

# 第五章

## 凝固

### (Solidification)

掌握凝固规律的重要性；  
本课程第一次与实际工艺打交道；产品制备的第一步；与解决问题直接相关。

本章将介绍的内容；  
凝固的热力学，形核长大规律，单相凝固，复相凝固，界面形貌及晶粒形态，铸锭凝固，凝固新工艺。

学完本章学生应有的能力；

- 掌握上述基本过程的理论及规律；
- 学会分析各类凝固组织的能力；
- 初步学会应用这些理论分析实际中的问题；



#### 与本章相关的参考文献与国际大师

- 1.弗莱明斯著，关玉龙等译，凝固过程，冶金工业出版社，1981。
- 2.戴维斯著，舒震等译，凝固与铸造，机械工业出版社1981。
- 3.波特，K.E.伊斯特林著，李长海、余永宁译，金属和合金中的相变 冶金工业出版社1988。
- 4.H.Boloni in Physical Metallurgy, Ed. by R.W.Cahn and P.Haasen, North-Holland Pub. 3rd edition, 477-579, 1983.
- 5.I.Minkoff, Solidification and Cast Structures, John Wiley and Sons Ltd., 1986

#### Metallurgical & Materials Transactions.

- [1] 1974. 5A. No.10. 2121-2134. **Solidification processing**. M.C.Flemings. The 1974 **Howe** Memorial Lecture-Iron and Steel Division. The Metallurgical Society of AIME
- [2] 1975. 6A. No.11. 1971-1990. **The Casting of Steel**. F.Weinberg, R.F.Mehl Medalist
- [3] 1981. 12A. No.5. 695-708. Meta-stable structure. David Turnbull. The 1980 **Campbell** Memorial lecture. ASM.
- [4] 1985. 16A. No.4. 487-502. **Perspectives on nucleation**. G.F.Pound, the R.F.Mehl Medalist. The 1984 Institute of metals lecture, The metallurgical society of AIME.
- [5] 1991. 22A. No.5. 957-982. Merton C. **Flemings**. **Behavior of metal alloys in the semisolid state**. The 1990 Edward **Campbell** Memorial Lecture, ASM International.
- [6] 1999. 30A. No.8. 1899-1912. **The challenge of quality in continuous casting processes**. J.K.Brimacombe, The 1996 Edward DeMille **Campbell** Memorial Lecture ASM International.

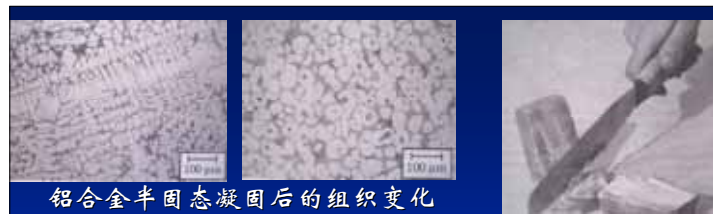


Continuous casting - steel bloom

#### Grain Structure Modelling

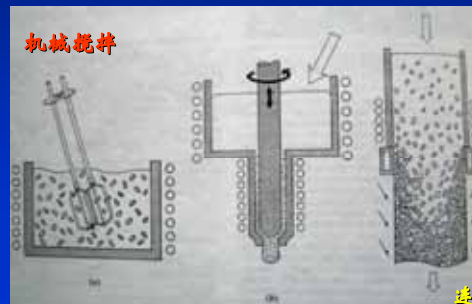


何宜柱的结果



铝合金半固态凝固后的组织变化

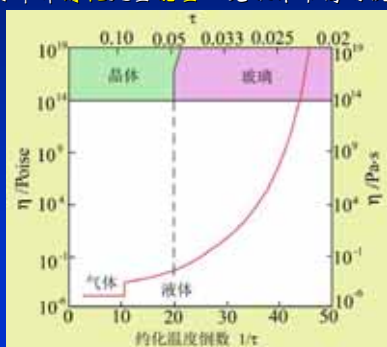
#### 机械搅拌



连铸时电磁搅拌

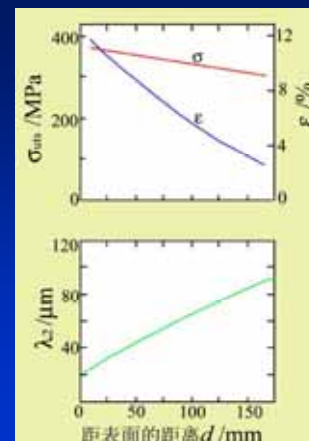
几乎所有的金属及合金在成为被人们使用的工件或器件以前都要经过凝固阶段。凝固的主要应用—**铸造**工艺是一种非常经济的成形方法。铸造的特点：

①因为与固态相比，金属和合金在液态下的粘度比固态的约低20个数量级，液态金属可承受的剪切应力基本上等于零，因此无需象锻轧热加工时那样消耗大量能量以克服非常高的流变应力。

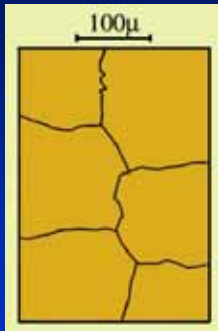


②凝固过程对铸件的性能影响极大，不同部位的性能有明显差异。凝固过程所产生的组织和缺陷对产品的性能也有重要的影响，而且，某些缺陷一旦形成便很难消除。

因此，对凝固规律的正确认识，可以发展一些新工艺来大大提高材料的性能。从而发展出一系列高新技术的材料。因此了解凝固过程进而优化凝固工艺有十分重要的意义。

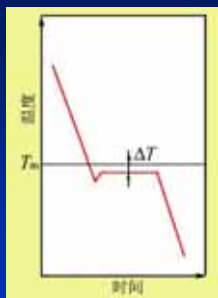


实验观察表明，凝固过程是一个从无到有、从小到大，即形核和长大的过程。形核和长大过程在整个系统内是重叠交替的。

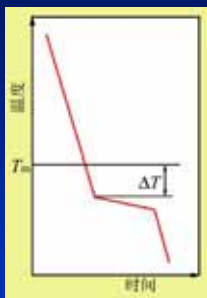


凝固结束以后，一般情况下固态金属和合金是多晶体，不同的金属及合金在不同的结晶条件下所得到的晶粒的大小、形状、分布、晶体学取向、相的成分以及相对量不同，形成各种各样的组织，从而导致千差万别的性能。

结晶会出现所谓的再辉现象，再辉的强弱与环境对系统的热提取率有关，热提取率越大，再辉越不明显。



一般纯金属的情况



环境的热提取率特别高的情况

如果热提取率特别小，也会出现液相温度回升到 $T_m$ 以上导致凝固中断乃至已凝固的相发生部分重熔的现象。一般而言，因为合金的凝固在一个温度范围内发生，冷却曲线不会出现平台。

## 凝固的热力学条件

### •平衡熔点 (Equilibrium Melting Temperature)

液态和固态的吉布斯自由能相等， $G_L = G_S$ ，两相可共存。称 $T_m$ 为平衡熔点。在 $T_m$ 温度下

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

熔化时系统从环境吸热， $\Delta H_m$ 必大于零。上式又可改为

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

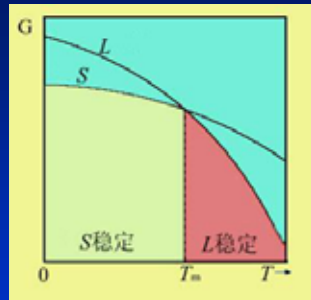
当 $T < T_m$ 时

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

在温度变化不大时，近似地认为 $H_S - H_L$ 和 $S_S - S_L$ 不随温度而改变，则

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

式中 $\Delta T = T_m - T$ ，称为过冷度。只有 $\Delta T > 0$ 时，凝固相变才能自发进行



### •压力对熔点的影响

根据克拉贝龙-克劳修斯方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

上式可写成（近似认为 $\Delta S = \Delta S_m$ ）：

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

一般的金属的 $\Delta V < 0$ ，所以，熔点随压力增加而升高。多数金属的 $dT/dp$ 仅约为 $10^{-2} \text{K}/10^5 \text{Pa}$ ，所以压力对熔点的影响是很小的。

### •曲率 (Curvature) 对熔点的影响

设有一固态圆柱体和液相平衡，圆柱体曲率半径为 $r$ ，液/固界面能为 $\gamma$ 。取单位长度并且中心角为 $2\theta$ 的一段曲面讨论。设曲面两侧存在压力差 $\Delta p$ ，平衡时，有

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

界面张力所产生的压力为

$$\Delta p = \gamma/r$$



对于任意一个微元曲面，界面张力所引起的附加压力 $\Delta p$ 等于

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

式中 $r_1$ 和 $r_2$ 是主曲率半径这一压力会导致固体的摩尔吉布斯自由能的增加， $\Delta G'$ 为

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

式中 $\kappa = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ 为平均曲率， $V_S$ 是固相摩尔体积。固-液两相平衡时，有

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

近似认为 $\Delta S = \Delta S_m$ 以及 $\Delta H = \Delta H_m$ ，并用 $\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$ ，得

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

曲率越大（曲率半径越小），实际熔点越低。

## 形核 (Nucleation)

液体有过冷度就存在转变为固相的驱动力 (Driving Force)，自发形核 (均匀形核)：核心 (Nucleus) 不依附于任何靠背自发形成，形核势垒很大，要过冷到很低的温度才结晶。非自发形核 (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，形核势垒大大降低，最大过冷度仅为约1K。

### 均匀形核 (Homogeneous Nucleation)

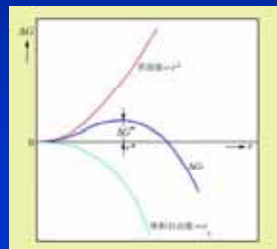
为了简单，设小晶体的形状为球形，半径为 $r$ 。出现了这样的小晶体引起总的吉布斯自由能变化为

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

令 $\partial \Delta G / \partial r = 0$ ，得

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

具有 $r^*$ 尺寸的小晶体称临界晶核 (Critical Nucleus)。

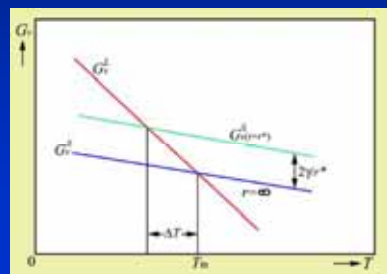


一定的过冷度对应一定的临界晶核尺寸，实际上这恰好反映了不同曲率的晶体具有不同的熔点。

球状临界晶核的平均曲率 $\kappa^* = 1/r^*$ 。因 $r^* = 2\gamma T_m / \Delta H_m \Delta T^*$ ，把 $\kappa^*$ 代入曲率与熔点的关系式子，得

$$T_r - T_m = -\frac{2V_S \gamma T_m}{r^* \Delta H_m} = -\frac{2V_S \gamma T_m \Delta H_m \Delta T^*}{\Delta H_m 2\gamma T_m} = -\Delta T^*$$

