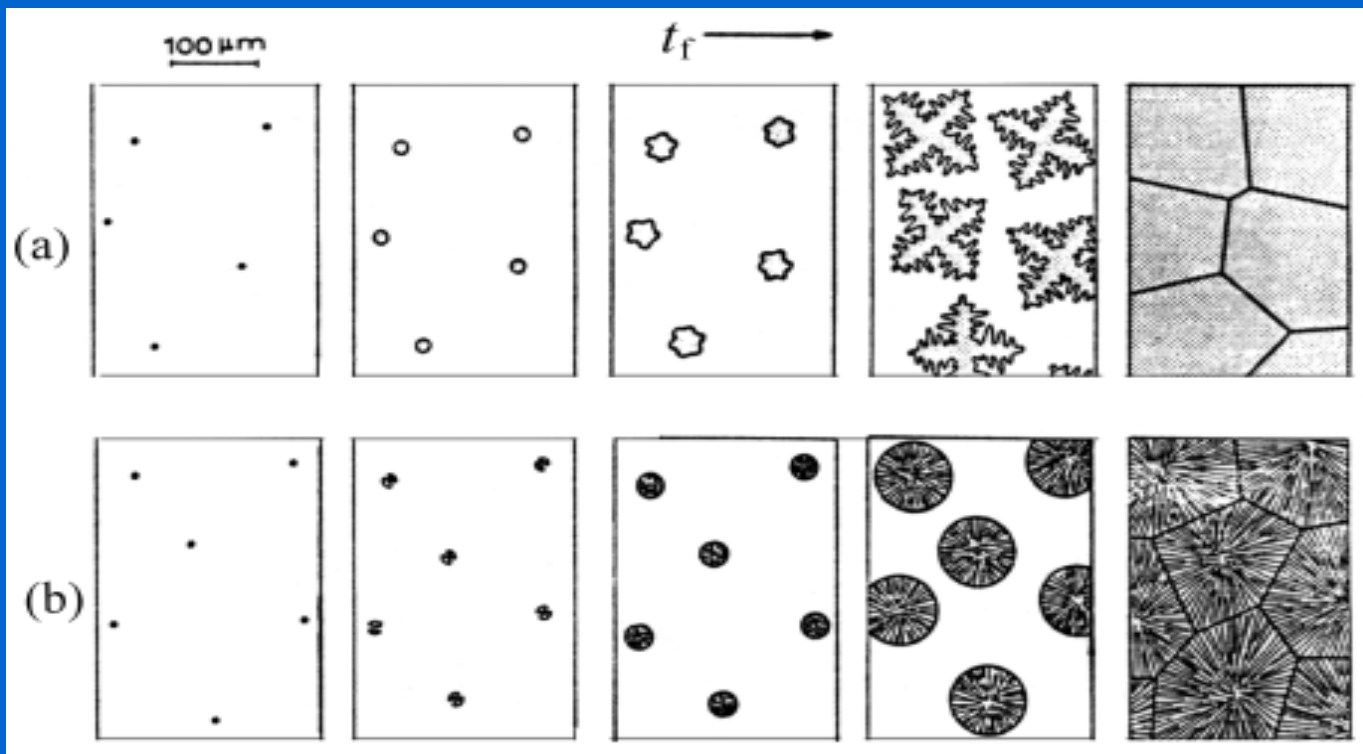


5 凝固

凝固：

- 最早的成型手段；生产的第一个环节。
- 最经济的生产方法；
- 对性能有直接影响；
- 组织基本参数与性能的关系；



凝固现象



形核

+

长大

本章讨论顺序

- 从热力学、动力学角度；
- 纯金属/固溶体/两相合金
- 形核、长大的基本规律；
- 铸锭组织、焊接（实际生产）；
- 急冷条件下的凝固；

5.1 凝固的热力学条件

5.1.1 平衡熔

平衡熔点 T_m 的出现：

因 $S_L > S_S > 0$ ； $G_L(T)$ 随 T 的下降速率大于 $G_S(T)$ ；
又因 $T=0K$ 时， $H_L(0) > H_S(0)$ ，即 $G_L(0) > G_S(0)$ 。
两曲线存在交点。

在 T_m 温度

$$(H_S - H_L)_m = T_m (S_S - S_L)_m$$

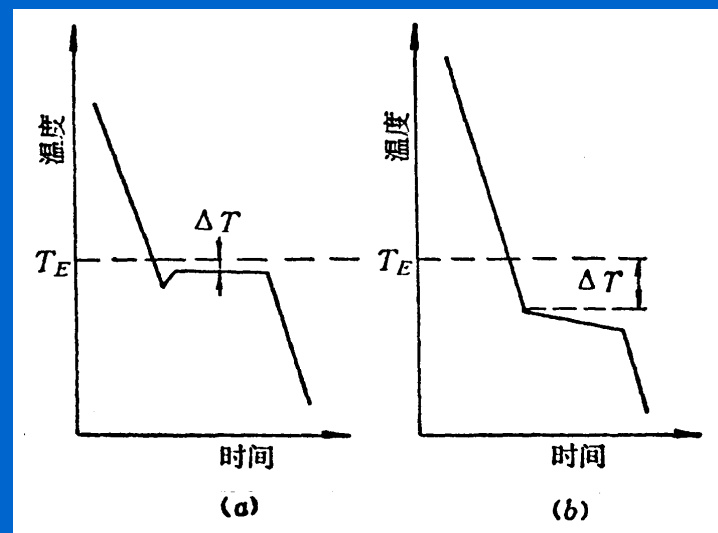
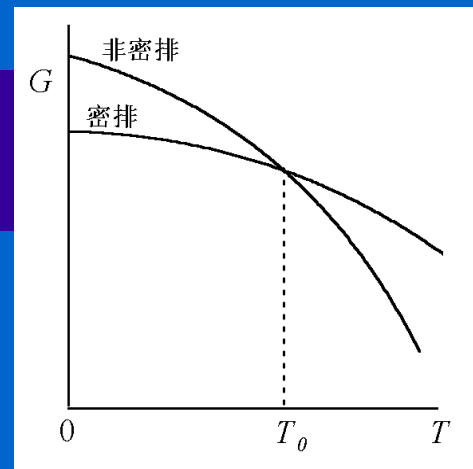
$$(S_L - S_S)_m = \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m}$$

当 $T < T_m$

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

近似认为 $H_S - H_L$ 和 $S_S - S_L$ 不随温度改

$$\Delta G = -\Delta H_m + T \frac{\Delta H_m}{T_m} = -\frac{\Delta H_m}{T_m} \Delta T$$



只有 $\Delta T > 0$ ，
 ΔG 才小于零，
凝固才自发进行。

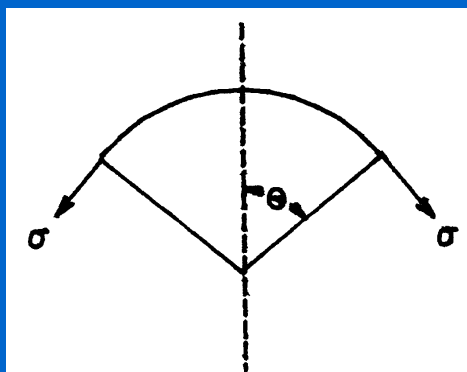
➡ 驱动力

5.1.2 压力对熔点的影响

按C-C关系
$$\frac{dT}{dp} = -\frac{T_m \Delta V}{\Delta H_m}$$

一般金属, $\Delta V < 0$, 所以, 熔点随压力增加而升高。
实际影响较小。

5.1.3 曲率对熔点的影响



平衡关系

界面张力
产生的指向
曲率中心的力

$$2\gamma \sin \theta = \Delta p 2r \sin \theta$$

压力差
使曲面
承受的力

圆柱体

$$\Delta p = \frac{\gamma}{r}$$

球形

$$\Delta p = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \gamma$$

表面张力使曲面
两侧产生压力差。

自由能变化

$$\Delta G = V_s \Delta p = V_s \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \gamma = 2\kappa \gamma V_s$$

新平衡关系

$$\Delta H - T \Delta S + 2\kappa V_s \gamma = 0$$

$$T - T_m = -\frac{2\kappa V_s \gamma}{\Delta S_m} = -\frac{2\kappa V_s \gamma T_m}{\Delta H_m}$$

曲率半径越小, 实际熔点越低。

5.2 形核

两类

均匀形核：晶核在母相中不依附任何外来物而形成；
非均匀形核：核心依附于液体内存在的杂质或容器表面形成。

5.2.1 均匀形核

形核时能量变化：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$$

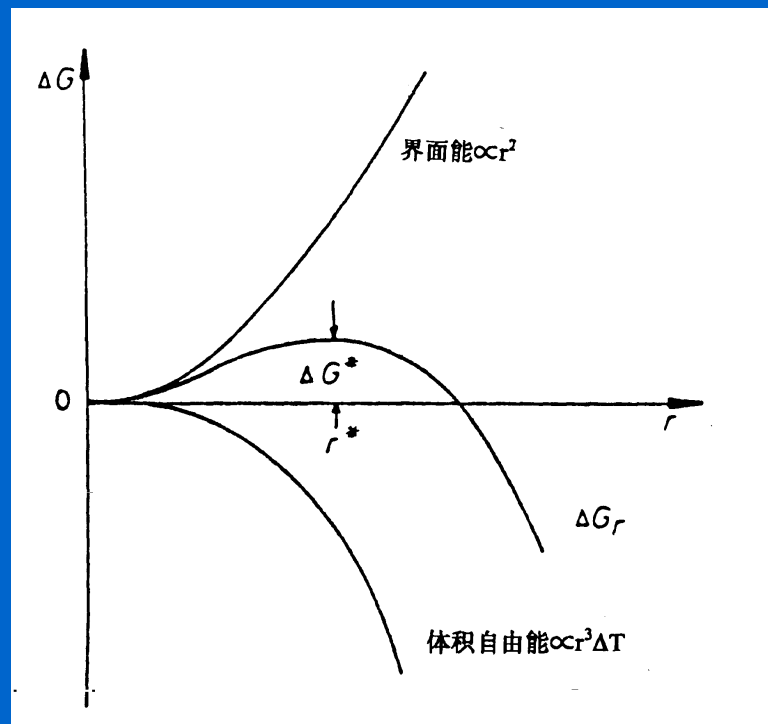
临界晶核

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3(\Delta H'_m \Delta T)^2}$$

临界形核功

$$\Delta G^* = \frac{1}{3}\gamma A^*$$

仍是正值



过冷度、熔点、临界晶核尺寸，
曲率的辩证关系。

晶胚/晶核的来源

结构涨落；

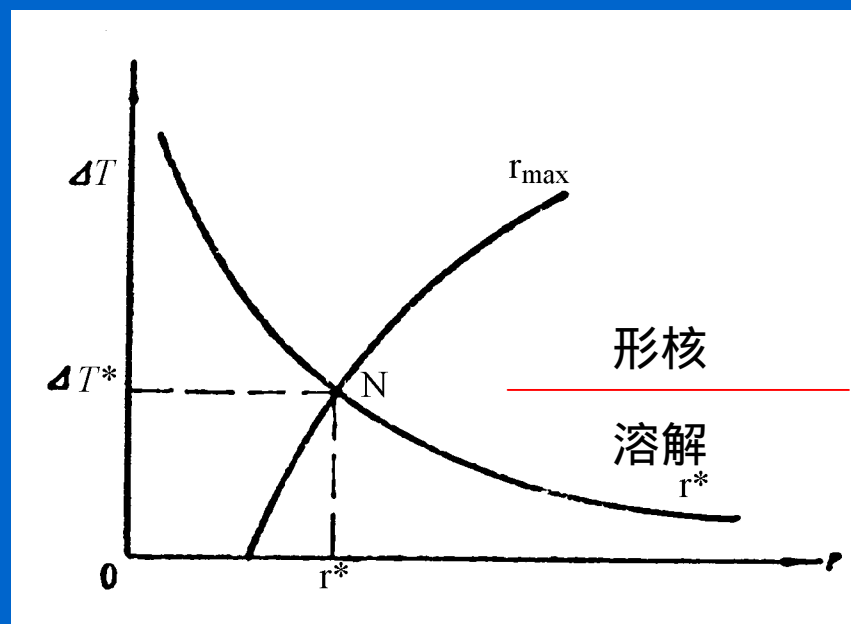
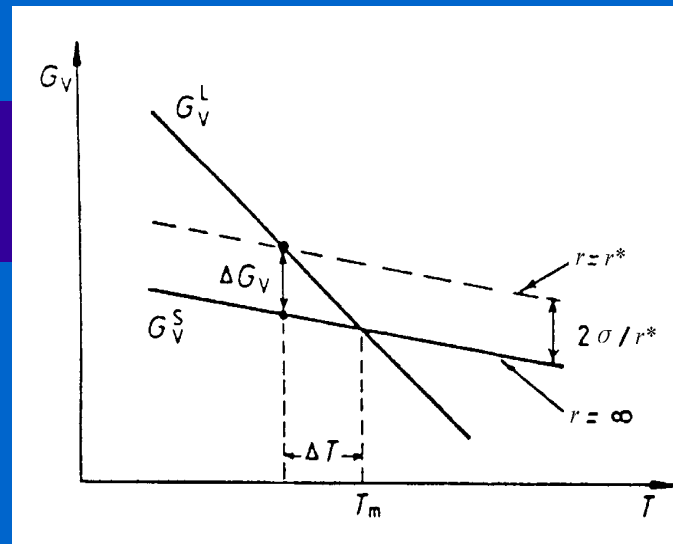
能量涨落；

成分涨落；

i 个原子
的小原子
团数

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

生成一个由 i 个
原子组成的原子
团的自由能增量



•形核率

定义：单位时间单位体积内形成的核心数目。

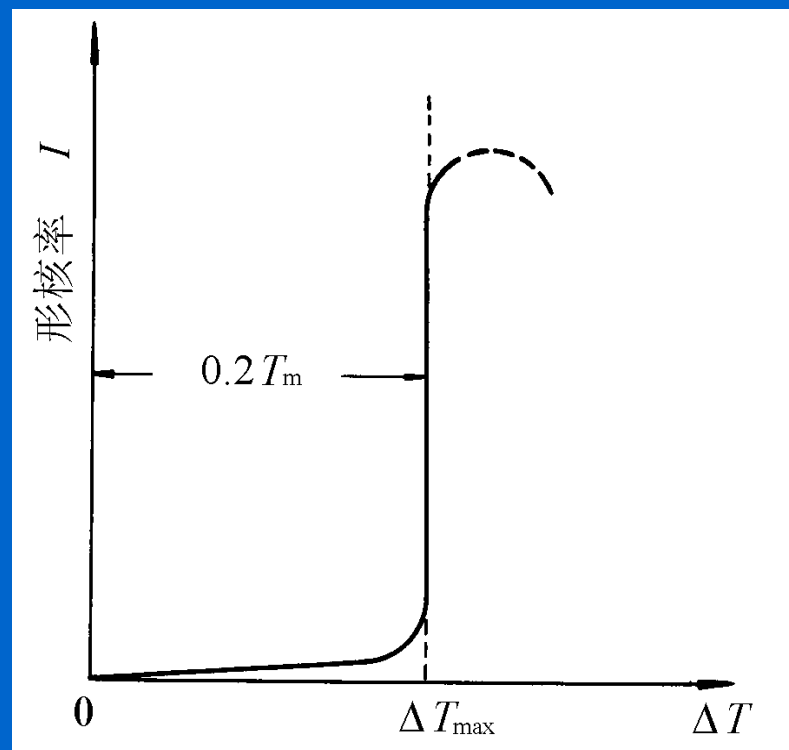
$$I = n_s^* \varepsilon \nu_L n \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

n_s^* ：临界晶核表面与液体接触的原子数目；

ε ：原子在给定方向跳动的几率；

ν_L ：液体中原子的振动频率；

n ：单位体积中的原子数。



形核率和过冷度的关系

5.2.2 非均匀形核

自由能变化
(球冠状晶胚)

$$\Delta G = V_{\alpha} \Delta G_V + A_{\alpha L} \gamma_{\alpha L} + A_{\alpha M} (\gamma_{\alpha M} - \gamma_{LM})$$

