



北京航空航天大学《材料综合911》考研辅导系列

《金属学原理》考点与典型题精讲

第7讲 单组元相图及纯晶体的凝固

主讲人：何 蓓

网学天地

www.e-studysky.com

一、单元系相变的热力学及相平衡

1. 相平衡条件和相律

(1) 相：体系中具有相同物理与化学性质且与其他部分以界面分开的均匀部分称为相。

(2) 吉布斯相律： $f=C-P+2$ 。其中， f 为体系的自由度数， C 为体系的组元数， P 为相数。

(3) 不含气相的凝聚体系，压力在通常范围的变化对平衡的影响极小，一般可认为是常量，相律可写成下列形式：

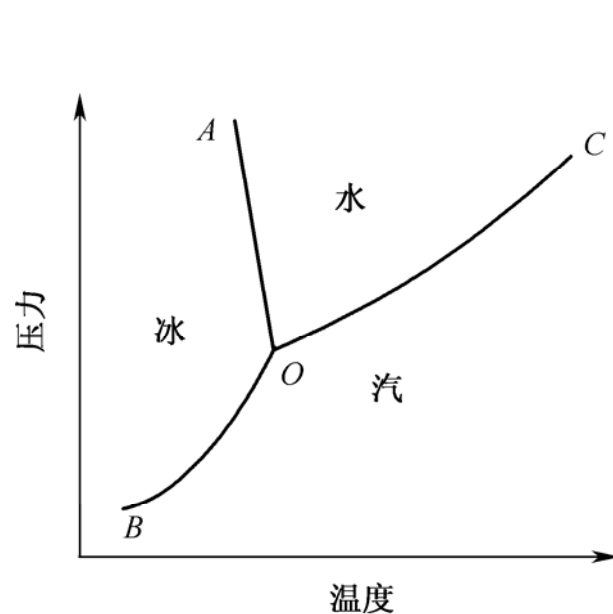
$$f=C-P+1$$

相律给出了平衡状态下体系中存在的相数与组元数及温度、压力之间的关系，对分析和研究相图有重要的指导作用。

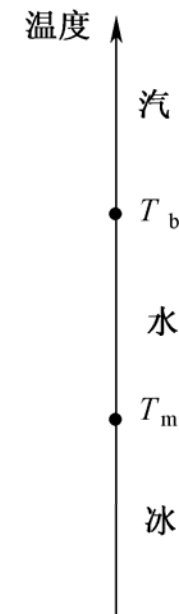
2. 单元系相图

(1) 单元系相图。单元系相图是通过几何图形描述由单一组元构成的体系在不同温度和压力条件下所可能存在的相及多相的平衡。

(2) 单元系相图的表示和测定。以 H_2O 为例说明单元系相图的表示和测定方法，如图所示。



(a) 温度与压力能都变动的情况



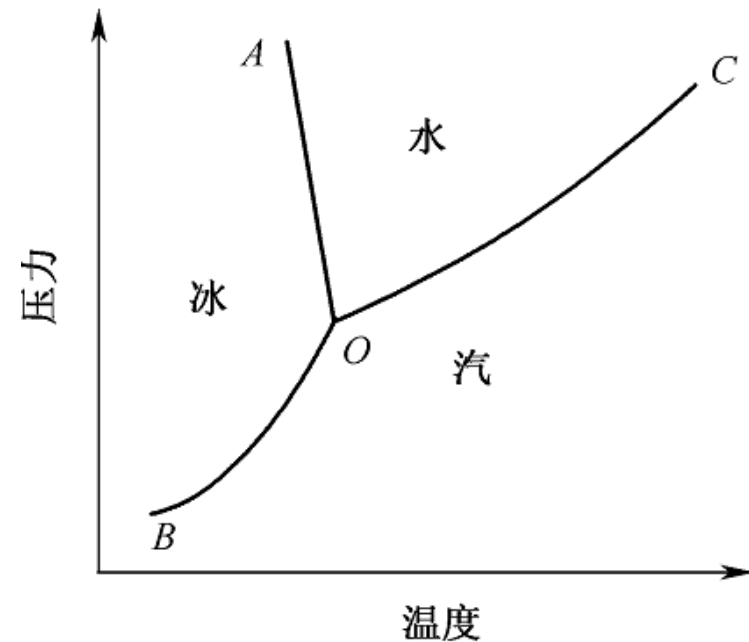
(b) 只有温度能变的情况

水可以以气态（水气）、液态（水）和固态（冰）的形式存在。绘制水的相图，首先在不同温度和压力条件下，测出水—汽、冰—汽和水—冰两相平衡时相应的温度和压力，然后，通常以温度为横坐标，压力为纵坐标作图。把每一个数据都在图上标出一个点，再将这些点连接起来，得到如图（a）所示的 H_2O 相图。