从另一角度看，具有半径为 $r^*$ 的球状晶体吉布斯自由能每摩尔要比大块 ( $r = \infty$ ) 晶体的吉布斯自由能高 $2V_S \gamma / r^*$ ，或每单位体积高 $2\gamma / r^*$ 。



把 $r^*$ 的表达式代入 $\Delta G$ 的式子，可得

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

$\Delta G^*$ 称为临界晶核形核功。把 $\Delta G_v = -(\Delta H'_m / T_m) \Delta T$ 代入 $r^*$ 和 $\Delta G^*$ 式子可得临界晶核尺寸 $r^*$ 和临界晶核形成功 $\Delta G^*$ 与过冷度间的关系：

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H'_m \Delta T}$$

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

由于临界晶核的表面积 $A^* = 4\pi(r^*)^2 = 16\pi \gamma^2 / (\Delta G_v)^2$ ，所以 $\Delta G^*$ 又可以表达为

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

均匀形核时液固两相体积吉布斯自由能差只能补偿界面能的2/3，余下的1/3表面能只能靠液相中能量分布的涨落提供。



## 在液相中晶胚（或晶核）的来源—三种涨落/能量、结构、成分

但在一定的温度下，由于原子（分子）的热运动，某一瞬间看，则有许多的、小而紧密排列的原子团（晶胚）存在。在这些小原子团内，原子排列类似于晶体。这就是晶胚（或晶核）的来源。这些原子团在空间上是此起彼伏，在时间上是时散时聚的，在固定的温度下，它们的统计分布不会改变。



Turnbull将液体处理为大小不同的小原子团组成的理想溶液。若含有*i*个原子的小原子团有*n<sub>i</sub>*个，单个原子的数目为*n*，形成*n<sub>i</sub>*个含*i*个原子组成的原子团的吉布斯自由能变化Δ*G*为  $\Delta G = n_i \Delta G_i - T \Delta S$

即是说，出现由*i*个原子组成的原子团的概率为 $\exp(-\Delta G_i/kT)$ 。这个式子在*T<sub>m</sub>*温度以上时对任何大小的原子集团都是适用的，但在*T<sub>m</sub>*以下温度时，只有在*r* ≤ *r\**的原子团才适用。

形核率定义为单位时间单位体积内形成的核心数目。

控制因素：

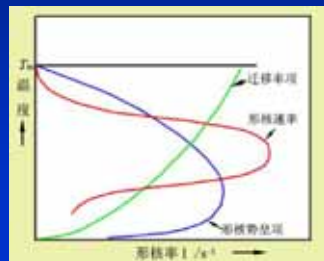
- ①系统中的能量涨落，即原子集团具有超额能量为Δ*G*\*的几率，它和 $\exp(-\Delta G^*/kT)$ 因子成正比；
- ②原子扩散能力，即形核率取决于 $\exp(-Q/kT)$ 因子，其中*Q*为扩散激活能。

据此，可把形核率*I*写成如下形式：

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

*n<sub>s</sub>*\*：临界晶核表面与液体接触的原子数目；*ε*是原子在给定方向跳动的几率；*v<sub>L</sub>*是液体中原子的振动频率；*n*是单位体积中的原子数。

形核率中的两个指数因子的共同作用使得形核率在熔点和*T*=0K之间的某一温度出现极大值。



## •非均匀形核(Heterogeneous Nucleation)

在现存基底形核，可使使核心的总界面能降低，从而大大促进形核过程。现假设在模壁*M*平面上形成球冠状的α相晶核。

由于表面张力的平衡，有如下关系

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

形成球冠状晶胚引起总的吉布斯自由能变化为

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

对于球冠形晶核，*A<sub>αM</sub>*、*A<sub>αL</sub>*和*V<sub>α</sub>*分别为

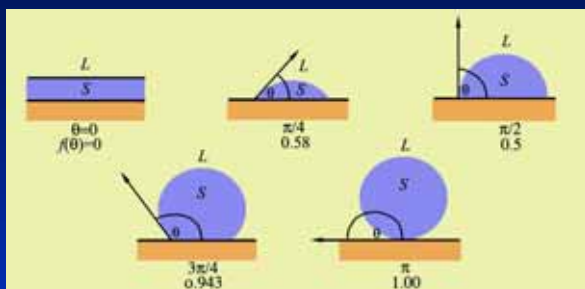
$$A_{\alpha M} = \pi R^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta$$

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

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

把这些表达式代入  $\Delta G = V_\alpha \Delta G_V + A_{\alpha L} \gamma_{\alpha L} + A_{\alpha M} (\gamma_{\alpha M} - \gamma_{LM})$  式，得

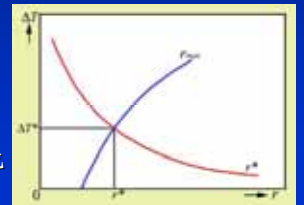
$$\Delta G = \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) = \Delta G_{均} f(\theta)$$



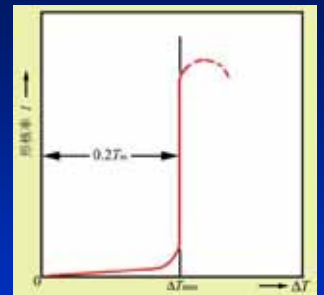
- ①若θ=0°，*f*(θ)=0，相当于基底和晶核结构相同，Δ*G*\*<sub>非</sub>=0，可以直接长大，这称为外延生长。
- ②若θ=180°，*f*(θ)=1，晶核和基底完全不浸润。Δ*G*\*<sub>非</sub>=Δ*G*\*<sub>均</sub>，相当于均匀形核。
- ③在0°<θ<180°时，0<*f*(θ)<1，Δ*G*\*<sub>非</sub><Δ*G*\*<sub>均</sub>。

随着原子团尺寸的增加，出现该尺寸原子团的概率会急剧降低。例如在1m<sup>3</sup>液态铜中，在平衡熔点时半径为0.3nm的原子团有104个，但半径为0.6nm的原子团则只有10个。这说明，从仪器可观察到的角度看，在每一个温度下存在一个最大的原子团尺寸*r<sub>max</sub>*。 *r<sub>max</sub>* 随过冷度加大而加大的。

现把临界晶核尺寸*r\**随温度变化曲线描绘在一起，获得一个交点。交点所对应的过冷度Δ*T*\*，若Δ*T*<Δ*T*\*，*r\**比*r<sub>max</sub>*大，不可能有稳定的核存在；只有Δ*T*≥Δ*T*\*才可能形核。这个过冷度称形核临界过冷度Δ*T*\*，相应的温度就是所谓形核温度。一般Δ*T*\*约为0.2*T<sub>m</sub>*。



实际上，对于金属材料来说，由于晶体结构简单，从液态到固态的原子重构比较容易实现，结晶倾向十分强烈，在到达形核温度时（即达到临界过冷时），形核速率就急剧升高。



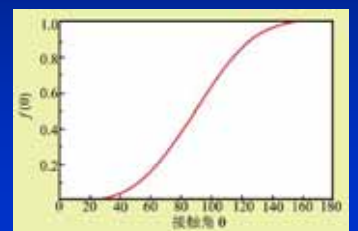
问题：如何测形核率？

和均匀形核相比，非均匀形核的能量变化多了一个*f*(θ)因子。非均匀形核的临界核心半径*r\**和临界核心形成功Δ*G*\*<sub>非</sub>。

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

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

因为和浸润角有关的*f*(θ)总是小于1的，所以非均匀形核的临界形核功总比均匀形核的小。晶核和基底间的浸润越好*f*(θ)也越小，基底促发形核的作用越大。



## 靠背基底曲率对形核有很大的影响

不论是均匀形核或是非均匀形核，临界晶核形成功与临界晶核的体积*V\**都有如下的关系：

$$\Delta G^* = \frac{1}{2} V^* \Delta G_V$$

在同一过冷度（即*r\**相同）下，因浸润角相同，故凸曲面基底的晶核体积比平直基体的大，从而形核功大。相反，凹曲面基体的晶核体积比平直基体的小，从而形核功小。

模壁表面上的微裂纹、小孔实质上是凹面基底的一种特殊形式，它们对形核过程有相当重要的作用。



注意:

虽然非均匀形核的形核功比均匀形核的形核功小得多, 但还不能立即说非均匀形核的形核率一定比均匀形核的形核率高, 还取决于是否存在靠背以及靠背的多少。

在凝固时液相中都含有大量的形核靠背, 所以, 实际的凝固过程中非均匀形核率总比均匀形核的形核率要高得多。即使  $\Delta G_{\text{非}}^*$  与  $\Delta G_{\text{均}}^*$  相差不大, 由于大量靠背的存在, 也使非均匀形核率比均匀形核的形核率高很多。非均匀形核使临界过冷度大幅度减小, 形核温度大大提高, 凝固不能获得大的过冷度。

晶粒细化方法:

• 人为加形核剂;

• 施加电脉冲或机械振动; 原因: 脉冲使液体的空穴破裂产生很高的压力, 它可能达几千MPa, 改变液体的熔点, 从而促进形核。振动促进晶粒破碎引起晶粒增殖。



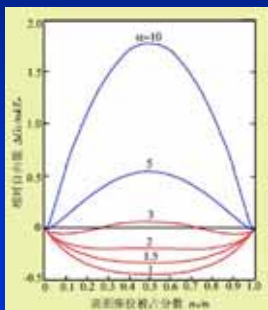
Jackson用最近邻键模型讨论了液/固界面结构。假设原来界面是平面, 在平面上加入的原子是随机排列的。设在界面上有  $n_1$  个可能加入原子的位置, 当加入了  $n_1$  个原子后, 在平衡温度下引起焓的变化为  $n_1 x (1-x) \xi \Delta H_m$ , 其中  $x = n_1/n_1$ ,  $\xi$  是修正界面上平均近邻数的晶体学因子。设  $\Delta H_m$  是平均每个原子的熔化焓;  $n_1$  个原子在  $n_1$  个位置排列所引起的组态熵为  $-n_1 k [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$ 。因而, 引起的吉布斯自由能变化  $\Delta G_s$  为

$$\Delta G_s = n_1 k T_m [\alpha x (1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$$