基本几何关系

$$\gamma_{LM} = \gamma_{L\alpha} \cos \theta + \gamma_{\alpha M}$$

$$V_{\alpha} = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right)$$

$$A_{\alpha M} = \pi R^2 \quad R = r \sin \theta$$

$$A_{\alpha L} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

代入

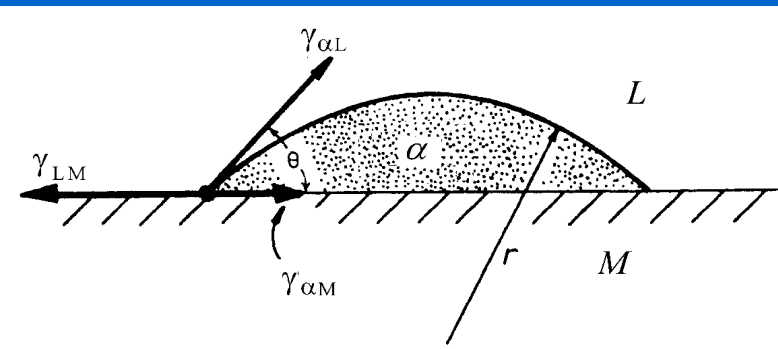
$$\begin{aligned} \Delta G &= \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \\ &= \Delta G_{\text{均}} f(\theta) \end{aligned}$$

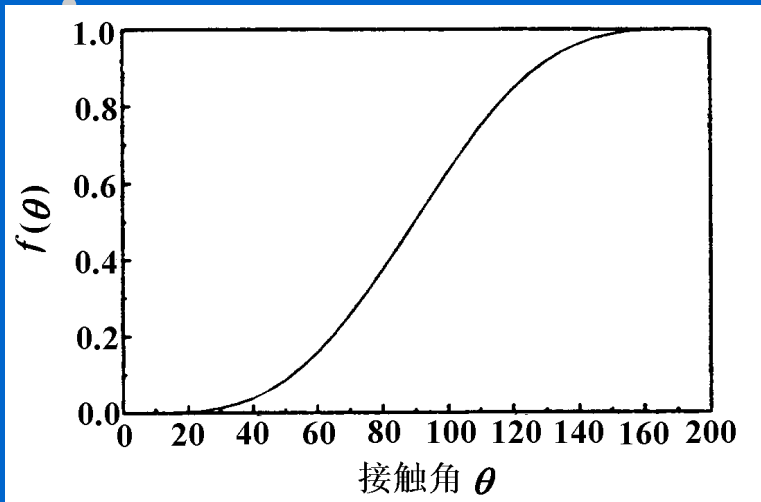
临界半径

$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha L}}{\Delta G_V}$$

临界形核功

$$\Delta G_{\text{非}}^* = f(\theta) \frac{16\pi\gamma_{\alpha L}^3}{3(\Delta G_V)^2} = f(\theta) \Delta G_{\text{均}}^*$$



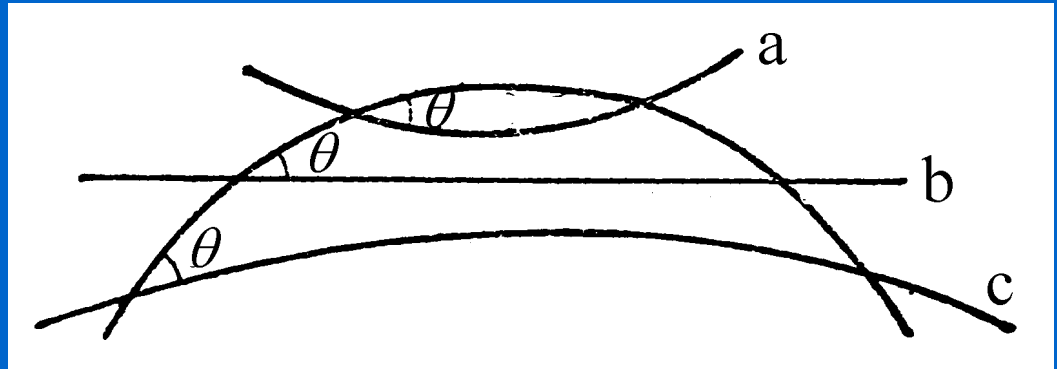


$f(\theta)$ 随 θ 的变化关系

讨论

- $\theta=0^\circ$, $f(\theta)=0$, $\Delta G^*_{\text{非}}=0$, 基底和晶核结构相同, 直接长大, 称外延生长。
- $\theta=180^\circ$, $f(\theta)=1$, $\Delta G^*_{\text{非}}=\Delta G^*_{\text{均}}$, 晶核和基底完全不浸润, 相当于均匀形核。
- $0^\circ < \theta < 180^\circ$, $0 < f(\theta) < 1$, $\Delta G^*_{\text{非}} < \Delta G^*_{\text{均}}$ 。

靠背基底的曲率不同对
临界晶核体积的影响

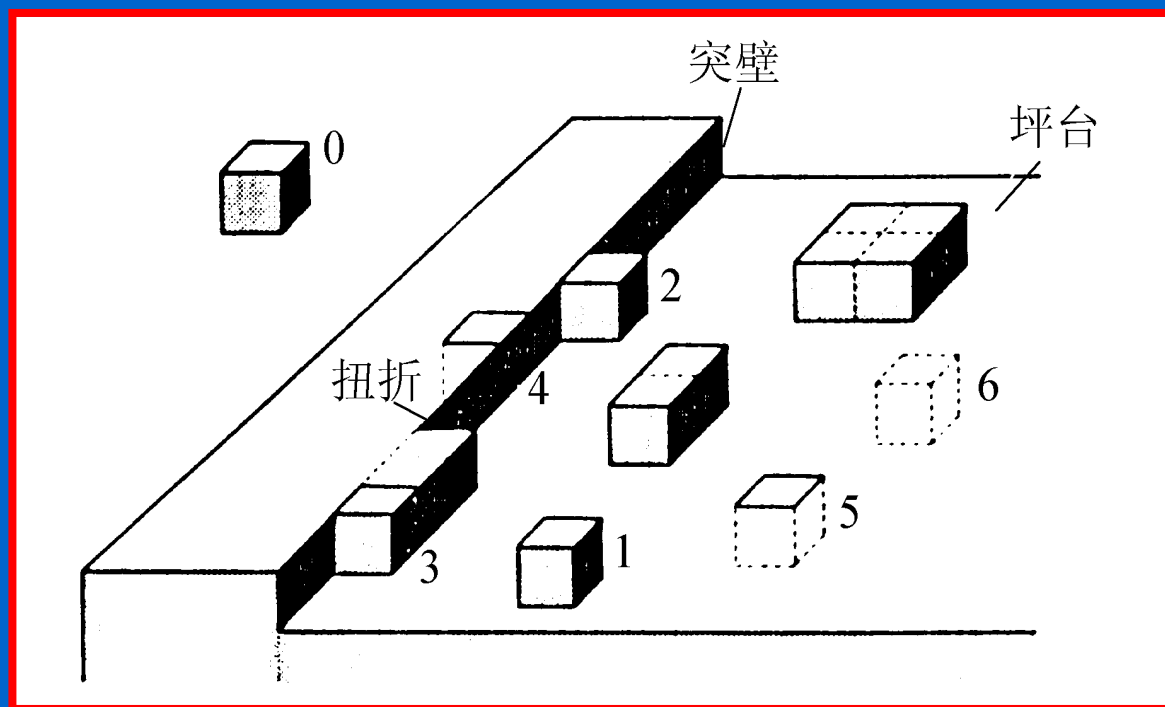


注：

虽然 $\Delta G^*_{\text{非}} < \Delta G^*_{\text{均}}$, $I_{\text{非}}$ 不一定比 $I_{\text{均}}$ 大, 还取决于是否存在靠背以及靠背的多少。

5.3 晶核的长大

5.3.1 液固界面的结构



表面状态不同，接受原子的能力也不同。

Jackson(1958年)的最近邻键模型

条件：在平面界面上加入的原子是随机排列的。

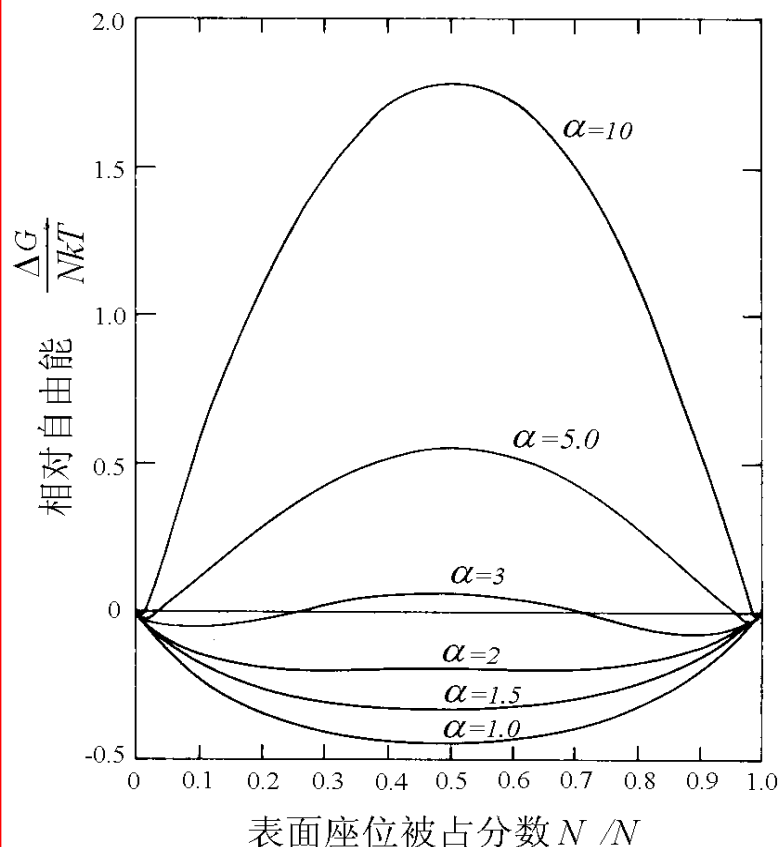
自由能变化

$$\Delta G_s = n_i k T_m [\alpha X (1 - X) + X \ln X + (1 - X) \ln(1 - X)]$$

其中

$$\alpha = \xi \Delta H_m / k T_m$$

ξ ：修正界面上平均近邻数的晶体学因子



两种情况

- $\alpha \leq 2$ 时， $X=0.5$ 极小值。一半位置被固相原子随机占据。粗糙界面。
- $\alpha > 5$ 时， X 在0和1处出现极小值。光滑界面。

- “粗糙”---指原子尺度，在光学镜下，界面是平整的。

5.3.2 晶核长大机制

- 长大的本质：
原子从液相转移到固相的过程；

- 影响因素：
热扩散、物质扩散和界面反应等基元过程。

- 分类

- 1) 纯金属：

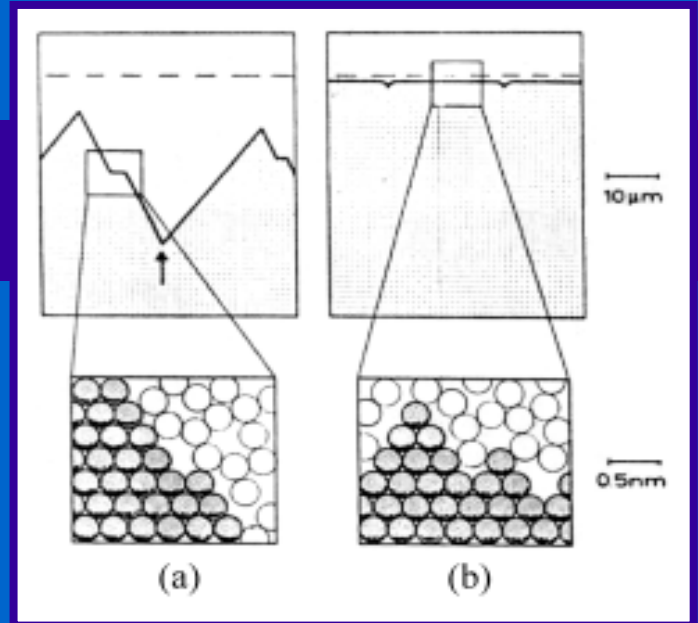
- 迁移速度由界面过程所控制，不需长程扩散。

- 按液/固界面结构不同，长大机制分

- 连续长大、二维形核和侧向长大、借助晶体缺陷长大等三种。

- 2) 固溶体/共晶体：

- 主要为长程扩散控制。



5.3.2.1 连续或均匀长大

适用于粗糙界面。

基本模式



定量化

单位时间单位面积

原子数 $L \rightarrow S$

$$P_1 n_L \nu_L \exp(-\Delta G_m / kT)$$

原子数 $S \rightarrow L$

$$P_2 n_S \nu_S \exp[-(\Delta G_m + \Delta G_{LS}) / kT]$$

T_m 时, $\Delta G_{LS} = 0$,
原子数 $L \rightarrow S$ 与 $S \rightarrow L$ 相等,
得 $P_2 n_S \nu_S = P_1 n_L \nu_L$.