根据相律得： $f = C - P + 2 = 3 - P$

由于 $f \geq 0$ ，所以 $P \leq 3$ ，故在温度和压力这两个外界条件变化下，单元系中最多只能有三相平衡。 OA 、 OB 和 OC 三条曲线交于 O 点，它是汽、水、冰三相平衡点。

根据相律，此时 $f=0$ ，因此要保持三相共存，温度和压力都不能变动。



(a) 温度与压力能都变动的情况

如果外界压力保持恒定（例如一个标准大气压），那么单元系相图只要一个温度轴来表示，如水的情况见图（b）。根据相律，在汽、水、冰的各单相区内（ $f=1$ ），温度可在一定范围内变动。在熔点和沸点处，两相共存， $f=0$ ，故温度不能变动，即相变为恒温过程。

在单元系中，除了可以出现气、液、固三相之间的转变外，某些物质还可能出现固态中的同素异构转变。除了某些纯金属，如铁等具有同素异构转变之外，在某些化合物中也有类似的转变，称为同分异构转变或多晶型转变。



(b) 只有温度能变的情况

二、纯晶体的凝固

1. 液态结构

(1) 长程无序，短程有序。液体中原子间具有较强的结合力，具有与固态相近似的结构，原子的排列比较紧密，但不像固体那样规则。

(2) 系统结构起伏，能量起伏，合金中还存在成分起伏。

2. 晶体凝固的热力学条件

晶体的凝固通常在常压下进行，从相律可知，在纯晶体凝固过程中，液固两相处于共存，自由度等于零，故温度不变。按热力学第二定律，在等温等压下，过程自发进行的方向是体系自由能降低的方向。

