

第五章 材料的凝固

SOLIDIFICATION OF MATERIALS

材料凝固时晶核的形成

材料凝固时晶体的生长

固溶体合金的凝固

共晶合金的凝固

制造工艺与凝固组织

用凝固法材料的制备技术

THE END

第一节 材料结晶时晶核的形成

FORMATION OF CRYSTAL NUCLEUS IN MATERIALS AT CRYSTALLIZING

结晶的基本规律

均匀形核

形核率

非均匀形核

THE END

一、结晶的基本规律

1. 液体的结构特点

长程无序，短程有序

短程有序的原子团 — 晶胚 { 时隐时现
时聚时散

在熔点以下，能自发长大的晶胚 — 晶核

2. 结晶的一般过程

是晶核不断形成及不断长大的过程

均匀形核（均质形核） — 不依赖于现有固相
基底表面的形核方式

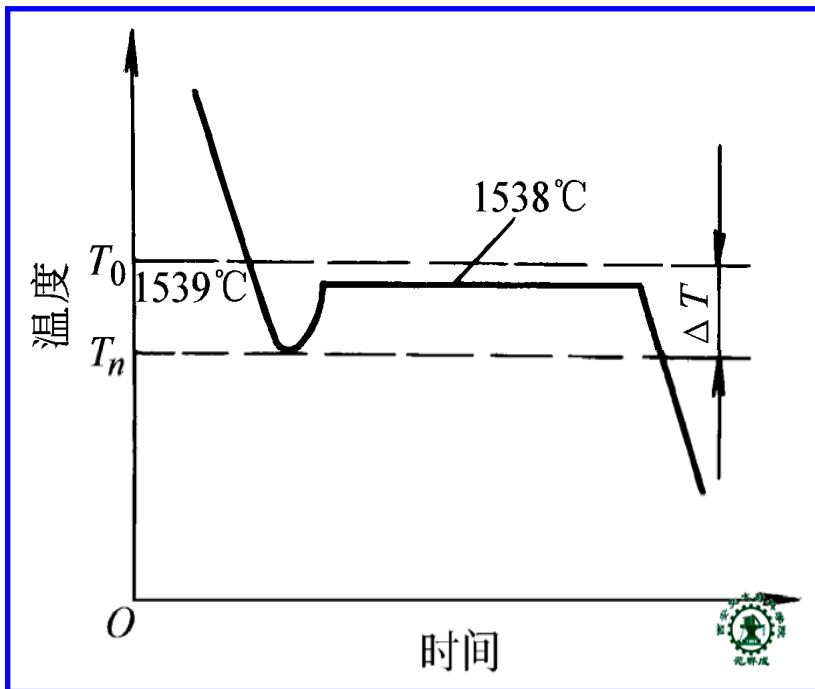
非均匀形核（异质形核） — 依赖于现有固相
基底表面的形核方式

THE END

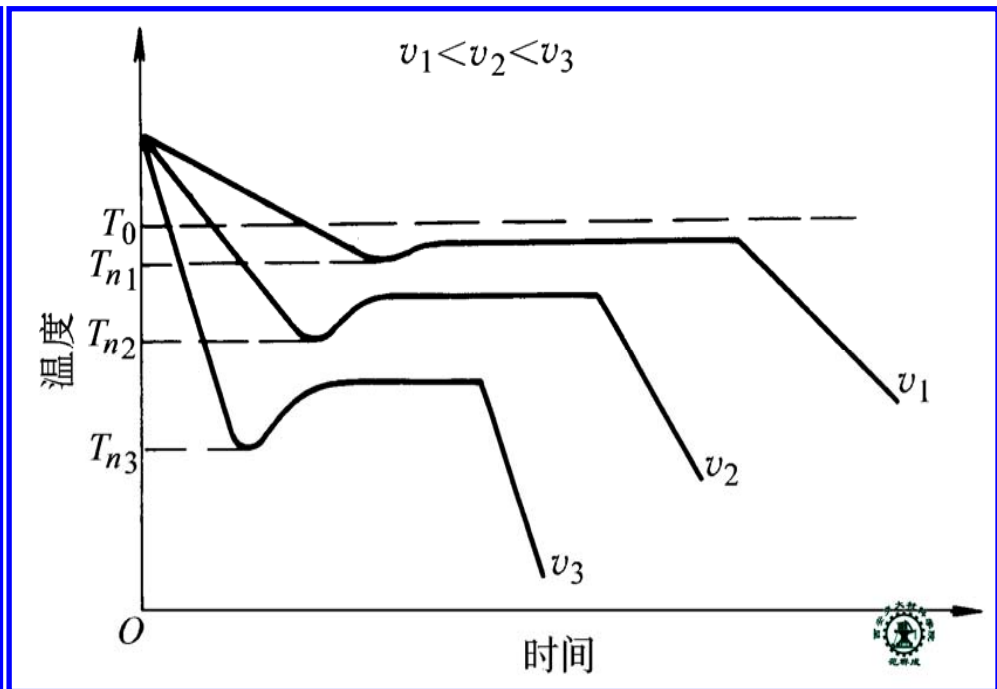
3. 过冷现象与过冷度

过冷现象—实际开始结晶温度 T_n 低于理论结晶温度 T_0 的现象

过冷度: $\Delta T = T_0 - T_n > 0$ $v \uparrow$ 则 $\Delta T \uparrow$



纯铁结晶时的冷却曲线



冷度速度对冷却曲线的影响

4. 结晶的必要条件

$$\Delta T > 0$$

5. 结晶的驱动力

$$\Delta G_V = G_S - G_L < 0$$

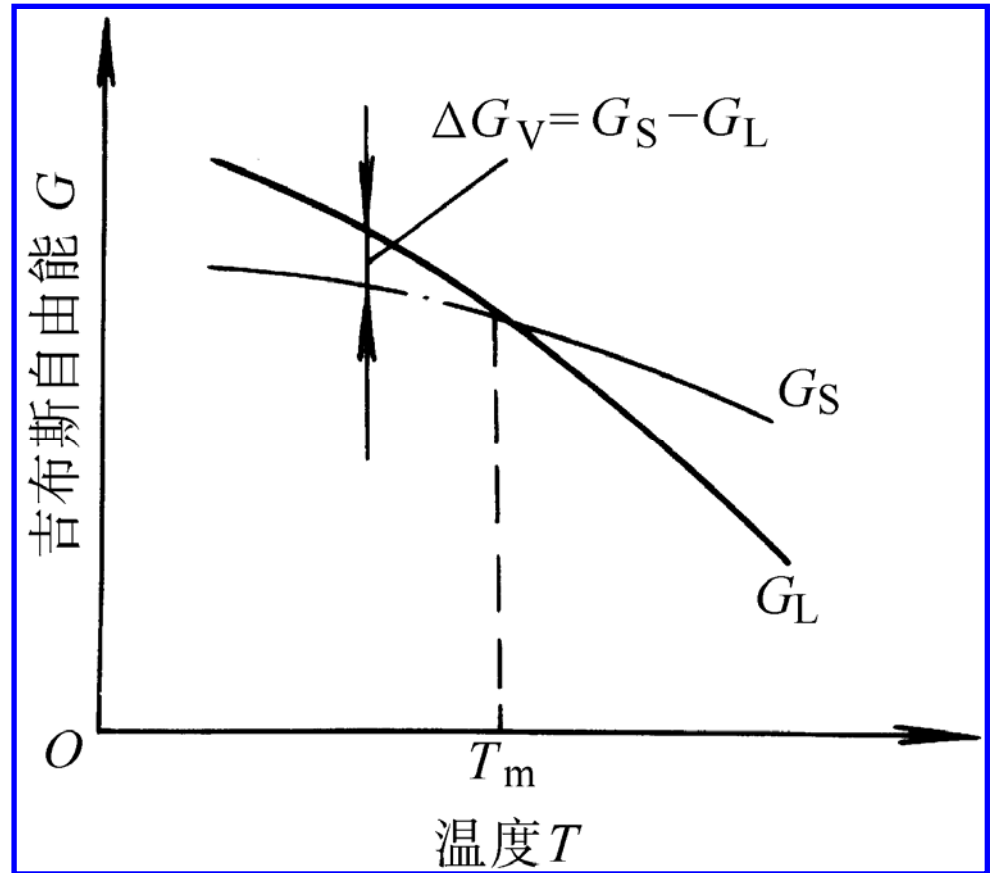
体积自由能差 ΔG_V

$$\Delta G_V = \frac{-L_m \Delta T}{T_m}$$

式中,

T_m — 晶体的熔点

L_m — 晶体的结晶潜热



液态和固态的吉布斯
自由能—温度曲线

THE END

二、均匀形核

1. 晶胚形成时的自由能变化

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_V + \sigma \cdot A$$

式中,

V —晶胚的体积

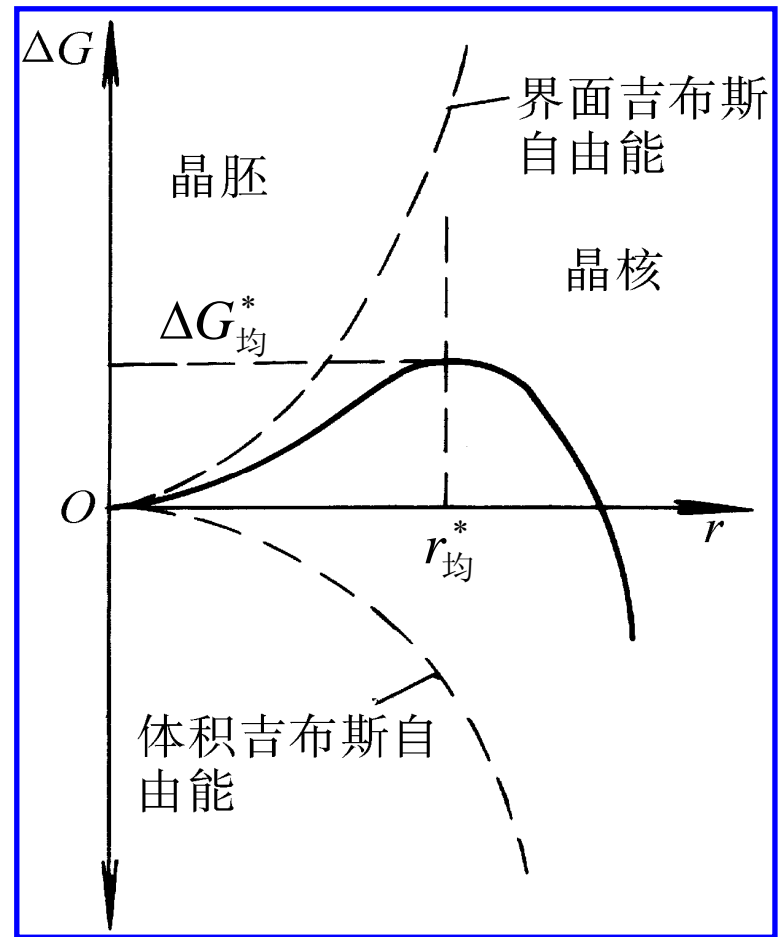
ΔG_V —体积自由能

A —晶胚的表面积

σ —晶胚与液体的比界面能

设晶胚是半径为 r 的球形

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



ΔG 与晶胚半径 r 的关系

2. 临界晶核半径 $r_{\text{均}}^*$

临界晶核半径——能成为晶核的晶胚的最小半径

$$\text{令, } \frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$$

$$\text{解得: } r_{\text{均}}^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma \cdot T_m}{L_m \cdot \Delta T}$$

3. 临界形核功 $\Delta G_{\text{均}}^*$

将 $r_{\text{均}}^*$ 代入 ΔG 得:

$$\Delta G_{\text{均}}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi\sigma^3 \cdot T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2} = \frac{1}{3} A_{\text{均}}^* \sigma$$

式中, $A_{\text{均}}^*$ ——临界晶核表面积

THE END

4. 讨论

- (i) 形成临界晶核时，自由能是升高的
- (ii) 体积自由能的减小，只能补偿表面能的2/3
- (iii) 临界形核功为表面能的1/3，由系统中的能量起伏提供
- (iv) 形核

{	必要条件	$\Delta T > 0$		
	充分条件	<table border="0" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td rowspan="2" style="font-size: 4em; vertical-align: middle;">{</td> <td style="padding: 0 10px;">结构起伏</td> </tr> <tr> <td style="padding: 0 10px;">能量起伏</td> </tr> </table>	{	结构起伏
{	结构起伏			
	能量起伏			

三、形核率 N

形核率—单位时间、单位体积液体中的形核数

$$N = B \exp \frac{-\Delta G^*}{kT} \exp \frac{-\Delta G_A}{kT}$$

式中， ΔG_A —原子从液体扩散到晶核表面所需克服的扩散激活能

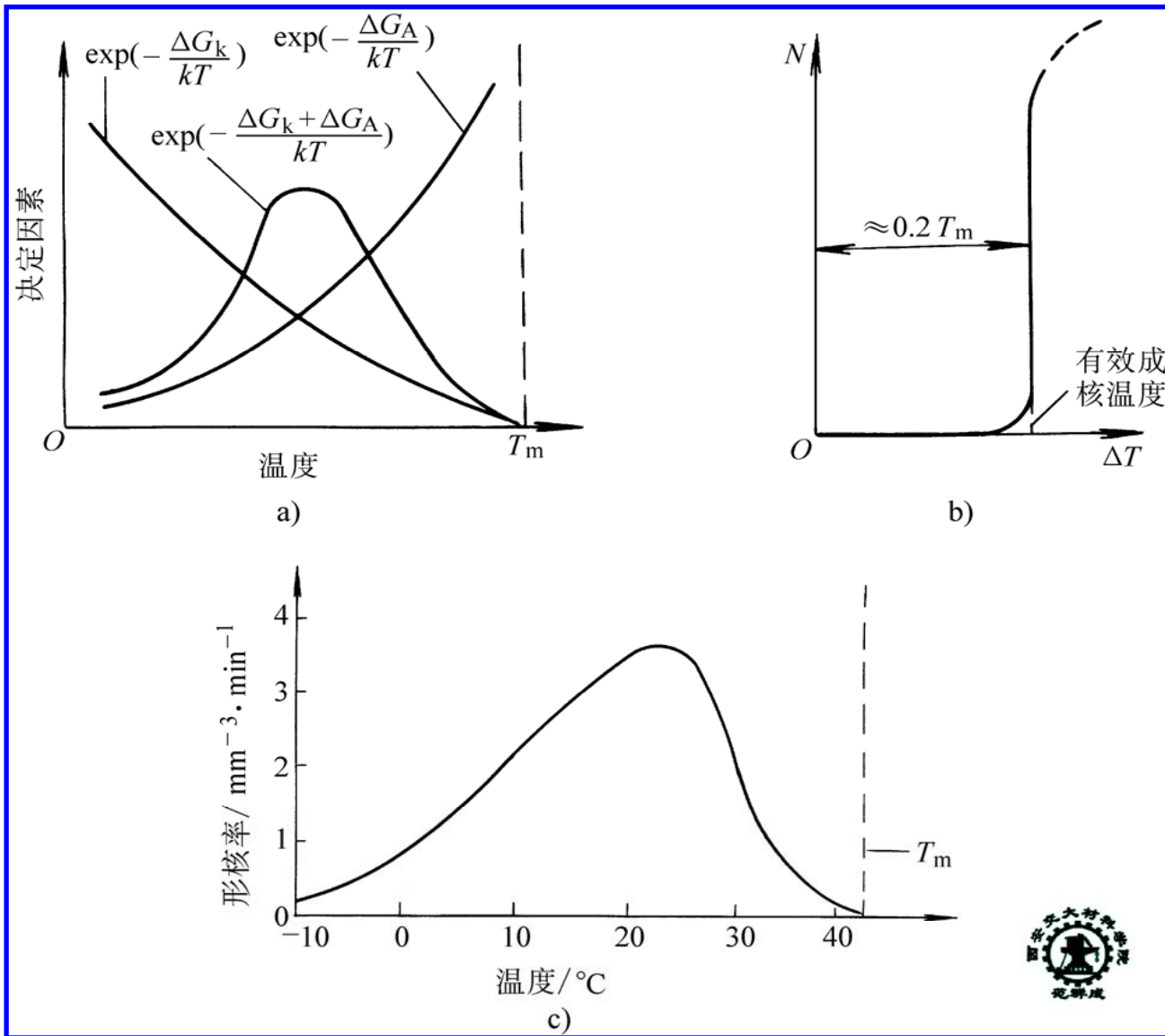
k —玻尔兹曼常数

T —温度绝对

ΔG^* —临界形核功，它随温度升高而增大，但增大速率快于前者

B —比例常数

THE END



形核率与过冷度的关系 a) 决定因素 b) 金属 c) 有机物质Salol

四、非均匀形核

1. 晶胚形成时的自由能变化 $\Delta G_{\text{非}}$

$$\Delta G_{\text{非}} = V \cdot \Delta G_V + \Delta G_S$$

式中，

ΔG_S —晶胚表面自由能的改变

V —晶胚的体积

ΔG_V —体积自由能

设，晶胚为形成于基底平面上的球冠

球冠半径为 r

体积为 V

接触角为 θ

球冠底圆半径 $R = r \sin \theta$

THE END

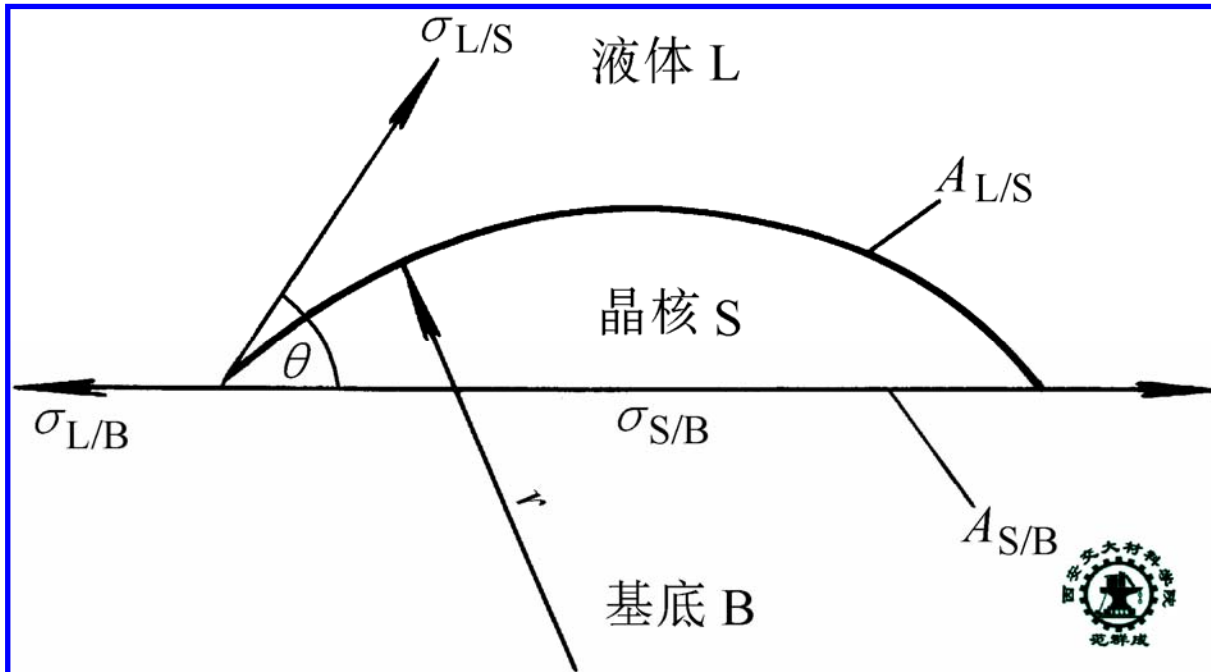
$$V = \pi r^3 \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3}$$

$$\Delta G_S = A_{L/S} \sigma_{L/S} + A_{S/B} (\sigma_{S/B} - \sigma_{L/B})$$

$$\sigma_{L/B} = \sigma_{S/B} + \sigma_{L/S} \cos \theta$$

$$A_{S/B} = \pi R^2 = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)$$

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



THE END

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

$$= \Delta G_{\text{均}} \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4}$$

2. 临界晶核半径 $r_{\text{非}}^*$

令, $\frac{d(\Delta G_{\text{非}})}{dr} = 0$

解得: $r_{\text{非}}^* = \frac{-2\sigma_{L/S}}{\Delta G_V}$

3. 临界形核功 $\Delta G_{\text{非}}^*$

$$\Delta G_{\text{非}}^* = \frac{16\pi\sigma_{L/S}^3}{3(\Delta G_V)^2} \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4}$$

THE END

4. 讨论

(i) $r_{\text{均}}^* = r_{\text{非}}^*$ ，但临界晶核体积不同

$$(ii) \frac{\Delta G_{\text{非}}^*}{\Delta G_{\text{均}}^*} = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} = f(\theta)$$

当 $\theta = 0$, $f(\theta) = 0$, $\Delta G_{\text{非}}^* = 0$, 无核长大

当 $\theta = \pi$, $f(\theta) = 1$, $\Delta G_{\text{非}}^* = \Delta G_{\text{均}}^*$, 均匀形核