净原子数 $L \rightarrow S$

界面迁移速度

$$J_{L \rightarrow S} = P_1 n_L \nu_L \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{kT}\right)\right]$$

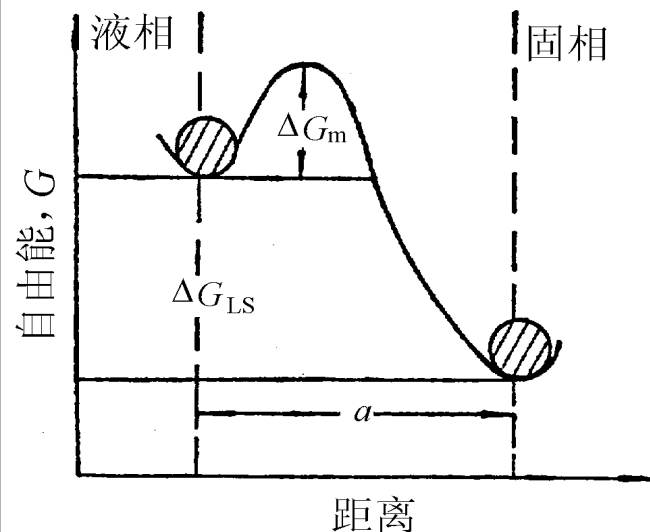
$$= J\Omega = \frac{P_1 n_L \nu_L V_m}{N_0} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{kT}\right)\right]$$

过冷度不大, 可认为 $\Delta G_{LS} \ll kT$,
 $1 - \exp(-\Delta G_{LS}/kT) \approx \Delta G_{LS}/kT$

$$v = \left[\frac{P_1 n_L \nu_L V_m}{N_0 kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \right] \Delta G_{LS}$$

$\Delta G_{LS} \propto \Delta T$, 且 ΔT 不大时, 把 $\exp(-\Delta G_m / kT)$ 视为常数, $v = \mu_1 \Delta T$

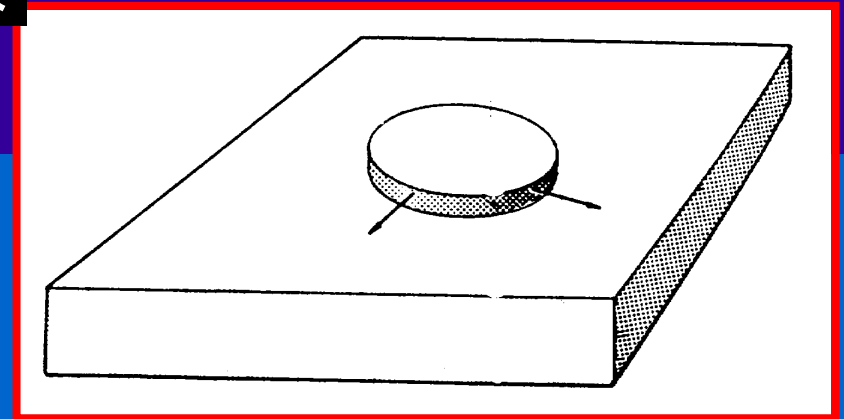
Turnbull, 1949



5.3.2.2 二维晶核的形成和长大

适用于光滑界面；
特点：
临界晶核尺寸很大，
要有大的过冷度。

$$v = \mu_2 \exp(-b / \Delta T)$$



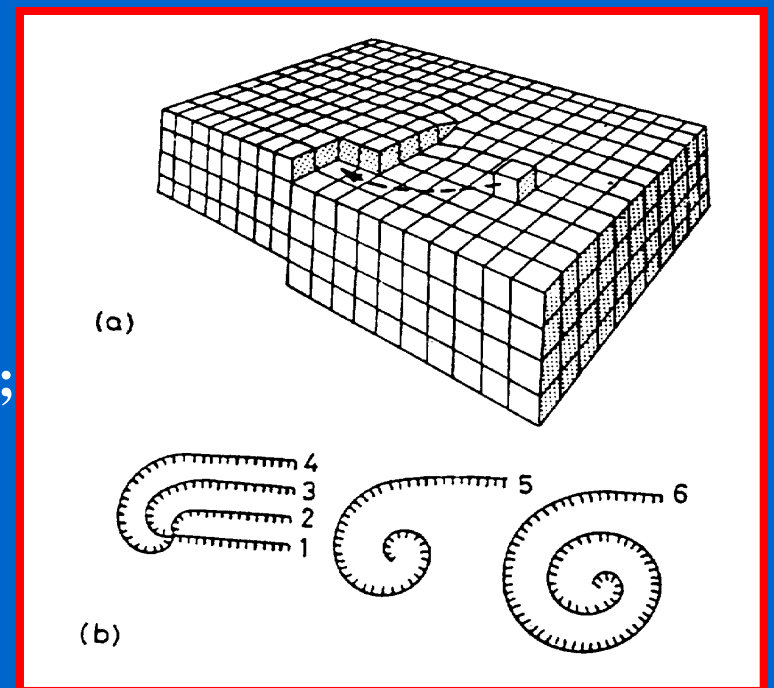
5.3.2.3 借助于晶体缺陷的生长

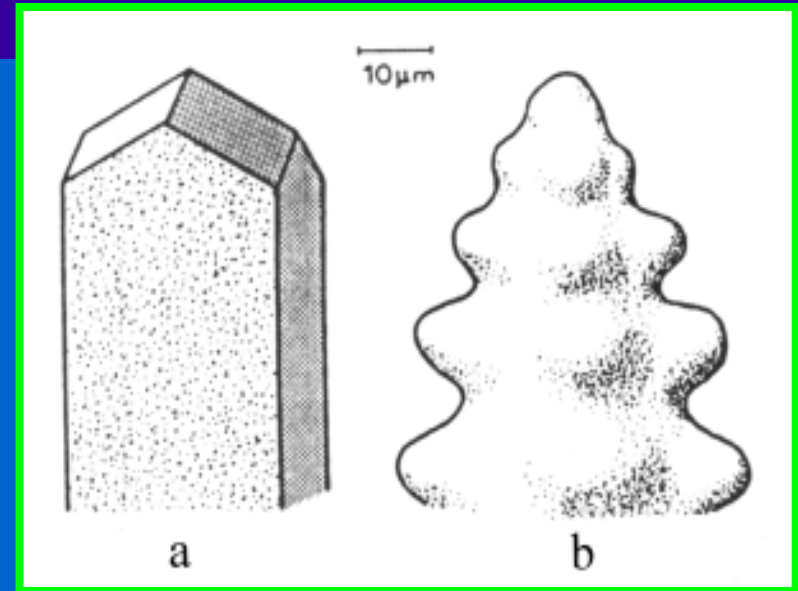
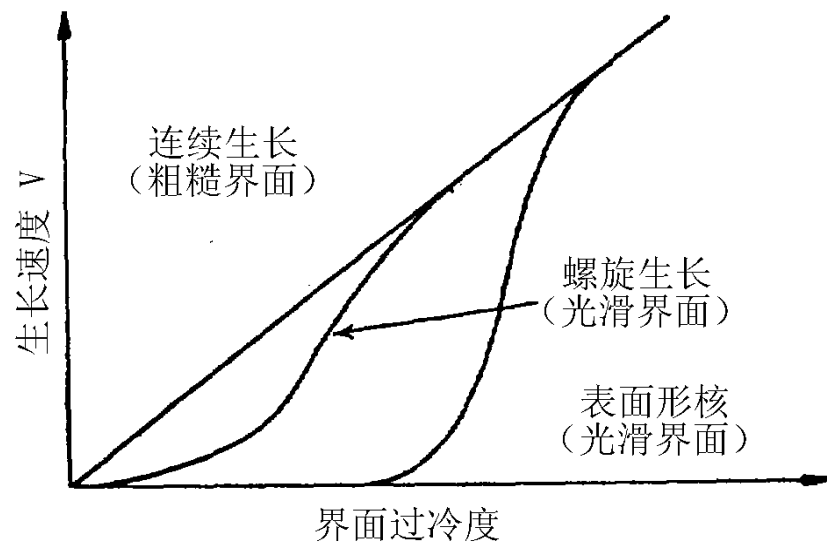
适用于光滑界面；

$$v = \mu_s (\Delta T)^2$$

Frank, 1949;
Hillig & Turnbull, 1956;

在界面上的螺位错露头产生的台阶，原子加入使台阶旋转。





三种界面控制长大方式的
长大速度和表面过冷
度 ΔT 的关系

小平面界面及粗糙型
界面晶核生长形态

5.5 单相固溶体凝固

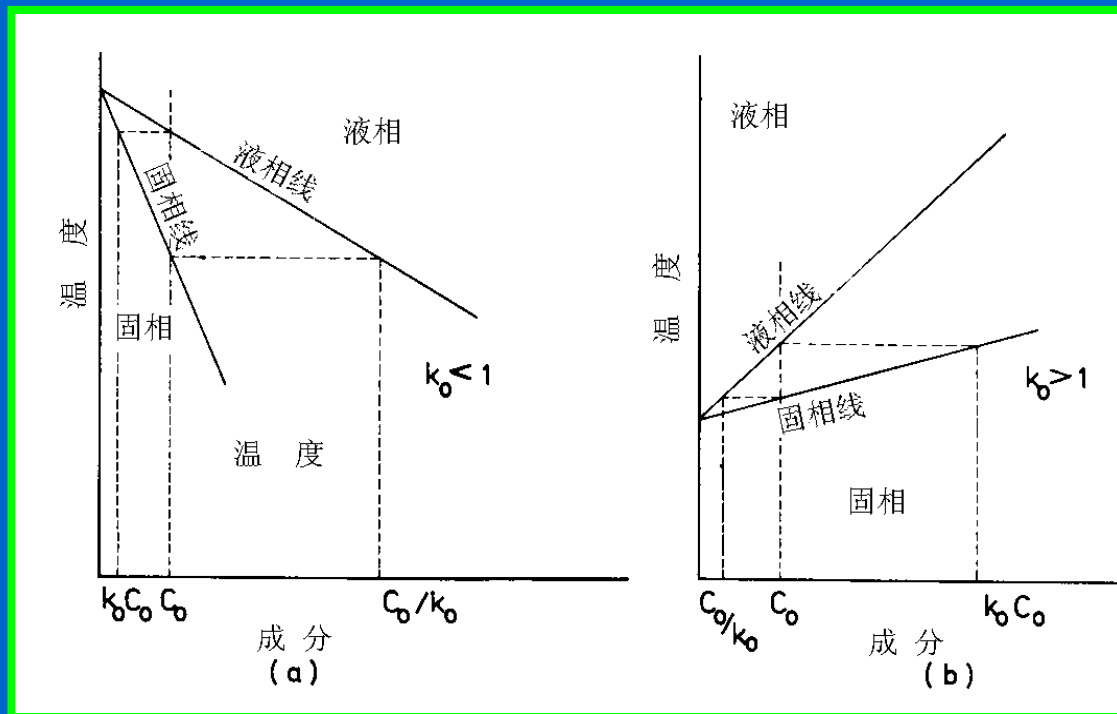
特点：扩散控制。

5.5.1 平衡分配系数

定义：

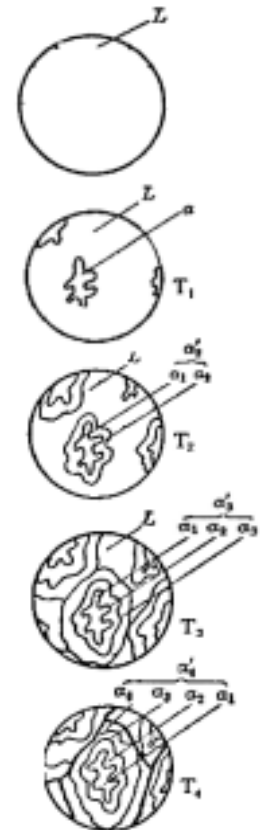
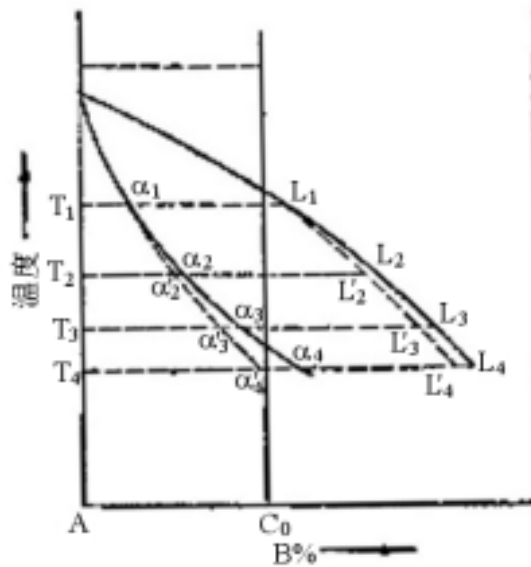
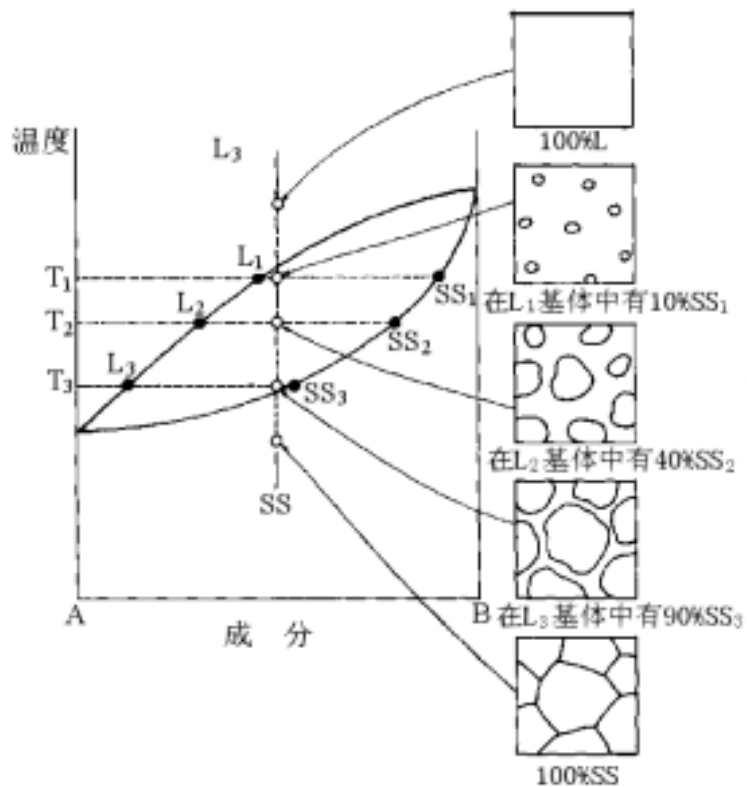
$$k_0 = \frac{C_S}{C_L}$$

该值的含义：
合金偏析程度的大小。



5.5.2 平衡凝固与非平衡凝固

平衡凝固：凝固中固相和液相始终保持平衡成分，分别沿着固相线和液相线变化。

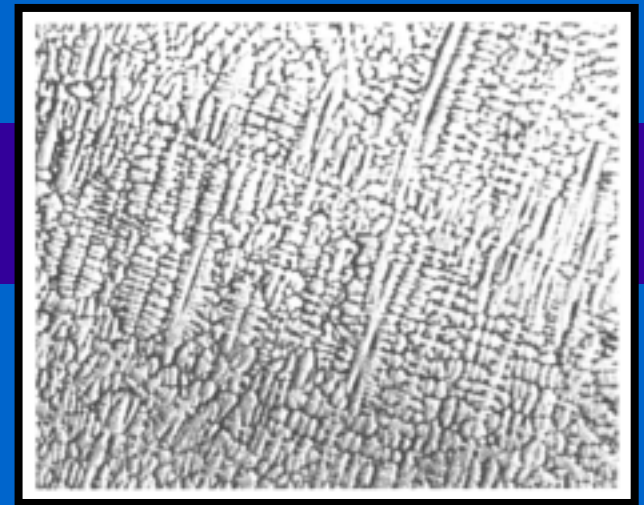


(a)

(b)

•
•
•

Ni- 25% Cu合金
凝固的树枝状偏析

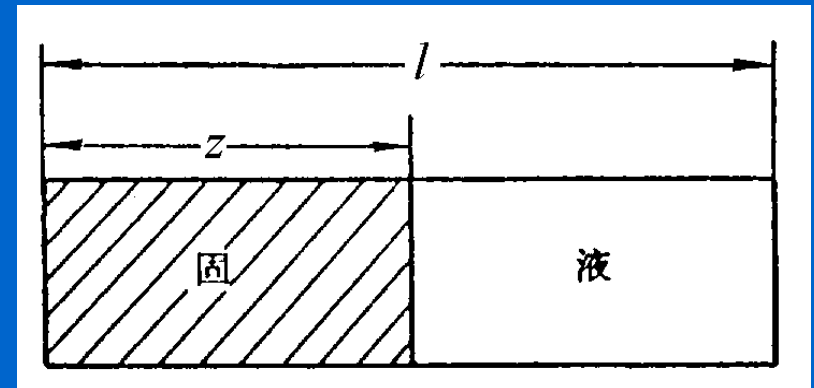


5.5.3 界面前沿的溶质原子再分布

简化：

水平放置，凝固从一端开始，
逐渐向液相推进，宏观界面平整。

假设



- (1) 界面始终处于局部平衡状态，即界面两侧浓度符合相应界面温度下相图所给平衡浓度。
- (2) 没有过冷，也不考虑长大时的动力学过冷。
- (3) 界面的推移由其前沿的溶质扩散所控制。
- (4) 忽略固相内的扩散。
- (5) 相图中液、固相线均为直线。即平衡分配系数不随温度变化。