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

当  $\alpha \leq 2$  时, 在  $x=0.5$  处有一个极小值。实际界面结构应使  $\Delta G_s$  最小, 在这种情况下, 这类界面称为粗糙 (Rough) 或非光滑 (Non-Faceted) 界面。大多数金属和合金的液/固相界面是粗糙型的。

当  $\alpha > 2$  时,  $x$  在接近 0 和 1 处出现极小值。这类界面称光滑 (Faceted) 界面。多数无机化合物及某些类金属如 Bi、Sb、Si 的界面是光滑型的。



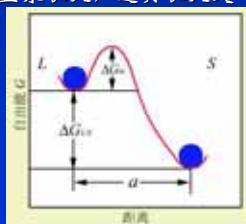
## 晶核长大机制

晶核的长大是原子从液相转移到固相的过程, 这涉及热扩散、物质扩散和界面反应等基元过程。对于纯金属, 不需要原子的长程扩散, 只要能维持动力学过冷, 界面就可以迁移, 迁移速度由界面过程所控制。根据液/固界面结构不同, 晶核长大 (界面迁移) 机制有连续长大、二维形核和侧向长大、借助晶体缺陷长大等三种。

① 连续或均匀长大 (Continuous or Uniform Growth)

这种长大也称正常长大, 适用于粗糙型界面的长大过程。通过原子不断地随机进入粗糙界面的所有空缺位置来长大, 这类长大是比较容易实现的。

界面迁移的驱动力是两相的吉布斯自由能差  $\Delta G_{LS}$ 。原子的扩散迁移过程还需要克服一定的能垒  $\Delta G_m$ 。原子从液相迁入固相需要克服的能垒仅为  $\Delta G_m$ , 而原子从固相返回液相则需要克服的能垒为  $\Delta G_m + \Delta G_{LS}$ , 从而有净原子流进入固相。



设界面迁移速度为  $v$ , 原子体积为  $\Omega$  ( $=V_m/N_A$ ,  $V_m$  为摩尔体积,  $N_A$  为阿伏德罗常数), 则:

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

一般凝固的过冷度不会很大, 可以认为  $\Delta G_{LS} \ll kT$ ,  $1 - \exp(-\Delta G_{LS}/kT) \approx \Delta G_{LS}/kT$ , 则

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

$\Delta G_{LS}$  是和过冷度正比的, 并且, 由于过冷不大时, 把  $\exp(-\Delta G_m/kT)$  粗略视为常数, 则长大速度  $v$  也和  $\Delta T$  成正比:

$$v = \mu_1 \Delta T$$

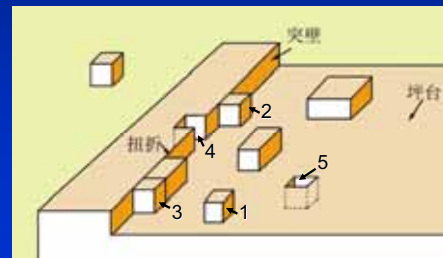
金属的凝固多属于这种情况。有人估计  $\mu_1$  约为  $100 \text{ cm}^3/\text{K}$  数量级, 因此界面前沿只要有很小的动力学过冷就可能获得较高的生长速率。

## 晶核的长大

控制其生长过程的因素是: 热扩散、质量扩散和界面张力。它们的相对重要性不仅取决于物质本身, 还取决于凝固条件。这一节仅讨论原子从液相沉积到固相的动力学, 其它过程以后再讨论。

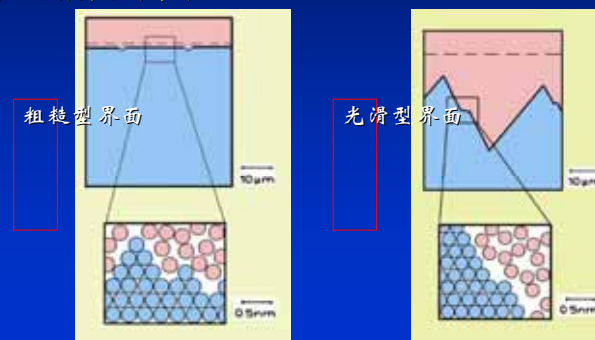
### • 液固界面的结构

界面的结构不同, 晶体长大时液相原子在它上面附着的难易程度也不同, 从而对晶体的长大方式及长大速率有十分重要的影响。



可以设想, 晶体的液/固界面结构不同, 即如上所述的各种类型的界面位置数目不同, 它们的长大方式和速率必然不同

从原子级尺度看, 这两类界面是不同的。所谓“粗糙”是就原子尺度而言的, 在光学显微镜下, 这种界面是平整的。“光滑”界面的能量和晶体学位向的关系很密切, 所以往往呈台阶 (Terrace, 台阶状的面) 的形式, 以保证界面的大部分面积处于能量较低的晶体学平面上。在光学显微镜下, 光滑界面是由若干个小面组成, 所以也称为小面界面。



虽然晶核的长大需要一个过冷度, 通常将这种过冷度称为动力学过冷。在下面的讨论可知, 粗糙型界面迁移所需要的动力学过冷是很小的, 一般只是几分之一度。

从液相一侧单位时间迁至单位面积固相界面的原子数为:

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

$v_L$  为液相原子振动频率;  $n_L$  为界面的液相一侧单位面积的原子数;  $P_1$  是界面能接纳原子的几率。同理, 单位时间单位面积界面上的原子返回液相的原子数为:

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

其中  $v_S$ 、 $n_S$  和  $P_2$  的意义与上面的类似。

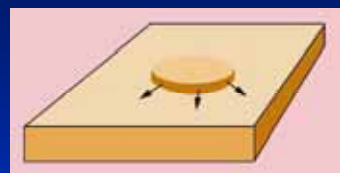
在平衡熔点,  $\Delta G_{LS}=0$ , 从液相迁到固相与从固相迁到液相的原子数相等, 得  $P_2 n_S v_S = P_1 n_L v_L$ 。这样, 单位时间通过单位面积从液相进入固相的净原子数为:

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

### ② 二维晶核的形成和长大

原子在光滑界面上的附着能力很低, 若附着在台阶的突壁 (Ledge) 和扭折 (Kink) 处形成固相的机会就大得多。

长大时, 设想首先在晶体表面形成原子厚度的二维晶核, 然后原子再附着在二维晶核所造成的突壁上, 即二维晶核侧向长大, 直至铺满整个原子层, 然后重复这一过程。



因为侧向长大的速度是很大的, 所以晶核的长大速度是由二维核的形核速度所控制。和导出三维形核的形核率方法相似, 导出这种情况下长大速度为:

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

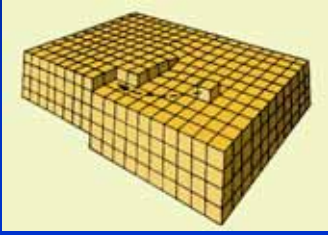
其中  $\mu_2$ 、 $b$  为常数。这种长大机制的实验数据不多。实际上, 在过冷度不大时, 二维晶核的临界晶核尺寸  $r^*$  相当大, 依靠涨落来克服形核能垒 (即形核功) 是十分困难的, 所以, 要在相当大的过冷度下才可能以这种方式长大。



### ③借助于晶体缺陷的生长

实际晶体中有些缺陷可以提供某种连续长大的突壁。例如，一种称之为螺位错的线缺陷，它在晶体表面露头就是这种突壁。螺位错在晶体表面产生螺旋的突壁，原子可以很容易进入螺旋突壁侧面，这种侧向长大永远不会使螺旋面消失，因而晶体可以不断地沿螺旋面长大。

若原子以相等速度进入突壁的各个部位，即突壁侧向各处延伸的线速度相同，而突壁有一处（位错露头处）不动，所以突壁侧向各处的角速度不同，随着生长进行，突壁发展为螺旋线状。



上面讨论的三种界面控制长大方式的长大速度和表面过冷度 $\Delta T$ 的关系

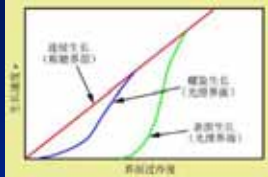
在小的过冷度下，光滑界面的是以借助螺位错方式长大的；在较大的过冷度下，是按类似与粗糙界面的连续长大的方式长大。以二维形核方式长大的可能性是很小的。

对于以光滑平面生长的材料，高指数界面固有的粗糙容易接纳原子，故生长得很快，结果高指数界面消失，生长较慢的低指数界面成为晶体的表面。这样，表面往往是平直的或棱角形的。



对于以连续长大机制生长的材料，因界面的粗糙特性，如果长大前沿区域有过冷，粗糙突出部分可以凸出长大，形成树枝状的形态。

对于有成分变化的凝固过程，情况会复杂一些，将在下面讨论。



以这种方式长大的长大速度和过冷度的平方成正比：

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

其中 $\mu_s$ 是一个材料常数。这种生长方式在具有光滑界面的物质凝固过程（或晶体从其蒸气中长大的过程）中常常被观察到。



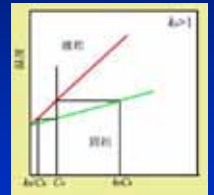
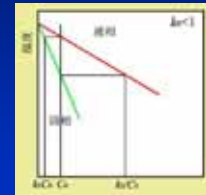
银从其蒸气长大在立方体上现察到的沿螺位错露头出现的螺线。