自由能 G 用下式表示： $G=H-TS$ 。式中， H 是焓， T 是绝对温度， S 是熵，可推导得： $dG=Vdp-SdT$

在等压时， $dp=0$ ，故上式简化为： $dG/dT=-S$

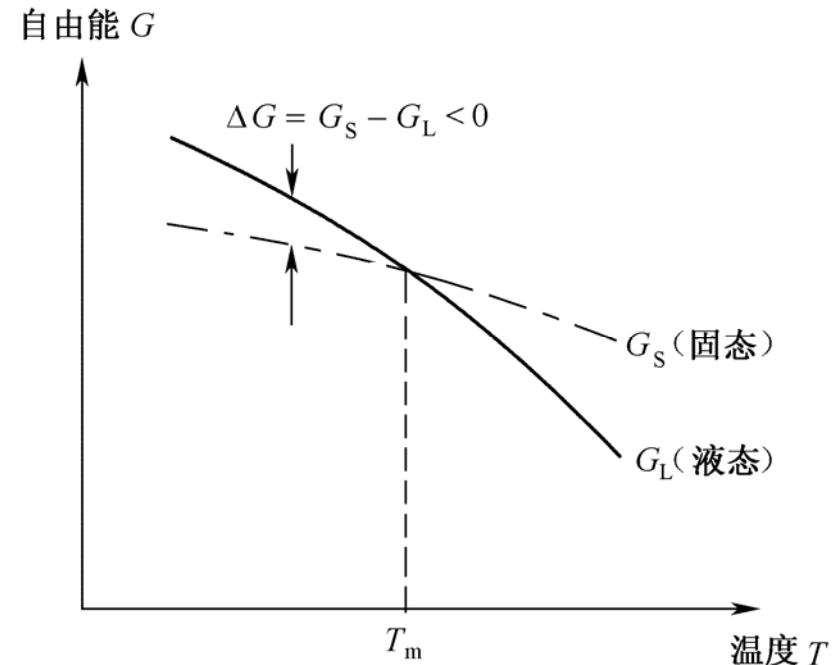
由于熵恒为正值，所以自由能随温度增高而减小。

纯晶体的液、固两相的自由能随温度变化规律如图所示。这样，两条斜率不同的曲线必然相交于一点，该点表示液、固两相的自由能相等，故两相处于平衡而共存，此温度即为理论凝固温度，也就是晶体的熔点 T_m 。事实上，在此两相共存温度，既不能完全结晶，也不能完全熔化，要发生结晶则体系必须降至低于 T_m 温度，而发生熔化则必须高于 T_m 。

在一定温度下，从一相转变为另一相的自由能变化为：

$$\Delta G_v = -\frac{L_m \Delta T}{T}$$

式中， $\Delta T = T_m - T$ ，是熔点 T_m 与实际凝固温度 T 之差。由上式可知，要使 $\Delta G_v < 0$ ，必须使 $\Delta T > 0$ ，即 $T < T_m$ ，故 ΔT 称为过冷度。晶体凝固的热力学条件表明，实际凝固温度应低于熔点 T_m ，即需要有过冷度。



3. 形核

晶体的凝固是通过形核与长大两个过程进行的。

(1) 均匀形核。

①均匀形核：新相晶核是在母相中均匀地生成的，即晶核由液相中的一些原子团直接形成，不受杂质粒子或外表面的影响。

②相变的驱动力：体系内的自由能降低 ($\Delta G_v < 0$)。

体系自由能变化：
$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$

③临界半径：
$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma}{L_m} \frac{T_m}{\Delta T}$$

临界半径由过冷度 ΔT 决定，过冷度越大，临界半径 r^* 越小，则形核的几率增大，晶核的数目增多。液相必须处于一定的过冷条件时方能结晶，而液体中客观存在的结构起伏和能量起伏是促成均匀形核的必要因素。

④形核功:
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \cdot \Delta T)^2}$$

其中 ΔG^* 称为形核功, 与 $(\Delta T)^2$ 成反比, 过冷度越大, 所需的形核功就越小。

⑤临界形核表面积:
$$A^* = 4\pi(r^*)^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_v^2}$$