5.5.3.1 液相溶质完全均匀混合的情况

物质守恒关系

形成固相
排出的溶
质原子量

$$(C_L - C_S)df_S = (1 - f_S)dC_L$$

液相内
溶质原子
量的变化

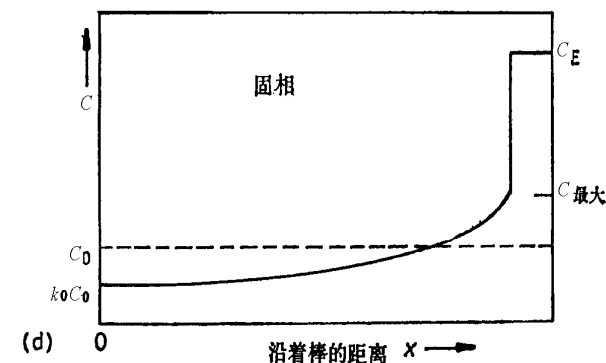
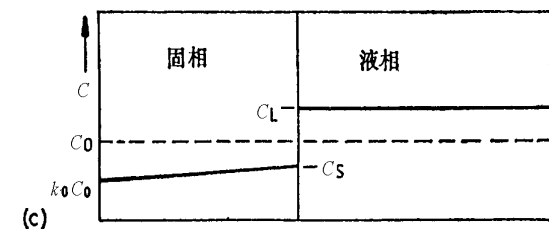
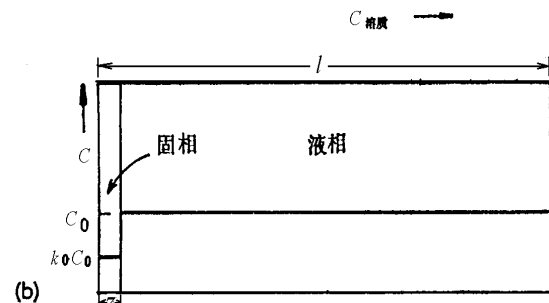
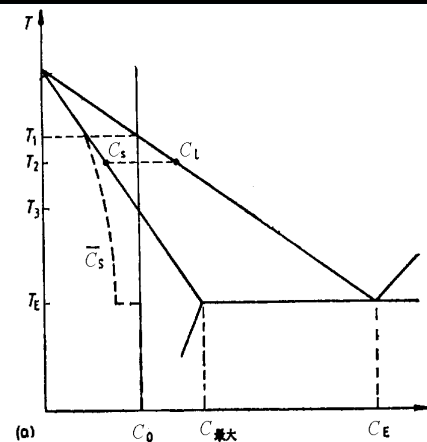
$$\frac{d f_S}{1 - f_S} = \frac{dC_L}{C_L(1 - k_0)}$$

两边积分，因 $f_S=0$ 时 $C_L=C_0$ ，

$$\left. \begin{aligned} (k_0 - 1) \ln(1 - f_S) &= \ln\left(\frac{C_L}{C_0}\right) \\ \text{即 } C_L &= C_0 f_L^{(k_0-1)} \\ \text{或 } C_S &= k_0 C_0 (1 - f_S)^{(k_0-1)} \end{aligned} \right\}$$

称非平衡杠杆定律或Scheil方程

注：
温度降到 T_E 时，界面上固相浓度达到 C_{\max} ，余下
液相浓度为 C_E ，这部分液相最后凝固为共晶。



5.5.3.2 液相无对流，溶质借液相中的扩散重新分布

界面迁移时成分分布特点

定量描述

物质守恒

$$\frac{d}{dt} \int_0^x C dx = D_L \frac{d^2 C}{dx^2} + R \frac{dC}{dx}$$

扩散使界面
前沿的物质

界面推进排出溶质，
使界面前浓度增加

平稳态

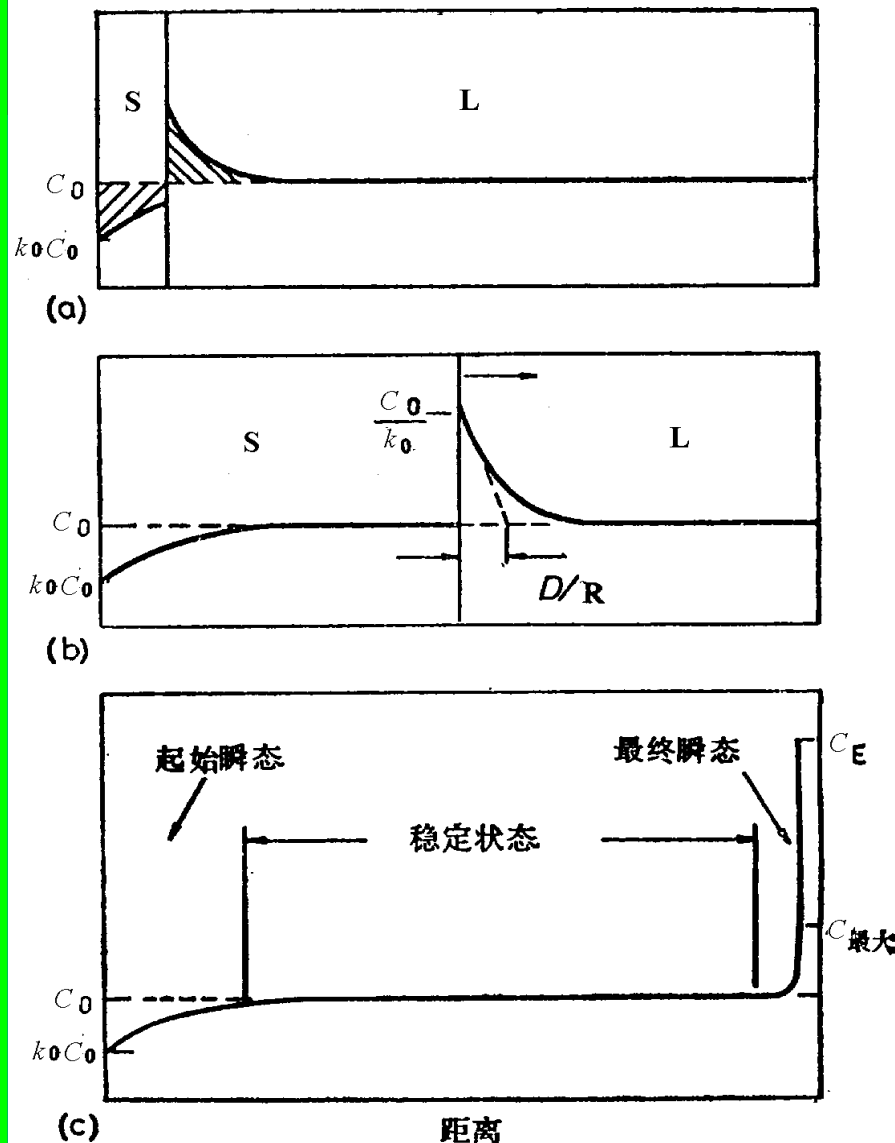
$$D_L \frac{d^2 C}{dx^2} + R \frac{dC}{dx} = 0$$

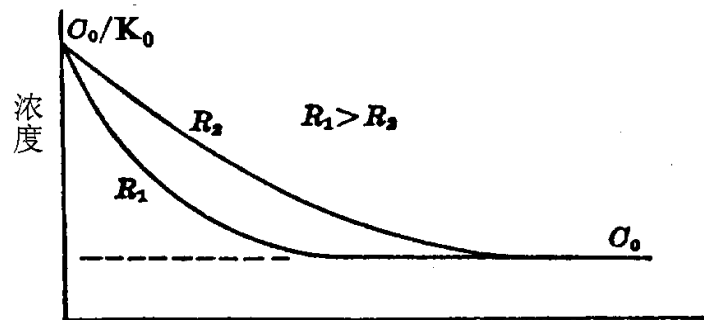
边界条件

$$C_L(0, t) = C_0/k_0, \quad C_L(\infty, t) = C_0$$

解为：

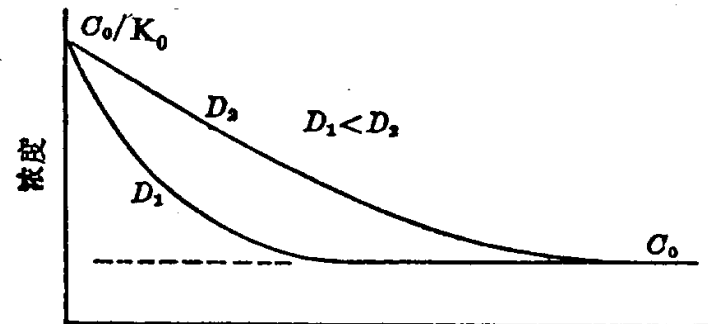
$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D_L} x\right) \right]$$





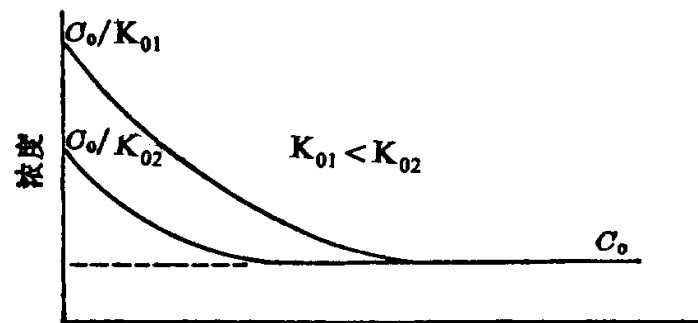
距离

a)



距离

b)



距离

c)

凝固速度 R (a) 扩散系数 D_L (b)和平衡分配系数 k_0 (c)
对平稳态凝固界面前沿浓度的影响

5.5.3.3 对流对界面前沿浓度分布的作用

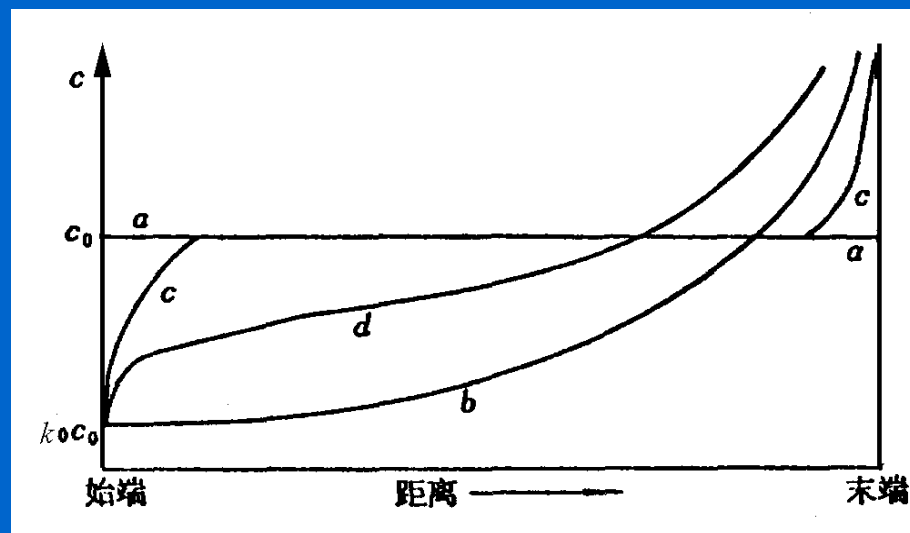
对流使扩散层减薄，浓度降低。

$$C_s^* = k_0 C_L^*$$

可导出

$$C_L^* = \frac{C_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp[-R\delta/D_L]}$$

$$\frac{C_s^*}{C_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp[-R\delta/D_L]} = k_E$$