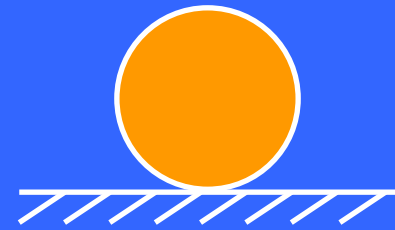
当 $0 < \theta < \pi$, $0 < f(\theta) < 1$, $\Delta G_{\text{非}}^* < \Delta G_{\text{均}}^*$, 非均匀形核



$$\theta = 0$$

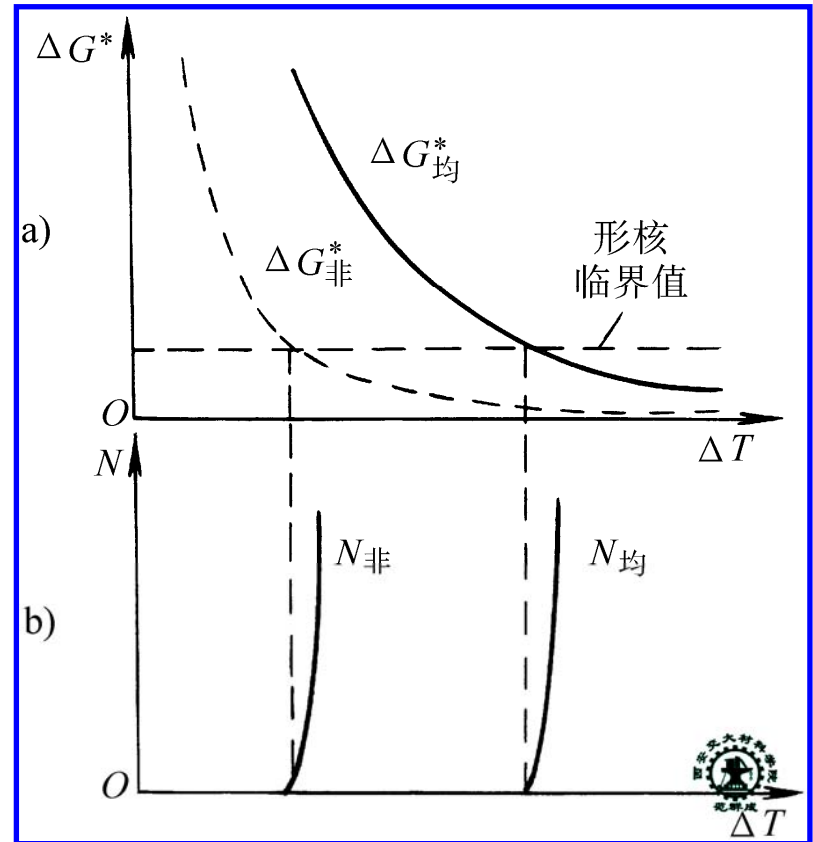
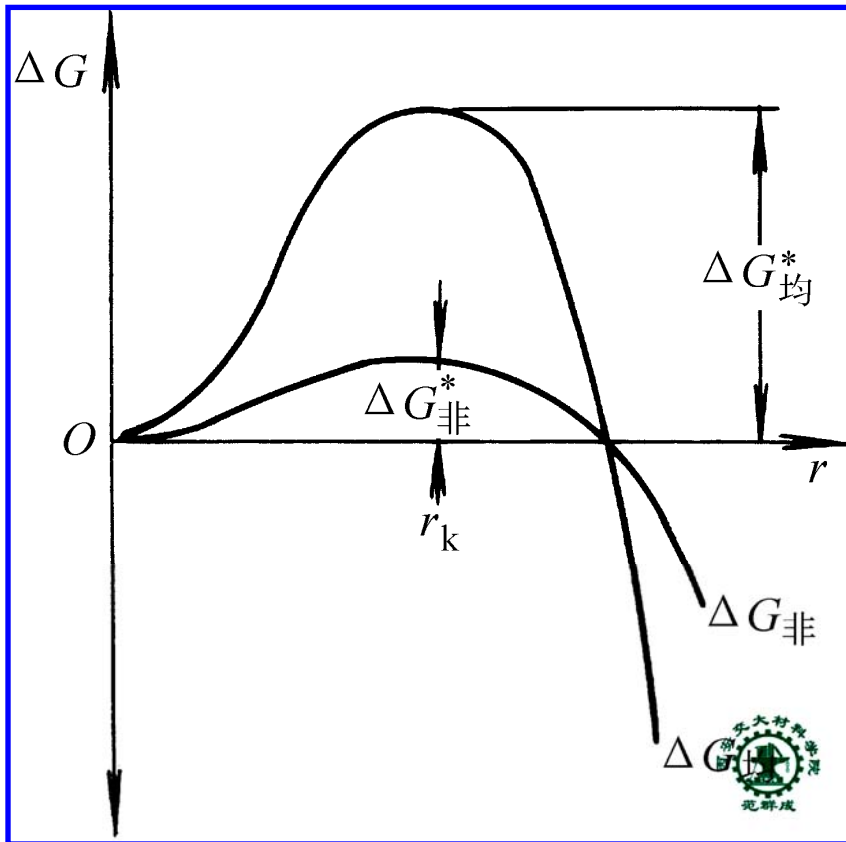


$$0 < \theta < \pi$$



$$\theta = \pi$$

- (iii) 其他条件相同时, $\Delta G_{\text{非}}^* < \Delta G_{\text{均}}^*$, 即非均匀形核比均匀形核更容易, 因此, 非均匀形核所需的 ΔT 更小, $\Delta T \approx 0.02T_m$
- (iv) 在基底上的凹面处, 非均匀形核更容易



第二节 材料结晶时晶体的生长

GROWTH OF CRYSTAL

晶核长大的必要条件

固 / 液界面的微观构造

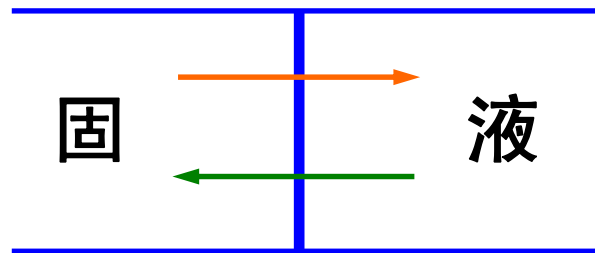
晶核长大方式

THE END

一、晶核长大的必要条件

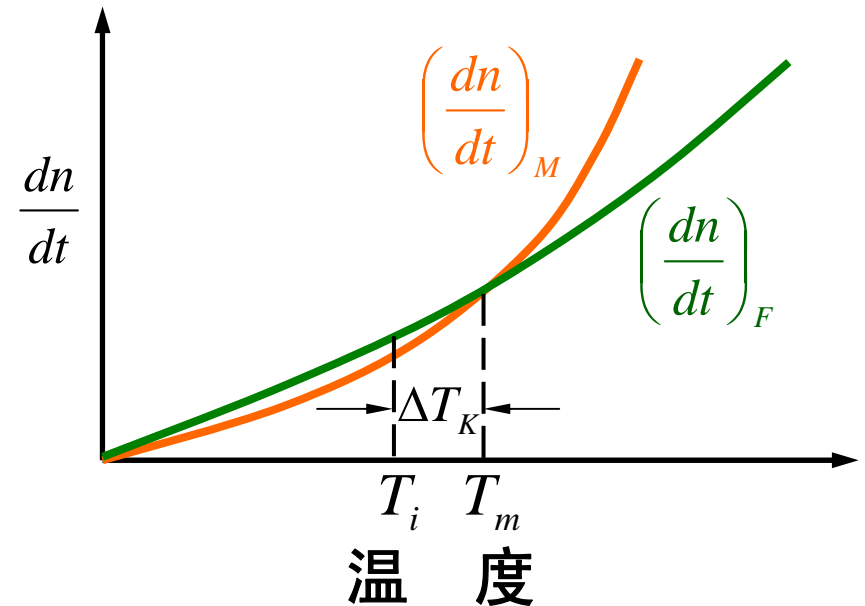
$$\text{动态过冷度 } \Delta T_K = T_m - T_i > 0$$

式中, T_m —理论结晶温度, 即熔点
 T_i —固 / 液界面处的实际温度



$\left(\frac{dn}{dt}\right)_M$ — 熔化速率

$\left(\frac{dn}{dt}\right)_F$ — 凝固速率

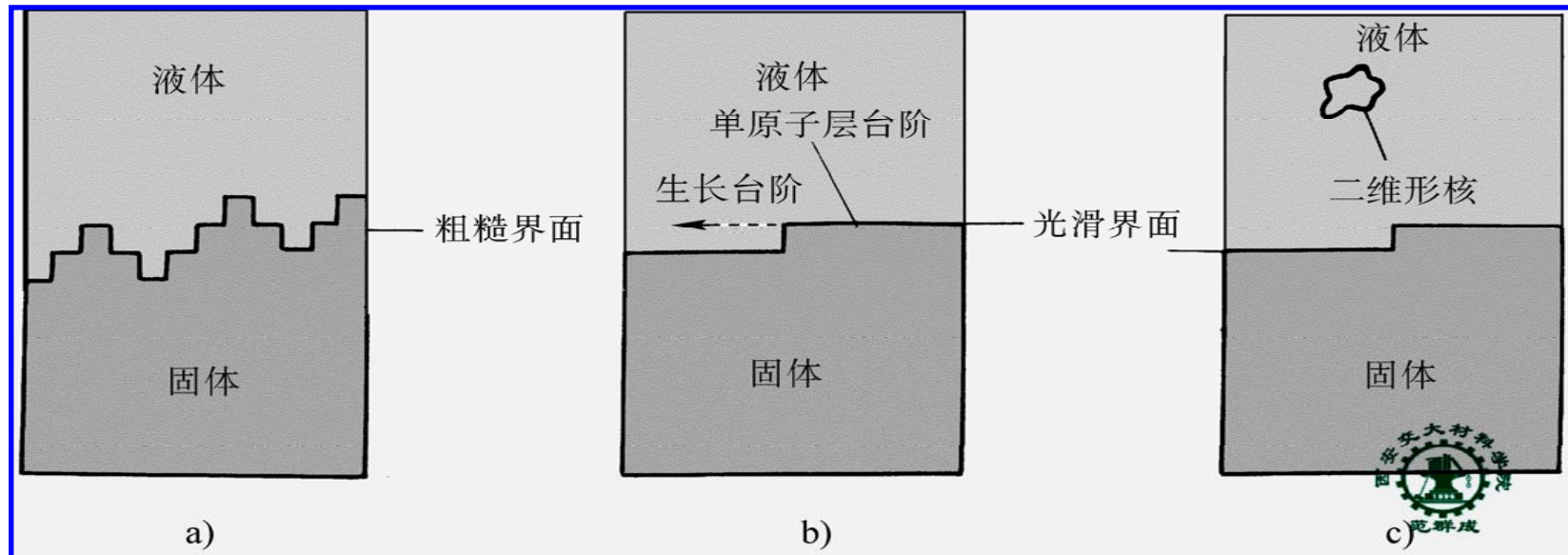


THE END

二、固 / 液界面的微观构造

1. 微观粗糙界面（金属） 在几个原子层厚度的过渡层中，固相原子占据的位置约为一半
2. 微观光滑界面（亚金属, 非金属, 化合物）

固 / 液两相在界面处截然分开，界面常由固相原子密排面的小平面组成



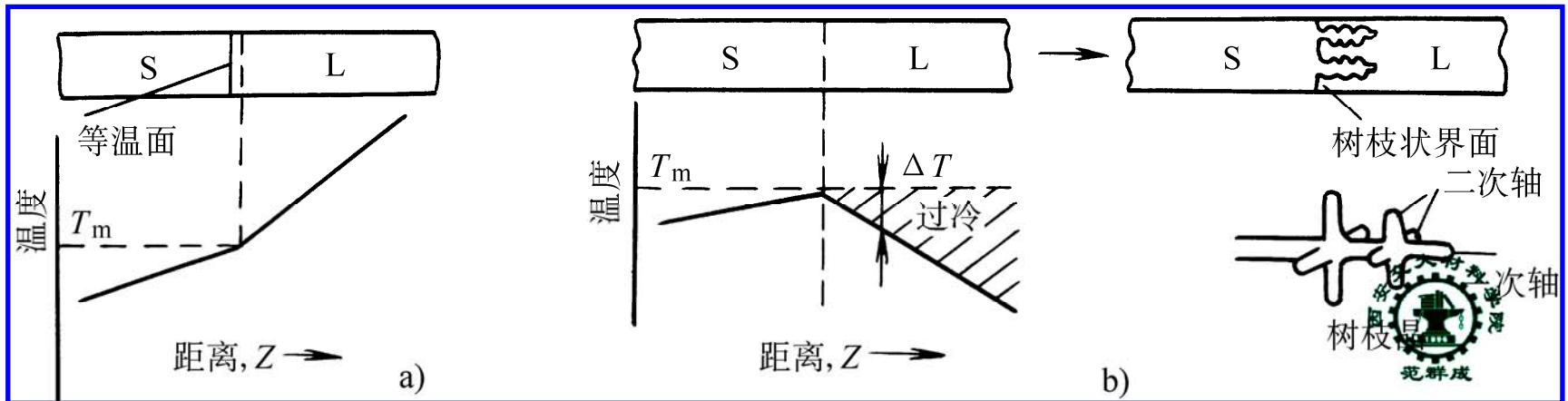
三、晶核长大方式

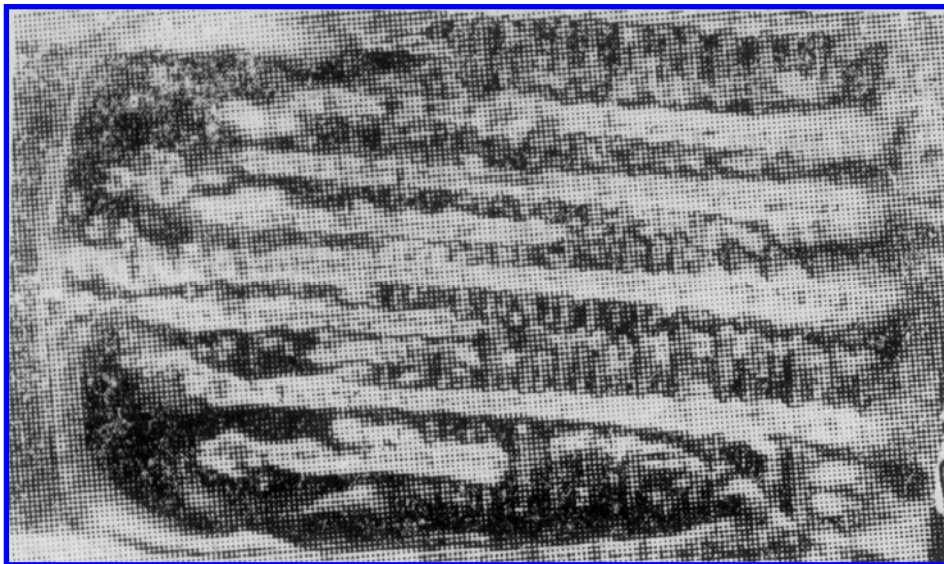
1. 垂直生长方式长大（微观粗糙界面）

正温度梯度：界面平面状推进

负温度梯度：界面树枝状推进 { 纯，观察不到
不纯，观察到

特点 { 所需动态过冷度小， $\Delta T_K \approx 0.01^\circ - 0.05^\circ$
生长速度快





纯铅的树枝状晶体

铈铤表面的树枝晶

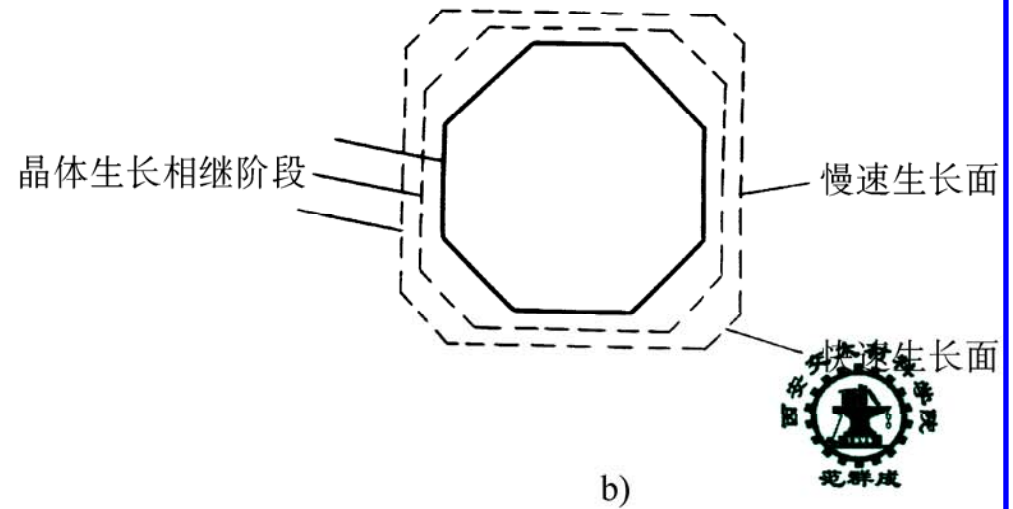
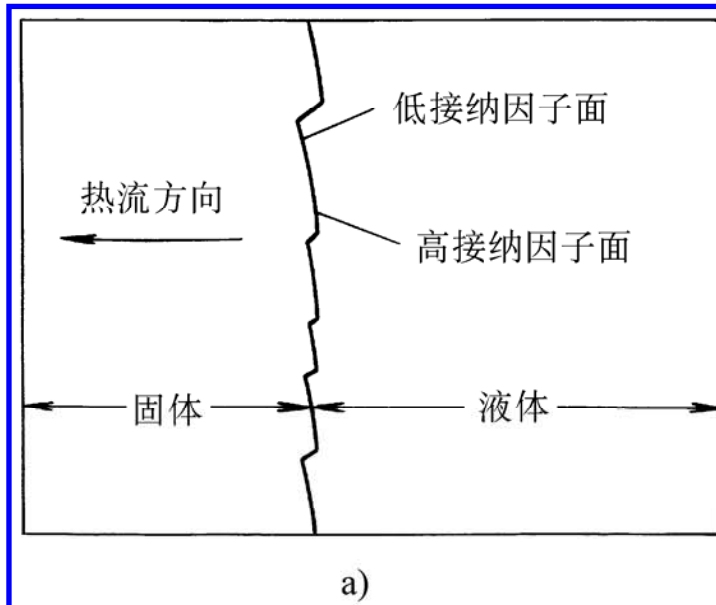


2. 二维形核台阶状生长方式长大(微观光滑界面)

正温度梯度：二维形核台阶状生长

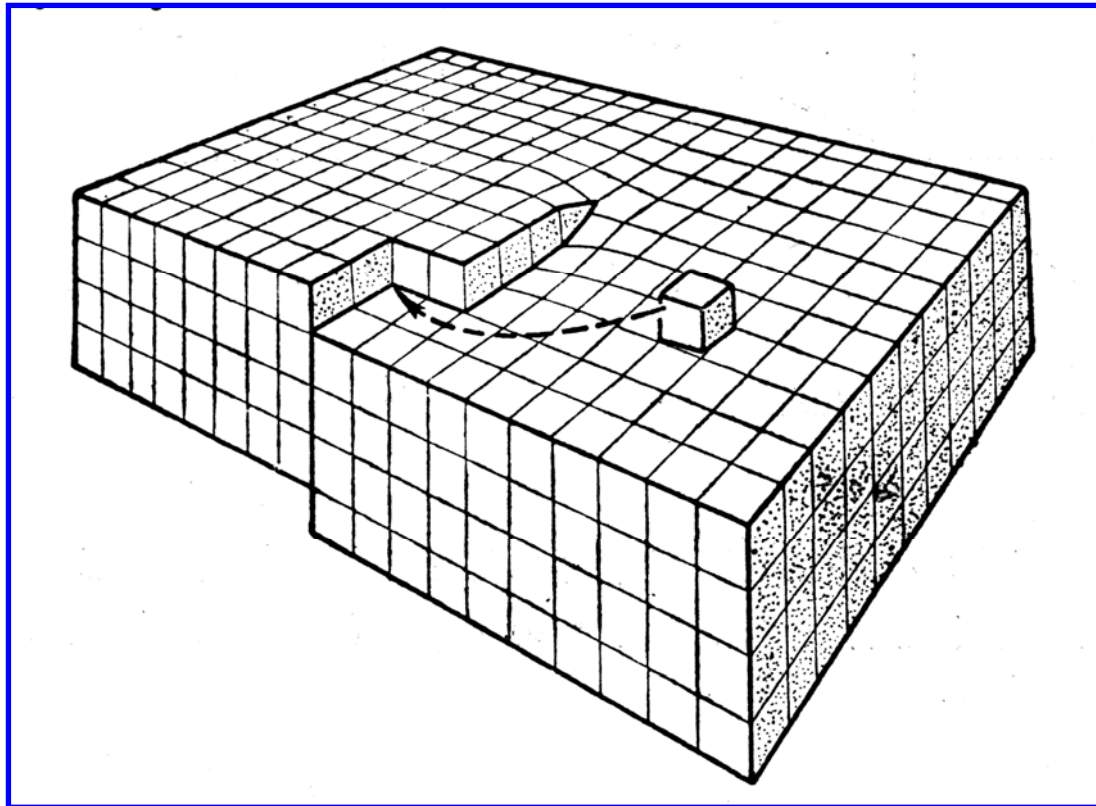
负温度梯度：树枝状不明显

特点 { 所需动态过冷度大, $\Delta T_K \approx 1^\circ - 2^\circ$
生长速度慢



3. 依赖晶体缺陷生长方式长大（微观光滑界面）

如固相中的螺位错在光滑界面上露头处形成的螺旋原子面的连续式的生长
特点：生长速度较快



THE END

第三节 固溶体的凝固

SOLIDIFICATION OF SOLID SOLUTION

固溶体的平衡凝固

固溶体的不平衡凝固

成分过冷及其影响

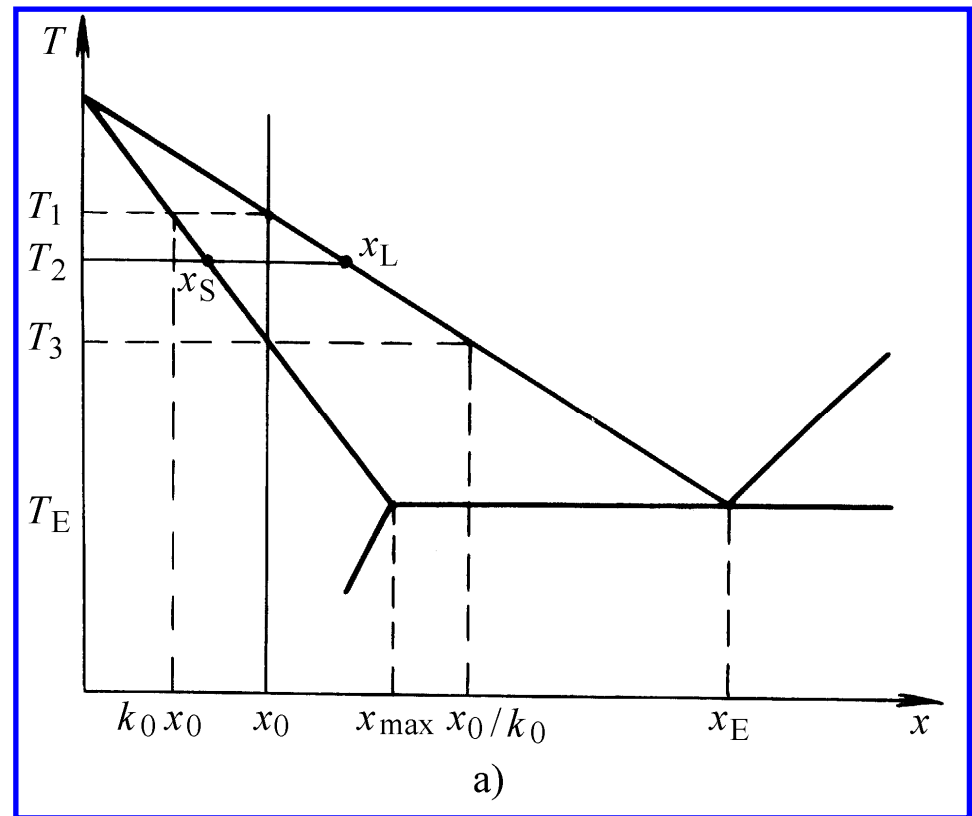
THE END

一、固溶体的平衡凝固

1. 平衡分配系数 k_0 — 处于固 / 液两相平衡的固相中溶质原子浓度 C_S 与液相中溶质原子浓度之比 C_L

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

假设相图中液、固相线均为直线，则 k_0 为常数



THE END

- (i) 凝固过程中的冷却速度非常缓慢
- (ii) 凝固开始温度低于但趋近于熔点，即过冷度趋近于零
- (iii) 溶质原子扩散得以充分进行，液相和固相中溶质原子都均匀分布



- (iv) 随温度降低, 液相和固相的溶质原子浓度整体分别沿相图中的液相线和固相线相应变化, 即总是满足平衡分配系数
- (v) 凝固终了温度低于但趋近于固相线
- (vi) 凝固后所得固溶体中处处成分均匀, 皆等于固溶体的平均成分, 既无微观偏析, 也无宏观偏析.