### 单相固溶体凝固

#### 平衡分配系数 (Equilibrium Partition Coefficient)

固溶体凝固是在一个温度范围内进行，在两相区范围液相和固相的平衡成分是不同的。平衡分配系数 $k_0$ 定义为

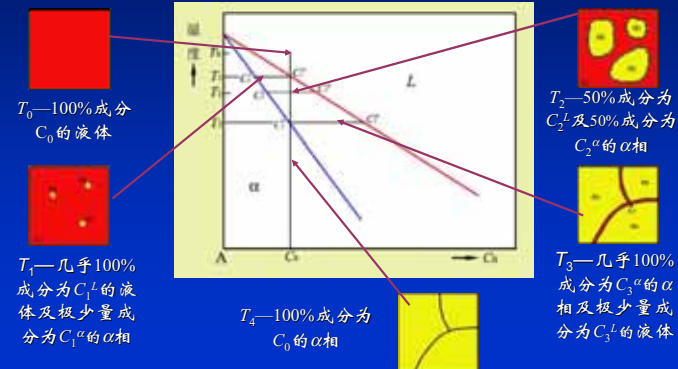
$$k_0 = \frac{C_s}{C_l}$$



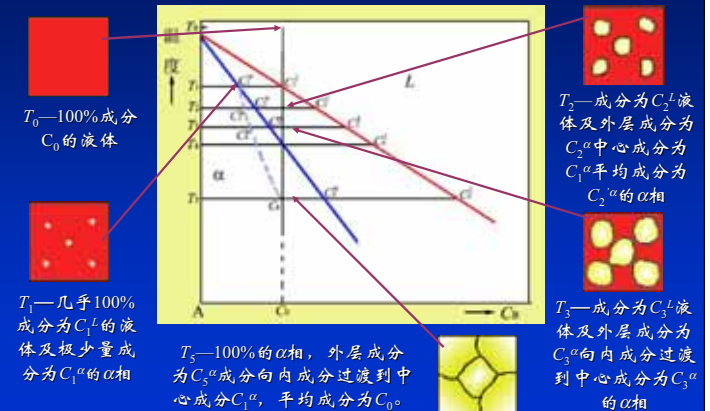
### 平衡凝固与非平衡凝固

#### (Equilibrium and Nonequilibrium Solidification)

平衡凝固是指在凝固过程中固相和液相始终保持平衡成分，即冷却时固相和液相的整体成分分别沿着固相线和液相线变化。



平衡凝固一般是很难实现的。当冷却速度稍大时，在每个温度间隔固相的溶质分子不可能扩散均匀，即固相的整体成分不可能达到平衡成分，这就是非平衡凝固。

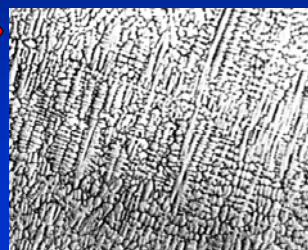


### 非平衡凝固的特点 ( $k_0 < 1$ ):

- ①固相存在成分偏析，中心的浓度低，外层的浓度高；这种偏析可以通过退火使其从新均匀化。
- ②每温度下凝固的平均成分比平衡时的低，故其固相线在平衡固相线的下方，冷却速度越高，这种偏离越大；
- ③非平衡凝固完全凝固的温度比平衡凝固完全凝固的温度低，凝固的两相温度区域比平衡凝固大；
- ④在同一温度下，非平衡凝固的固相量比平衡凝固的固相量少。

$x(\text{Cu})=25\%$ 的Ni-Cu合金快凝固后的树枝状偏析  $\times 10$

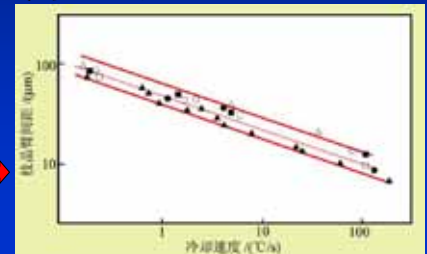
因为合金结晶通常按树枝状长大，这种成分不均匀分布是树枝状的，同时不均匀分布的尺度只是一个晶粒的大小，所以称这种偏析为树枝状显微偏析或晶内偏析。



冷却速度对Al-5%Cu合金铸造组织的影响，左 $1^\circ\text{C/s}$ ，右 $10^\circ\text{C/s}$ 。

大的冷却速度导致大的过冷，会增加形核率从而导致较细的晶粒组织。

冷却速度对一组铝合金显微组织尺度影响

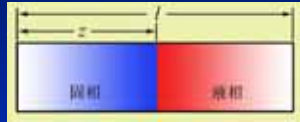




## 界面前沿的溶质原子再分布

当 $k_0 < 1$ 时, 凝固时溶质原子在液相 (特别在界面的前沿) 富集, 会影响界面稳定性和影响凝固组织, 所以要特别讨论凝固过程中溶质的再分配。

为了研究方便, 讨论平直的表面。一个水平放置的圆棒状合金熔体, 凝固从一端开始逐渐向液相推进, 宏观界面是平整的。为了讨论简单, 作如下的假设:



- ① 界面始终处于局部平衡状态, 即界面两侧的浓度符合相应界面温度下相图所给出的平衡浓度。
- 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输运所控制。
- ④ 由于溶质在液体内的扩散系数 (约为 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 比固体内的 (约为 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 大几个数量级, 故忽略固相内扩散。
- ⑤ 相图中的液、固相线均近似为直线。即平衡分配系数不随温度变化。

## I. 液相溶质完全均匀混合的情况

设凝固体积分数为 $f_s (=z/l)$ 时有 $df_s$ 的固相形成, 如果界面两侧固相成分为 $C_s$ , 液相为 $C_L$ 。

因溶质量守恒, 形成微量固相 $df_s$ 所排出的溶质原子量 $(C_L - C_s)df_s$ 应等于液相内溶质原子量的变化 $(1 - f_s)dC_L$ :

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

对上式整理, 并且用 $C_s = k_0 C_L$ 关系, 得

$$\frac{df_s}{1 - f_s} = \frac{dC_L}{C_L(1 - k_0)}$$

上式两边积分, 并因为 $f_s = 0$ 时 $C_L = C_0$ , 得

$$(k_0 - 1) \ln(1 - f_s) = \ln\left(\frac{C_L}{C_0}\right)$$

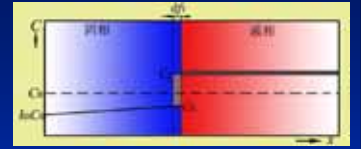
即

$$C_L = C_0 f_L^{(k_0 - 1)}$$

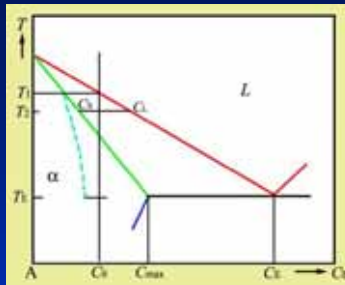
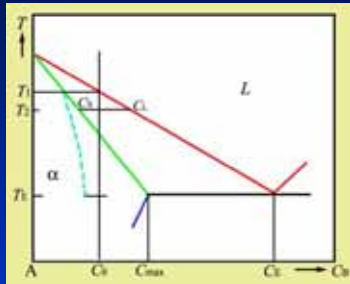
或

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{(k_0 - 1)}$$

式中 $f_L = 1 - f_s$ 为液相的体积分数。这称为**非平衡杠杆定律**或**Scheil方程**。



例: A-B系成分为 $C_0$ 的合金非平衡冷却: 固态完全不扩散, 液相完全均匀混合。



设 $C_{\text{max}} = 0.24$ ,  $C_E = 0.6$ 。成分为 $C_0 = 0.15$ 的合金, 从一段定向凝固, 设固态完全不扩散, 液相完全均匀混合。给出凝固后固相的成分分布, 问共晶的相对量是多少?

先计算分配系数 $k_0$ :

$$k_0 = 0.24 / 0.6 = 0.4$$

在 $T_E$ 温度时, 固/液界面处固相的成分为 $C_L = C_E = 0.6$ , 继续冷却, 这些液相全部转变为共晶。根据Scheil方程:

$$C_L = C_0 f_L^{(k_0 - 1)}$$

即

$$f_L = (C_L / C_0)^{1/(k_0 - 1)}$$

把数据代入:

$$f_L = (0.6 / 0.15)^{1/(0.4 - 1)} = 0.099$$

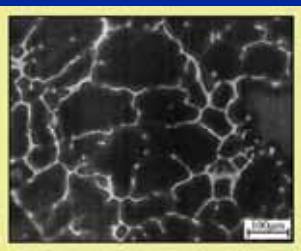
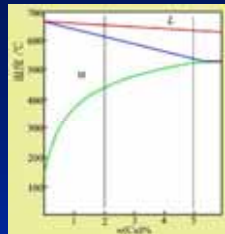
即有9.9%的共晶

固相的成分分布:

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{(k_0 - 1)} = 0.4 \times 0.15 (1 - f_s)^{-0.6} = 0.06 (1 - f_s)^{-0.6}$$

实际合金非平衡凝固的例子: Al-2%Cu及Al-5%Cu合金。

这两个合金在平衡凝固后都应是单相 $\alpha$ , 但在非平衡凝固后除了出现偏析外, 还出现共晶组织。很明显, 5%Cu合金比2%Cu合金含有较多的共晶。这和预想的一致。



Al-2%Cu合金

Al-5%Cu合金

## II. 液相无对流, 溶质原子仅借液相中的扩散重新分布

如果没有搅拌和对流, 液相内只能靠扩散进行成分均匀化。

以假想的二元系讨论: 合金成分为 $C_0$ , 开始凝固时固相的溶质浓度必为 $k_0 C_0$ , 由于没有搅拌和对流, 液相中离界面较远的地方仍然保持原始成分 $C_0$ , 在界面前沿就出现了浓度梯度。

界面前沿的浓度场变化包括两项: **扩散引起的**:  $D_L d^2 C_L / dx^2$ ; **界面推进引起的**, 设界面推移速为 $R$ , 溶质随距离的变化为 $dC_L / dx$ , 由于**界面推进造成**单位时间溶质的变化量为 $R(dC_L / dx)$ , 这时, 界面前沿的浓度场的微分方程为 (以界面为原点):

$$\frac{dC_L}{dt} = D_L \frac{d^2 C_L}{dx^2} + R \frac{dC_L}{dx}$$

起始瞬态



界面的不断推进, 堆积的溶质越多, 浓度梯度越大, 扩散越快。当界面温度达到 $T_E$ 时, 界面推进所排出的溶质量等于液相中溶质扩散走的量, 此时, 固相成分保持 $C_0$ , 在界面一侧的液相浓度为 $C_0 / k_0$ , 前沿的浓度场不再随时间改变, 即 $dC_L / dt = 0$ , 凝固便进入**稳态**:

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx^2} + R \frac{dC_L}{dx} = 0$$

它是常系数二阶齐次微分方程, 其特征方程是:

$$\lambda^2 + \frac{R}{D_L} \lambda = 0 \quad \text{这个方程的根是: } \lambda_1 = 0; \quad \lambda_2 = -R / D_L$$

故通解是:

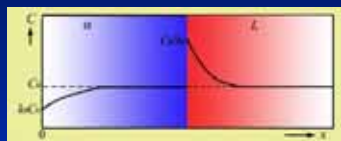
$$C_L = A + B \exp(-Rx / D_L)$$

根据边界条件:  $C_L(x=0) = C_0 / k_0$ ;  $C_L(x=\infty) = C_0$  得:

$$C_0 / k_0 = A + B \quad \text{及} \quad C_0 = A \quad \text{这样又得出: } B = C_0 (1 - k_0) / k_0$$

结果, 液相的浓度场为:

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

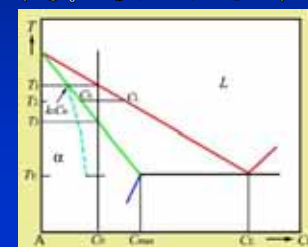


$$C_L = C_0 \left[ 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D_L}\right) \right]$$