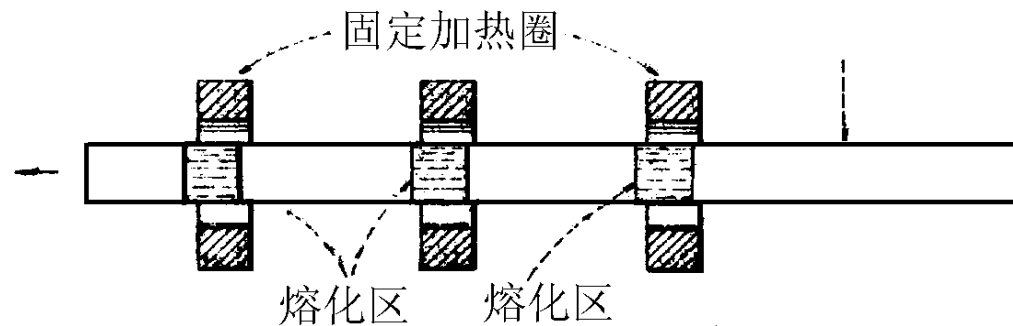


有效分配系数， k_E 的值在 $k_0 \sim 1$ 范围。

不同模式的成分分布

5.5.4 区域提纯

区域提纯过程示意图

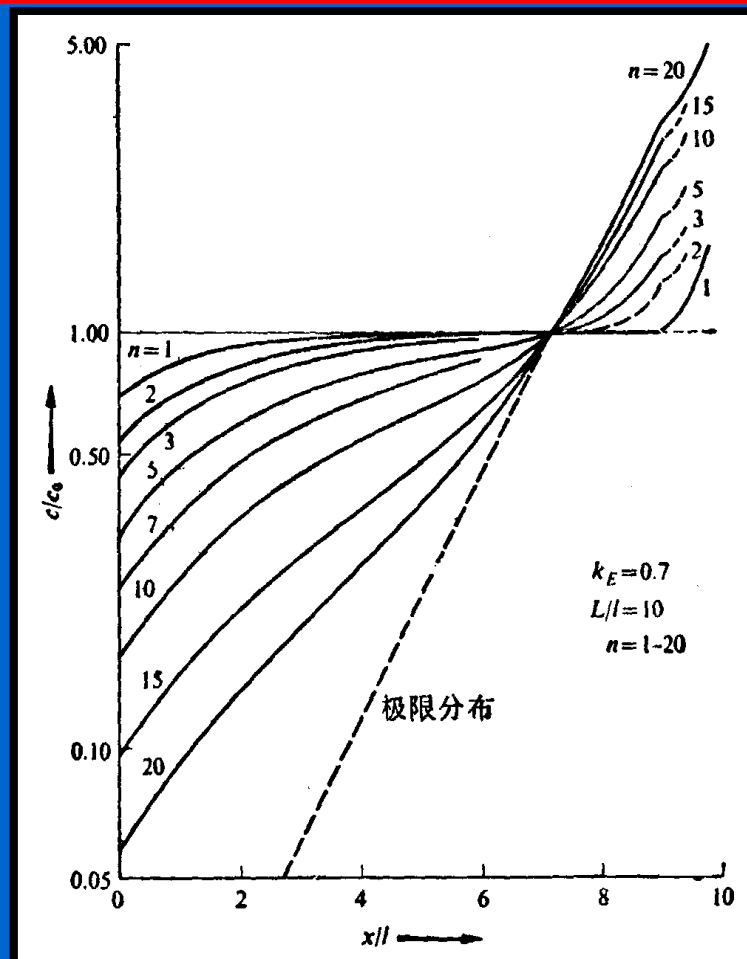


经过 n 次区域熔化的
相对浓度分布



应用

- 生产纯净的半导体材料；
- 高纯净有色金属；

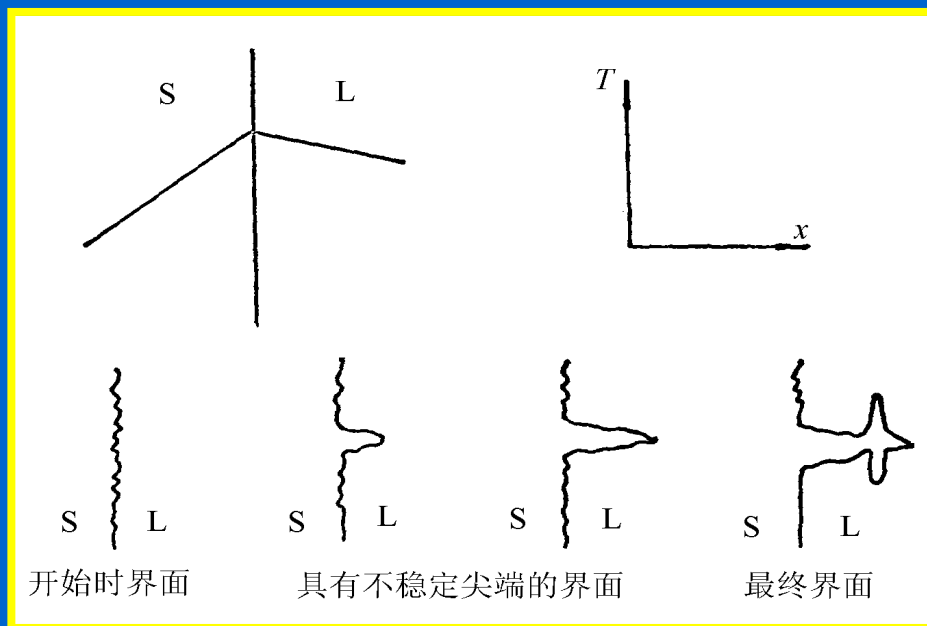


5.6 液/固相界面形貌

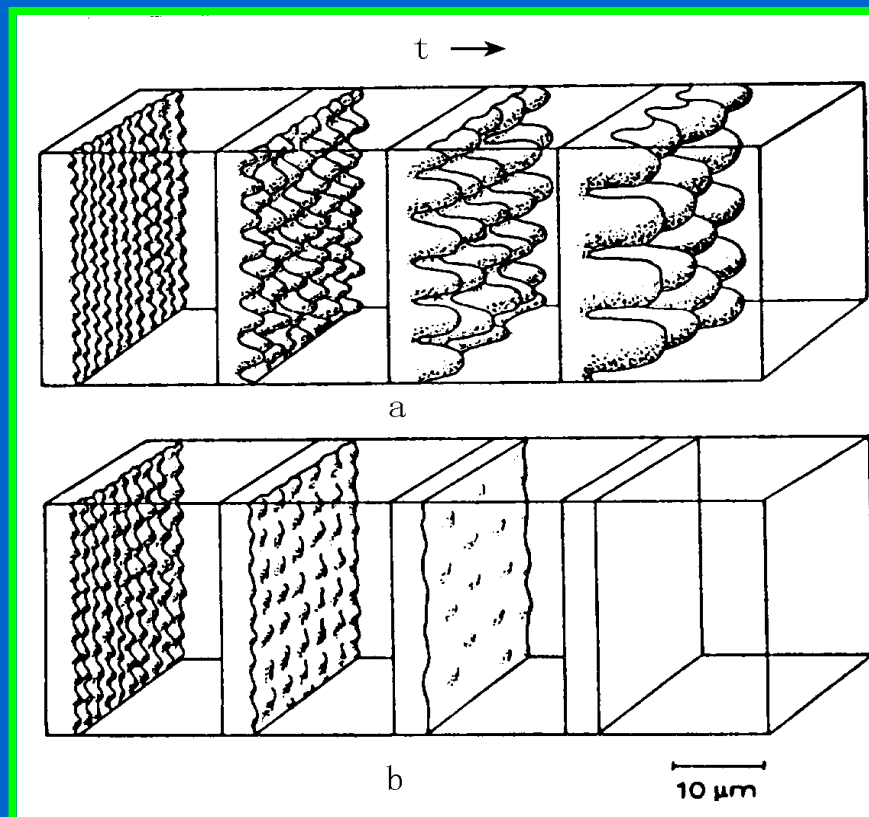
5.6.1 纯物质凝固时液/固相界面稳定性

(1) 温度梯度为正的情况

(2) 温度梯度为负的情况



负温度梯度

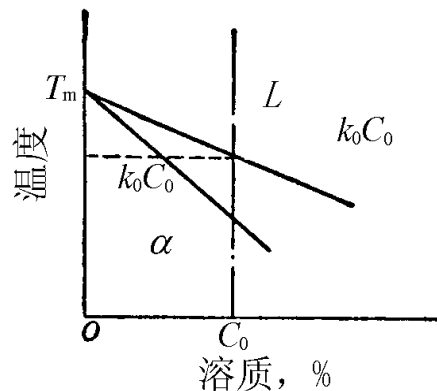


正温度梯度

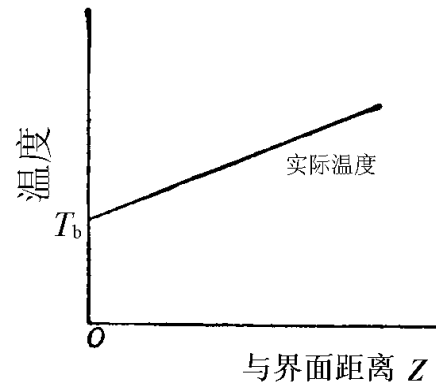
5.6.2 合金凝固时液/固相界面的稳定性

5.6.2.1 过冷减小—组分过冷

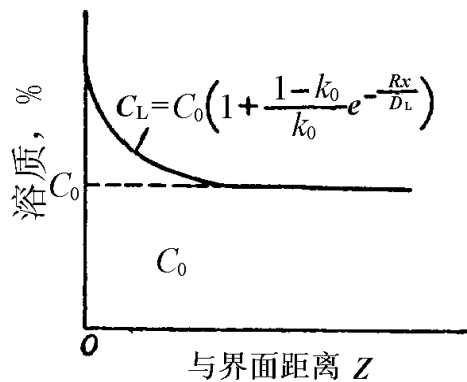
熔点
与成分
的关系；
组分
过冷
概念；



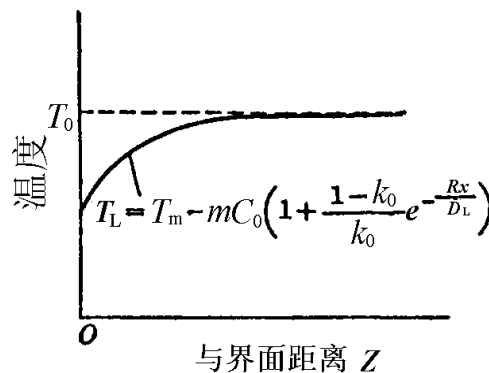
(a)



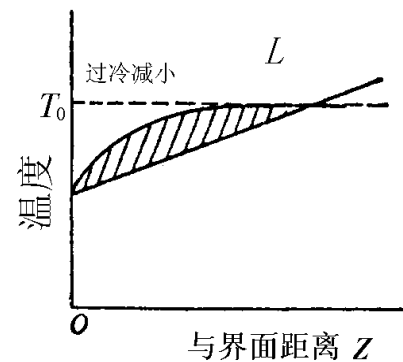
(b)



(c)



(d)



(e)

定量化：

溶质成分和其平衡熔点 T_L 的关系

$$T_L = T_m + m_L C_L$$

界面前实际温度分布

$$T = T_b + G_L x$$

温度梯度

$$T_L = T_m + m_L C_0 \left[1 + \frac{(1-k_0)}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D_L}\right) \right]$$

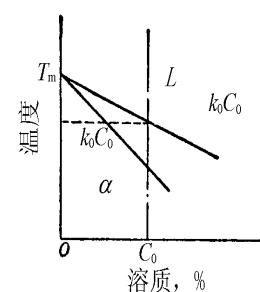
$$T = T_m + \frac{m_L C_0}{k_0} + G_L x$$

组分过冷的临界条件 $(dT_L/dx) > (dT/dx)$

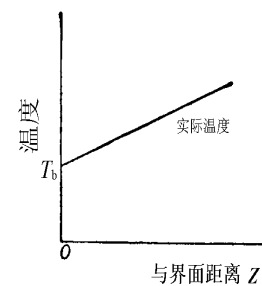
$$\frac{|m_L| C_0}{D_L} \frac{1-k_0}{k_0} \geq \frac{G_L}{R}$$

如考虑液体中存在对流

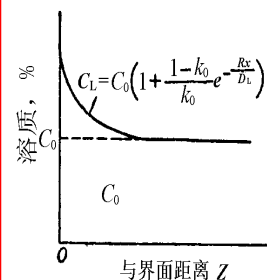
$$\frac{G_L}{R} \leq \frac{|m_L|}{D_L} C_0 \frac{(1-k_0)}{k_0 + (1-k_0) \exp(-R\delta/D_L)}$$



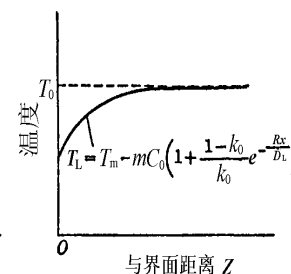
(a)



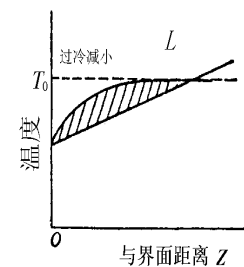
(b)



(c)



(d)



(e)

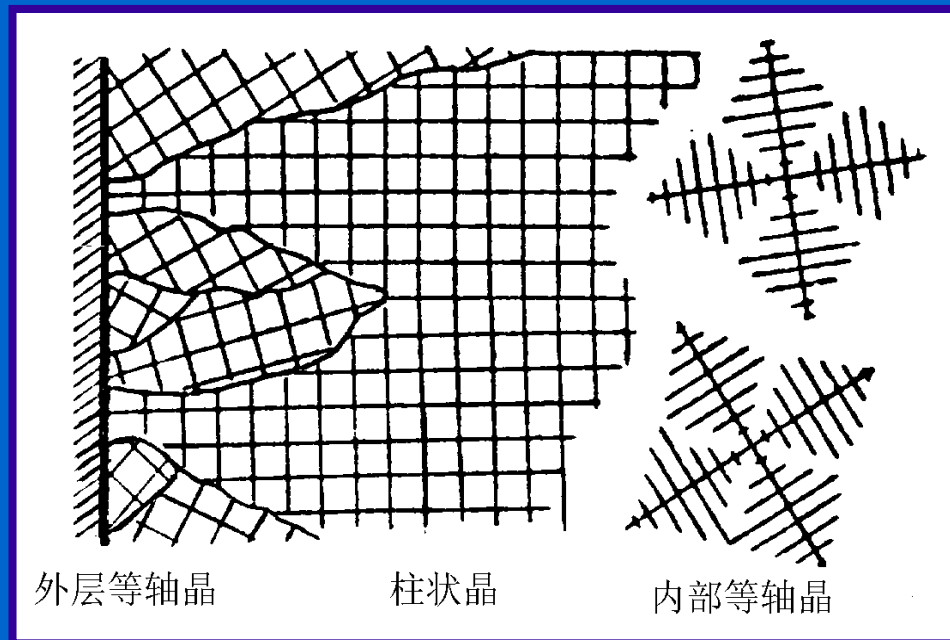
5.7 凝固微观组织

5.7.1 强制性生长和自由生长

强制性生长：

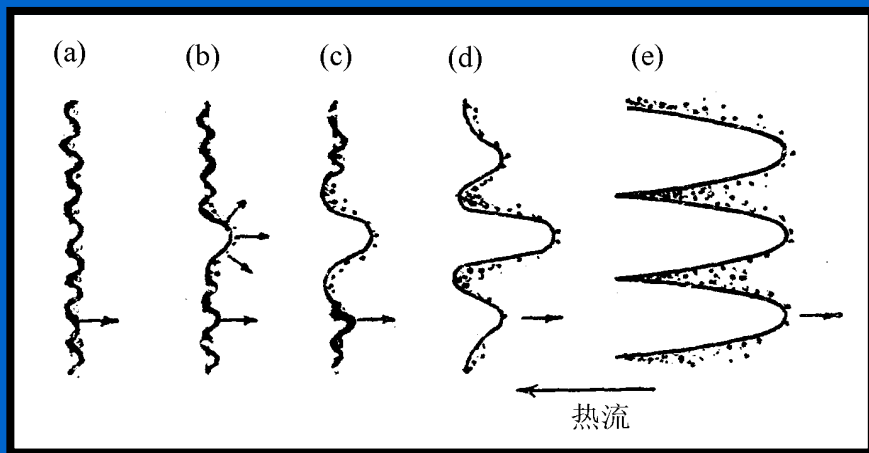
熔体注入模子后，热通过模壁向外散逸，晶体以和散热相反的方向生长（即定向凝固或柱状凝固）。

自由生长：



普遍过冷，各处独立形核和生长，最后获得等轴晶。

5.7.2 胞晶的形成



5.7.3 胞状树枝晶及柱状树枝晶

Pb和Sn凝固的组分过冷
加大时界面形貌的变化



平面界面



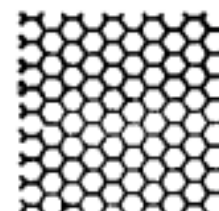
痘粒



不规则胞晶

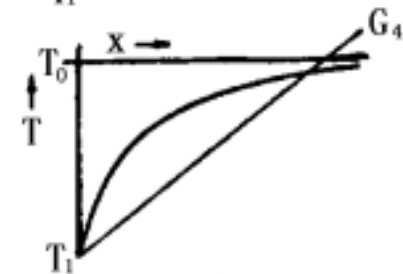
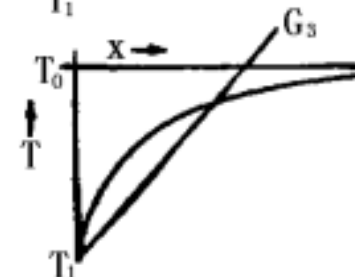
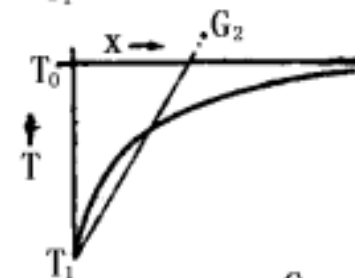
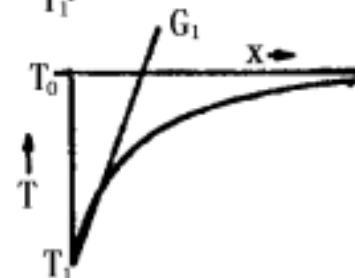
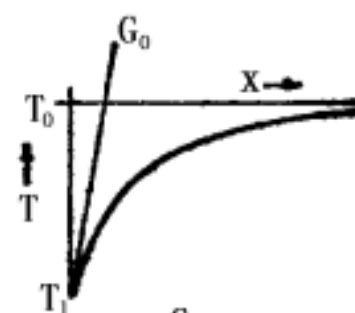