将代入, 则有:
$$\Delta G^* = \frac{1}{3} A^* \sigma$$

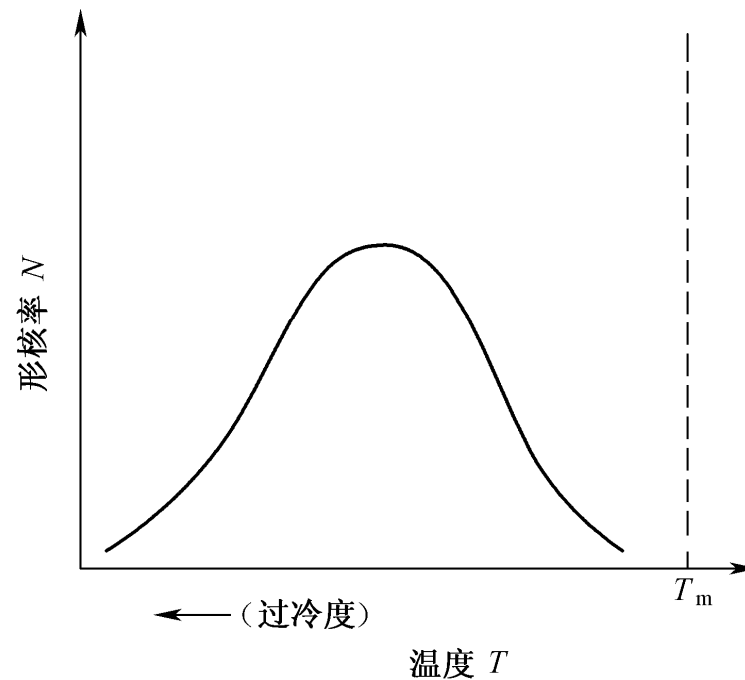
式中, A^* 为临界核表面积; σ 为晶核的比表面能。

故液固两相之间的体积自由能差值只能补偿形成临界晶核表面所需能量的2/3, 而不足的1/3则依靠液相中存在的能量起伏来补充。

⑥形核率:
$$N = K \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

式中, ΔG^* 为形核功; Q 为原子越过液固相界面的扩散激活能; k 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度。

形核率与过冷度的关系如图表示。



(2) 非均匀形核。

①非均匀形核：新相优先在母相中存在的异质处形核，即依附于液相中的杂质或外来表面形核。

②晶核形核时体系总的自由能变化：

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)$$

$$= \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) f(\theta)$$

与均匀形核比较，可看出两者仅差与 θ 相关的系数项 $f(\theta)$ 。

③临界晶核半径：
$$r^* = -2 \sigma_{\alpha L} / \Delta G_v$$

④形核功：
$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta)$$

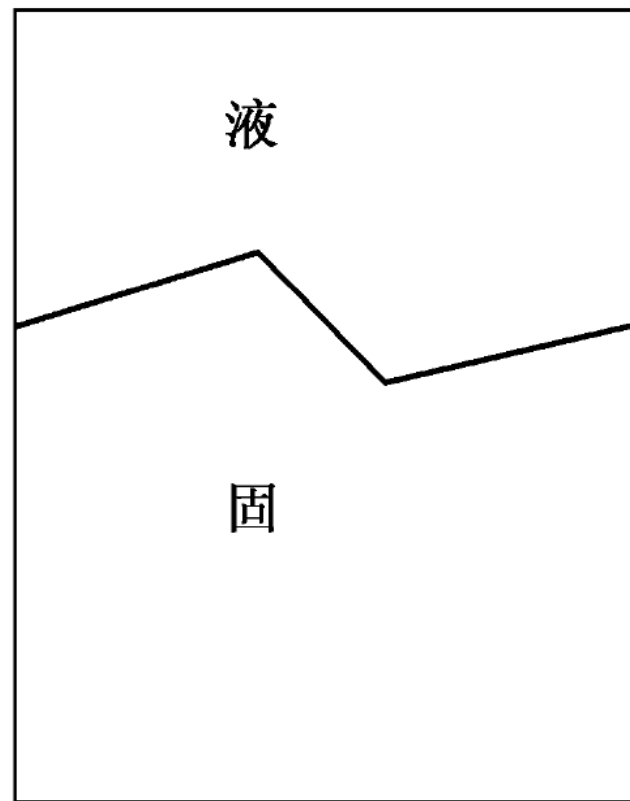
由上述式子可知：①当 $\theta=0^\circ$ 时 $\Delta G_{\text{het}}^* = 0$ ，非均匀形核不做形核功；②当 $\theta=180^\circ$ 时 $\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^*$ ；③一般情况下， $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ， $\Delta G_{\text{het}}^* < \Delta G_{\text{hom}}^*$ ，形成非均匀形核所需的形核功小于均匀形核功，故过冷度较均匀形核时小。