二、固溶体的不平衡凝固

两种极端情况 { 固相无扩散, 液相完全混合
固相无扩散, 液相仅靠扩散混合

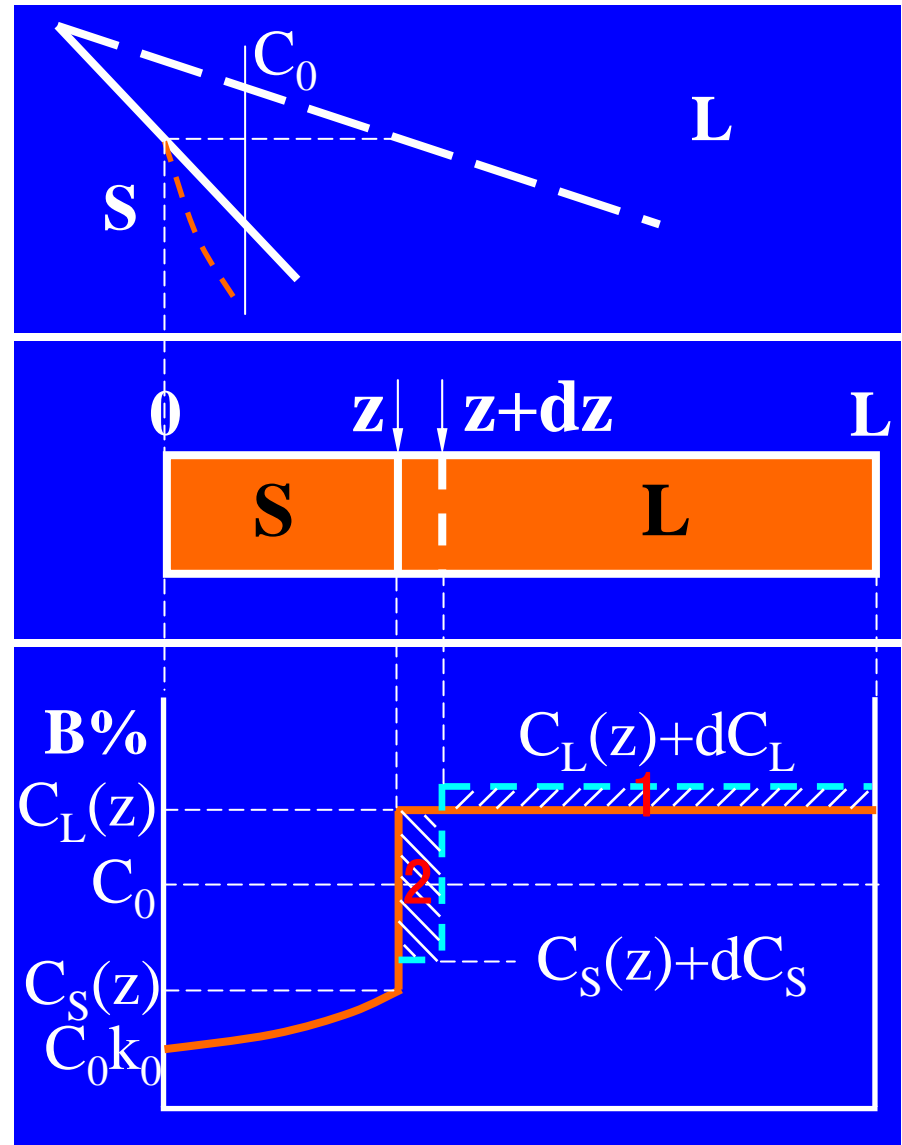
THE END

1. 固相无扩散/液相完全混合凝固时的溶质分布

1) 正常凝固方程推导

C_0 成分固溶体等
径直棒长为 L ，合金
相图的液、固相线均
为直线，平衡分配系
数 k_0 。固溶体棒融化
后，在固相无扩散、
液相完全混合条件下
从左至右定向凝固。

建立物理模型：
根据质量守恒，图中
阴影区1、2面积相等



建立微分方程:

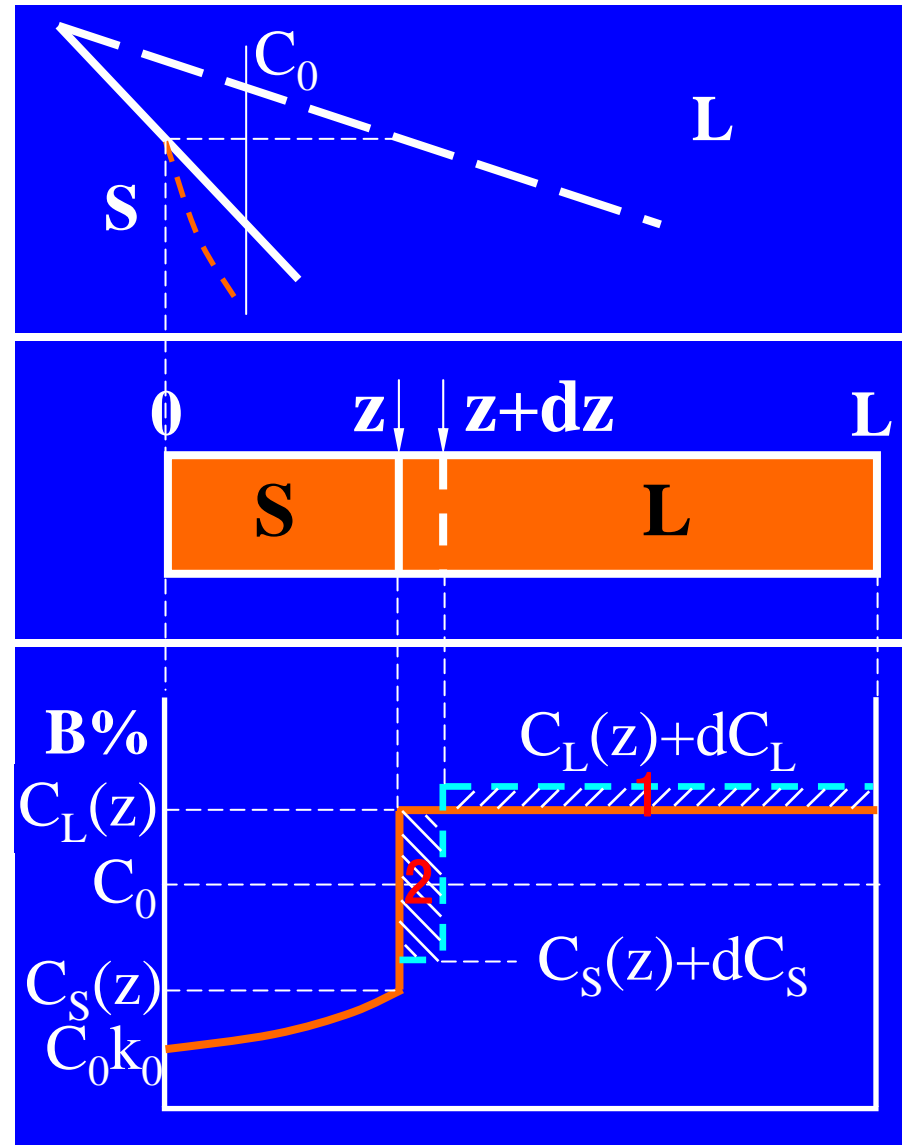
$$[(C_L + dC_L) - C_L][L - (z + dz)] = [C_L - (C_S + dC_S)]dz$$

略去二阶无穷小,

代入 $C_L = \frac{C_S}{k_0}$

化简为:

$$\frac{dC_S}{C_S} = (1 - k_0) \frac{dz}{L - z}$$



求解微分方程：

$$\int_{C_0 k_0}^{C_s} \frac{dC_s}{C_s} = (1 - k_0) \int_0^z \frac{dz}{L - z}$$

得：

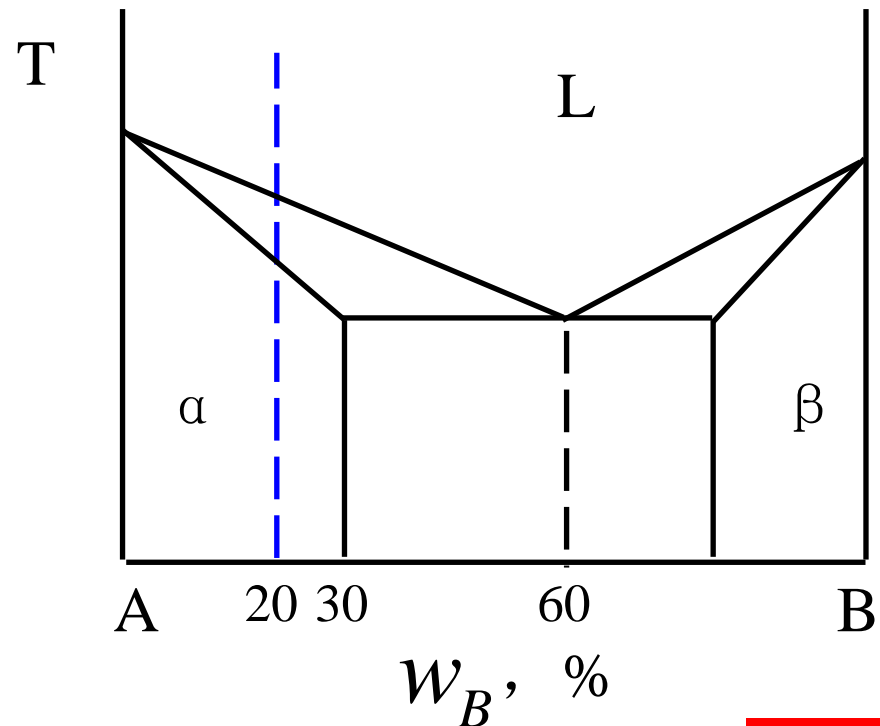
正常凝固方程

$$\left\{ \begin{array}{l} C_s(z) = C_0 k_0 \left(1 - \frac{z}{L} \right)^{k_0 - 1} \\ C_L(z) = C_0 \left(1 - \frac{z}{L} \right)^{k_0 - 1} \end{array} \right.$$

THE END

例题 1 图示为A-B二元合金相图. 将 $w_B = 20\%$ 的合金棒放置在内腔截面积均匀的水平瓷舟内加热熔化后, 在固相无扩散、液相完全混合条件下从左至右定向凝固成长为L的等截面合金直棒. 求:

- ① 计算单相 α 区占棒长的分数 z/L
- ② 示意画出B原子浓度沿棒长的分布
- ③ 计算棒中 α 区段的B原子平均浓度



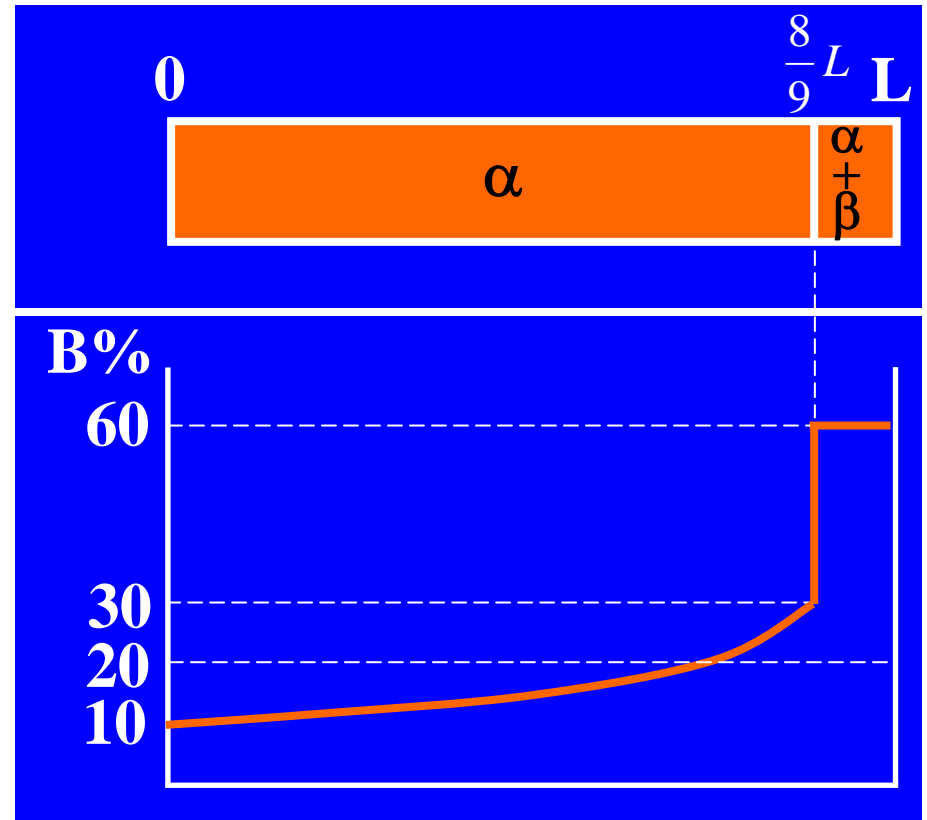
THE END

解:

$$\textcircled{1} \quad C_s(z) = C_0 k_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_0-1} \quad k_0 = 30/60 = 0.5 \quad C_0 = 20$$

$$\text{则, } \frac{z}{L} = 1 - \left(\frac{C_s}{C_0 k_0}\right)^{\frac{1}{k_0-1}} = 1 - \left(\frac{30}{20 \times 0.5}\right)^{\frac{1}{0.5-1}} = \frac{8}{9}$$

② 如图所示



THE END

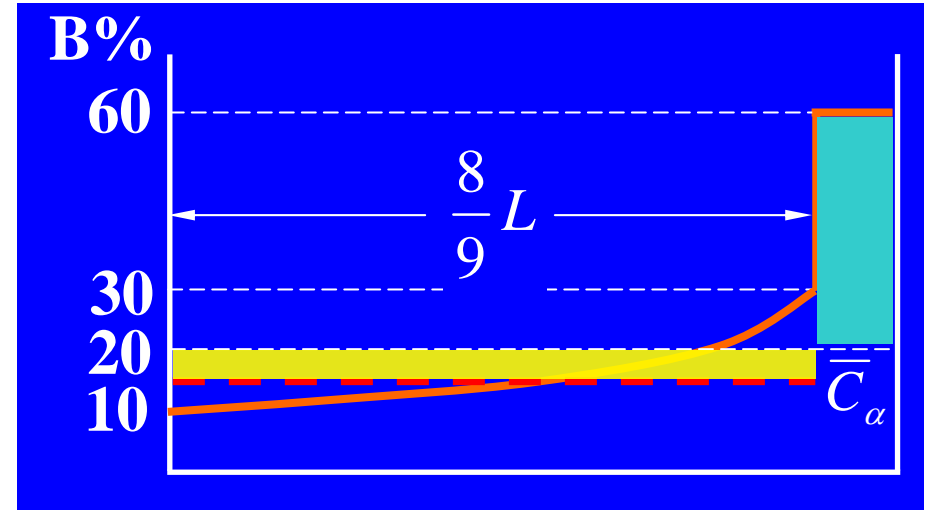
③ 四种解法

解法一（积分法）

$$\begin{aligned}\bar{C}_\alpha &= \frac{1}{\frac{8}{9}L} \int_0^{\frac{8}{9}L} C_0 k_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_0-1} dz \\ &= \frac{1}{\frac{8}{9}L} \int_0^{\frac{8}{9}L} 20\% \times 0.5 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{0.5-1} dz \\ &= 15\%\end{aligned}$$

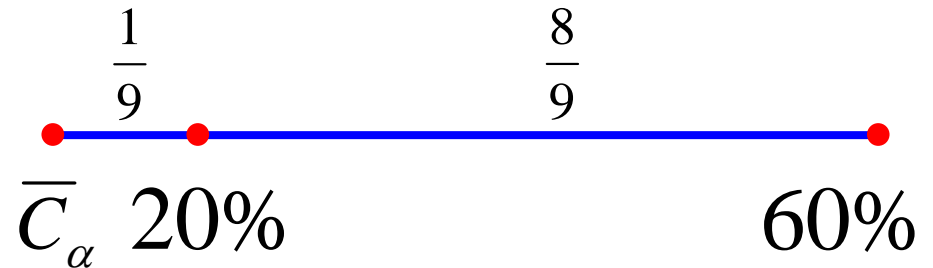
解法二（等面积法）

$$\begin{aligned} & (20\% - \bar{C}_\alpha) \times \frac{8}{9} L \\ &= (60\% - 20\%) \times \frac{1}{9} L \\ & \bar{C}_\alpha = 15\% \end{aligned}$$



解法三（杠杆原理法）

$$\begin{aligned} & \frac{60\% - 20\%}{60\% - \bar{C}_\alpha} = \frac{8}{9} \\ & \bar{C}_\alpha = 15\% \end{aligned}$$