伸长胞晶



六角胞晶

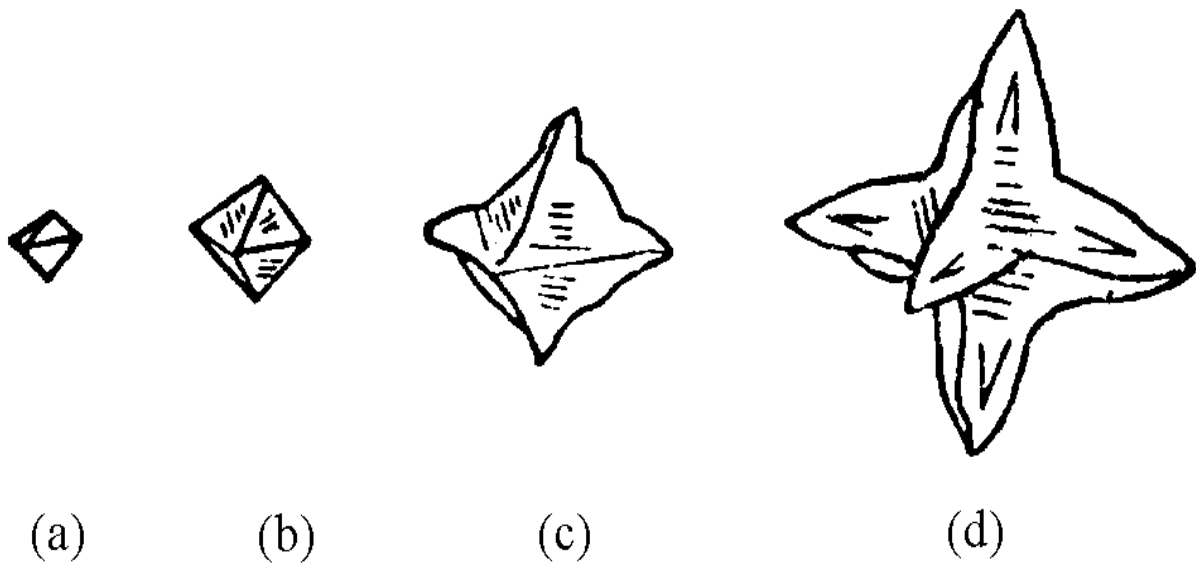
(a)



(b)

5.7.4 自由树枝晶

由八面体晶体发展为树枝干



5.7.5 凝固参数和微观组织形态之间的关系

温度梯度 G_L

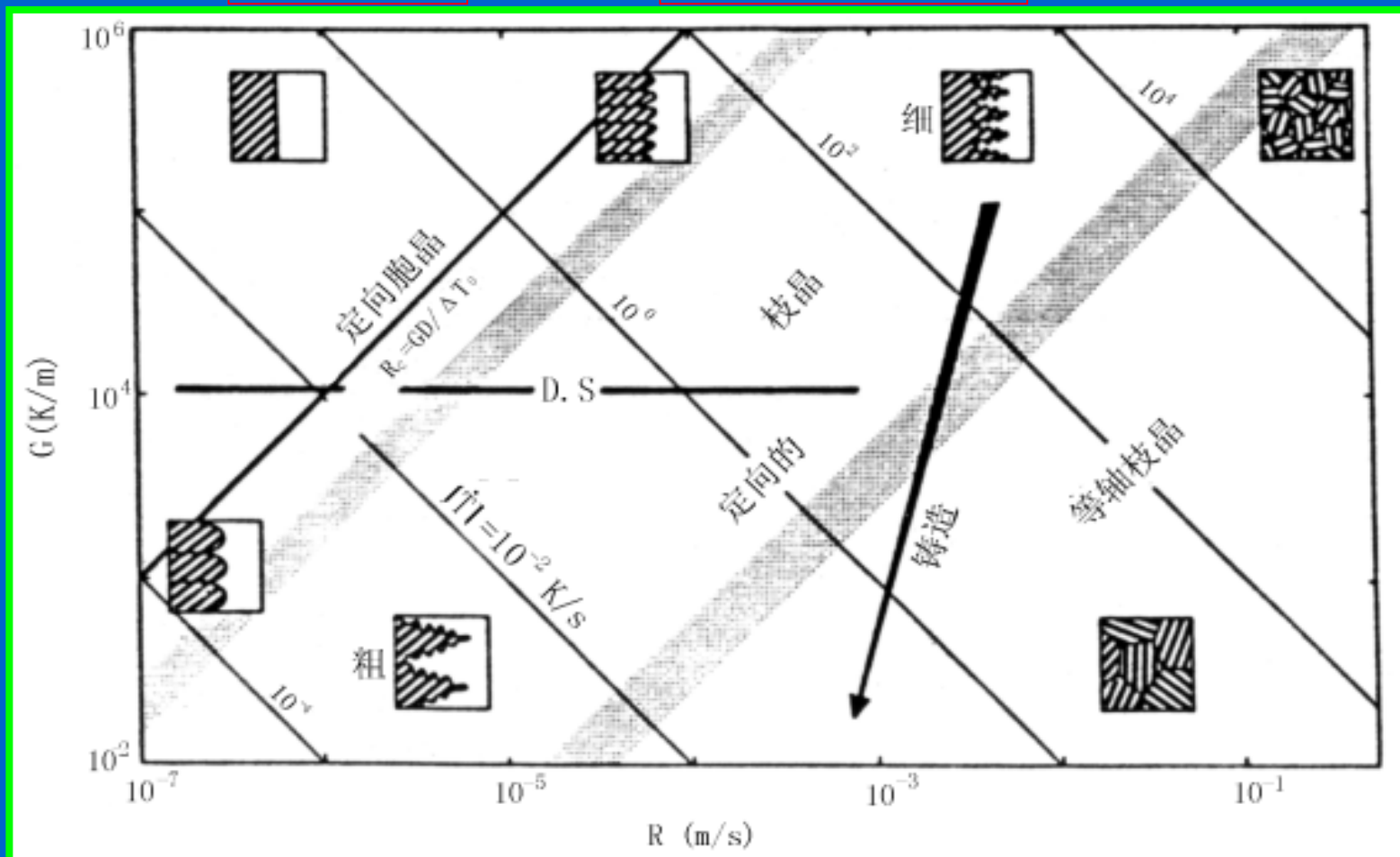
生长速率 R



微观组织形态和尺度

等 G_L/R 线

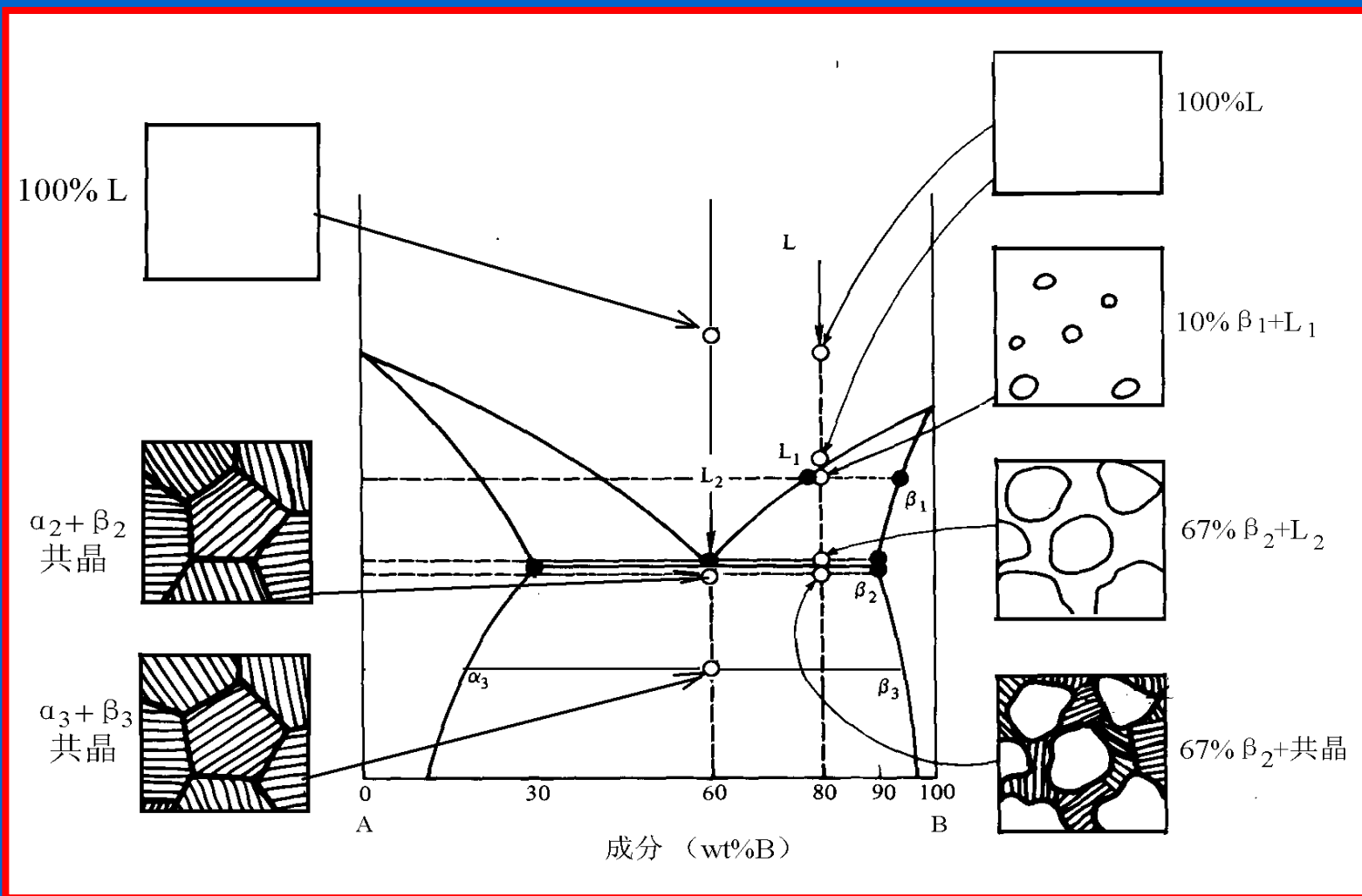
等 $G_L R = dT/dt$ 线

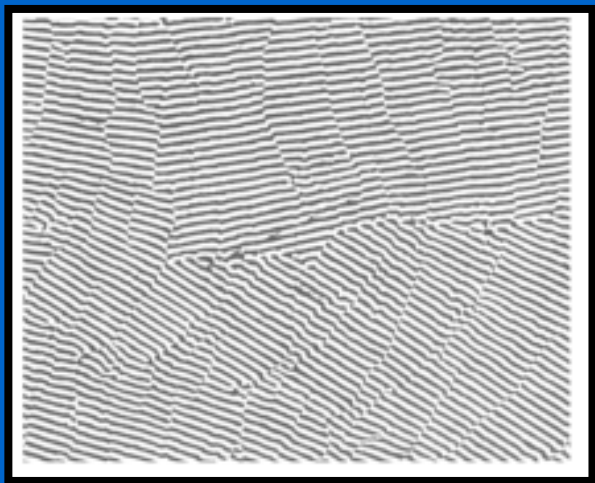


5.8 共晶凝固和包晶凝固

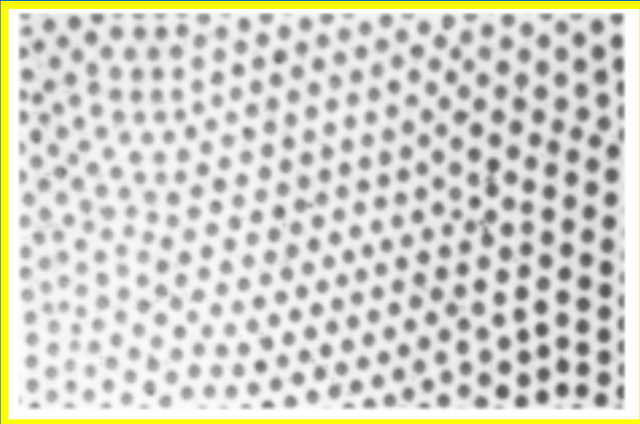
5.8.1 共晶的凝固

亚
/
过共晶

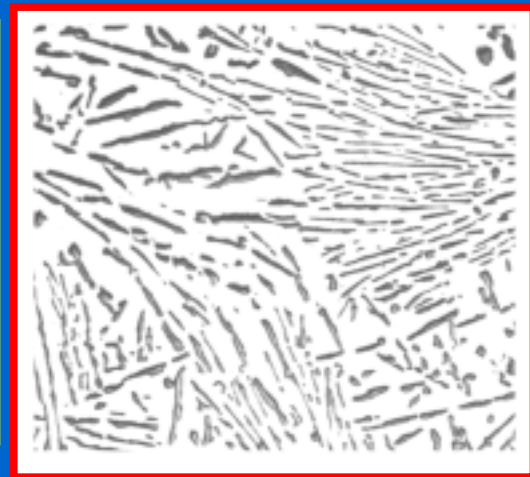




CuAl_3 -Al片层状共晶



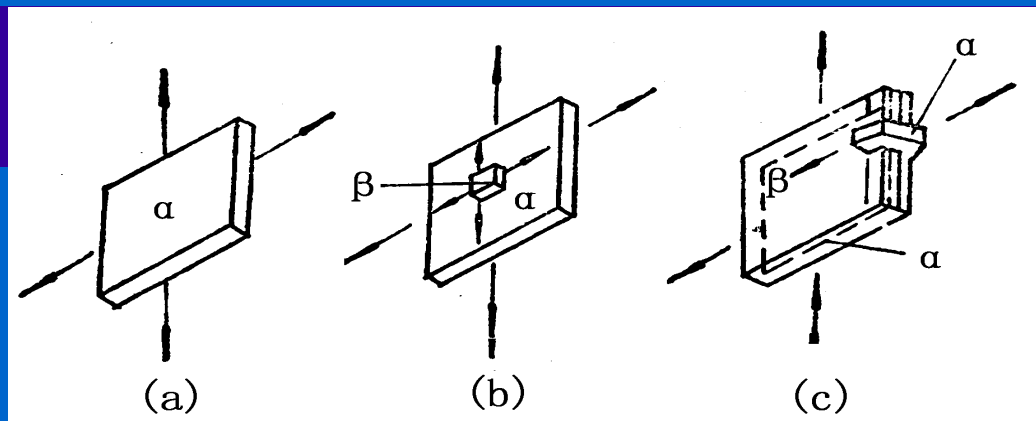
MnSb-Sb共晶



Al-Si共晶

5.8.1.1 片层共晶的形核和长大

形核：一相领先，促进另一相。
生长：“搭桥”方式，互相促进。
 存在取向关系，减少表面能。



取向关系： $\{111\}_{\text{Al}} \quad \{211\}_{\text{CuAl}_2}$, $\langle 101 \rangle_{\text{Al}} \quad \langle 120 \rangle_{\text{CuAl}_2}$

片间距的变化规律?