4. 晶体长大

晶体在形核之后，将发生晶体长大。晶体长大主要研究晶体长大的形态、方式和长大速率。长大形态与所得晶体的性质相关，而长大方式决定了长大速率。

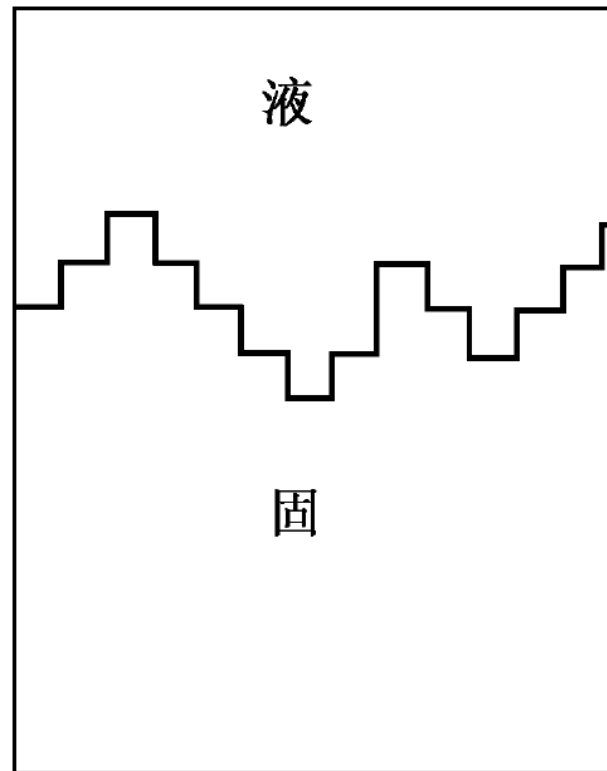
(1) 液—固界面的构造。相界面结构分为粗糙界面和光滑界面两类。

①光滑界面：如图所示，上为液相，下为固相，固相的表面为基本完整的原子密排面，液、固两相截然分开，所以从微观上看是光滑的，但在宏观上它往往由不同位向的小平面所组成，故呈折线状，也称小平面界面。



(a) 光滑界面

②粗糙界面：如图所示，固、液两相之间的界面从微观上来看是高低不平的，存在几个原子层厚度的过渡层，但是从宏观来看界面显得平直，不出现曲折的小平面。



(b) 粗糙界面

(2) 晶体长大方式和长大速率。

①**连续长大**。对于粗糙界面，由于界面上约有一半的原子位置空着，故液相的单个原子可以直接进入这些位置与晶体结合起来，晶体便连续地向液相中生长，故这种生长方式为垂直生长。

②**二维晶核**。二维晶核是指一定大小的单分子或单原子的平面薄层。若界面为光滑界面，二维晶核在相界面上形成后，液相原子沿着二维晶核侧边所形成的台阶不断地附着上去，因此薄层很快扩展而铺满整个表面。

③**借螺型位错长大**。若光滑界面上存在螺型位错时，垂直于位错线的表面呈现螺旋形的台阶，且不会消失。因为原子很容易填充台阶，而当一个面的台阶被原子进入后，又出现螺旋型的台阶。在最接近位错处，只需要加入少量原子就完成一周，而离位错较远处需较多的原子加入。这样就使晶体表面呈现由螺旋形台阶形成的蜷线。

5. 结晶动力学

(1) 结晶动力学。

约翰逊-梅尔 (Johnson-Mehl) 动力学方程:

$$\varphi_t = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N v_g^3 t^4\right)$$

(2) 纯晶体凝固时的生长形态。

纯晶体凝固时的生长形态不仅与液-固界面的微观结构有关, 而且取决于界面前沿液相中的温度分布情况, 温度分布可有两种情况: 正的温度梯度和负的温度梯度。

①在正的温度梯度的情况下。

正的温度梯度指的是随着离开液-固界面的距离 z 的增大,液相温度 T 随之升高的情况,即 $dT/dz > 0$ 。在这种条件下,结晶潜热只能通过固相而散出,相界面的推移速度受固相传热速度所控制。

晶体的生长以接近平面状向前推移,这是由于温度梯度是正的,当界面上偶尔有凸起部分而伸入温度较高的液体中时,它的生长速度就会减缓甚至停止,周围部分的过冷度较凸起部分大反而会赶上来,使凸起部分消失,这种过程使液-固界面保持稳定的平面形态。