THE END

解法四（质量守恒法）

$$\frac{8}{9}\bar{C}_\alpha + \left(1 - \frac{8}{9}\right) \times 60\% = 20\%$$

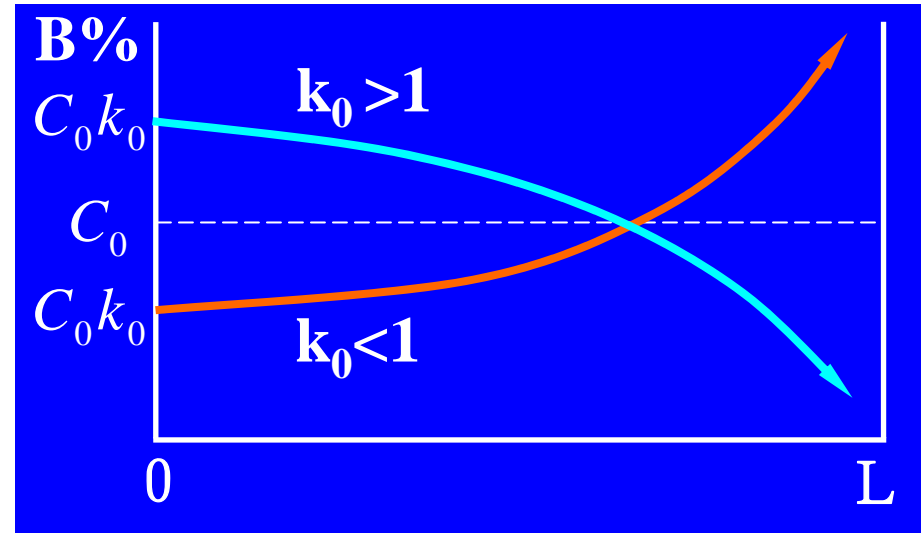
$$\bar{C}_\alpha = 15\%$$

2) 讨论

(i) 对 $k_0 < 1$ 和 $k_0 > 1$ 方程式都成立

(ii) 当 $z/L \rightarrow 1$, 公式无意义

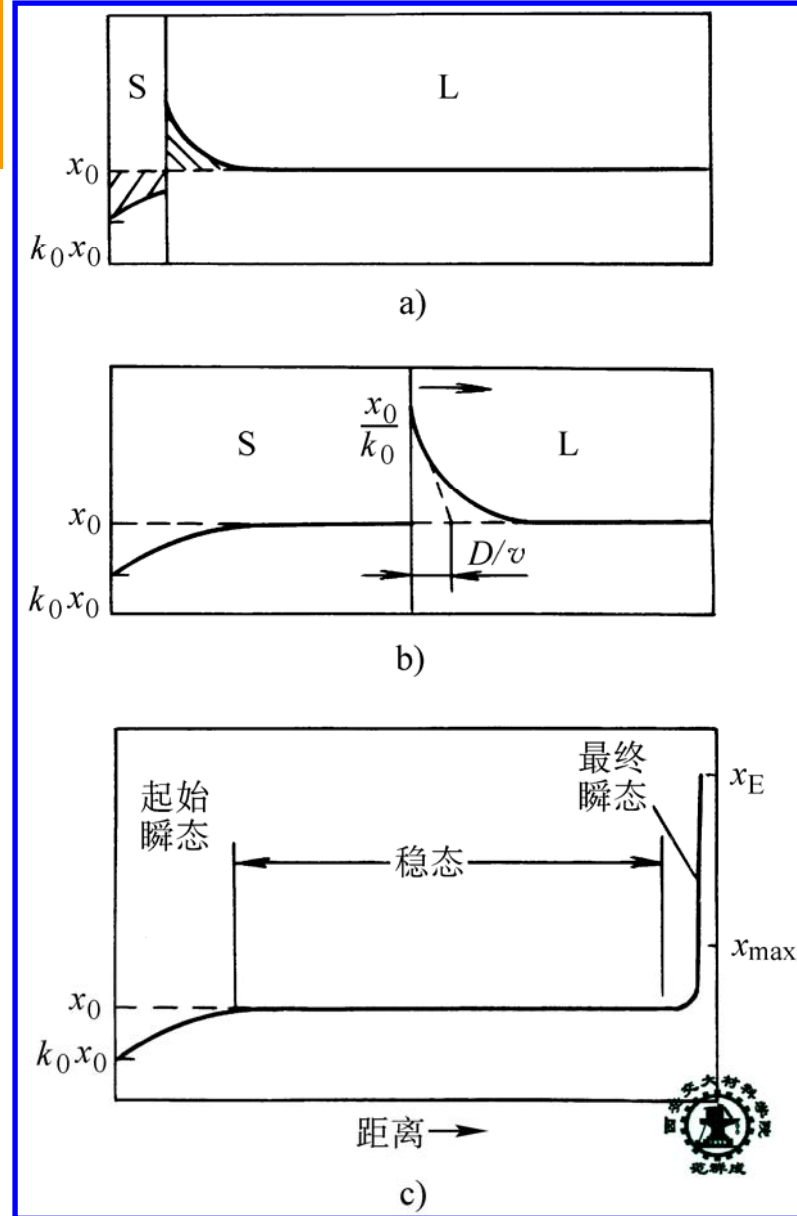
(iii) 当 $k_0 < 1$ 时, 始端纯化, 终端富集, k_0 越小越严重; 当 $k_0 > 1$ 时, 始端富集, 终端纯化, k_0 越大越严重



2. 固相无扩散、液相仅靠扩散混合凝固时的溶质分布

C_0 成分的固溶体, 相图的液、固相线均为直线, 平衡分配系数 k_0 . 固溶体棒熔化后, 在固相无扩散、液相仅靠扩散混合条件下从左至右定向凝固成长为 L 的等径直棒

凝固三区段 { 初始过渡区
稳态凝固区
末端过渡区



THE END

稳态凝固区的溶质分布特征：

$$(C_S)_i = C_0 \quad (C_L)_i = C_0 / k_0 \quad (C_L)_B = C_0$$

溶质原子流入边界层速率 = 流出边界层速率

建立微分方程 $(C_L - C_0)RAdt = -D \frac{dC_L}{dx} Adt$

整理化简：
$$\frac{dC_L}{C_L - C_0} = -\frac{R}{D} dx$$

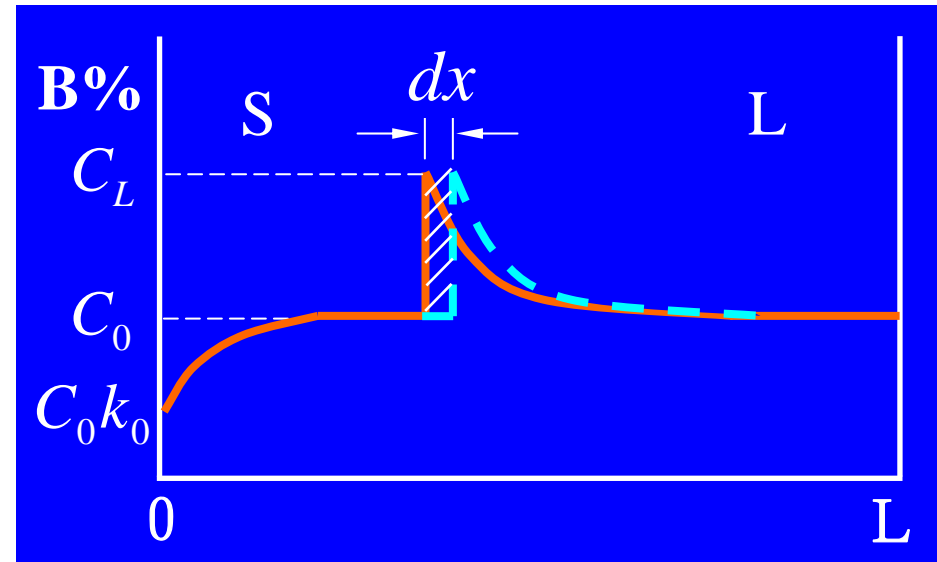
R—S/L界面推移速率

A—合金棒横截面积

t—时间

x—液体中之一点至
S/L界面的距离

D—液体中扩散系数



求解微分方程

$$\int_{\frac{C_0}{k_0}}^{C_L} \frac{1}{C_L - C_0} dC_L = -\frac{R}{D} \int_0^x dx$$

得稳态凝固方程: $C_L(x) = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$

2) 溶质原子分布规律 ($k_0 < 1$)

初始过渡区: $C_S < C_0$

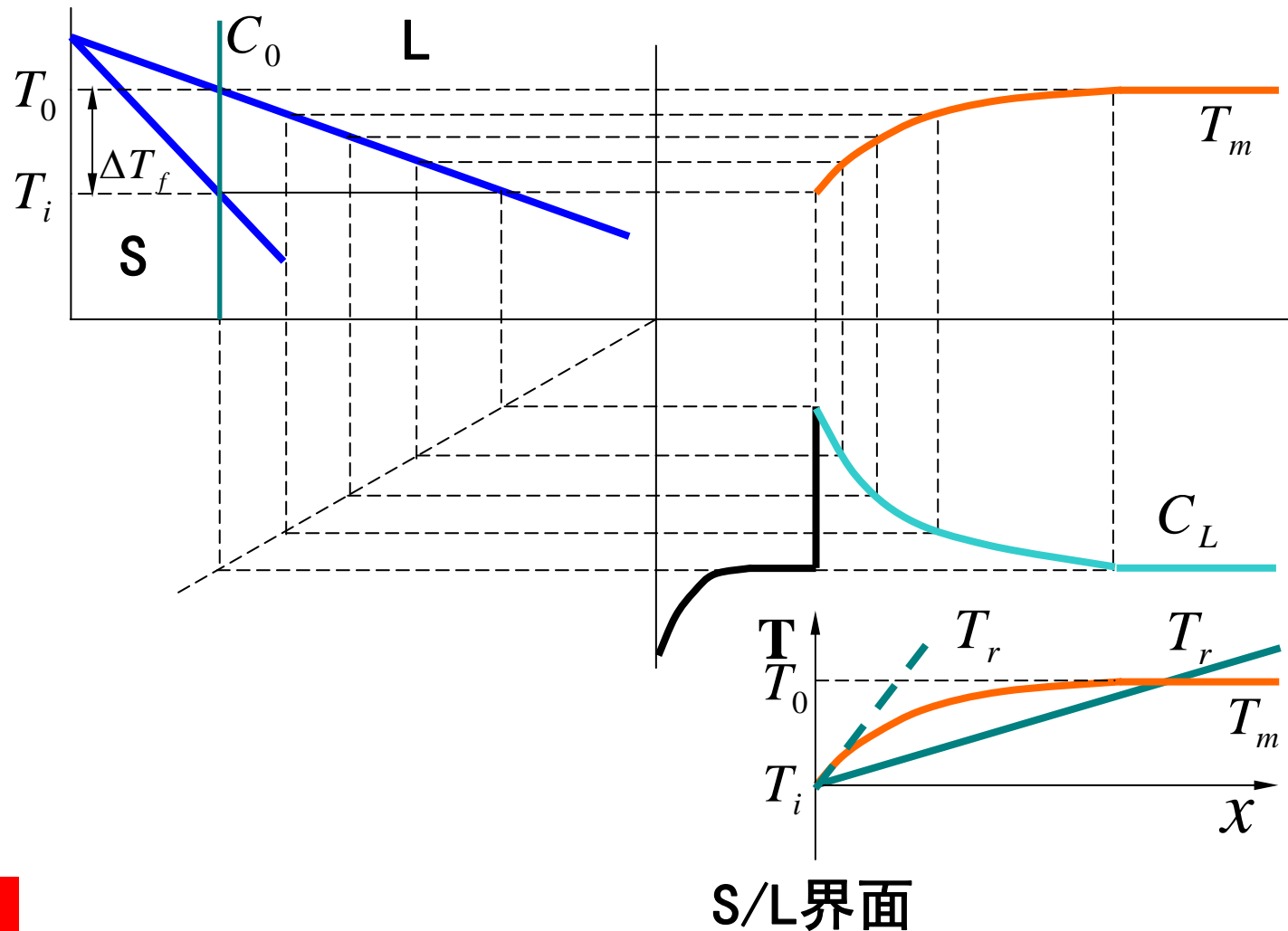
末端过渡区: $C_S > C_0$

稳态凝固区 $\begin{cases} C_S = C_0 \\ C_L(x) = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \end{cases}$

THE END

三、成分过冷及其影响

1. 成分过冷的概念



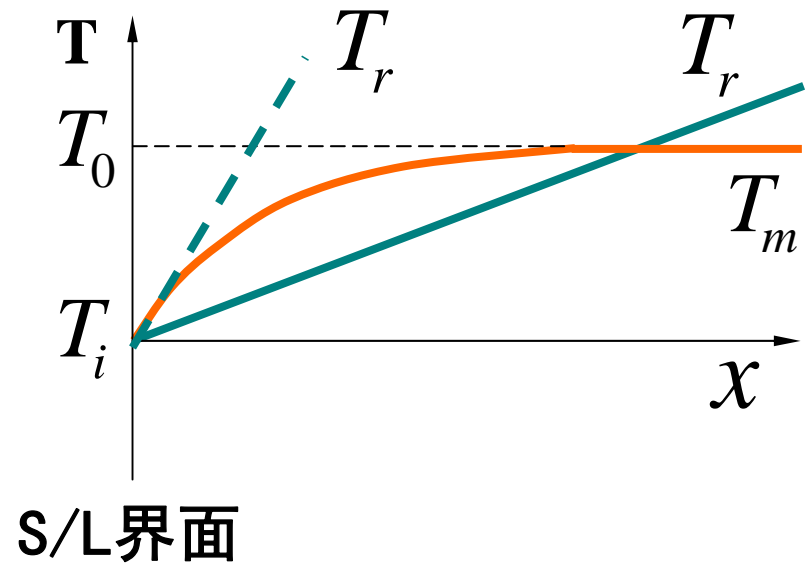
THE END

成分过冷 — 固溶体不平衡凝固时，溶质原子富集在固 / 液界面前沿，使液体中的实际温度低于理论凝固温度，从而使液体处于过冷状态，这种过冷称为成分过冷。

2. 成分过冷的临界条件

1) 理论分析

当液体中的实际温度 T_r 在 S/L 界面处的梯度等于液体的理论凝固温度 T_m 在 S/L 界面处的梯度时，恰好不发生成分过冷



THE END

2) 公式推导

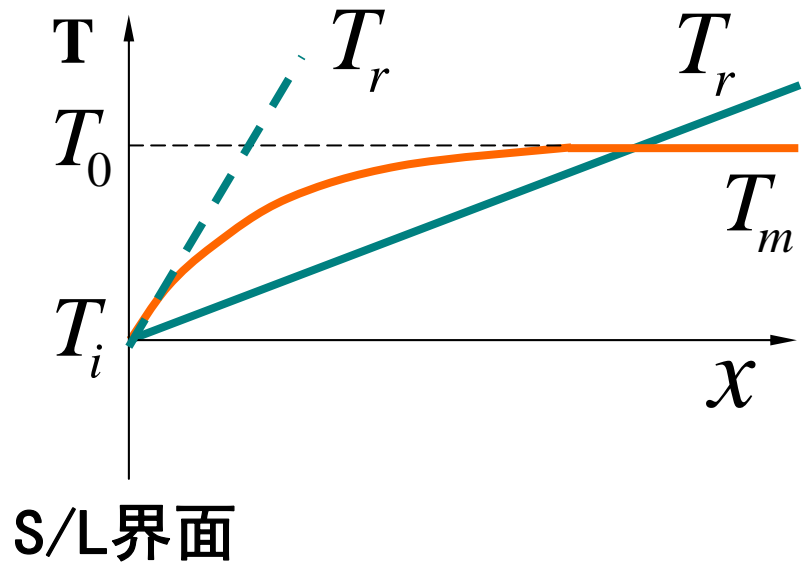
$$\left(\frac{dT_r}{dx} \right)_{x=0} = G = \left(\frac{dT_m}{dx} \right)_{x=0}$$

$$\left(\frac{dT_m}{dx} \right)_{x=0} = \frac{dT_m}{dC_L} \left(\frac{dC_L}{dx} \right)_{x=0}$$

$$\frac{dT_m}{dC_L} = m$$

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

$$\left(\frac{dC_L}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{RC_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0}$$



$$G = -\frac{RC_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \cdot m$$

THE END

成分过冷临界条件

$$\frac{G}{R} = \frac{-mC_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0}$$

式中，G — S/L 界面处的温度梯度

R — S/L界面推移速率

— 合金成分

m — 相图中液相线的斜率

D — 溶质原子在液体中的扩散系数

— 平衡分配系数

3) 讨论

- (i) 当 $\frac{G}{R} < \frac{-mC_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0}$ 时, 有成分过冷
- 当 $\frac{G}{R} = \frac{-mC_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0}$ 时, 临界状态
- 当 $\frac{G}{R} > \frac{-mC_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0}$ 时, 无成分过冷

- (ii) 该条件既适用于 $k_0 < 1$, 也适用于 $k_0 > 1$
- $$\left. \begin{array}{l} k_0 < 1 \quad m < 0 \\ k_0 > 1 \quad m > 0 \end{array} \right\} G > 0$$

- (iii) 影响成分过冷的因素

内因: $C_0 \uparrow \quad |m| \uparrow$

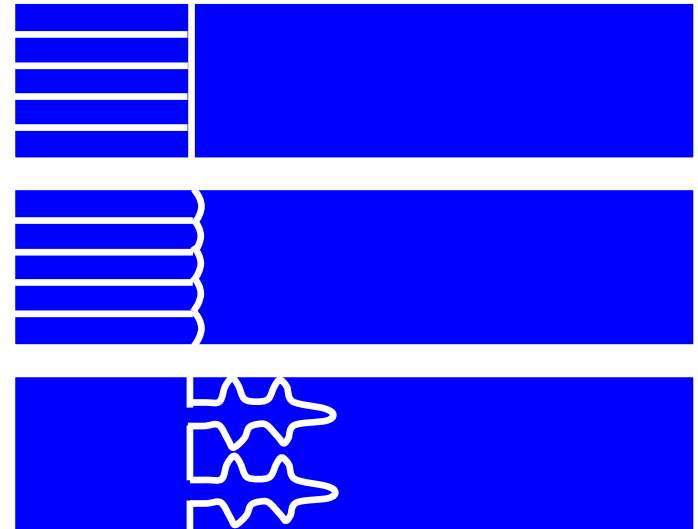
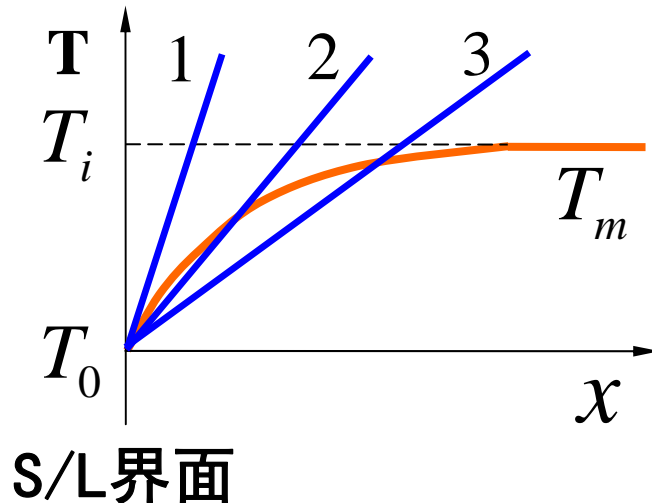
外因: $G \downarrow \quad R \uparrow$

$\left. \begin{array}{l} k_0 < 1, k_0 \downarrow; \quad k_0 > 1, k_0 \uparrow \end{array} \right\} \uparrow \text{过冷倾向}$

THE END

3. 成分过冷对 S/L 界面形貌的影响

成分过冷程度	无	小	大
S/L 界面形貌	平直	胞状	树枝状
微观偏析程度	无	小	大
宏观偏析程度	大	小	微

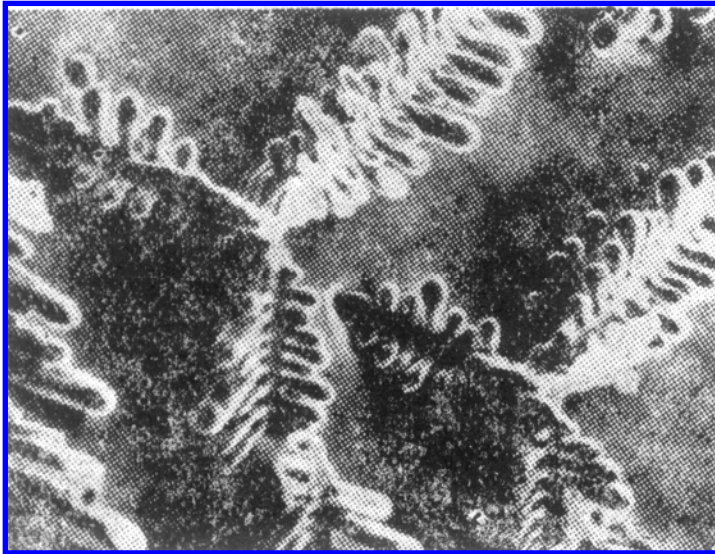


THE END

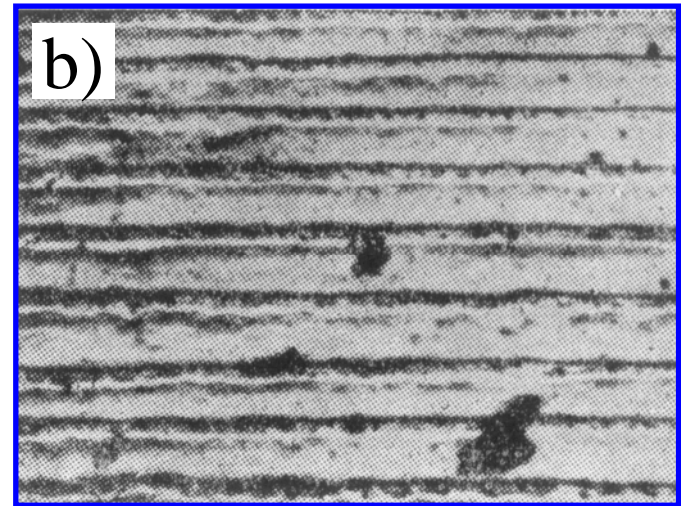
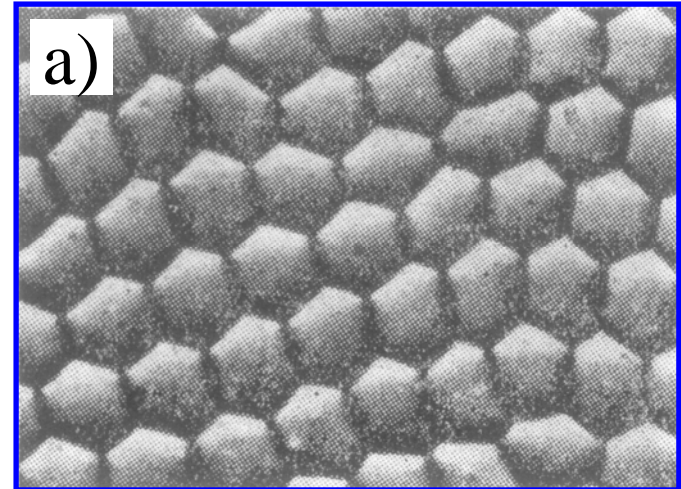
4. 成分过冷对固溶体生长形态的影响

成分过冷小：胞状组织

成分过冷大：树枝晶



Cu-10%Co(原子)合金铸件的扫描电子显微镜照片（基体被选择性腐蚀掉而显示出Co树枝晶）



规则的胞状组织(未抛光, 未浸蚀) 150× a)横向 b)纵向

5. 成分过冷对合金铸造性能的影响

成分过冷大, 则铸造性能差 { 流动性差
疏松多
集中缩孔小
枝晶偏析严重

成分过冷无或小, 则铸造性能好 { 流动性好
疏松少
集中缩孔大
枝晶偏析小

合金的成分过冷倾向取决与合金的结晶温度间隔 ΔT_f —合金在相图中 L/S 相线间的垂直距离. $\Delta T_f \downarrow$, 成分过冷倾向 \downarrow

THE END

可以证明：

$$\Delta T_f = T_L - T_S = -mC_0 \frac{1 - k_0}{k_0}$$

则，成分过冷临界条件可简化为：

$$\frac{G}{R} = \frac{\Delta T_f}{D}$$

这样，就可以在相图上比较不同成分合金的铸造性能

参见：

范群成，成分过冷与结晶温度间隔 ΔT_f . 材料科学与工程，1991, 9(4): 45-46

THE END

第四节 共晶合金的凝固

SOLIDIFICATION OF EUTECTIC ALLOYS

共晶体的形态

共晶体的形核及长大

先共晶相的形态

THE END

一、共晶体的形态

两相共晶体的形态与两个相的属性(金属(金属间化合物)型, 非金属(亚金属, 非金属化合物)型)有关

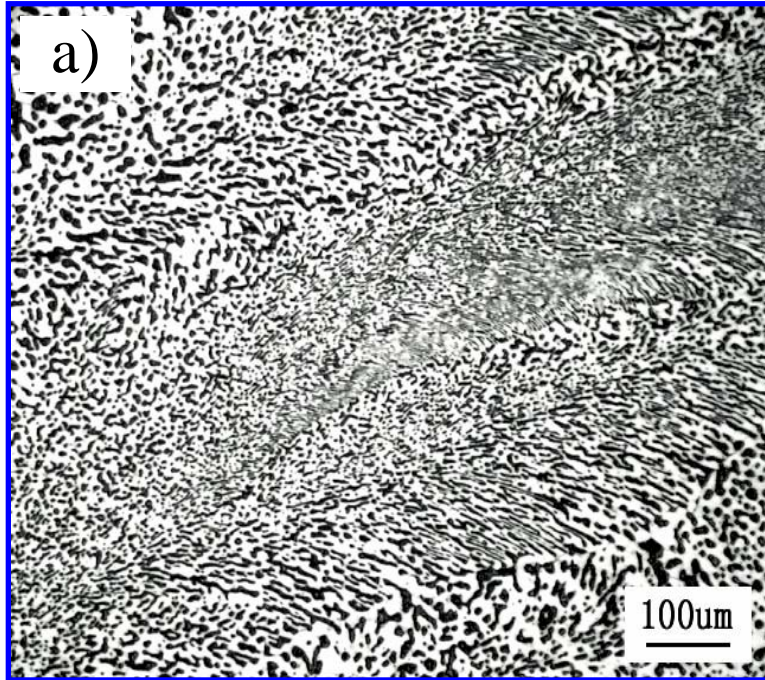
金属型—金属型
(规则型共晶体)

层片状
棒状
螺旋状
...