形成共晶体的摩尔自由能变化

$$\Delta G_{(\lambda)} = \Delta G_{(\infty)} + \frac{2\gamma W_m}{\lambda}$$

最小的片层间距

$$\lambda_c = -\frac{2\gamma W_m}{\Delta G_{(\infty)}}$$

$$\Delta G_{(\infty)} = -\frac{\Delta H \Delta T}{T_E}$$

$$\lambda_c = \frac{2\gamma W_m T_E}{\Delta H \Delta T}$$

共晶长大速度

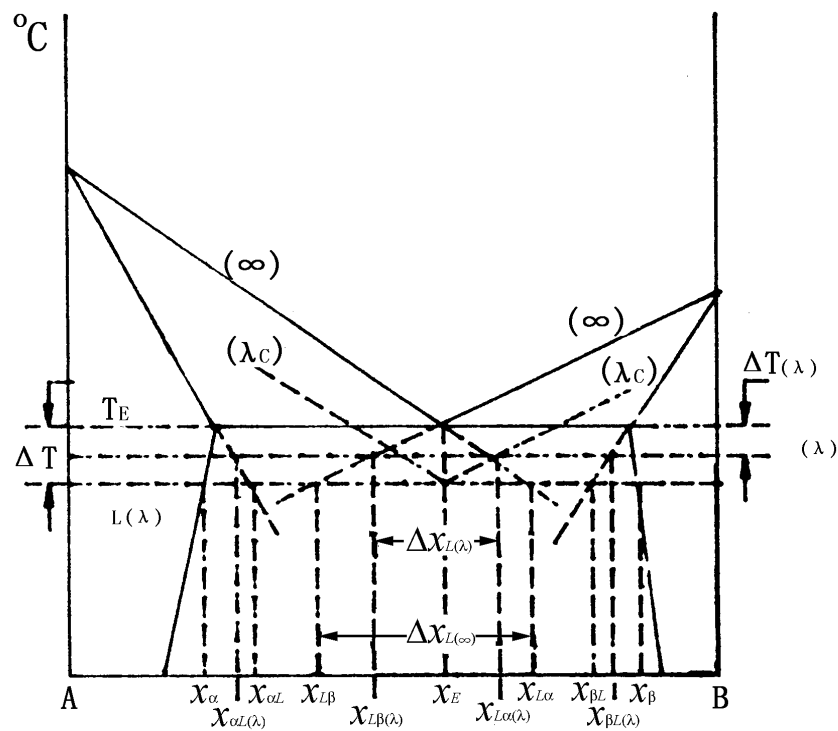
$$R = B_2 D_L \Delta T \frac{1}{\lambda} \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda} \right)$$

极值 $\lambda = 2\lambda_c$

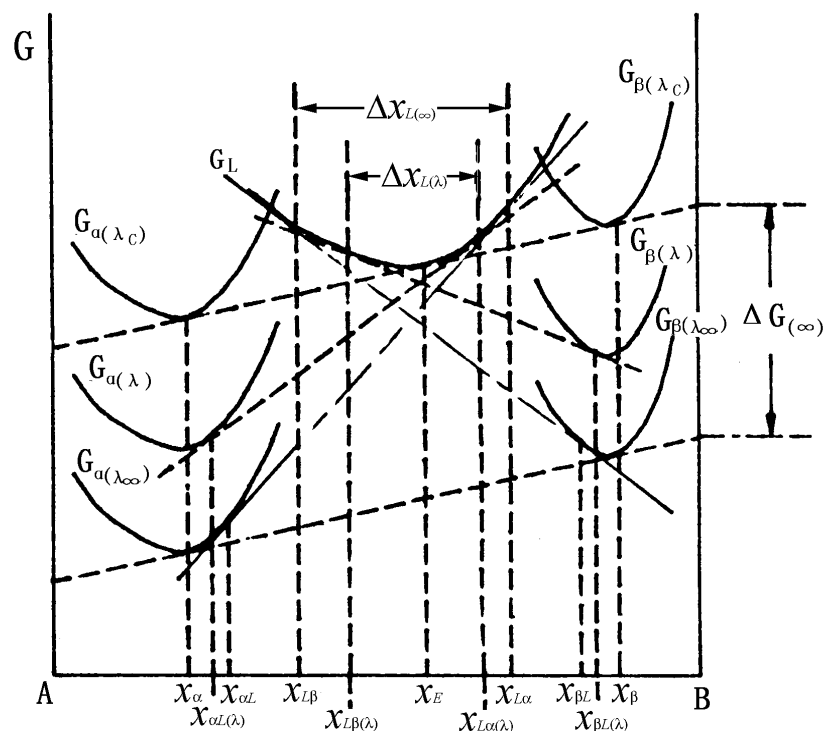
$$R \lambda^2 = B_3 \quad (\text{常数})$$

$$\frac{R}{(\Delta T)^2} = B_4 \quad (\text{常数})$$

用途：由测量量 λ 估算 R 和 ΔT 。

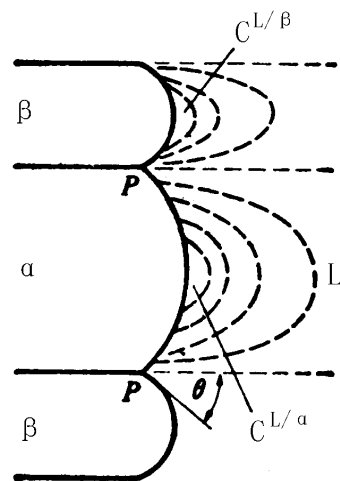
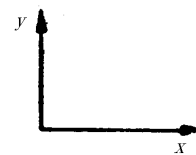
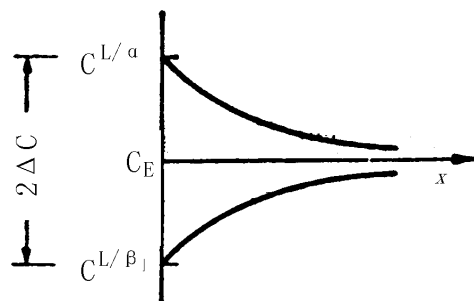


(a)

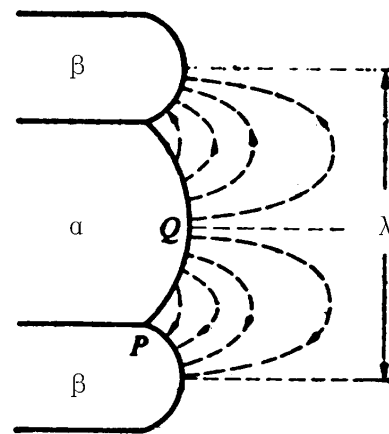


(b)

相图及 $T_E - \Delta T$ 的温度下各相的吉布斯自由能曲线



(a)



(b)

在 α 和 β 相前沿的液相中B浓度曲线

5.8.1.2 第三组元对共晶凝固的影响

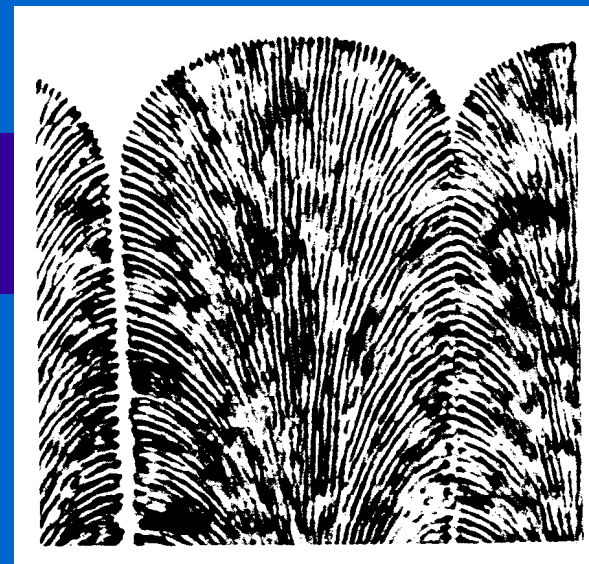
杂质或合金元素



界面产生组分过冷区

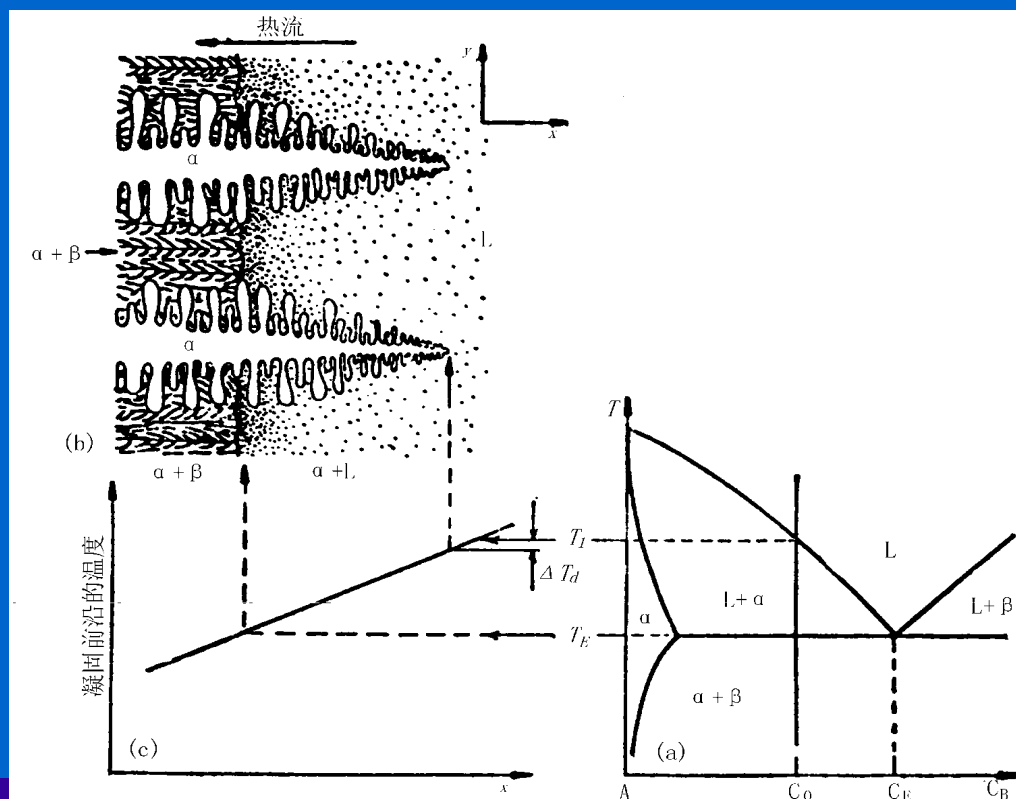


胞状界面



5.8.1.3. 亚共晶和过共晶合金的凝固

(1) 定向凝固。

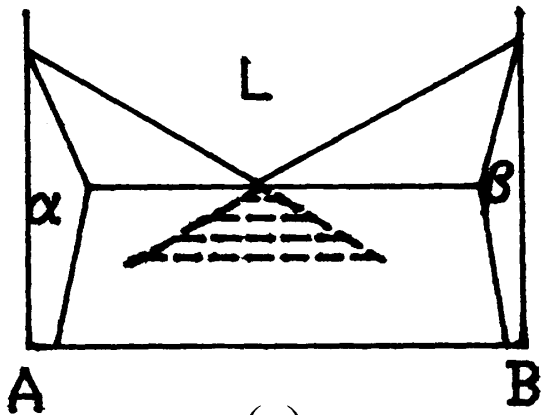


(2) 共晶成分扩展-伪共晶

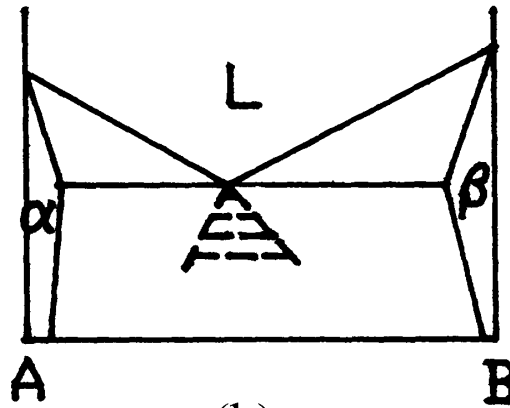
现象：一定成分范围出现共晶组织；

条件：要冷速配合，两相同时过冷。

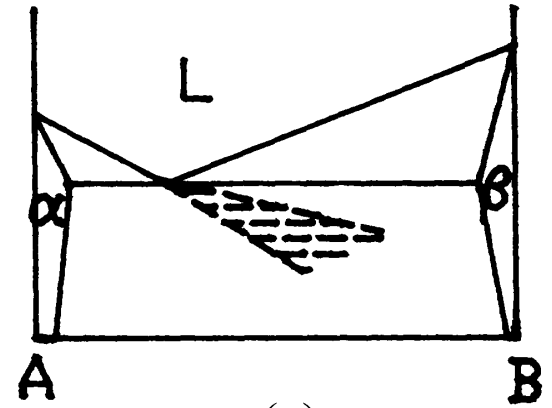
伪共晶区的分布：受两组元熔点、界面结构的影响。



(a)



(b)



(c)

(3) 离异共晶

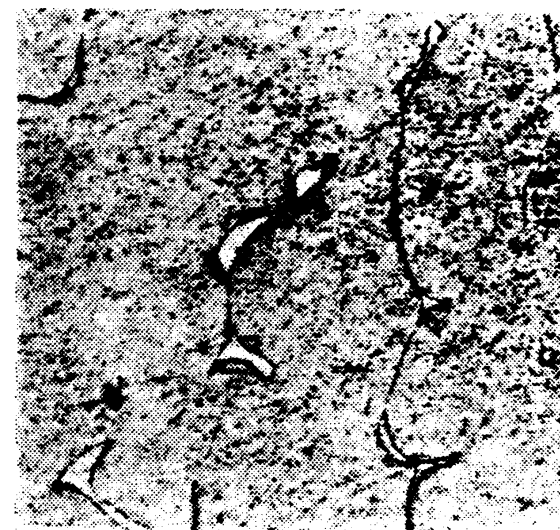
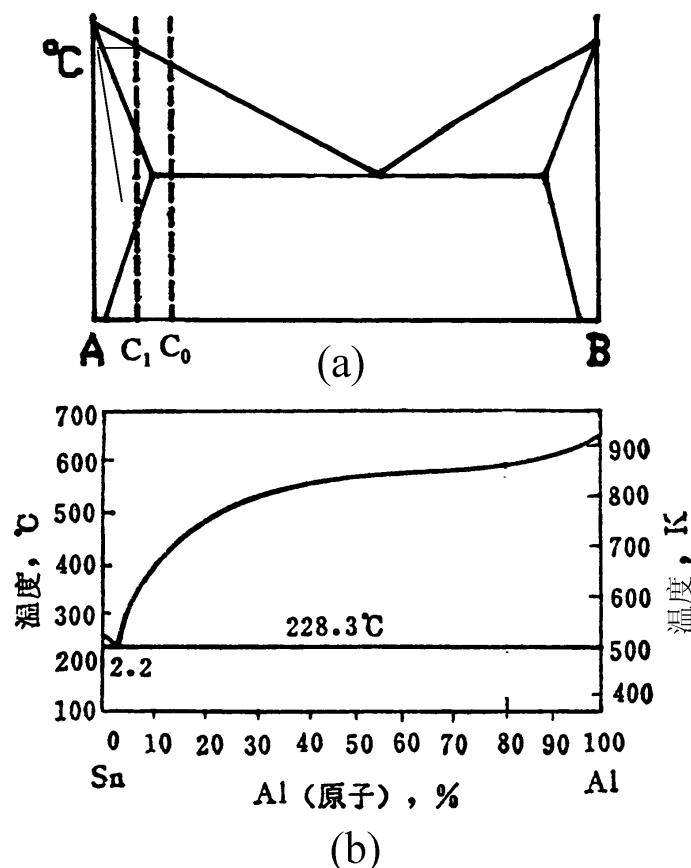
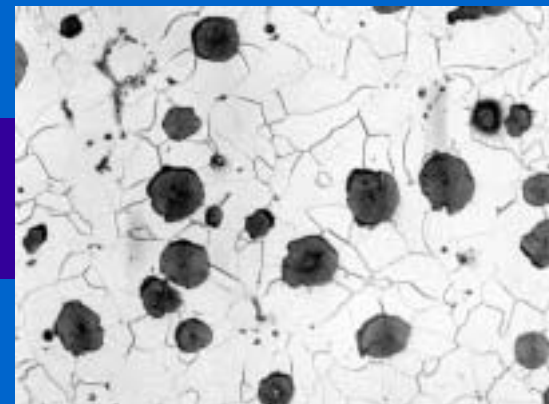
特点：