②在负的温度梯度的情况下。

负的温度梯度是指液相温度随离液-固界面的距离增大而降低，即 $dT/dz < 0$ 。当相界面处的温度由于结晶潜热的释放而升高，使液相处于过冷条件时，则可能产生负的温度梯度。此时，相界面上产生的结晶潜热即可通过固相也可通过液相而散失。

相界面的推移不只由固相的传热速度所控制，在这种情况下，如果部分的相界面生长凸出到前面的液相中，则能处于温度更低（即过冷度更大）的液相中，使凸出部分的生长速度增大而进一步伸向液体中。

在这种情况下液-固界面就不可能保持平面状而会形成许多伸向液体的分枝（沿一定晶向轴），同时在这些晶枝上又可能会长出二次晶枝，在二次晶枝再长出三次晶枝，晶体的这种生长方式称为树枝生长或树枝状结晶。

典型题精讲

1. 简述液态金属的结构特点。

答：（1）长程无序，短程有序。液体中原子间具有较强的结合力，具有与固态相近似的结构，原子的排列比较紧密，但不像固体那样规则。

（2）系统结构起伏，能量起伏，合金中还存在成分起伏。

2. 金属晶体形核过程热力学分析

答：（1）形核的热力学条件。

（2）形核包括均匀形核和非均匀形核两大类。

（3）均匀形核。

形成临界晶核时自由能仍是升高的，其增值相当于其表面能的 $\frac{1}{3}$ ，即液固之间的体积自由能差只能补偿形成临界晶核表面所需能量的 $\frac{2}{3}$ ，而不足的 $\frac{1}{3}$ 则依靠液相中存在的能量起伏来补充。所以，液相必须在一定的过冷条件时方能结晶，而液体中客观存在结构起伏和能量起伏是促成均匀形核的必要因素。

(4) 非均匀形核。

形核在容器壁或者液相中杂质上进行，非均匀形核时临界球冠的曲率半径与均匀形核时刘杰球形晶核的半径公式相同，而非均匀形核所需要的形核功小于均匀形核的形核功，因此所需要的过冷度较均匀形核小。非均匀形核大约在 $0.02T_m$ 的过冷度时，形核率达到最大，非均匀形核率由低向高的过度较为平缓，达到最大值后结晶并未结束，形核率下降质凝固完毕。这是因为非均匀形核所需要的合适的基地随着新相晶核的增多而减少，在基地减小到一定程度是将使形核率下降。

(5) 形核率

单位体积液体中单位时间内所形成的晶核数。它受两个因素控制即形核功因子和原子扩散几率因子。

随着过冷度增加形核率会出现峰值，原因是：过冷度较小时，形核率主要受形核率因子控制，随着过冷度增加，所需的临界形核半径减小，因此形核率迅速增加并达到峰值；随后随着过冷度继续增大，尽管所需要的临界晶核半径继续减小，但由于原子在较低温度下难以扩散，此时形核率受扩散的几率因子所控制，即过峰值后随着温度的继续降低，形核率下降。（要求记忆）

3. 何谓液态金属的过冷现象？影响液态金属凝固过冷度的主要因素有哪些？

答：过冷现象：液态金属冷却到理论凝固点以下仍然保持其亚稳态而不凝固的现象。

主要因素：纯度越高，冷却速度越快，过冷度越大，此外，压强曲率对过冷度也有影响。

4. 简述通过控制合金凝固过程细化金属晶粒的主要方法及机理。

答：（1）加快冷却速度，获得较大过冷度（降低浇铸温度、提高铸型冷却能力、减小零件壁厚、强制冷却、内外“冷铁”，等等），使液态金属同时大量形成晶核。形核率和晶体长大速率都增大但是形核率增长的更快。