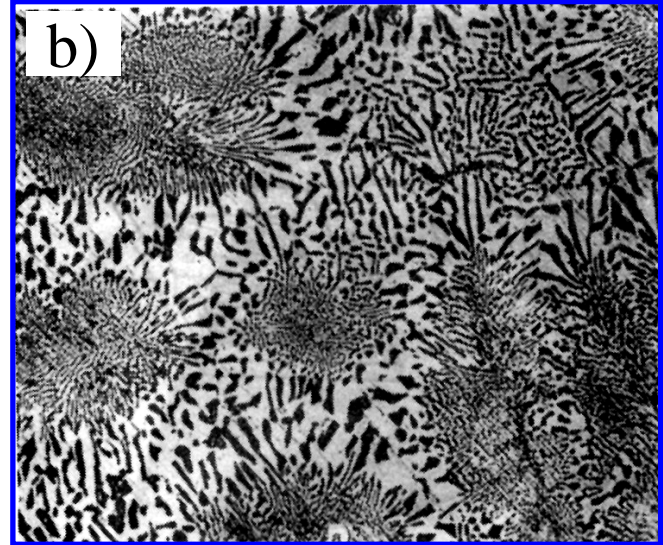
金属型—非金属型
(不规则型共晶体)

针状
片状
球状
骨骼状
...

THE END



Pb-Sn共晶体（层片状）



Cu-Ag共晶体（层片状）

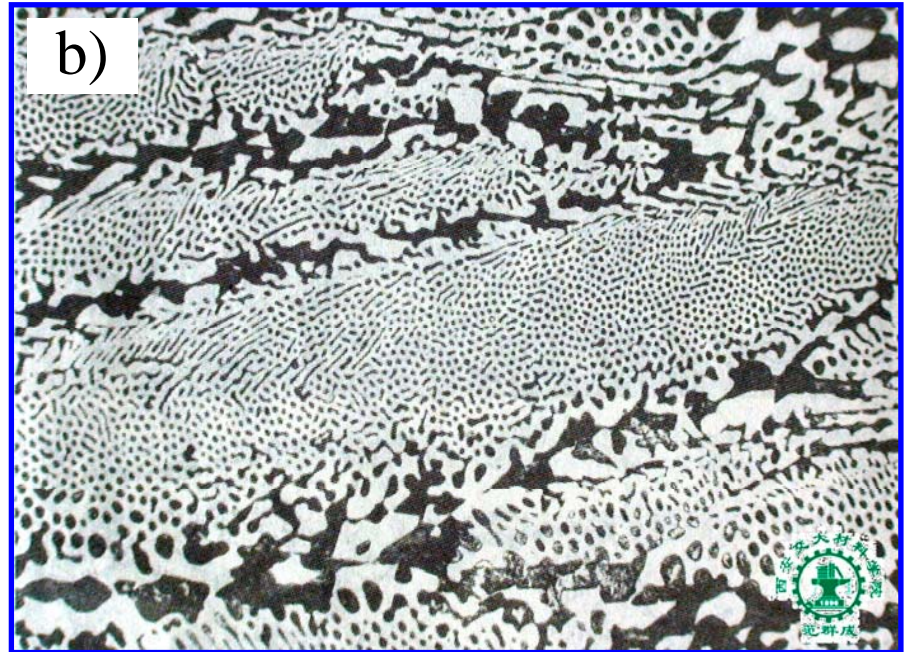


Zn-Mg共晶体（螺旋状）

THE END

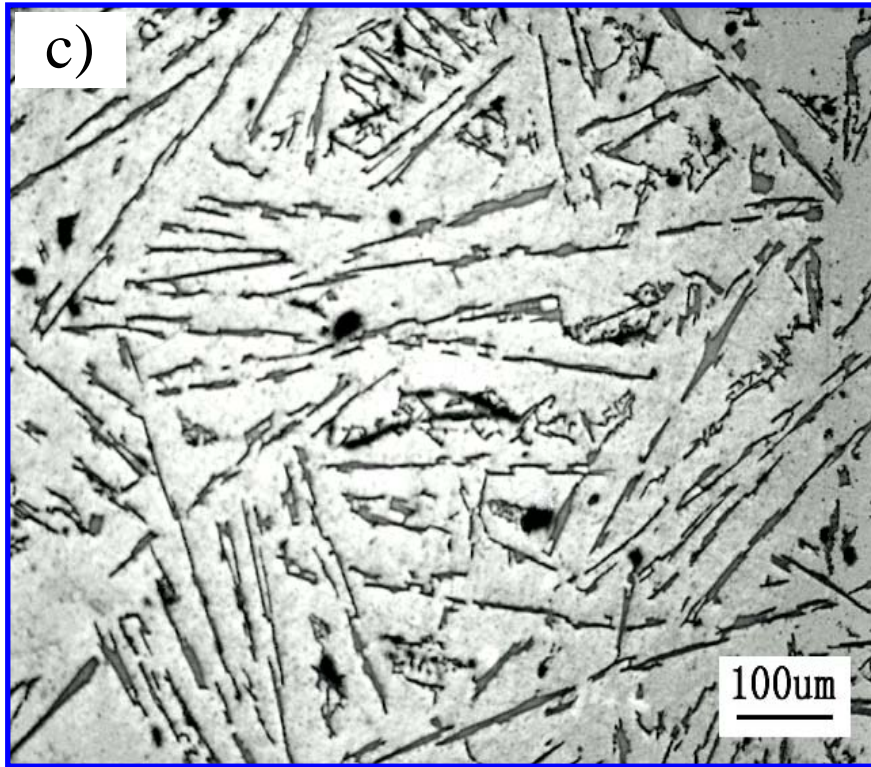


Fe-石墨共晶体（片状）

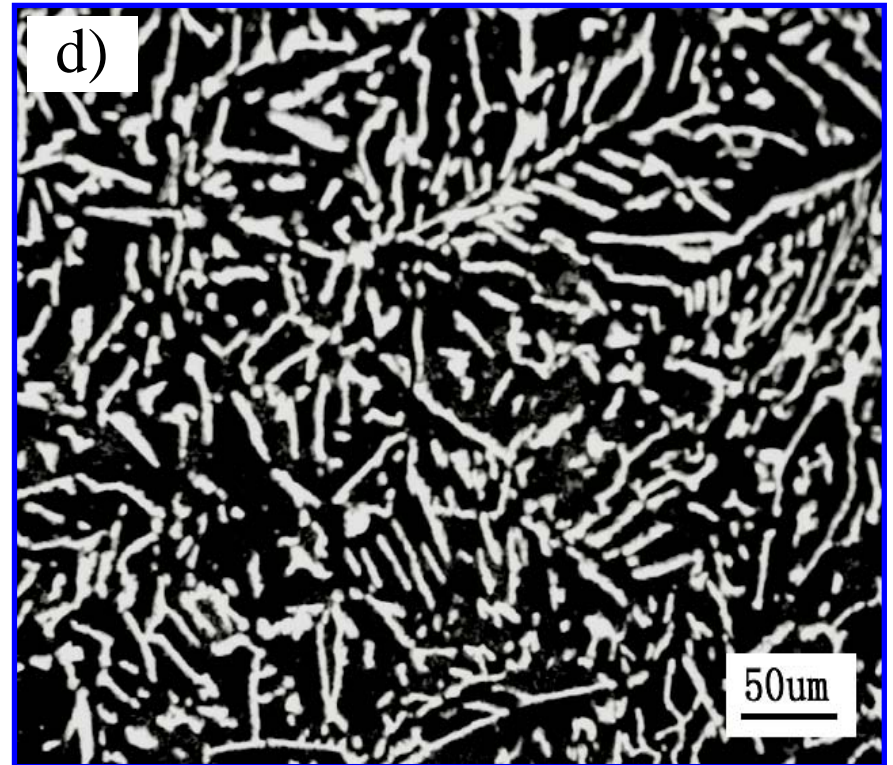


Fe-Fe₃C共晶体（球状）

THE END



Al-Si共晶体（针状）

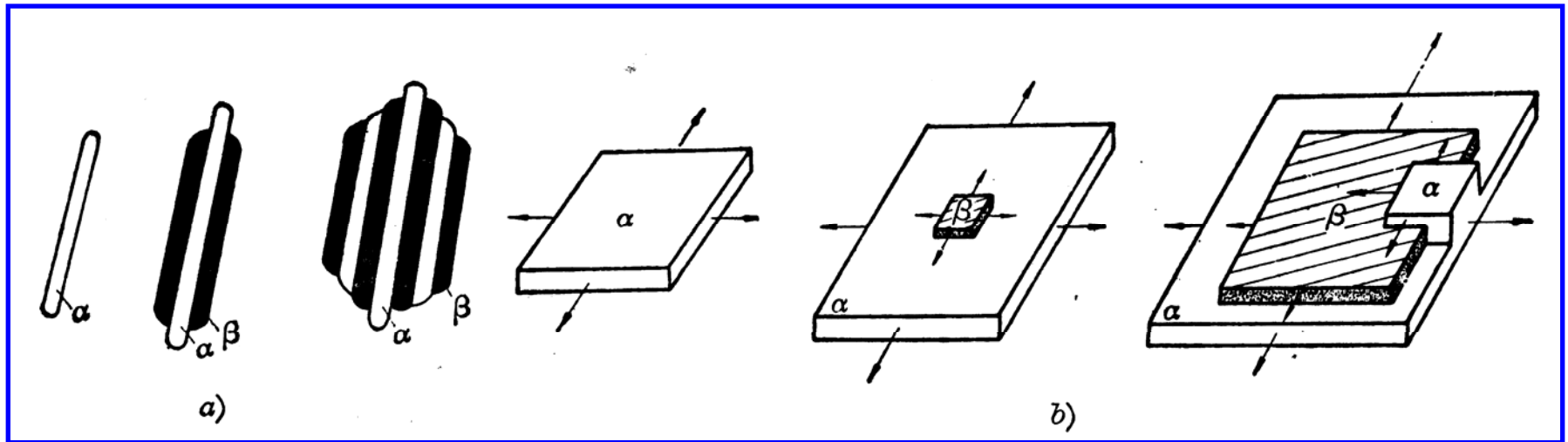


Pb-Sb共晶体（骨骼状）

一、共晶体的形核及生长

1. 共晶体的形核 (以层片状共晶为例)

按照搭桥机制两个相层片状地交替形核生长



层片状共晶体的形核与生长示意图
a) 层片状交替形核生长 b) 搭桥机制

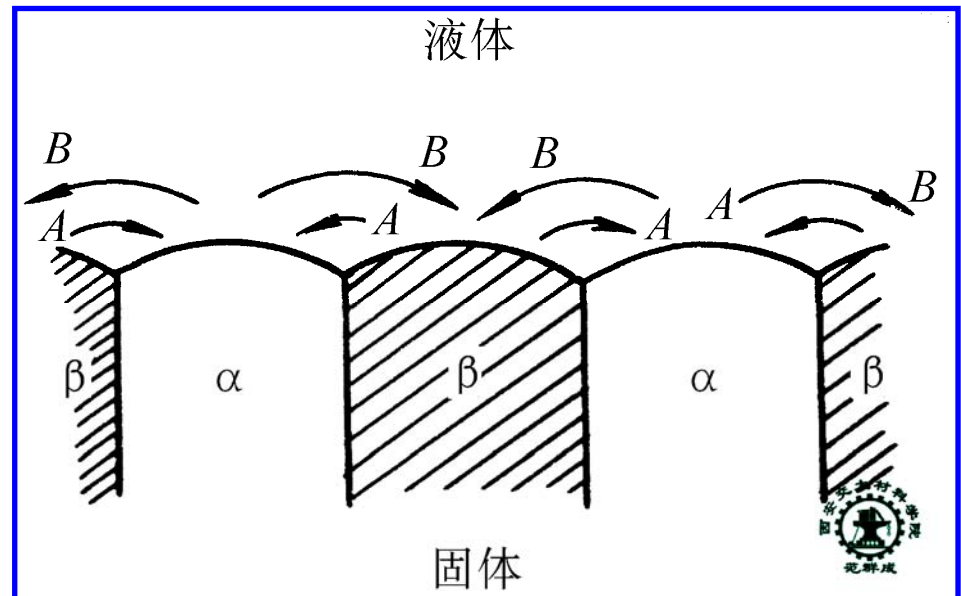
THE END

2. 共晶体的生长 (以层片状共晶为例)

1) 金属—金属型共晶体的生长

两个相的S/L界面构造相同（微观粗糙界面），生长方式相同（垂直生长），生长所需动态过冷度均较小（ $0.01 \sim 0.05^\circ$ ）。故两相通过 S/L 界面前沿原子间的近程横向扩散而并排垂直地“协同”生长