共晶两相
未配合生长。

三类：

先共晶量过大；
共晶点偏离中心；
两相结构差异太大；

Al-Si
Fe-C



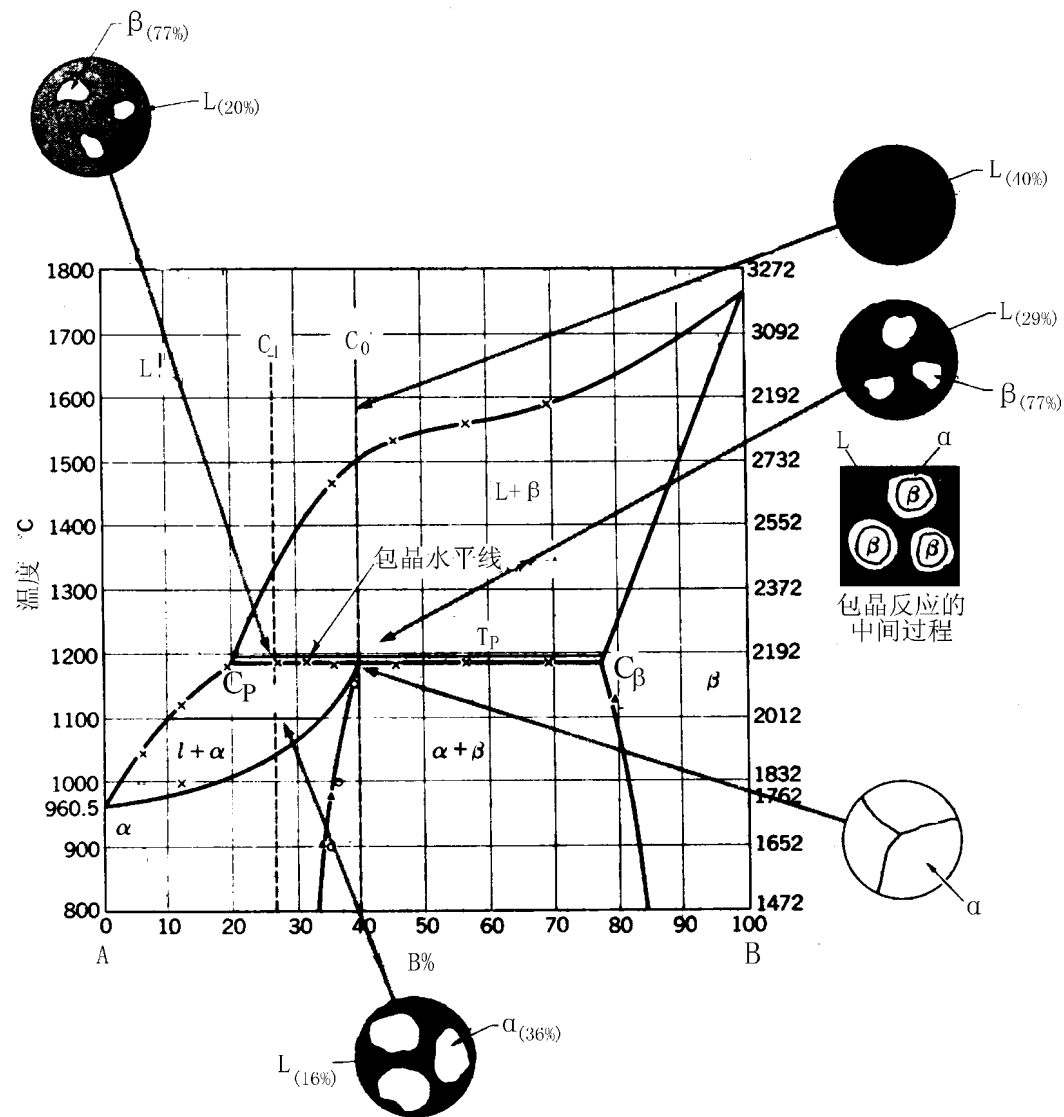
(c)

5.8.2 包晶凝固

反应式 $L + \beta \rightarrow \alpha$

特点：

生成相包在
反应相（固
相）上，反
应要通过固
相扩散，过
程很慢。



5.9 铸锭的凝固

5.9.1 铸锭的宏观组织

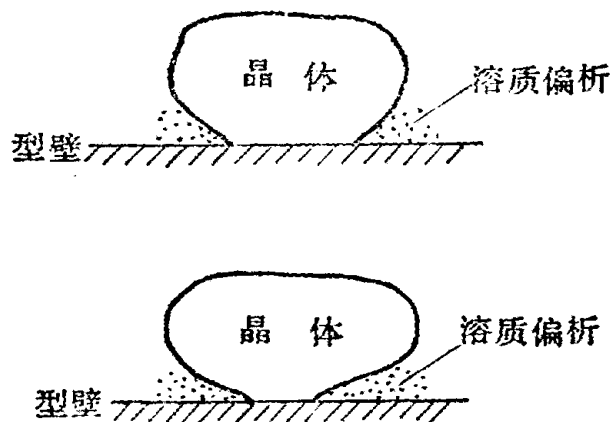
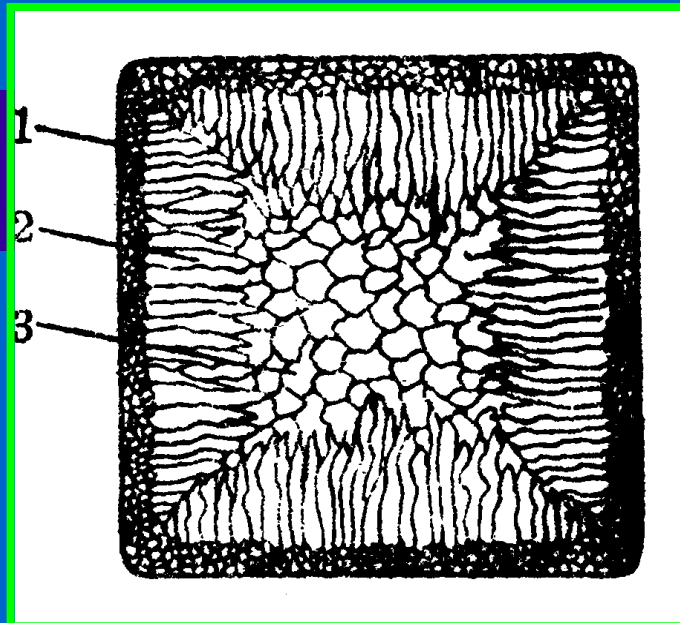
三晶区（组织不均匀性）

(1) 细晶区(激冷区)。

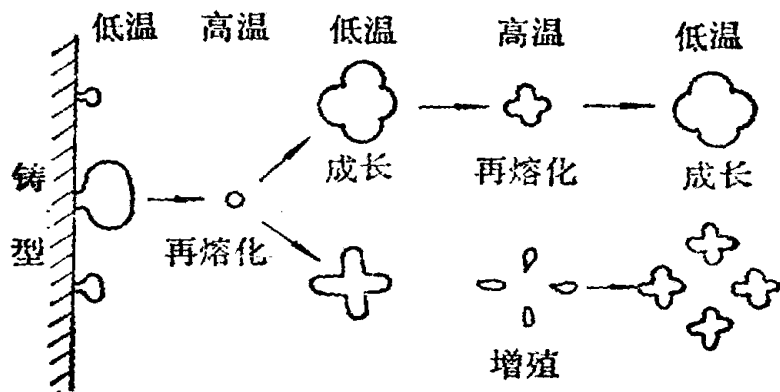
(2) 柱状晶区。

(3) 等轴晶区。

产生原因



(a)



(b)

中心等轴晶的产生

5.9.2 凝固时的体积变化及气孔、夹杂的形成

物理不均匀性。

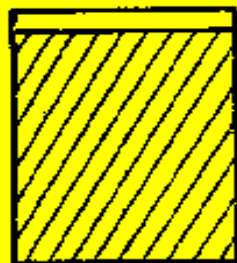
体积变化

集中缩孔
分散缩孔

有效控制



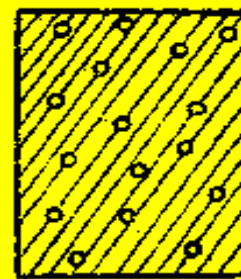
(a) 缩管



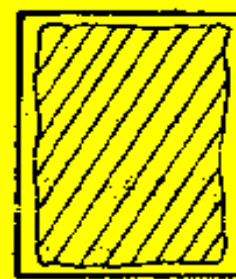
(b) 单向收缩



(c) 缩穴



(d) 分散疏松



(e) 表面疏松

• 气孔

来源：

- 溶解度降低；
- 反应生成；

• 夹杂

反应生成，如FeS。

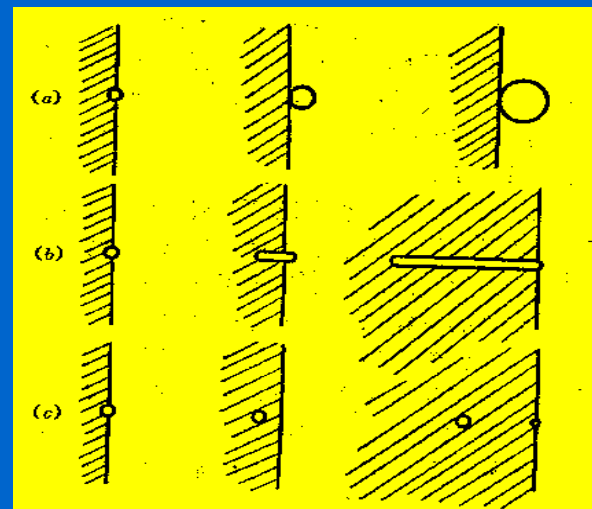


图 3-39 不同形状气泡生成示意图

• 5.9.3 铸锭组织的控制

等轴晶形成的条件：

(1) 低的浇注温度。

--- 有利于保存游离晶体，防止它们重新熔化。

(2) 大的液固线间距，即大的凝固温度范围。

--- 有利于细弱的颈状二次枝晶的形成。

(3) 铸模的冷却能力。

--- 铸模的冷却能力高，不易促使等轴晶晶核形成。

(4) 搅拌和振动，

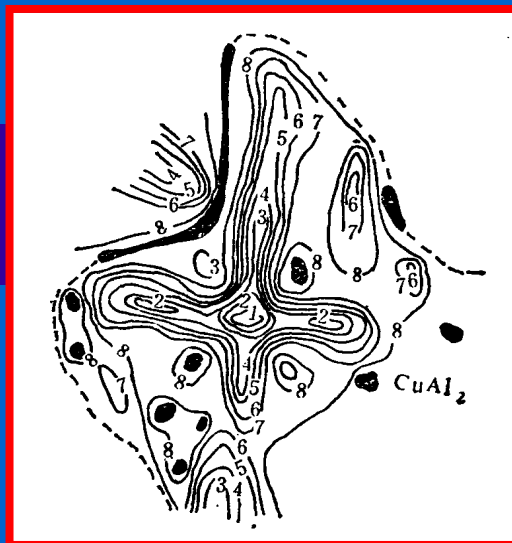
--- 可帮助枝晶的熔断、破碎，增加游离细晶的数目。

(5) 加入形核剂，

--- 促进非自发晶核的形成。

5.10 偏析

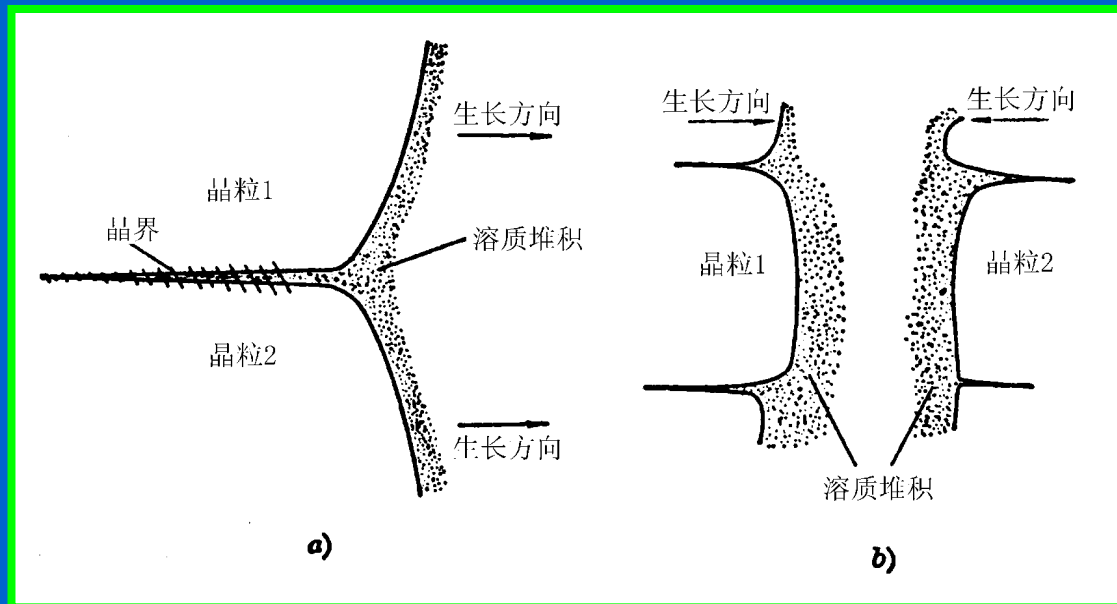
成分不均匀性。



Al-Cu合金
等轴晶内的
Cu等浓度线

5.10.1 显微偏析

- (1) 胞状偏析。
- (2) 枝晶偏析。
- (3) 晶界偏析。



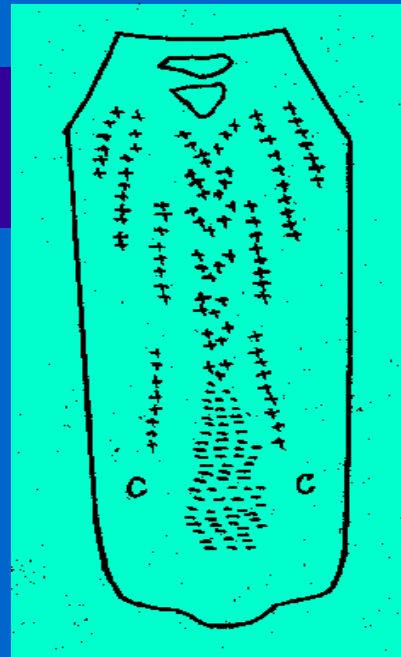
晶界偏析

5.10.2 宏观偏析

- (1) 正常偏析。
- (2) 反常偏析。
- (3) 比重偏析。

减小宏观偏析的措施：

- (1) 保证液相原始成分均匀，使液相内的成分差别减小，从而减少液体流动速度。
- (2) 铸锭高度不宜过高，以免过高的流体静压力，减少液体流速。
- (3) 加孕育剂细化，或先造成枝晶状骨架，增加流动阻力。
- (4) 加大冷速，缩短两相区凝固时间。



5 本章小结

•成型的第一个环节；

回答：1) 凝固热力学条件；2) 过程遵循的规律；共性/个性；
3) 如何控制使性能最佳？

主线路

凝固前的液体/**晶胚**

**基本
规律**

形核

类别；
热力学条件（临界半径/形核功）；
影响因素及控制；

长大

本质原子跨过界面；方式？界面/扩散控制？
控制因素：本身结构；温度梯度；浓度场；
界面形貌；

个性

固溶体

平衡/非平衡条件，C分布，
对形态的影响，
成分过冷，

相对量计算；
形态；
成分的影响，
冷速的影响；

共晶

/包晶

两相结晶的特点；扩散，伪共晶，离异共晶，

**实例
/铸锭**

三种不
均匀性

成因

**如何消除
或减弱**