从界面到成分为 $C_0$ 处是溶质原子富集层。当 $x = D_L / R$ 时,  $(C_L - C_0)$ 值降到最大值 $C_0 (1 - k_0) / k_0$ 的 $1/e$ , 把这个距离称**特征距离**。

当液/固相界面离凝固器终端的距离**小于** $D_L / R$ 时, 终端的浓度就不再是 $C_0$ , 这时上式也**不再适用**。这个最后的阶段称**最终瞬态**。

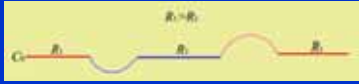
如界面的浓度达到共晶成分, 在共晶温度下就会结晶出共晶体。



界面前沿的浓度分布的主要参量为 $k_0$ ,  $R$ 及 $D_L$ , 加大 $R$ 和减小 $D_L$ 的作用相似, 都使界面前沿液相的浓度分布变陡。



如果凝固速度发生改变, 速度变小时溶质浓度会减少; 相反, 速度变大时溶质浓度则会增加。如果试样足够长, 则经过一段距离后又会恢复至 $C_0$ 成分。



扩散边界层的厚度为 $\delta$ , 因为扩散边界层外存在对流, 界面处的液相浓度必然低于无对流的情况, 设为 $C_L^*$ , 相应界面的固相成分 $C_S^* = k_0 C_L^*$ 。若液体容量很大, 在这层内达平衡态后仍遵循如下方程:

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx^2} + R \frac{dC_L}{dx} = 0$$

前面讨论过, 这个方程的通解是:

$$C_L = A + B \exp(-Rx/D_L)$$

现在的边界条件是:  $C_L(x=0) = C_L^*$ ;  $C_L(x=\infty) = C_0$  (或 $\bar{C}$ ), 得:

$$B = (C_L^* - C_0) / (1 - \exp(-R\delta/D_L))$$

$$A = C_L^* + B = C_L^* + (C_L^* - C_0) / (1 - \exp(-R\delta/D_L))$$

把 $A$ 和 $B$ 代回通解, 得

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

整理后, 最终得:

在平衡态时, 利用物质守恒, 即凝固所排出的溶质量等于扩散走的溶质量, 有

$$R(C_L^* - C_S^*) = -D_L \left. \frac{dC_L}{dx} \right|_{x=0}$$

对  $\frac{C_L - C_0}{C_L^* - C_0} = 1 - \frac{1 - \exp[-Rx/D_L]}{1 - \exp[-R\delta/D_L]}$  求导数, 得

$$D_L \left. \frac{dC_L}{dx} \right|_{x=0} = -R \frac{C_L^* - C_0}{1 - \exp[-R\delta/D_L]}$$

把上式代回, 得

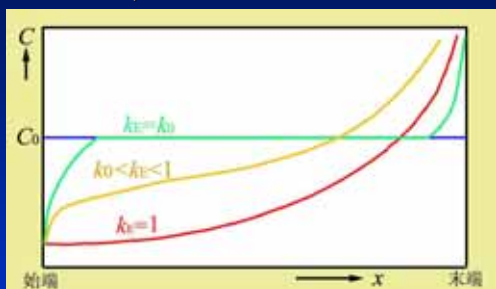
$$(C_L^* - C_S^*) = \frac{C_L^* - C_0}{1 - \exp[-R\delta/D_L]}$$

再把  $C_S^* = k_0 C_L^*$  代入, 得

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

这个式子在工程上是很常用的, 因为它把凝固中的液体成分和合金原始成分及晶体生长条件 ( $R$ 及 $\delta$ ) 联系起来。

下面示意表示不同 $k_E$ 值对凝固后固态浓度分布的影响, 同时也给出完全平衡凝固的浓度分布。



当 $k_E \neq k_0$ 时, 按照溶质守恒, 仍有类似于液体完全混合时溶质分布的微分方程, 即

$$(\bar{C}_L - C_S^*) df_S = (1 - f_S) dC_L$$

在凝固开始即 $f_S=0$ 时,  $C_S^* = k_E C_0$ 。上式积分, 得

$$C_S^* = k_E C_0 (1 - f_S)^{(k_E-1)} \quad \text{或} \quad \bar{C}_L = C_0 f_L^{(k_E-1)}$$

### III. 对流对界面前沿浓度分布的作用

实际生产中, 对流的作用总是或多或少地存在。此时, 物质的宏观运输由对流和扩散两个过程造成, 精确描述这种情况的浓度分布是极其困难的。

对流作用在凝固界面总会受到一定的阻碍, 在界面前沿会有一个很薄的平行于界面的层流, 其中流体的运动方向平行于界面, 它不可能导致垂直于界面的物质运输, 仅依靠扩散进行物质运输。这一薄层又称为扩散边界层。

可以将界面前沿的液体分为扩散边界层和扩散边界层以外两个部分。在边界层内, 成分的均匀依靠扩散实现; 在扩散边界层以外, 由于对流使成分得以保持均匀。



设扩散边界层的厚度为 $\delta$ , 界面液相一侧的成分为 $C_L^*$ , 相应界面的固相一侧的成分为 $C_S^* = k_0 C_L^*$ 。

$$\frac{C_L - C_0}{C_L^* - C_0} = 1 - \frac{1 - \exp[-Rx/D_L]}{1 - \exp[-R\delta/D_L]}$$

上式还不算是一个真正的解, 因为 $C_L^*$ 还是一个未知量。

如果容器不是无限大, 则在扩散层外的液体成分会逐渐提高, 以平均值 $\bar{C}$ 表示。则上式写成

$$\frac{C_L - \bar{C}}{C_L^* - C_0} = 1 - \frac{1 - \exp[-Rx/D_L]}{1 - \exp[-R\delta/D_L]}$$

看两种极端情况:

①  $\delta \rightarrow \infty$ 时, 即液相内无对流而只有扩散的情况,  $\bar{C} = C_0$ ,  $C_L^* = C_0/k_0$ , 上式变成前面讨论的液相内无对流而只有扩散的解:

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

②  $\delta \rightarrow 0$ 时, 即液相内完全混合的情况。因为上式是描述扩散层内的浓度的, 所以 $x \rightarrow 0$ 。上面解的式子右端分子和分母相等, 得

$$C_L = \bar{C}$$

这和前面讨论相符的。可见, 上面解的式子是平面凝固时液体内部溶质分布表达式的通式。

若把 $C_L^* = C_S^*/k_0$ 代入:

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

可看出, 合金成分 $C_0$ 一定并且 $k_0$ 和 $D_L$ 也一定时, 在液相部分混合的定向凝固中, 若液相容积很大的情况下, 达到平衡态的固相成分 $C_S^*$ 仅取决于 $R$ 和 $\delta$ 值。当液相没有任何混合只有扩散,  $\delta \rightarrow \infty$ ,  $C_S^* = C_0$ 。  $\delta$ 愈小 (即搅拌、对流愈强),  $C_S^*$ 愈低; 同样,  $R$ 愈大,  $C_S^*$ 愈接近 $C_0$ 。

定义有效分配系数 $k_E = C_S^*/C_0$ , 则

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

上式表示了有效分配系数 $k_E$ 和平衡分配系数 $k_0$ 的关系,  $k_E$ 的值在 $k_0 \sim 1$ 范围。现在, 当知道了界面推进速度 $R$ 和扩散边界层厚度 $\delta$ 就可以得到 $C_L^*$  (及 $C_S^*$ ), 从而液体的浓度场也就完全确定了。

前面已经讨论过 $\delta \rightarrow 0$ 和 $\delta \rightarrow \infty$ 两种极端情况:  $\delta \rightarrow 0$ 时,  $k_E = k_0$ ,  $\delta \rightarrow \infty$ 时,  $k_E = 1$ 。所以,  $k_E$ 在 $0 \sim 1$ 范围。实际生产中的凝固过程都会存在扩散, 所以 $k_E$ 一般都大于 $k_0$ 。

$$C_S^* = k_E C_0 (1 - f_S)^{(k_E-1)}$$

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

注意到上面的式子和得出Scheil公式的方程相似, 仅是将Scheil公式中的 $k_0$ 和 $C_S$ 用 $k_E$ 和 $C_S^*$ 代替罢了。

上两式称为“修正的正常偏析方程”, 它适用于任何一种单相 ( $k_E$ 不变) 生长的平衡态的情况, 但它们在建立平衡态前的起始瞬态 (即固相浓度由 $k_0 C_0$ 变至 $k_E C_0$ 一段) 及接近凝固终了时的最终瞬态是不适用的, 在最终过渡区内, 由于扩散边界层 $\delta$ 与剩余液体的长度差距减小, 边界层以外的液体成分将不能代表液体整体的成分 (扩散层内的溶质占的比重变大)。

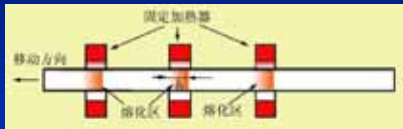
最后必须强调指出, 前面所有的这些分析都是以凝固界面是平面为前提的, 如果界面形状发生改变, 这些分析最多也只能作出大致估计。

实际上, 界面形状为非平面时溶质原子的分布仍是当前凝固理论研究的一个重要课题。



#### IV. 区域提纯 (Zone-Refining)

在定向凝固时液体搅拌越激烈，起始凝固的固体纯度越高，但这种净化作用不能在第二次熔化再凝固进一步提高。如果是熔化区局限在一个小的区域，顺序地从一端到另一端熔化和凝固，这样使一次凝固后的高浓度溶质不与开始端接触，就能继续获得净化效果，重复多次就能达到提纯目的。



目前还没有描述经多次区域熔化后溶质浓度分布的一般方程，但可以获得基本微分方程。设熔化区长度为 $l_E$ ，第 $n$ 次和第 $n-1$ 次的固相溶质浓度分别为 $C_{S(n)}(x)$ 和 $C_{S(n-1)}(x)$ ，凝固过程溶质进入熔化区的量等于熔化区内溶质增加的量：

$$l_E \frac{dC_{S(n)}(x)}{dx} = k_E [C_{S(n-1)}(x+l_E) - C_{S(n)}(x)] dx$$

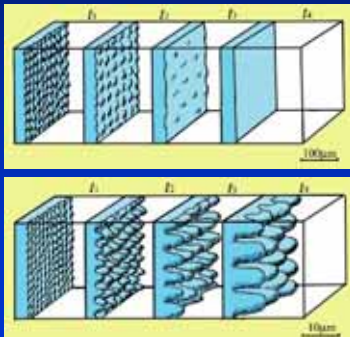
设棒的原始浓度为 $C_0$ ， $n=1$ 即第一次区域熔化时，上式为

$$l_E \frac{dC_{S(1)}(x)}{dx} = k_E [C_0(x+l_E) - C_{S(1)}(x)] dx$$

#### 液/固相界面形貌 (Solid-liquid Interface Morphology)

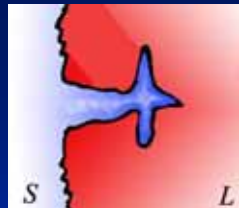
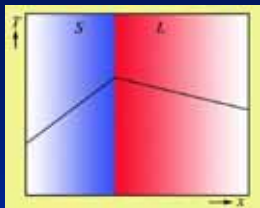
凝固时，固相在生长过程中界面会出现随机的扰动。界面能否保持平面推进即界面是否稳定主要看扰动能否造成凸出长大而定。能，则界面是不稳定的；不能，则界面是稳定的。