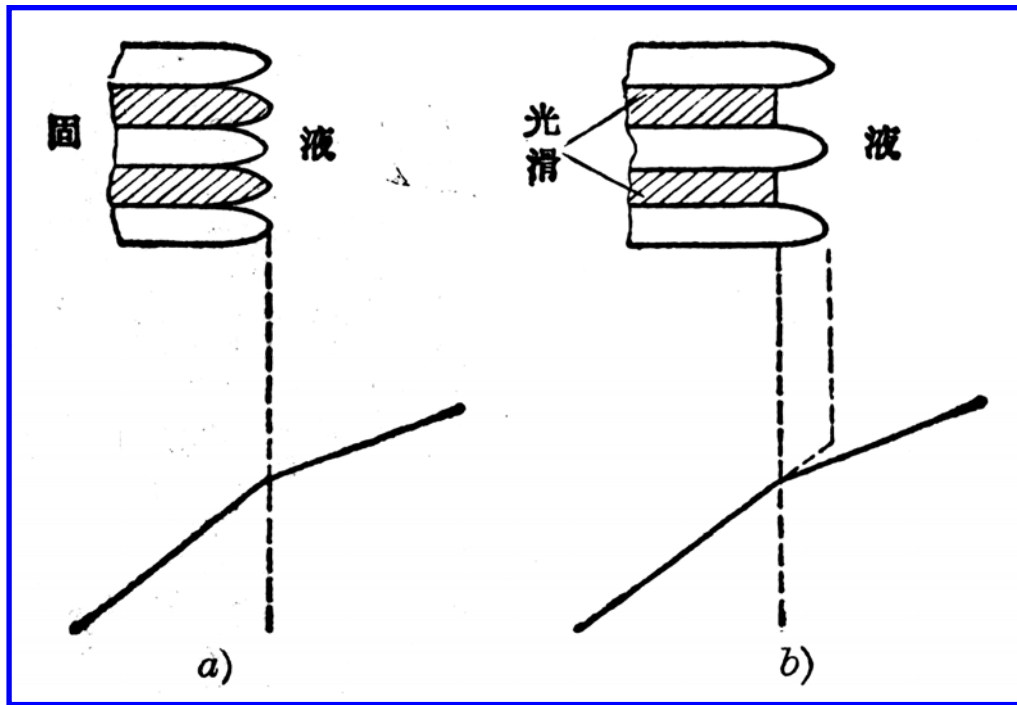
金属—金属型共晶体生长时的横向扩散示意图



THE END

2) 金属—非金属型共晶体的生长

两个相的S/L界面构造不同, 生长方式不同, 生长所需动态过冷度相差明显. 故金属型相超前而“自由”生长



两种共晶的结晶前沿

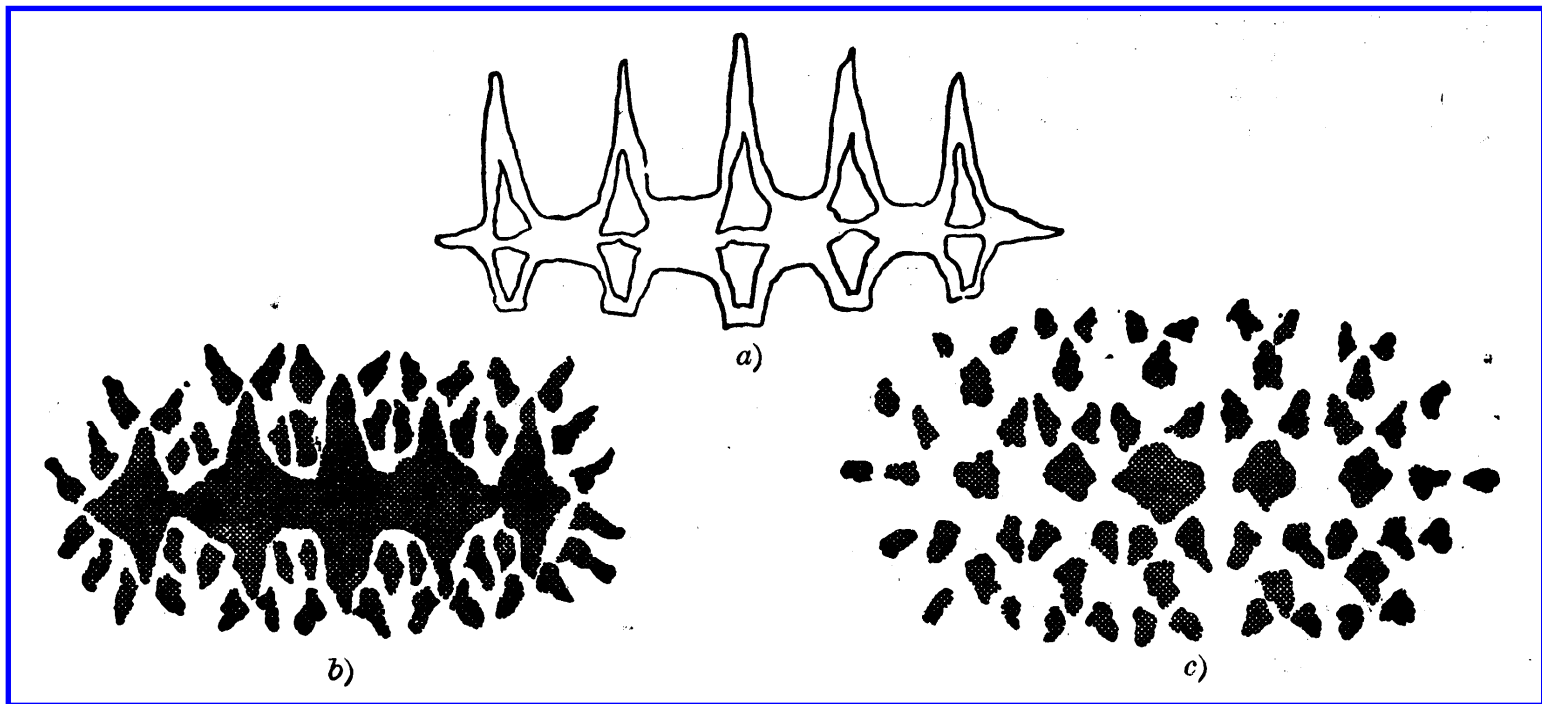
a) 金属—金属型共晶 b) 金属—非金属型共晶

THE END

三、先共晶相的形态

先共晶相的形态主要取决于它的属性

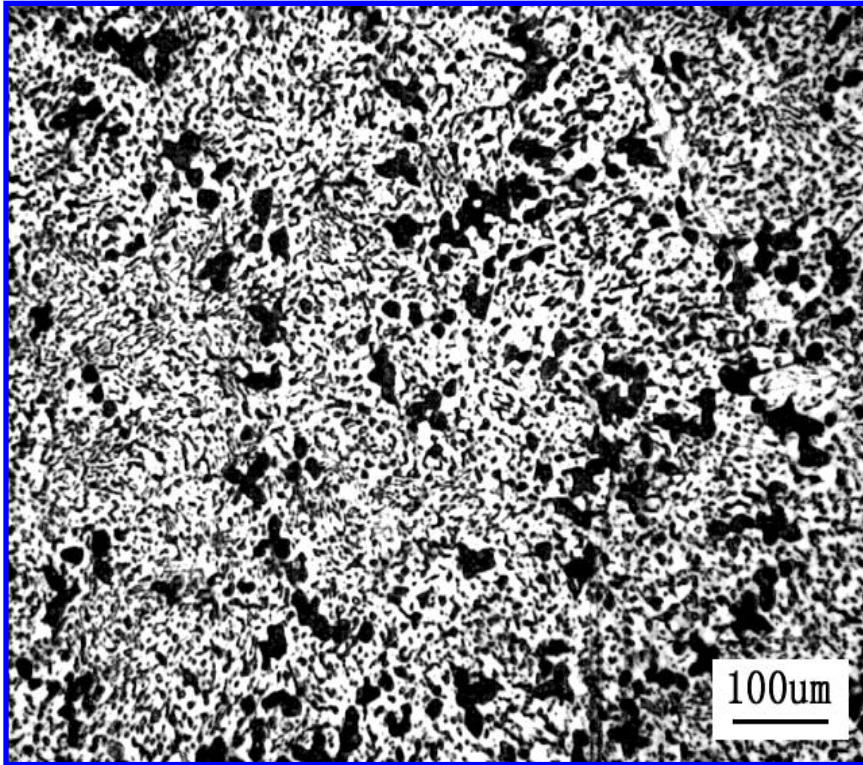
先共晶相 { 金属型：树枝状
非金属型：规则多面体



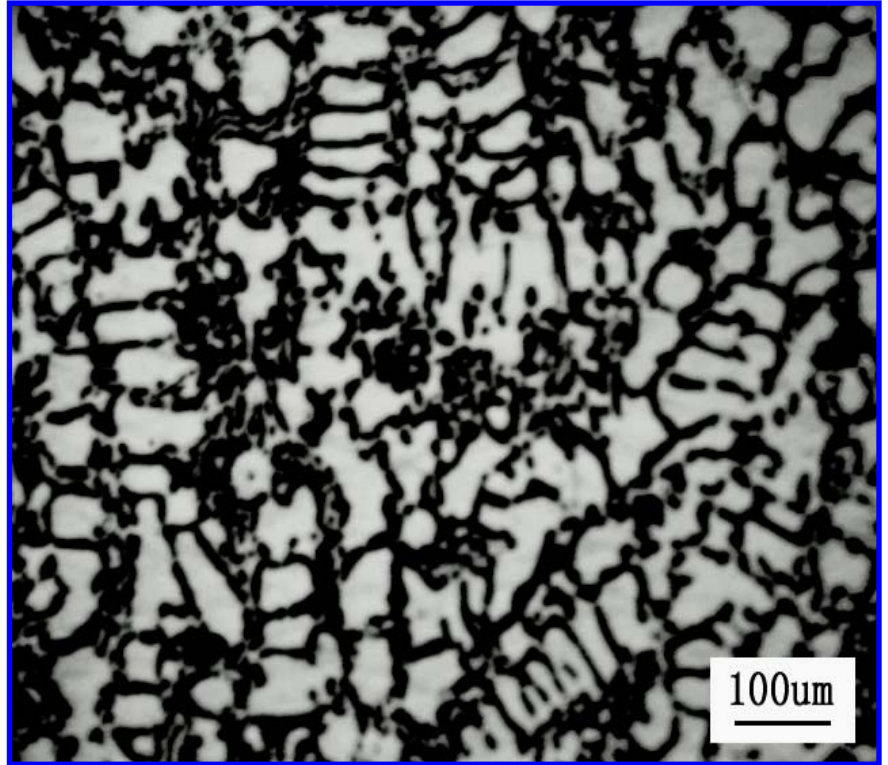
树枝晶截面示意图

a) 树枝晶 b) 截过枝晶的主干 c) 截过枝晶的分枝

THE END



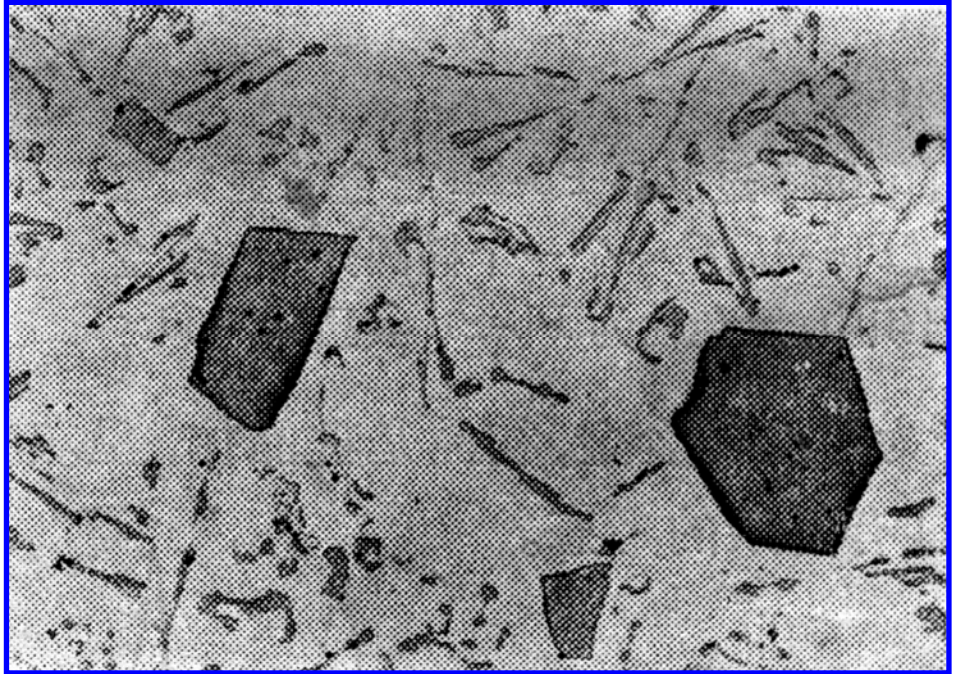
Pb-Sn亚共晶组织
(树枝状先共晶相)



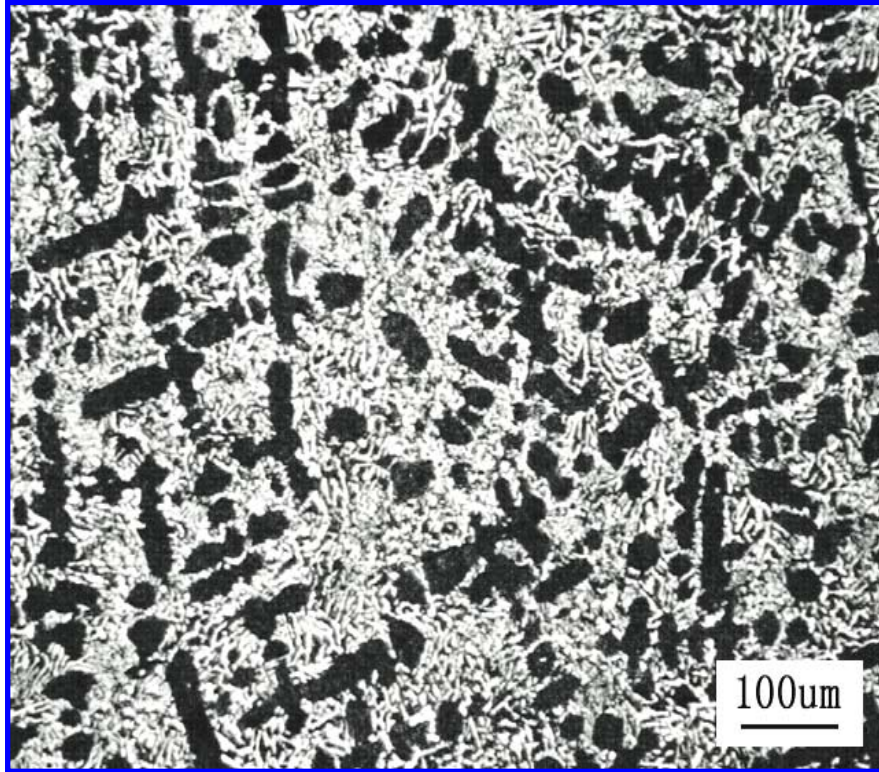
Pb-Sn过共晶组织
(树枝状先共晶相)



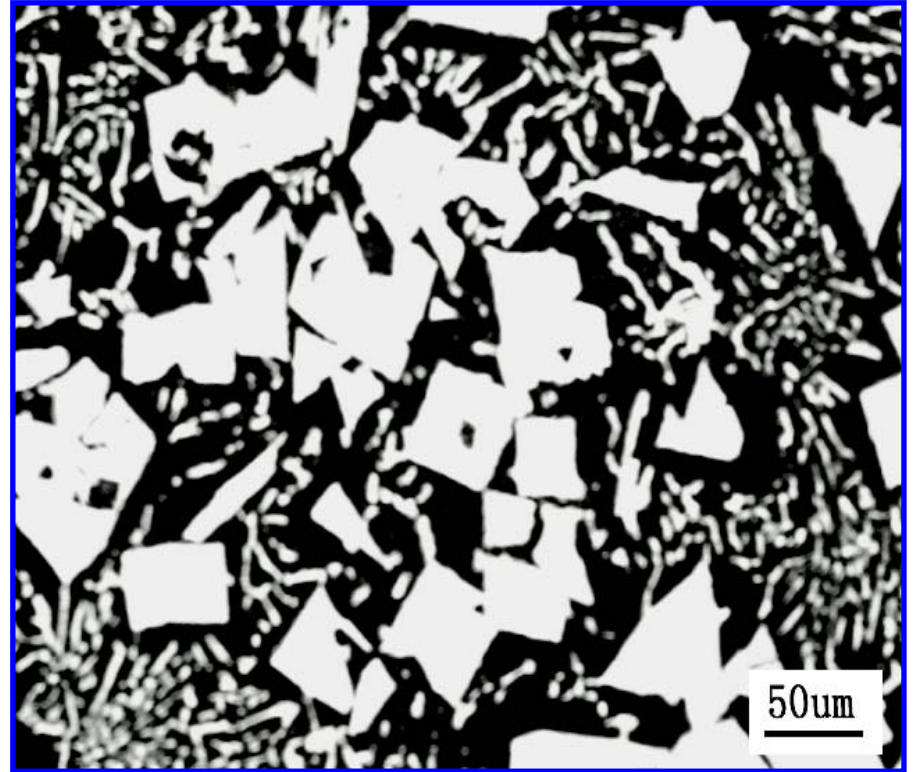
Al-Si亚共晶组织
(树枝状先共晶相)



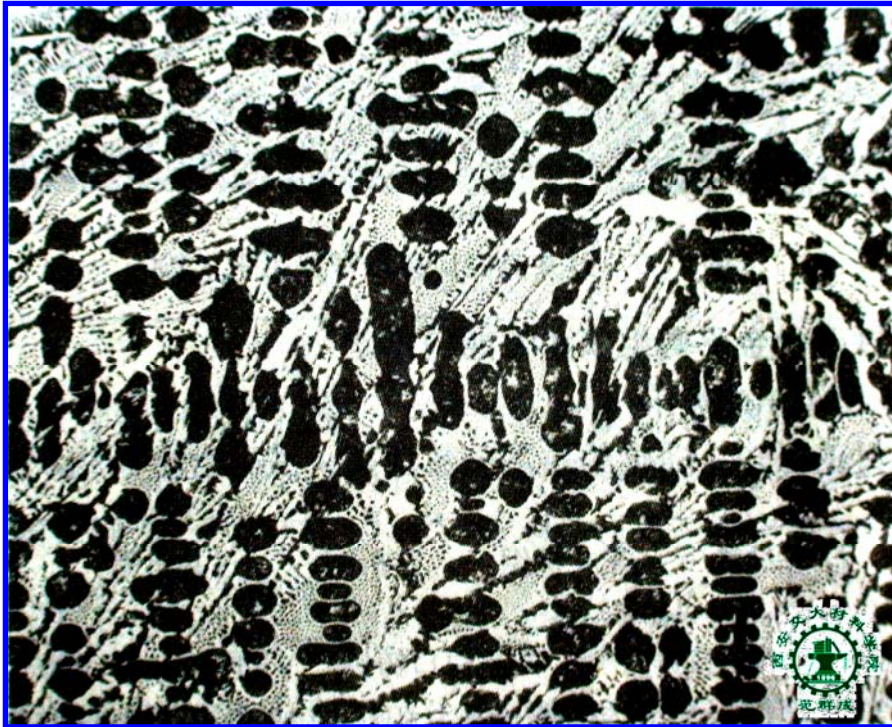
Al-Si过共晶组织
(多边形先共晶相)



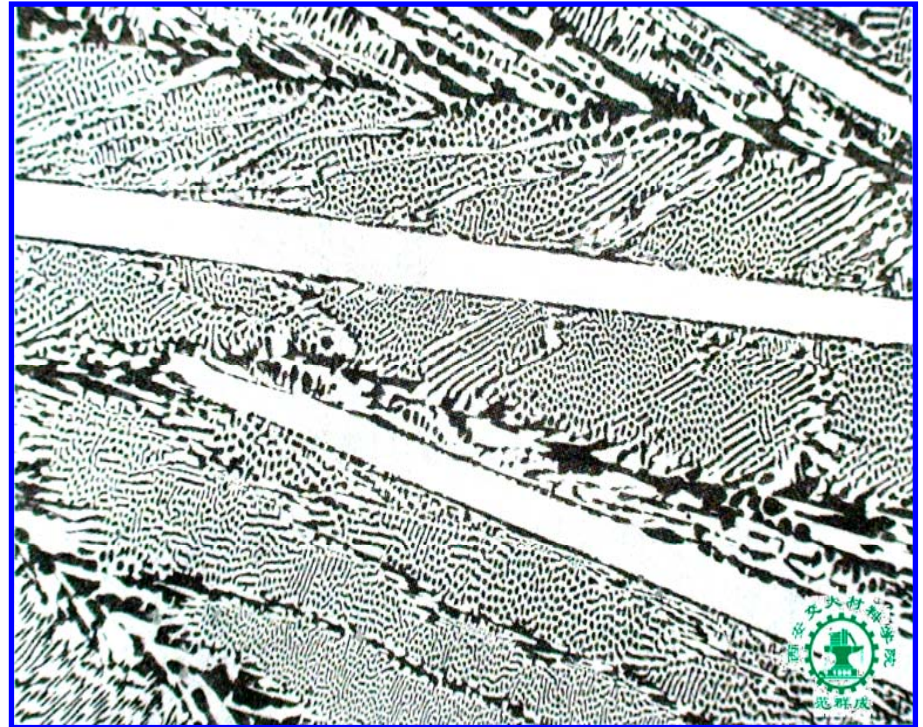
Pb-Sb亚共晶组织
(树枝状先共晶相)



Pb-Sb过共晶组织
(树枝状先共晶相)



亚共晶白口铸铁的
室温组织($\times 250$)



过共晶白口铸铁的
室温组织($\times 100$)

THE END

第五节 制造工艺与凝固组织

PROCESSING TECHNOLOGY AND STRUCTURE OF SOLIDIFICATION

铸锭与铸件的凝固组织与偏析

连续铸造和熔化焊的凝固组织

THE END

一、铸锭和铸件的凝固组织与偏析

1. 凝固组织

表层细晶区

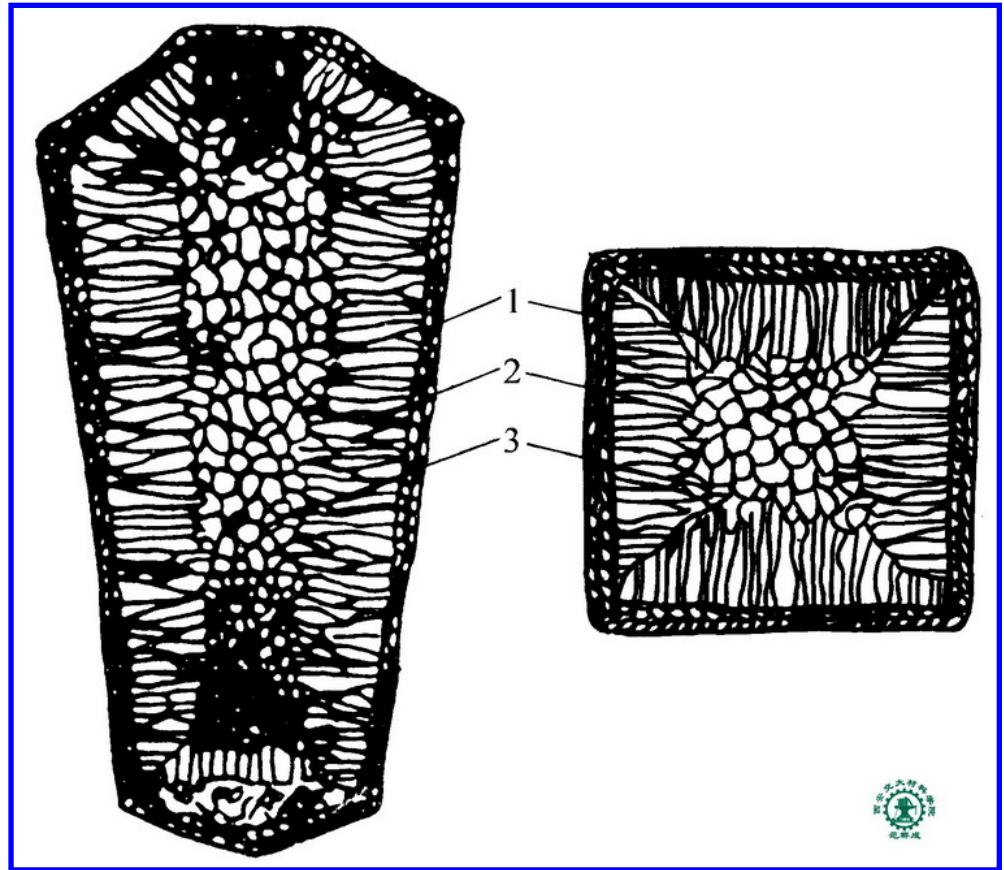
——快冷

柱状晶区

——定向散热

中心等轴晶区

——非定向缓冷



镇静钢锭宏观组织示意图

1—表层细晶区 2—柱状晶区

3—中心等轴晶区

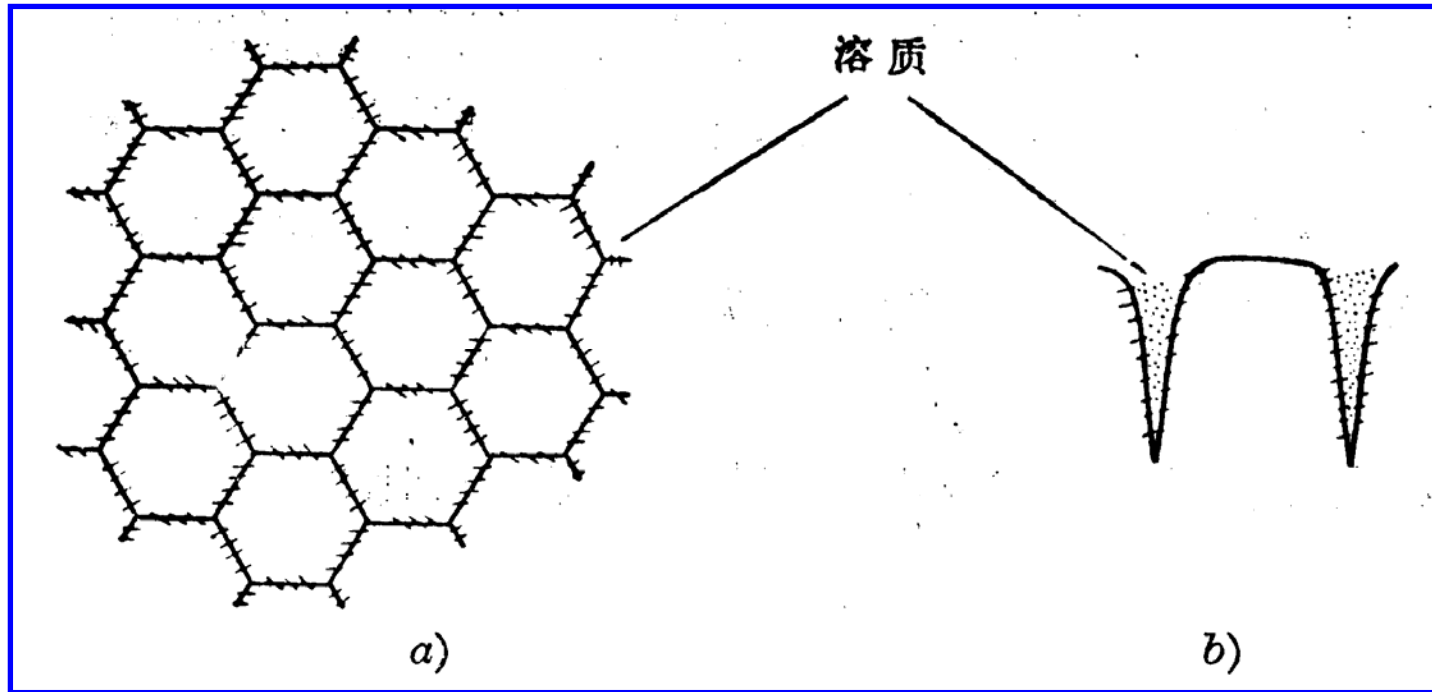
THE END

2. 偏析

- 1) 宏观偏析——工件尺度范围内的成分不均匀
- (1) 正常偏析——假定合金的平衡分配系数小于1，先凝固的外层中溶质含量比后凝固的内层低
- (2) 反偏析——假定合金的平衡分配系数小于1，先凝固的外层中溶质含量反而比后凝固的内层为高。
铸件中心溶质浓度较高的液体沿着柱状晶之间的“渠道”吸至(压至)铸件的外层
- (3) 比重偏析——组成相与熔液之间比重的差别所引起的一种宏观偏析

THE END

- 2) 显微偏析—晶粒尺度范围的成分不均匀. 可通过扩散退火加以消除
- (1) 胞状偏析—假定合金的平衡分配系数小于 1, 胞壁处溶质浓度高于胞内.