（2）提纯熔体以扩大过冷度（深过冷）。

（3）加强液态金属的流动（浇铸方式、机械搅拌与振动、电磁及超声搅拌与振动等等），使形成的枝晶打断和型壁晶体游离，这些枝晶碎片又可以成为新的结晶核心从而细化晶粒。

（4）孕育处理，加入晶粒细化剂促进形核，即加入形核剂促进非均匀形核。

（5）微合金化处理。

5. 简述平整界面、粗造界面液-固界面结构与生长特性及晶体凝固生长形态的关系。

答：（1）平整液固界面：由密堆面构成的理想光滑界面，微观上是光滑的但是宏观上是由不同位向的小平面组成，故成折线状。在界面上有一台阶，其长大方向受到限制，有界面折接处是其晶体长大的有利方向，故其长大机制为横向长大或不均匀增长，所需要的过冷度很大，生长速度与过冷度呈对数关系，晶体长大表面棱角分明，能观察到螺旋状生长台阶。

（2）粗糙液固界面：有几层原子面的过渡层，由于过渡层很薄因此从宏观上看界面显得平直，不出现曲折的小平面，其长大较平整界面易，各个方向均可长大，生长速度与过冷度呈线性关系，所需过冷度较小，属于连续生长，晶体外形圆滑，无棱角。粗糙界面物质一般具有较小的结晶潜热，所以长大速率较高。

6. 分别简述影响纯金属与单相合金凝固时凝固平界面稳定性的主要因素。

答：纯金属凝固时的生长形态不仅与液固界面的微观结构有关而且取决于界面前沿液相中的温度分布情况。当液相中的温度梯度为正时，平整界面稳定，为负时，形成枝晶。而且，具有粗糙界面的物质树枝状生长表现得更为显著。

单相合金：①液相中的温度梯度；②合金中的杂质和合金元素相界面处，溶质原子的堆积只会使过冷深入液相内部——成分过冷，导致相界面不稳定二产生胞状晶以及树枝晶。

7. 典型金属铸锭组织及形成机理。

答：（1）表面细小等轴晶区。

当液态金属注入定模中，型壁温度低与型壁接触的很薄一层溶液产生强烈的过冷，而且型壁可以作为非均匀形核的基地，因此立刻形成大量晶核，这些晶核迅速成长并相互接触形成细小的方向杂乱的等轴晶。

（2）中间柱状晶区。

随着细晶区外壳的形成，型壁被溶液加热而不断升温，使剩余的液体冷却变慢，并且由于结晶时释放潜热，故细晶区前沿的液体过冷度减小，形核变困难只有细晶区现有的晶体向液体中生长。只有一次轴（生长速度最快的晶向）垂直于型壁的晶体才能得到优先生长而其他取向的晶粒生长受到限制，因此形成柱状晶组织。

(3) 内部粗大等轴晶区。

柱状晶长到一定程度，前沿液体远离型壁散热困难冷速变慢而且溶液中的温差随之减小，这将阻止柱状晶的生长。当整个溶液温度降至熔点以下时，溶液中出现许多晶核并严格个方向长大就形成中心等轴晶区。

(4) 中心缩孔、气孔、夹杂物、低熔点杂质。

8. 典型金属铸锭中的缺陷。

答：（1）缩孔。

溶液进入铸模后与型壁接触的液体先凝固，中心部分后凝固，由于多数液体在凝固时体积发生收缩使铸锭内形成收缩空洞称为缩孔。缩孔分为集中缩孔和分散缩孔（疏松），集中缩孔一般要控制在冒口处形成以便切除。疏松是枝晶组织凝固的必然结果，即使有正确的冒口设计也会存在。

缩孔类型和金属凝固方式有密切关系：壳状凝固，缩孔集中在冒口内部疏松较少，最终组织较为致密；糊状凝固缩孔较小不需要留有大的冒口，但是内部疏松较多，最终得到的组织致密度不好。