作为例子，用光学显微镜观察透明有机物凝固粗糙型界面的发展：



稳定的

不稳定的

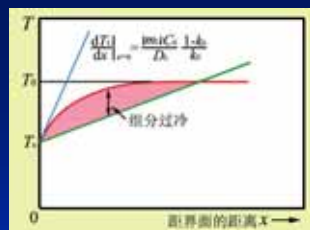


凝固结束后，纯金属中的树枝晶是很难观察到的，但如果在凝固过程中倾倒掉余的液体，就可以看到长大过程液/固相界面的形貌。

#### II. 合金凝固时液/固相界面的稳定性

合金凝固时因在固/液相界面前沿有溶质排出 ( $k_0 < 1$ )，故固相生长除了受热通量影响外，还受溶质扩散的影响，溶质的扩散往往对界面形貌起主要控制作用。当液/固界面前沿温度梯度为负时，和纯物质凝固的情况相同，界面可以凸出长大并可能成树枝状长大。当液/固界面前沿温度梯度是正时，根据溶质扩散分布情况的不同，界面的稳定性不同，导致界面形貌的多样性。

界面前沿的组分过冷区大小取决于实际温度场的温度梯度( $dT/dx$ )和熔点分布曲线在界面处切线的斜率( $dT_L/dx$ )，只有 $(dT_L/dx) > (dT/dx)$ 才会存在组分过冷。因



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

故

$$\frac{dT_L}{dx} = \frac{|m_L| R C_0}{D_L} \frac{1-k_0}{k_0}$$

出现组分过冷 (即界面不稳定) 的临界条件是

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

$$l_E \frac{dC_{S(x)}}{dx} = k_E [C_0(x+l_E) - C_{S(x)}] dx$$

把变量分开整理，得

$$\frac{dC_S}{(C_0 - C_S)} = \frac{k_E dx}{l_E}$$

$$\int \frac{k_E}{l_E} dx = -\ln(C_0 - C_S) + A$$

根据边界条件： $x=0$ ， $C_S = k_E C_0$ ；求 $A$

$$A = \ln(C_0 - k_E C_0)$$

把 $A$ 代回，得

$$\frac{k_E}{l_E} x = \ln \frac{C_0(1-k_E)}{(C_0 - C_S)}$$

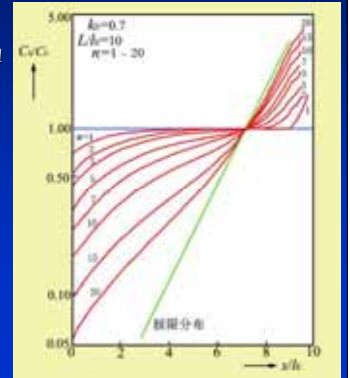
即

$$\exp\left(\frac{k_E}{l_E} x\right) = \frac{C_0(1-k_E)}{C_0 - C_S}$$

最后，凝固后的溶质浓度分布为：

$$C_S = C_0 \left[ 1 - (1-k_E) \exp\left(-\frac{k_E}{l_E} x\right) \right]$$

这式子在试样的末端不适用。



#### I. 纯物质凝固时液/固相界面稳定性

##### ① 温度梯度为正的情况

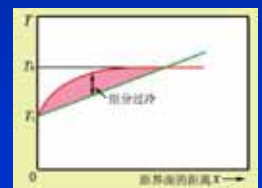
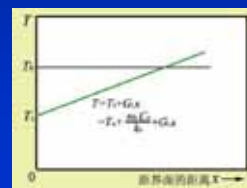
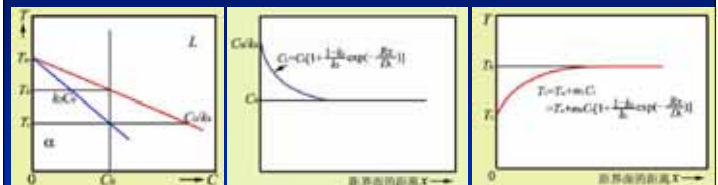
液态金属在铸模中凝固，模壁的强烈吸热作用，结晶前沿的温度梯度是正的。对于粗糙界面的晶体，界面是等温的，动力学过冷很小，约为0.01到0.05K，界面的位置就是 $T_m$ 等温面的位置。对于光滑界面的晶体，由于界面能的要求，生长不完全按垂直于模壁方向进行，而是由台阶的扩展来实现。台阶的小平面和 $T_m$ 等温线成一定角度，但宏观上界面的平均位置和等温面还是平行的。此时动力学过冷约为1~2K。若小平面对液体同样会造成局部推动速度的降低，因而宏观界面也保持稳定的平面形貌。宏观界面保持稳定的平面形貌。所以，当纯物质的凝固前沿是正的温度梯度时，界面总是稳定的。

##### ② 温度梯度为负的情况。

如果凝固前液相有很大的过冷，凝固时放出的潜热使液/固相界面的温度提高，则可能出现温度梯度为负的情况。柱晶的侧面也可以发生类似过程，这样就形成树枝状晶 (Dendrite)。这种由于温度梯度为负值时造成的树枝晶体常称为热枝晶。

##### ① 组分过冷—过冷减小 (Constitutional Supercooling)

对于合金凝固，即使在液/固界面前沿有正的温度梯度，在液固前沿也可能出现过冷。



如果考虑液体中存在对流，则用对流时的液体浓度分布式子来计算 $T_L$ ，按上述相同的步骤可得：

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

当 $\delta \rightarrow \infty$ 时，这式子和上面导出的无对流时的式子是相同的。

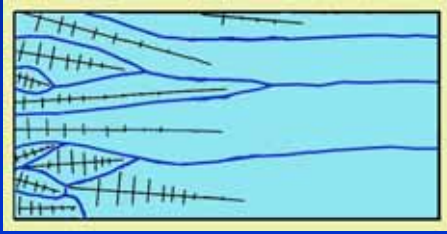
出现组分过冷的倾向大小取决于合金本身的物理特性和外界条件。 $m_L$ 、 $C_0$ 越大； $D_L$ 越小， $k_0$ 越小( $k_0 < 1$ )则组分过冷倾向越大。实验表明，在一般的凝固条件下，固溶体中溶质浓度如超过0.2%便会出现组分过冷。另外，界面前沿温度梯度 $G_L$ 越小，凝固速度 $R$ 越大，则组分过冷倾向越大。同时， $\delta$ 越小，即对流搅拌越强烈，越不利于出现组分过冷。



## 凝固微观组织

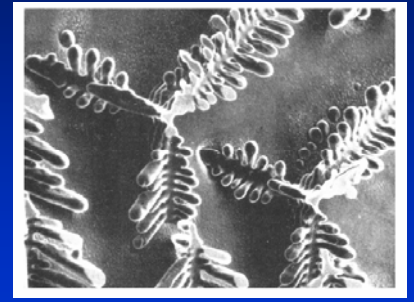
### I. 强制性生长和自由生长

晶体以和散热相反的方向生长（即定向凝固或柱状凝固），称为**强制性生长**。等温线的前进速度限定了晶体的生长速度。这时等温线的前进速度限定了晶体的生长速度。凝固时首先在模壁上形核，它们的晶体学取向是任意的，但是**长大速度最大的晶体学方向**（例如，立方系金属中的 $\langle 001 \rangle$ 方向）和传热方向平行的那些晶核会更快地长大伸入液相，晶粒长大成**柱状晶**。这样的竞争长大结果会导致晶粒的择优取向。



若液相普遍存在过冷，则在液相中各处可以独立形核和生长，最后获得等轴晶粒。称这种长大方式为**自由生长**。

无论强制生长或者自由生长，只要长大的界面前沿有过冷（或组分过冷），都可能以树枝状长大。



$w(\text{Co})=10\%$ 的Cu-Co合金凝固后经深浸蚀用扫描电镜观察的照片 $\times 150$

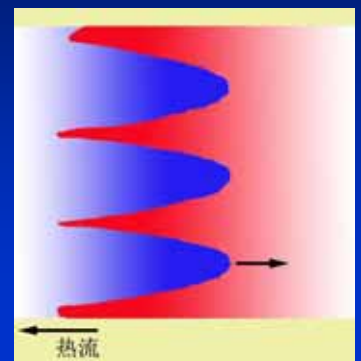
在强制性长大时，常遇到的一种情况是，凝固进行到一定程度后，柱状晶生长前沿的熔液也获得过冷，在模子中部就可能单独形核以自由方式长大，结果在模子中部形成等轴晶。



### II. 胞晶的形成 (Cell Formation)

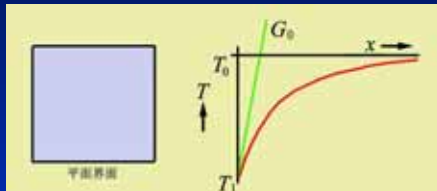
强制性生长的定向凝固时，若存在使界面失稳的条件，界面受到扰动就会失稳凸出成为凸峰和凹谷的**正弦形状**。若体系的 $k_0 < 1$ ，凸端除了向生长方向及侧向排出溶质，而凹谷处往往积累由凸端排出的多余溶质，因此**凹谷处及附近的长大受到抑制**。

凹谷的出现又会激发起凹谷邻近区域发生另外的凸出，界面形状不再是正弦形状，其间距比初始扰动的波长大得多，最终形成**胞状组织** (Cellular Structure)。胞状组织凸出的长度不能超过组分过冷区的长度（一般为 $0.01 \sim 0.1 \text{ cm}$ ）。