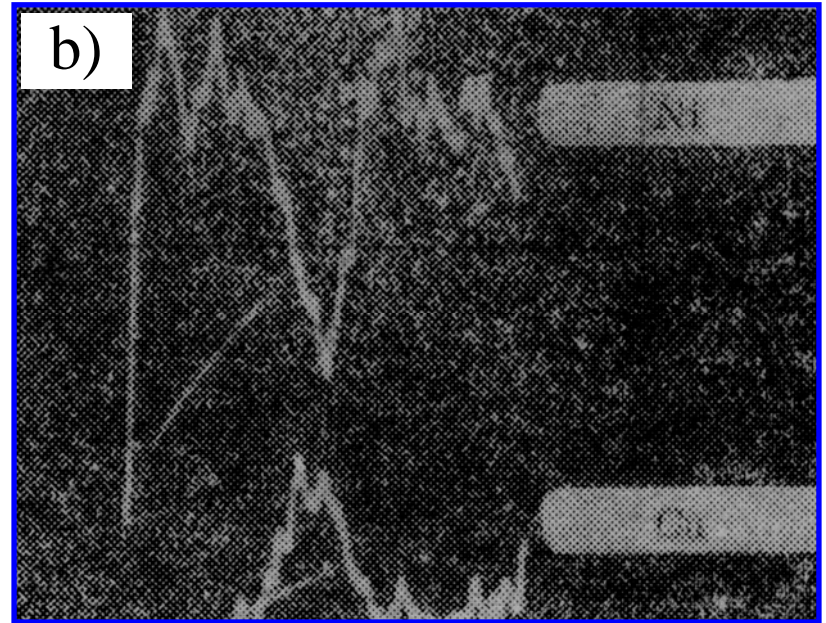
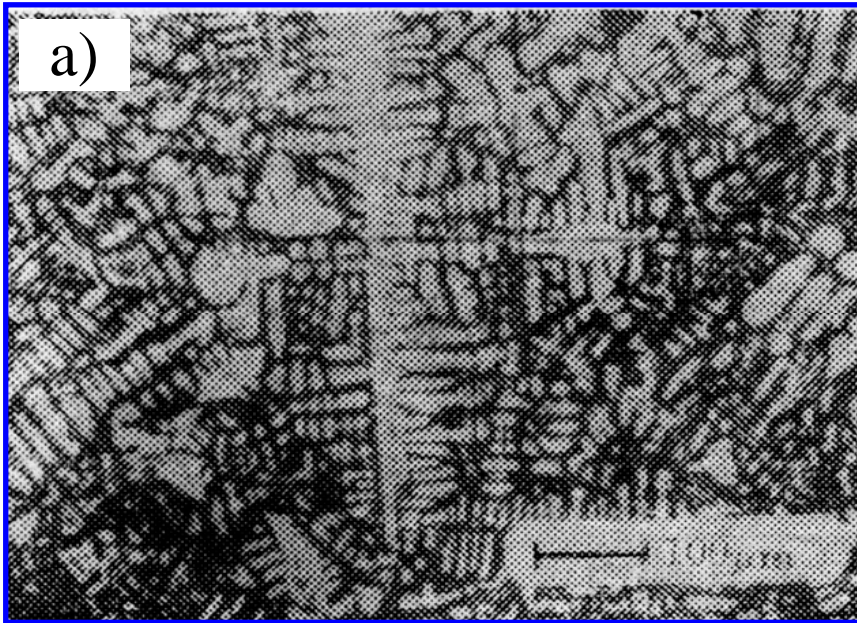


胞状生长时溶质分布示意图 a) 横断面 b) 纵断面

THE END

(2) 枝晶偏析—合金不平衡凝固时，固溶体生长成树枝状，先凝固的枝干部分高熔点组元含量高于后凝固的枝间部分

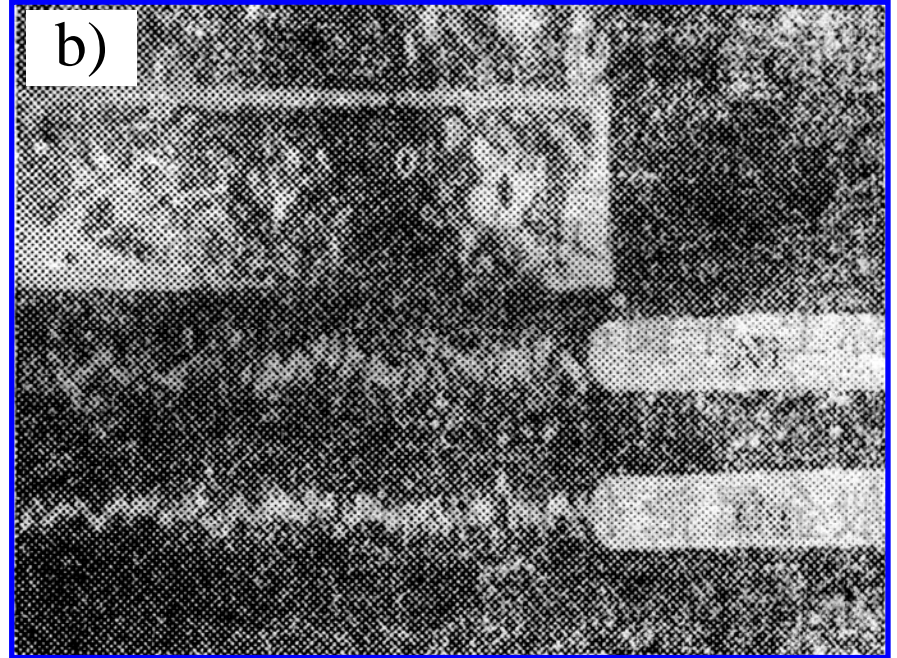
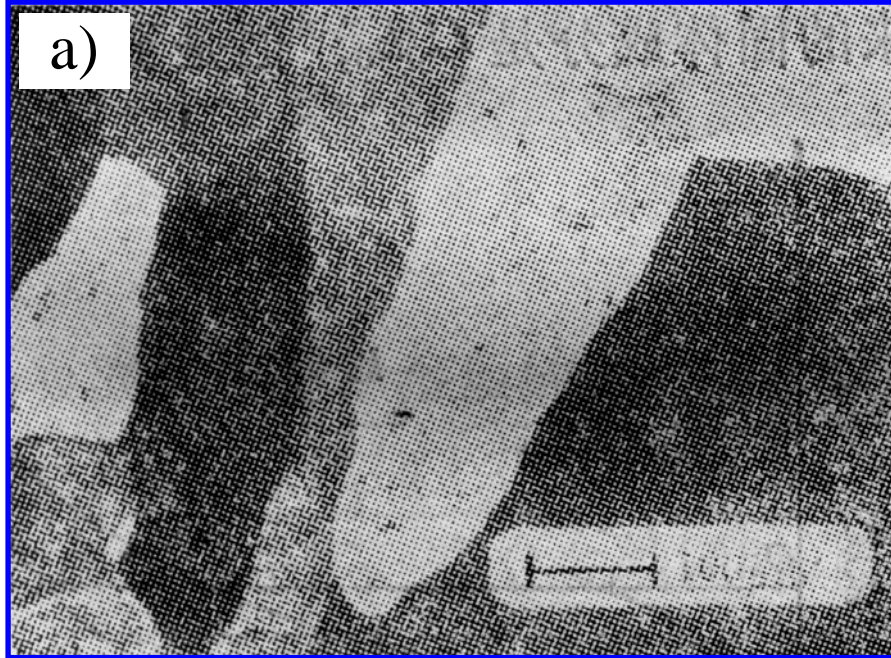
凝固速度越快、固溶体扩散速度越慢、相图中S/L相线水平距离越大，枝晶偏析越严重



Cu-Ni合金的铸态组织与微区成分分析

a) 铸态组织 b) 微区成分分析

THE END



经扩散退火后的Cu-Ni合金组织与微区成分分析

a) 经扩散退火后的组织 b) 微区成分分析

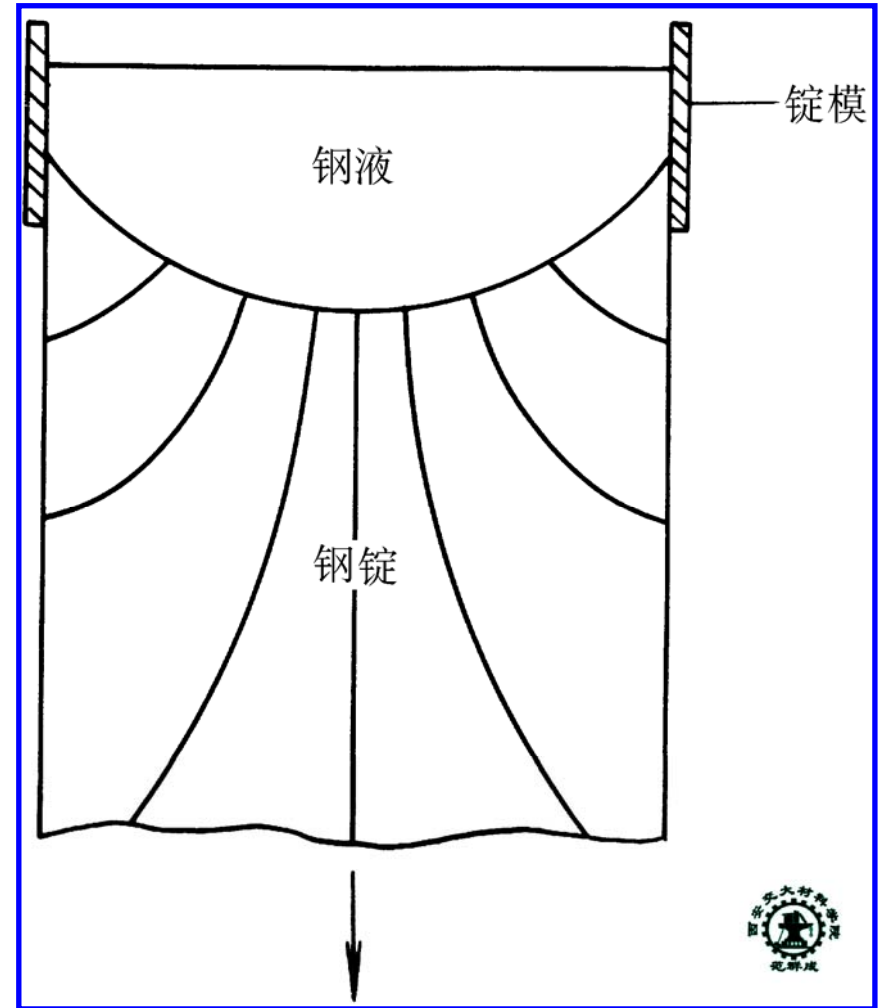
THE END

二、连续铸造和熔化焊的凝固组织

1. 连续铸造的组织

基本上是柱状晶

无缩孔、疏松



连续铸造的钢锭组织

THE END

2. 熔化焊的组织

与连续铸造组织类似

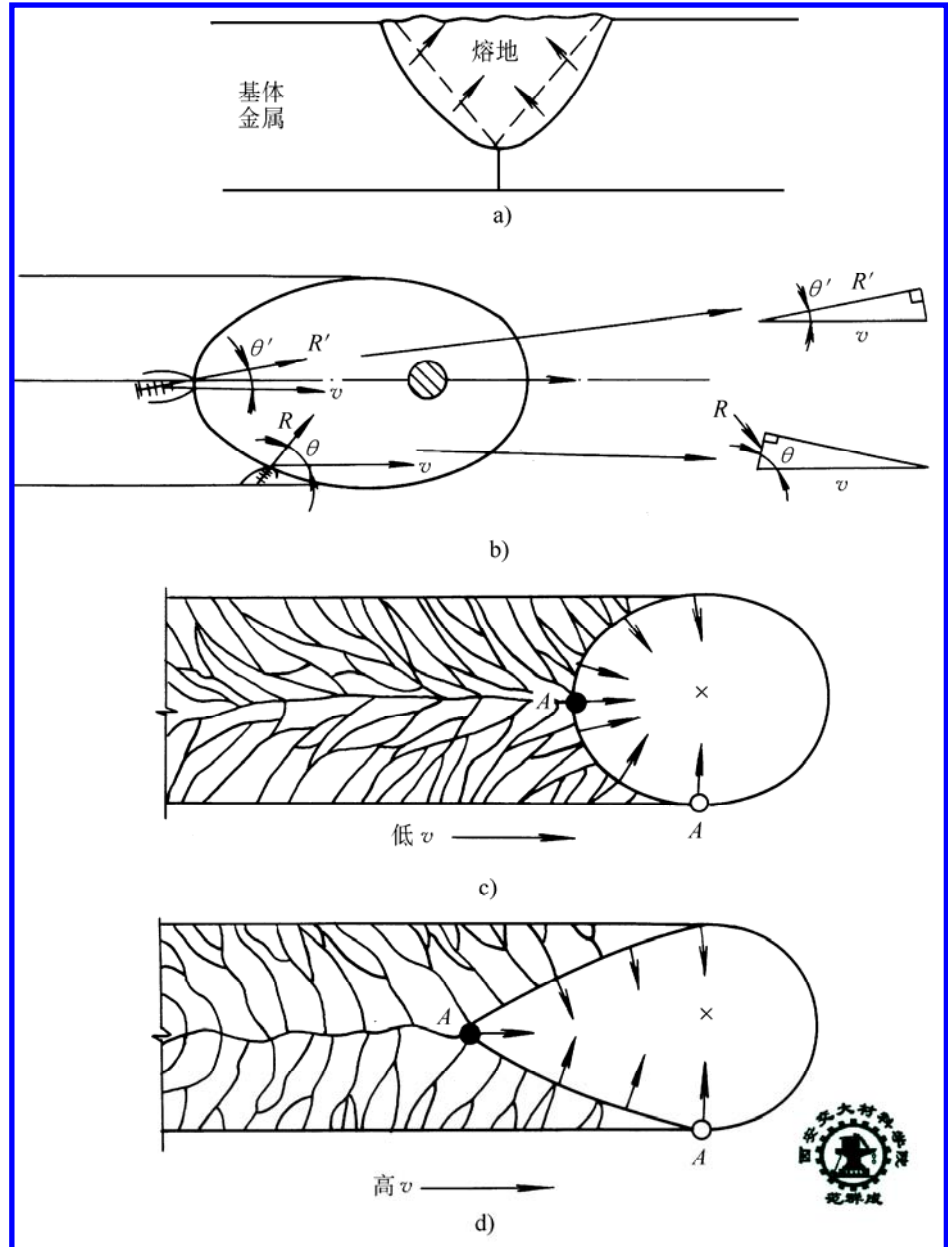
熔化焊的组织

a) 熔池的冷却

b) 焊接时的等温线

c) 低焊速时的组织

d) 高焊速时的组织



THE END

第六节 用凝固法材料的制备技术

PROCESSING TECHNOLOGY OF MATERIALS BY SOLIDIFICATION

区域提纯

制备单晶

用快速冷凝法制备金属玻璃

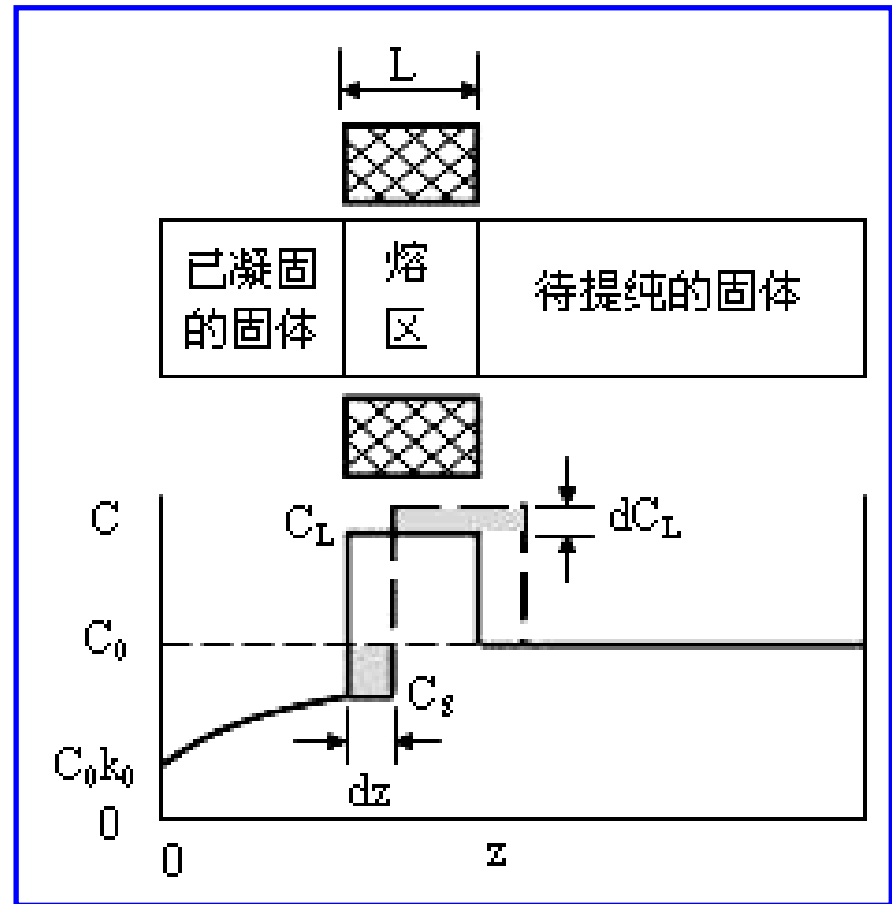
定向凝固

THE END

一、区域提纯

1. 区域提纯原理

对溶质浓度为 C_0 的固溶体棒，用长度为 L 的感应加热器从其一端到另一端进行局部熔化，凝固过程随之顺序进行。当平衡分配系数 $k_0 < 1$ 时，棒的始端得到提纯，溶质原子被“驱赶”到终端



THE END

2. 第 1 次提纯后的溶质分布方程

设凝固时固相无扩散、液相完全混合。
根据质量守恒，图中两阴影区面积相等。

建立微分方程：

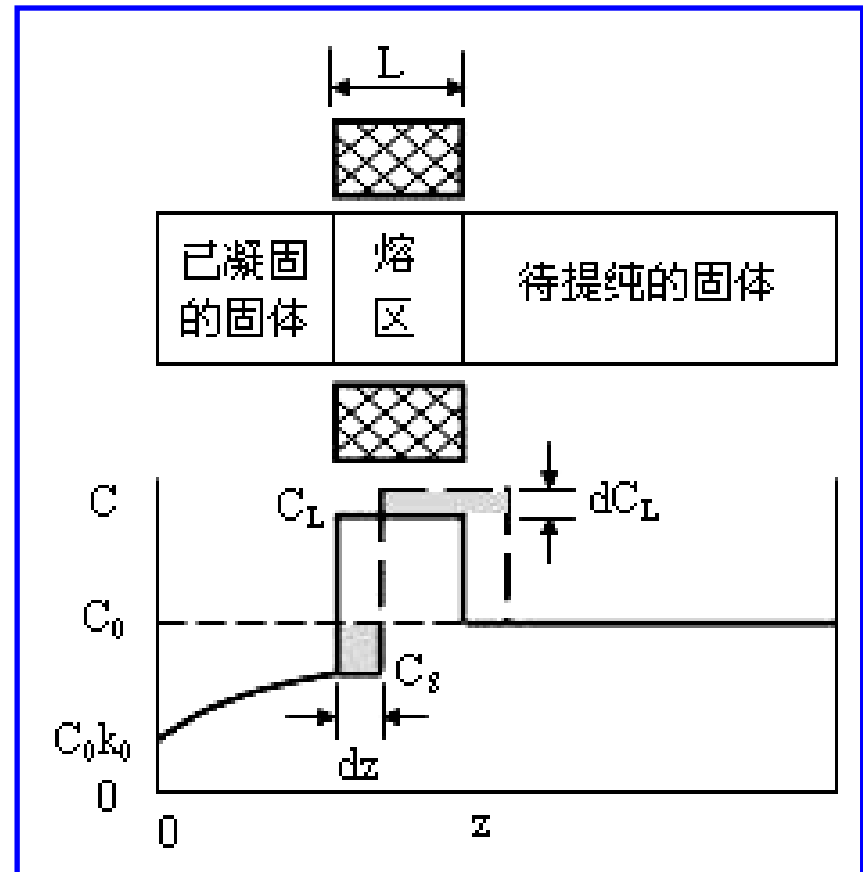
$$(C_0 - C_s)dz = LdC_L = Ld\left(\frac{C_s}{k_0}\right)$$