(2) 凝固偏析。

偏析是指化学成分的不均匀性。凝固偏析分为宏观偏析和微观偏析两种。合金铸件在不同程度上均存在着偏析，这是由合金结晶过程的特点决定的。一个合金试棒从一端以平直界面进行定向凝固时，沿着试棒的长度方向会产生显著的偏析，当合金的平衡分配系数 $k_0 < 1$ 时，先结晶部分含溶质少后结晶部分含溶质多。但是，合金铸件的液固界面前沿的液体中通常存在着成分过冷，界面大多数为树枝状，这会改变偏析的形式。当树枝状的界面向液相延伸时，溶质将沿着纵向和侧向析出，纵向的溶质输送会引起平行枝晶轴方向的宏观偏析，而横向的溶质传送会引起垂直于枝晶方向的显微偏析。

(3) 宏观偏析。

又称区域偏析按照所呈现的不同现象又可分为正常偏析，反偏析和比重偏析。

(4) 正常偏析。

合金分配系数 $k_0 < 1$ 时，先凝固的外层中溶质含量较后凝固的内层为低因此合金铸件中心所含溶质质量浓度较高的现象是凝固过程的正常现象。正常偏析的程度与铸件大小、冷速快慢以及结晶过程的液体混合程度有关。正常偏析一般难以完全避免，热加工和扩散退火处理也难以根本消除，故应在浇注时采取适当的措施。

(5) 反偏析。

反偏析与正常偏析相反，即在 $k_0 < 1$ 时，溶质质量浓度在铸件中心处的分布比表层低。实践证明只有当合金在凝固时体积收缩，并在铸件中心有空隙时才能形成反偏析。扩大铸件内中心等轴晶带、阻止柱状晶的发展使富集溶质的液体不易从中心流向表层减少液体中的气体含量都是一些控制反偏析的途径。

(6) 比重偏析。

通常产生在结晶的早期，由于出生相和溶液之间的密度相差悬殊，轻者上浮重者下沉，从而导致上下成分不均匀。防止方法有：增大铸件的冷却速度使初生相来不及上浮或者下沉；加入第三种合金元素形成熔点较高的密度与液相接近的树枝晶化合物从而再结晶初期阻挡其他相上浮或者下沉。

(7) 显微偏析。

又分为胞状偏析，枝晶偏析和晶界偏析三种。

(8) 胞状偏析。

成分过冷度较小时，固溶体晶体呈胞状方式生长。若 $k_0 < 1$ 时，则胞壁处将富集溶质； $k_0 > 1$ 时，则胞壁处溶质贫化。胞状偏析很容易通过均匀化退火消除。

(9) 枝晶偏析。

枝晶偏析是由非平衡凝固造成的，这使得先凝固的枝干和后凝固的枝干间的部分成分不均匀，枝晶主干含高熔点组元较多，而枝晶间隙部分含低熔点组元较多。枝晶偏析一般在一个晶粒范围内，也成为晶内偏析。

主要原因是成分过冷和杂质的影响。

影响枝晶偏析程度的主要因素有：凝固速度越大、偏析元素在固溶体内的扩散能力越小、凝固温度范围越宽，则晶内偏析越严重。

减轻办法：减少杂质，正的温差梯度，减少成分过冷，细化晶粒，均匀退火。

(10) 晶界偏析。

由于溶质原子富集 ($k_0 < 1$ 时) 在最后凝固的晶界部分造成的。当 $k_0 < 1$ 时合金在凝固时使液相富含溶质组元, 当相邻晶粒长大致接触时把富含溶质的液体集中在晶粒之间凝固成为具有溶质偏析的晶界。

影响晶界偏析的因素有: 溶质含量越高, 偏析程度越大; 非树枝晶长大使晶界偏析的程度增大, 也就是说枝晶偏析可以减弱晶界的偏析; 结晶速度慢使溶质原子有足够的时间扩散并富集在液固界面前沿的液相中从而增加晶界偏析程度。除控制溶质和杂质含量外, 还可以适当的加入第三种元素来减少晶界偏析的程度。

(11) 偏析的危害。

化学成分不均匀: 性能不均匀、降低性能; 合金元素作用得不到发挥; 形成有害相、降低合金使用性能; 降低合金初熔温度和使用温度; 降低合金工艺性能或无法进行二次加工处理。

谢谢!