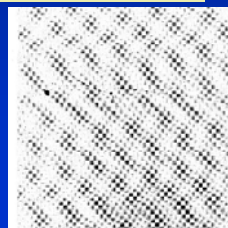
### 观察Sn-Pb合金凝固时随着组分过冷加大界面形貌的变化

若界面前沿没有组分过冷，界面是平面，界面随着等温线推进而推进。

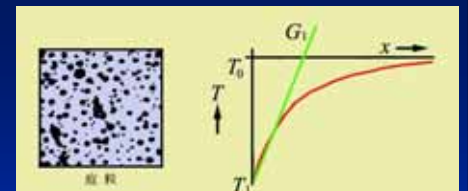


凝固过程中把液体倒掉观察到的凝固前沿的界面形貌

没侵蚀 150 $\times$

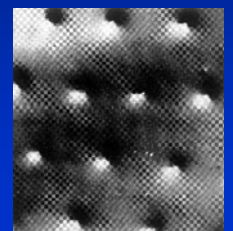


界面前沿的组分过冷不大时，界面只能有凸出不大的胞晶 (Cellular)，胞边上的凹谷不会相互连接，只有一些分离的小凹坑，称之为**痘点**。一个凸出的部分并不是一个晶粒。有些合金，例如四方结构的Sn基合金和面心立方结构的Pb-Sn合金，痘点排列是规则的；而密排六方结构的Zn-Cd合金，痘点排列是不规则的。

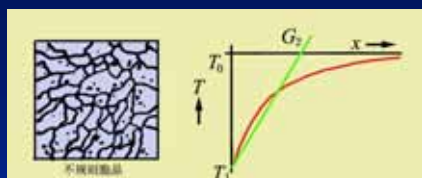


凝固过程中把液体倒掉观察到的凝固前沿的界面形貌

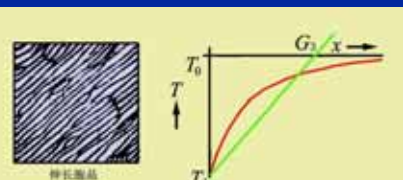
没侵蚀 150 $\times$



界面前沿的组分过冷增大，界面上的胞晶凸出多一些，胞晶是不规则的，边上的凹谷部分连接出来，形成断续的不规则沟槽网络。

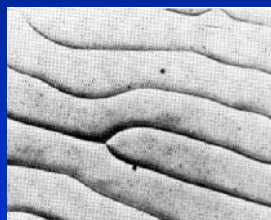


组分过冷再加大，不规则胞晶边的凹谷沟槽完全连接起来。

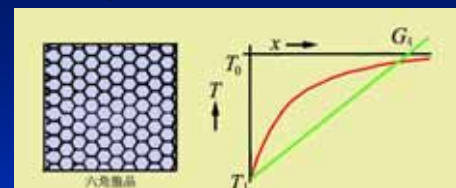


凝固过程中把液体倒掉观察到的凝固前沿的界面形貌

没侵蚀 150 $\times$

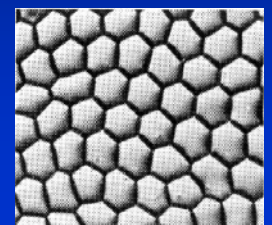


组分过冷继续增大，形成伸长的胞晶，组分过冷很大时，胞晶大体是正六边形。应该注意，在一个晶粒发展起来的胞晶是正结构，它们间的边界是小角度晶界，取向差 $1^\circ \sim 5^\circ$ 。



凝固过程中把液体倒掉观察到的凝固前沿的界面形貌

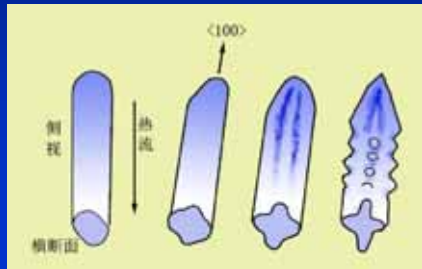
没侵蚀 150 $\times$





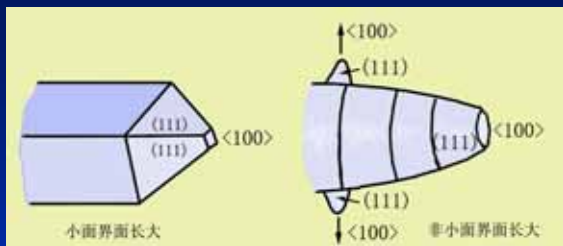
### III. 胞状树枝晶 (Cellular Dendrite) 及柱状树枝晶 (Columnar Dendrite)

胞状晶生长方向垂直于液/固界面，而且与晶体学取向无关。随着凝固速度增加（组分过冷增大），胞晶生长方向开始转向长大速度最大的晶体学方向（立方晶体金属为 $\langle 100 \rangle$ ），胞晶的横截面也受晶体学因素影响而出现侧向凸缘结构，凝固速度进一步增加，凸缘上出现锯齿结构（二次枝晶），出现二次枝晶的胞晶称**胞状树枝晶**。把胞状树枝晶的主干称**一次树枝晶**。



因一次树枝晶由胞晶发展而来的，所以一些相邻的一次树枝晶是来自一个晶粒，它们的晶体学取向是相同的。对于溶质量少或凝固范围（即两相区的温度间隔）窄的合金，其胞状树枝晶形貌是在主干上长出短而密的二次枝晶。如果凝固范围较宽和冷却速度足够大，从二次枝晶上还可以长出三次或更高次的枝晶。这种一次主干平行于热流方向的高度分枝的晶体称**柱状树枝晶**。胞状树枝晶和柱状树枝晶在本质上是同样的。

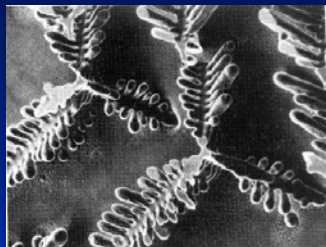
胞状树枝晶长大方向是密排面形成的锥体的主轴，这些方向的长大速度最大。不同晶系，晶体学长大方向不同。例如。立方晶系是 $\langle 100 \rangle$ ，六方晶系是 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 。



因为按照晶体结构特定方向长大，所以**胞状树枝晶的形态**依赖于晶体结构。**立方晶系**长大方向为 $\langle 100 \rangle$ ，胞状树枝晶的形态呈十字交叉结构；**六方晶系**长大方向为 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ ，它们互成 $60^\circ$ ，胞状树枝晶的形态呈板状结构。

### III. 自由树枝晶

如果不是定向散热，自由树枝晶组织是在界面前沿温度梯度为**负值**时形成的，因为散热并非是定向的，所以长成的晶粒的形貌是等轴的。如果液/固界面能是各向同性的，则晶体呈球形时总表面能最小，因此球形是能量最低的形貌；但如果界面能**明显各向异性**，则晶体倾向于以低界面能的晶面露在外面，使晶体成为一个多面体。由于多面体棱角的长大速度比较高，多面体便逐渐成长为**星形**，进而生长出分枝成为自由树枝晶。

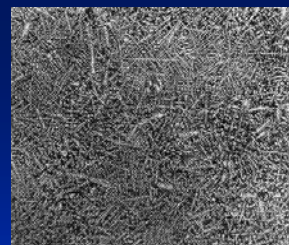
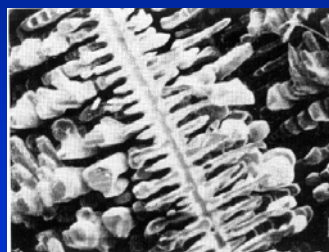


$w(\text{Co})=10\%$ 的Cu-Co合金凝固后经深浸蚀用扫描电镜观察的照片

$\times 150$

$x(\text{Bi})=10\%$ 的Ni-Bi合金凝固后经深浸蚀用扫描电镜观察的照片

$\times 150$



$\times 25$



$\times 75$

$x(\text{Ce})=5\%$ 的Ni-Ce合金凝固后的光学显微组织照片。白的**树枝晶**是Ni的固溶体，基体是Ni-Ce共晶。

$\times 250$



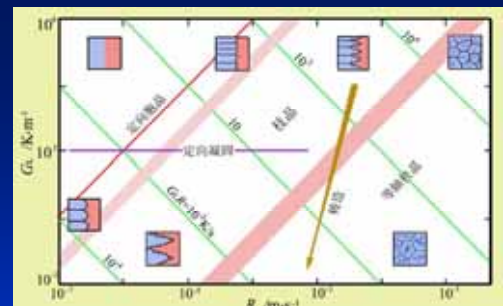
$w(\text{Ce})=3\%$ 的Sn-Zn合金凝固后的暗场光学显微组织照片。黑的**树枝晶**是Sn的固溶体，基体是Sn-Zn共晶。

$\times 350$



### IV. 凝固参数和微观组织形态之间的关系

上面的讨论已经告诉我们，温度梯度 $G_L$ 和生长速率 $R$ 是决定微观组织形态和尺度的两个最基本凝固参数，一个 $G_L/R$ （组分过冷的量度）值对应某一恒定不变的微观组织形态（平面晶、胞状晶、柱状晶、等轴晶）；另一方面，一个 $G_L R$ （ $=dT/dt$ ，冷却速度）值相应一个组织的不变尺度。



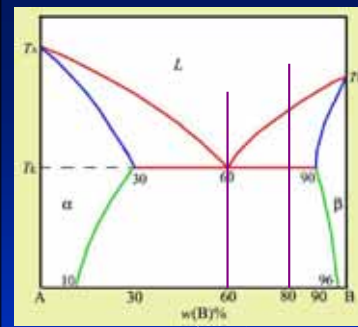
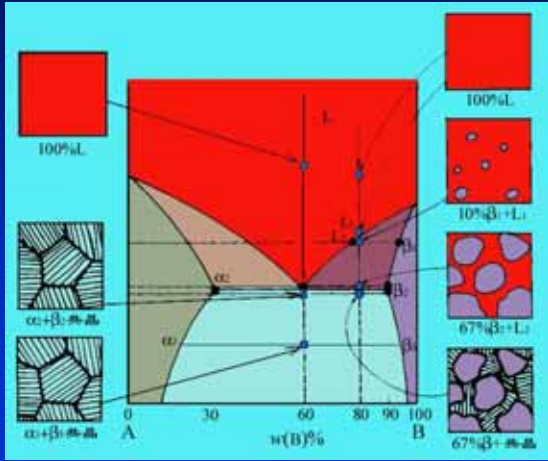
这个图对实际生产控制组织是很有帮助的，例如生产单晶涡轮叶片所需的条件是在**紫水平线**的左上区域。在常规铸造中，生长条件随时间的变化大体遵循倾斜的箭头方向变化。急冷凝固是在右上方很远的区域。在这样的冷却条件下， $k_E$ 将趋近于1。这样，当 $G$ 、 $R$ 能独立改变时，都可以得到粗的和细的枝晶，定向凝固方法的价值也就在于此。