整理化简为：

$$\frac{k_0}{L}dz = \frac{1}{C_0 - C_s}dC_s$$

求解微分方程：

$$\frac{k_0}{L} \int_0^z dz = \int_{C_0 k_0}^{C_s} \frac{1}{C_0 - C_s} dC_s$$



得， 第 1 次提纯后的溶质分布方程

$$C_s(z) = C_0 \left[1 - (1 - k_0) \exp\left(-\frac{k_0 z}{L}\right) \right]$$

式中，

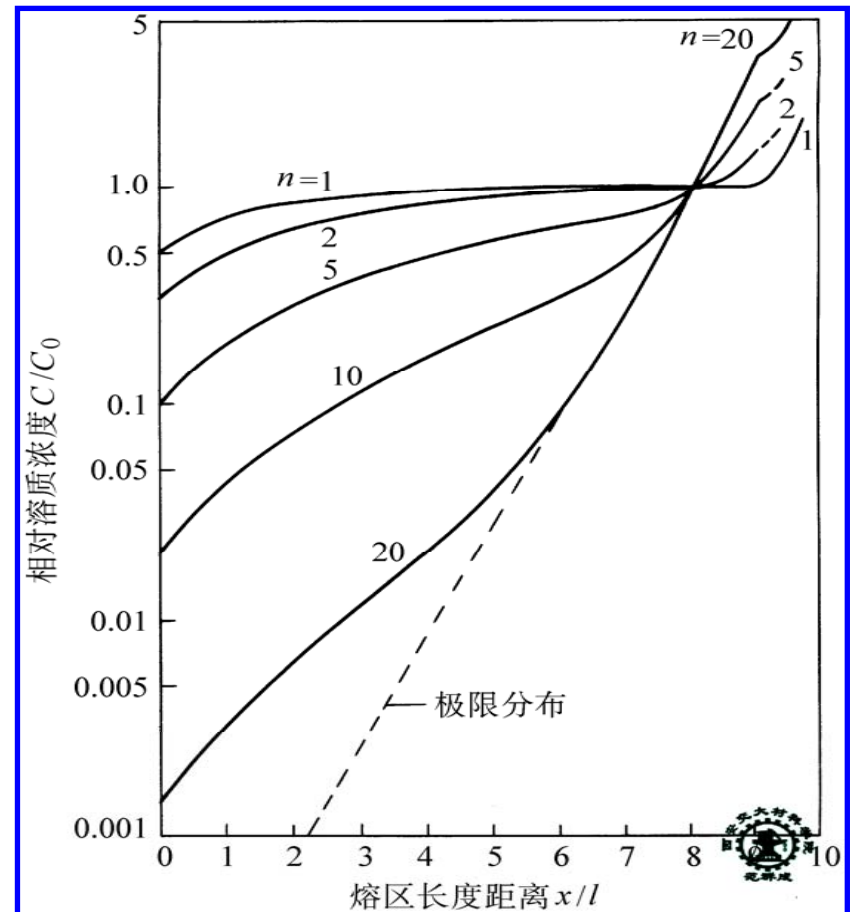
C_0 — 棒中平均浓度

k_0 — 平衡分配系数

L — 加热器长度

z — 至棒始端距离

多次重熔的溶质分布
($k_0 = 0.5$, $l = 1/10$ 试样长)



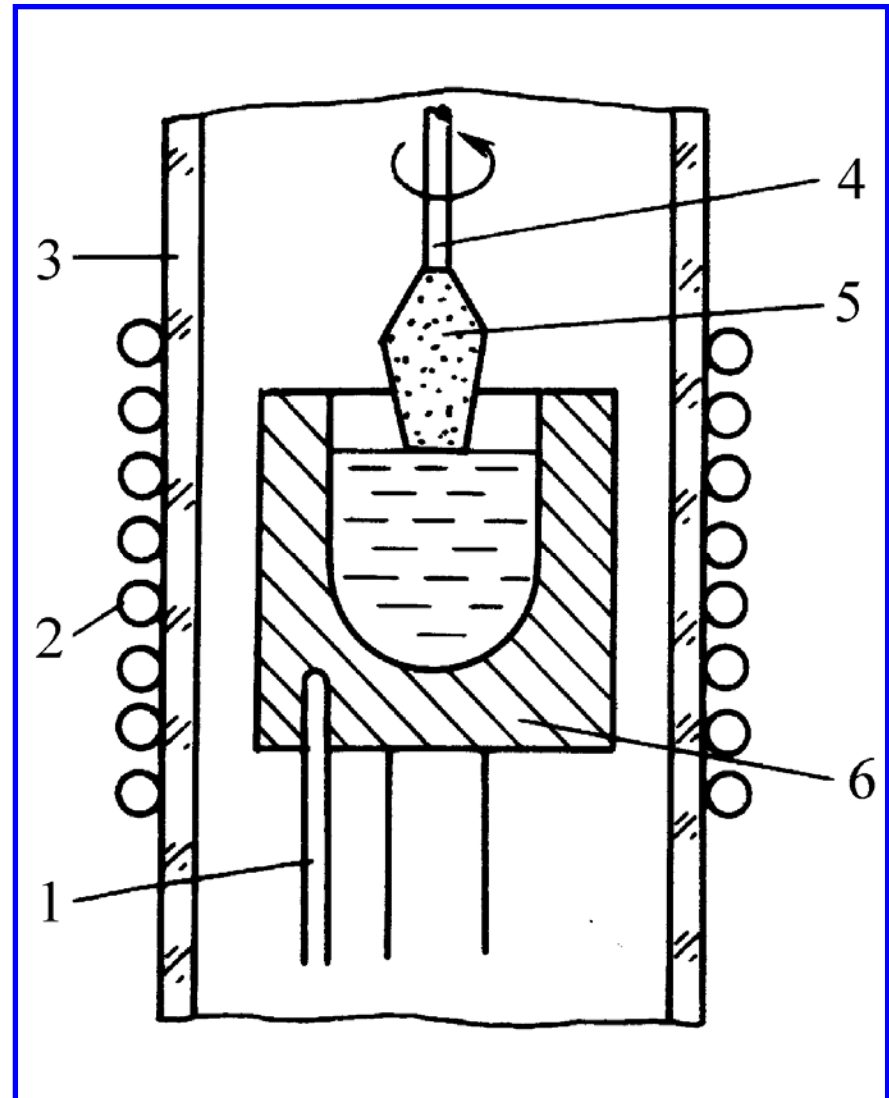
THE END

二、制备单晶

1. 坩埚直拉法

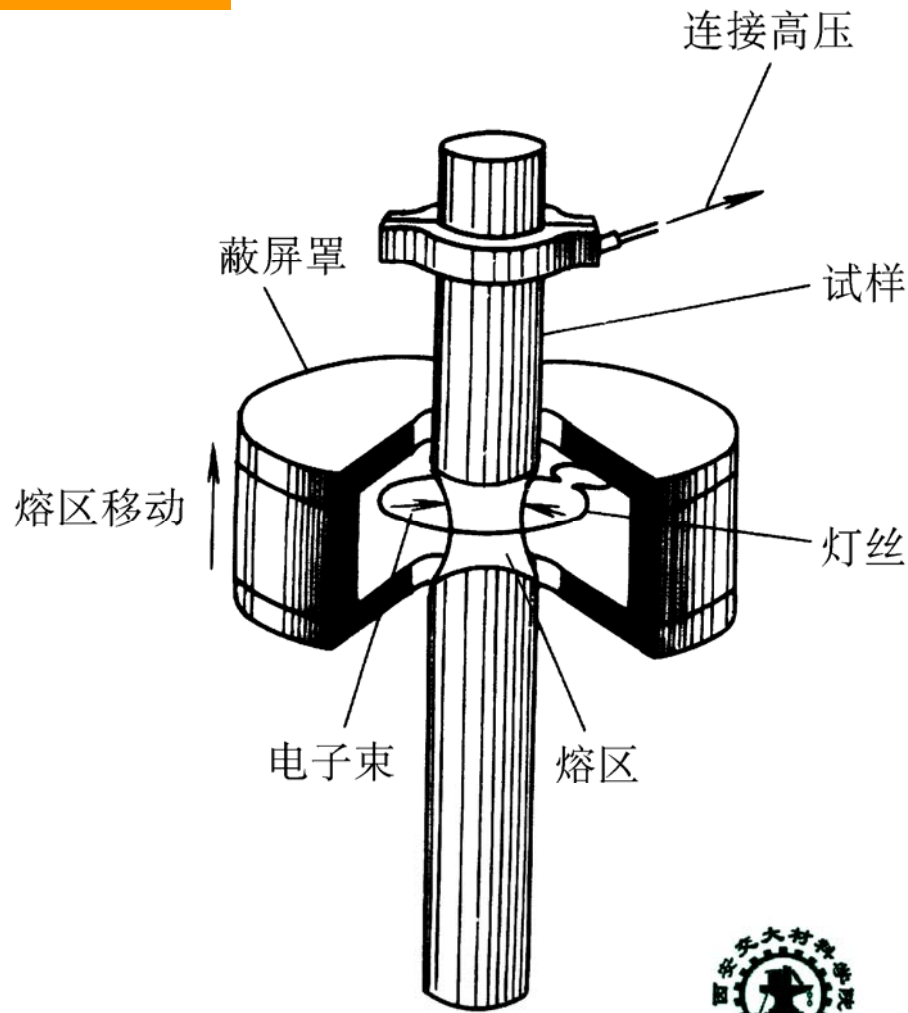
坩埚直拉法制备单晶

- 1— 热电偶
- 2— 感应线圈
- 3— 石英管
- 4— 籽晶
- 5— 晶体
- 6— 坩埚



THE END

2. 悬浮区熔化法



悬浮区熔化法制备单晶



THE END

三、用快速冷凝法制备金属玻璃

1. 金属玻璃

—非晶态金属

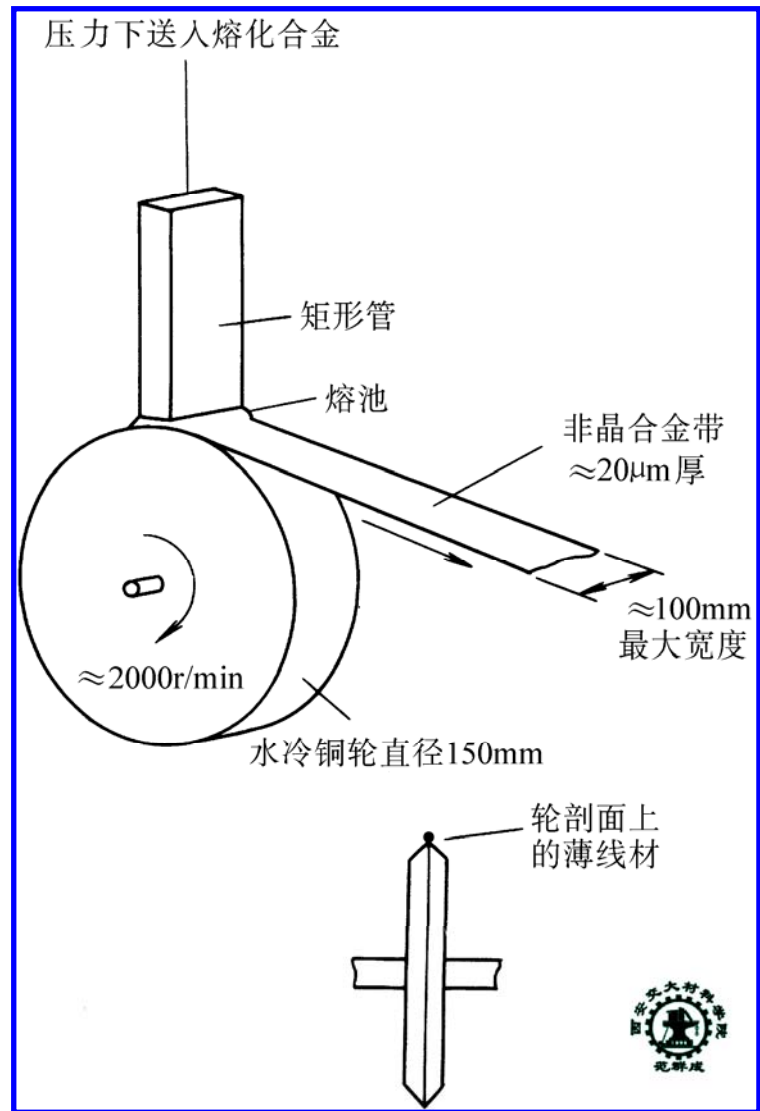
2. 制备工艺

冷却速度:

$$10^5 - 10^6 \text{ K/s}$$

合金成分: 特殊设计

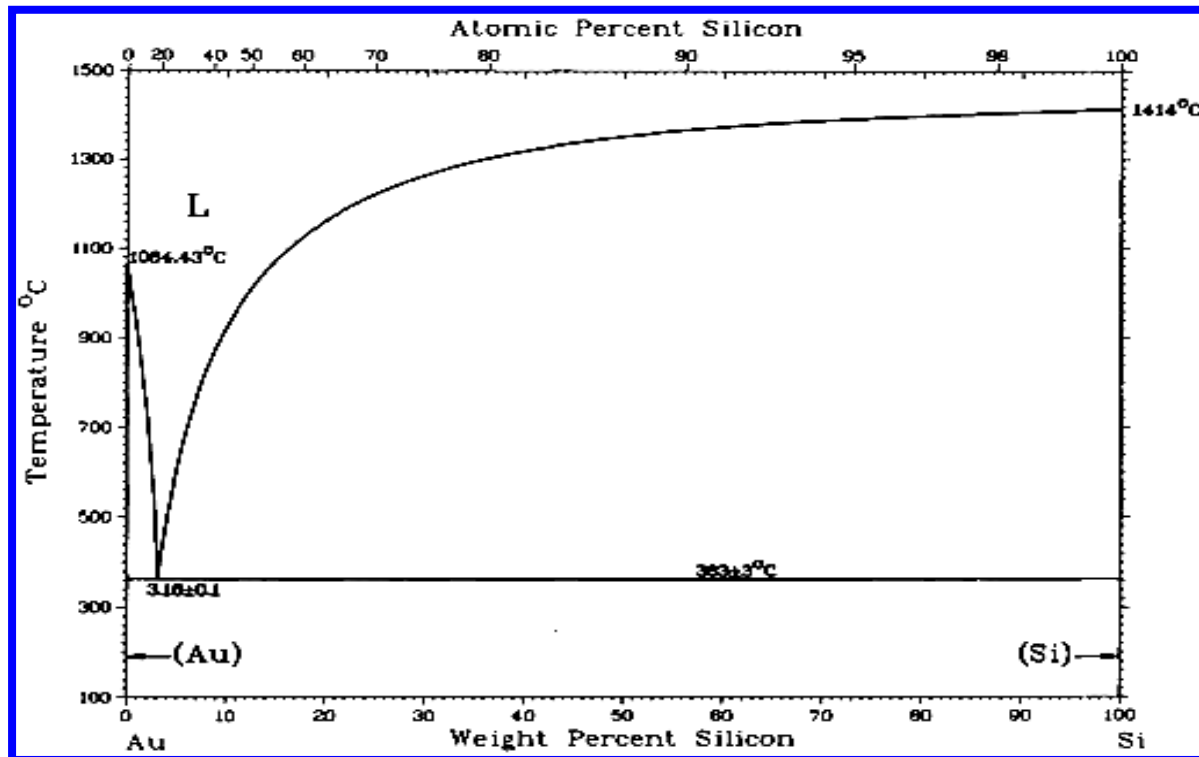
快速冷凝制备
金属玻璃装置



THE END

3. 合金成分设计的一般原则（以Au-Si为例）

80%金属+20%亚金属（原子百分比）
降低熔点，以利快冷
增大晶格常数，不利于结晶
增大晶格畸变，不利于结晶



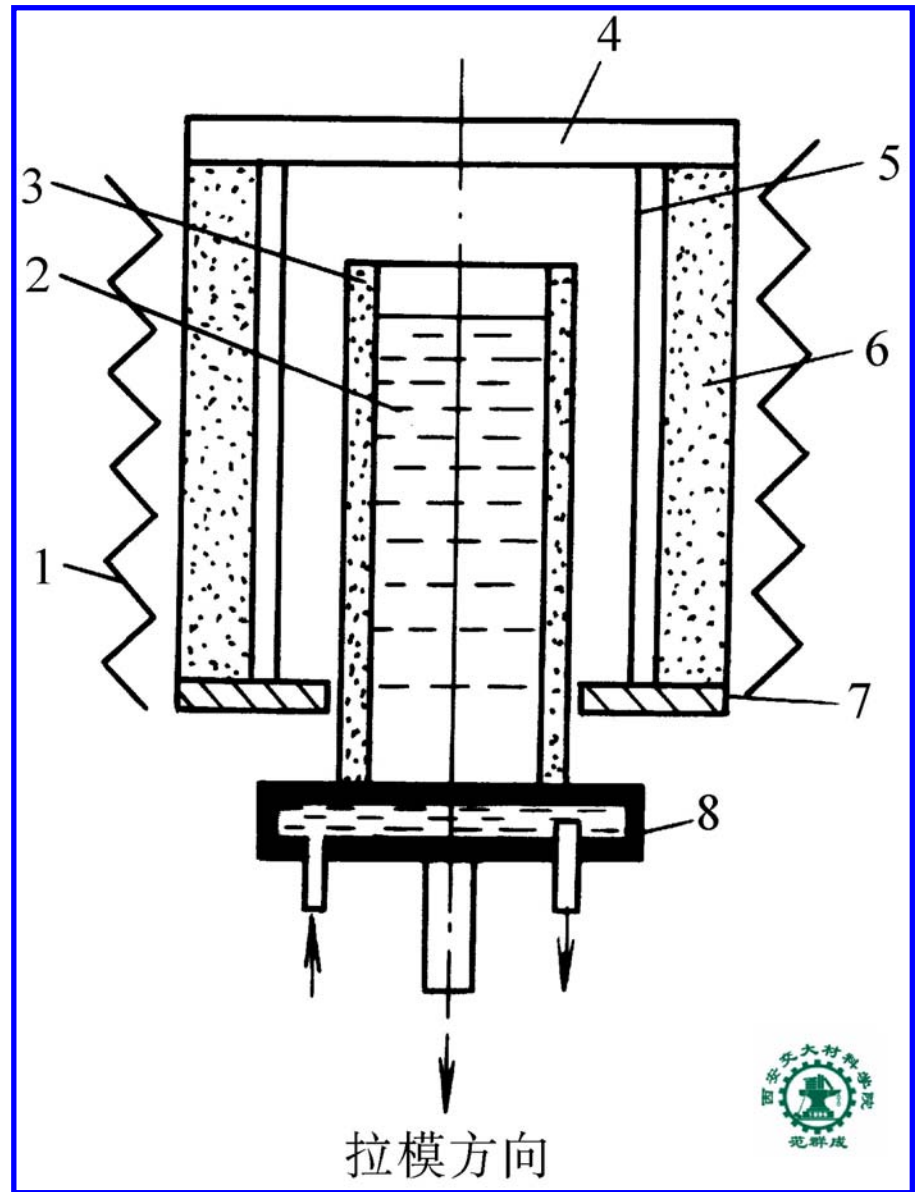
THE END

四、定向凝固

1. 定向凝固工艺

定向凝固装置

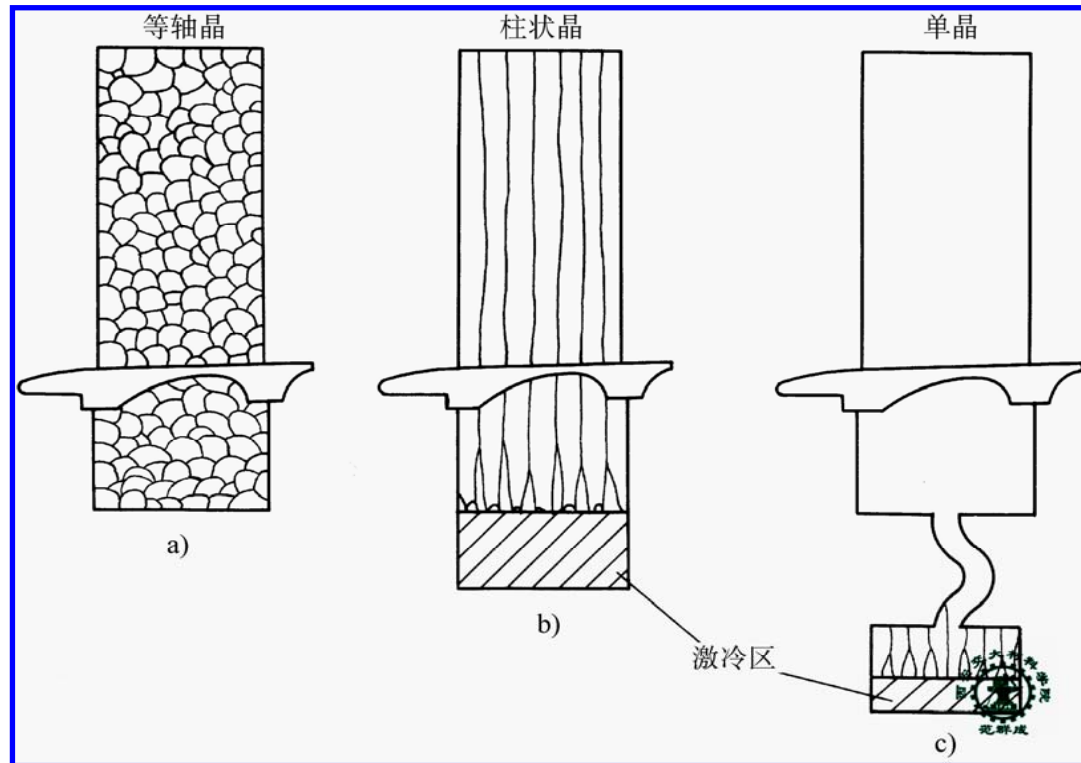
- 1— 加热体
- 2— 液态金属
- 3— 铸型
- 4— 绝缘盖板
- 5— 均热层
- 6— 绝热层
- 7— 隔热板
- 8— 水冷铜板



2. 定向凝固组织及性能

柱状晶：特定方向上的优异性能

单晶体：避免晶界的有害作用



燃气轮机叶片的制造 a) 普通浇注凝固—等轴多晶组织；
b) 定向凝固—柱状晶组织； c) 定向凝固—单晶组织