注意：这个图和讨论界面稳定的图本质是一样的。



## 共晶凝固和包晶凝固

### I. 共晶凝固 (Eutectic Solidification)



共晶成分的合金液相冷却到共晶温度全部转变为共晶组织  
 $L(60\%B) \rightarrow \alpha(30\%B) + \beta(90\%B)$   
 共晶中 $\alpha$ 和 $\beta$ 相的比例是:

$$\frac{A^\alpha}{A^\beta} = \frac{90-60}{60-30} = \frac{30}{30}$$

继续冷却, 共晶组织形貌不会改变, 但 $\alpha$ 和 $\beta$ 的平衡成分改变, 使共晶中 $\alpha$ 和 $\beta$ 的相对量亦改变:

$$\frac{A^\alpha}{A^\beta} = \frac{96-60}{60-10} = \frac{36}{40}$$

平衡冷却时成分在30%~90%的合金都会发生共晶反应。在共晶点左面的称亚共晶、右面的称过共晶。

成分为80%的过共晶合金冷却, 到 $T_E$ 时先共晶 $\beta$ 相的相对量为:

$$\frac{A^\beta}{A^E} = \frac{80-60}{90-80} = \frac{20}{10}$$

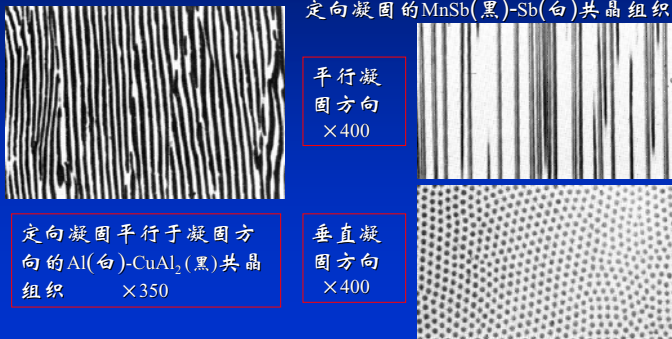
$$\text{相的相对量为: } \frac{A^\alpha}{A^\beta} = \frac{90-80}{80-30} = \frac{10}{50}$$

继续冷却, 组织形貌不会改变, 但 $\alpha$ 和 $\beta$ 的相对量改变为:

$$A^\alpha/A^\beta = (96-80)/(80-10) = 16/70$$

共晶的形貌是多种多样的, 通常可分为**正常(规则)**和**异常(非规则)**两大类。

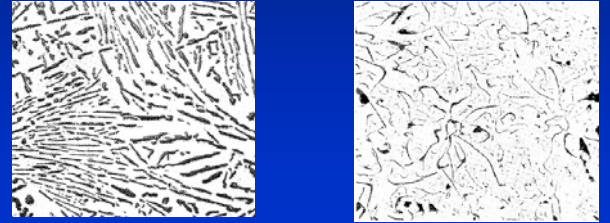
正常共晶体的两个固相和液相的界面都是非光滑的, 共晶体和液相的界面呈平面状, 在成长着的共晶前沿是比较平整的。共晶体中两相同时协同地向液相生长, 它们或成交替片状或是棒状的组织,



正常共晶凝固的共晶体组织形貌究竟是**片层状**或是**棒状**, 是由共晶组织的**总界面能**决定。

据计算, 若两相中的一相体积占约28%以下时为棒状, 否则为片层状。另外, 片层状组织的相界是平面, 两相可能呈某种取向关系以降低比界面能。因此, 当一相体积在30%~50%时, 总是有利于片层组织的形成。

在**异常共晶**凝固中, 共晶体中一个固相的界面是光滑的, 共晶中的一个固相通常比另一固相率先伸入液体中, 共晶体的前沿是不规则的。共晶体的形貌非常多样化,

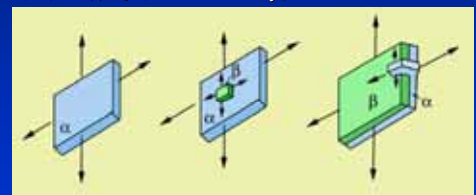


Al(白)-Si(黑)共晶组织 ×200

Fe(白)-C(石墨, 黑)共晶组织 ×100

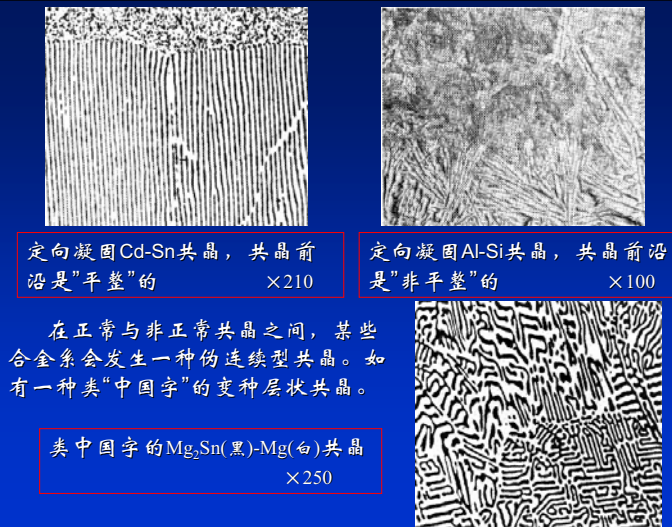
### II. 片层共晶的形核和长大

共晶凝固时同时结晶出2个固相, 但总是有一个相领先形核。并会排出(或吸收)溶质原子, 使界面附近液相富(或贫)溶质原子, 这有利于另一相的结晶。另一相结晶时也是如此, 于是就形成了两相的交替组织。共晶中两相交替成长, 并不意味着共晶中每一片都要单独形核。实际上是通过**搭桥**方式相连接的, 使同类的片层**增殖**形成一个共晶团。由一个晶核成长出一个两相交替的共晶团又称共晶领域(Eutectic Colony)。



共晶体的两相常有一定的取向关系, 这样可以降低片层间界面的比界面能。例如在Al-CuAl<sub>2</sub>共晶中, 存在如下的取向关系:

$$\{111\}_{Al} \parallel \{211\}_{CuAl_2}, \quad <101>_{Al} \parallel <120>_{CuAl_2}$$



定向凝固Cd-Sn共晶, 共晶前沿是"平整"的 ×210

定向凝固Al-Si共晶, 共晶前沿是"非平整"的 ×100

在正常与非正常共晶之间, 某些合金系会发生一种伪连续型共晶。如有一种类"中国字"的变种层状共晶。

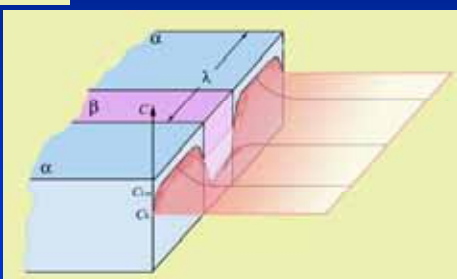
类中国字的Mg<sub>2</sub>Sn(黑)-Mg(白)共晶 ×250

一个假想的A-B二元系, 共晶成分 $C_E$ 合金从液态冷却结晶, 必须有一定的过冷 $\Delta T$ 才会结晶。

在 $\Delta T$ 下液相与 $\alpha$ 和 $\beta$ 相平衡的成分由液相线的延长线来确定: 它们分别是:  $C_{\alpha L}$ 和 $C_{\beta L}$ 。在远离共晶体前沿的浓度还是 $C_E$ , 故前沿有溶质的梯度。

因为片层间距很小, 所以在前沿侧向的浓度梯度更大, 因此溶质主要是侧向扩散。片层共晶的长大是由侧向扩散控制, 其浓度梯度为:

$$\frac{2(C_{L\alpha} - C_{L\beta})/\lambda}{\lambda}$$



$\lambda$ 越小, 浓度梯度越大, 转变越快; 但是, 片层共晶的界面非常大, 界面能消耗相当的转变驱动力。因此, 一个合适的长大速度要在这**两者间取得平衡**获得。

若不考虑共晶前沿两相的曲率的影响, 在单位体积中片层间距为 $\lambda$ 的共晶体的总相界面为 $2/\lambda$ , 所以, 产生片层间距为 $\lambda$ 的共晶体的摩尔自由能变化 $\Delta G_{(s)}$ 为:

$$\Delta G_{(s)} = \Delta G_{(s)} + \frac{2\gamma V_m}{\lambda}$$

式中 $\Delta G_{(s)}$ 是 $\lambda \rightarrow \infty$ 时共晶反应的自由能变化(它为负值);  $V_m$ 为共晶的摩尔体积,  $\gamma$ 是共晶中两固相间的比界面能。

显然,  $\Delta G_{(s)}$ 的数值必须能补偿总的界面能时共晶凝固才能进行。对于 $\Delta G_{(s)}$ 仅能完全补偿总界面能(即 $\Delta G_{(s)} = 0$ )的极限情况, 这时所对应的片层间距 $\lambda_c$ 是可能的最小的片层间距:

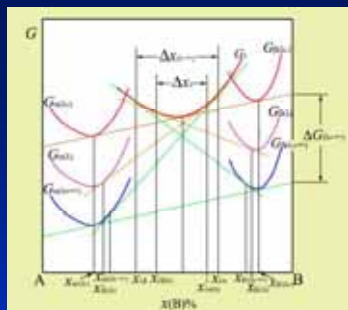
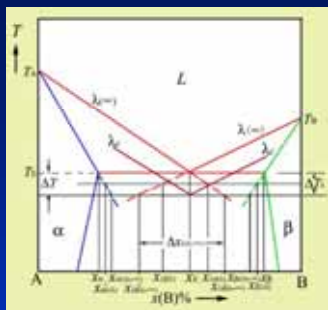
$$\lambda_c = -\frac{2\gamma V_m}{\Delta G_{(s)}}$$

在过冷度 $\Delta T$ 不是很大时,  $\Delta G_{(s)} = -\Delta H \Delta T / T_E$ , 得

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

$\Delta T$ 越大, 则 $\lambda_c$ 越小。





$\lambda$ 处在 $\infty \sim \lambda_c$ 之间，其总界面能 $(2\gamma_m)/\lambda$ 小于 $(2\gamma_m)/\lambda_c$ ，驱动力 $\Delta G(\infty)$ 补偿总界面能外，还可供驱动共晶生长。如果共晶中两相的固/液界面都是非光滑的话，这种界面是容易迁动的，所以共晶的长大是由扩散控制的。

若片层间距为 $\lambda$ ， $\alpha$ 和 $\beta$ 相的自由能 $G(\lambda)$ 曲线必然在 $G(\infty)$ 和 $G(\lambda_c)$ 之间，共晶片层前沿侧向浓度差为 $\Delta x_{L(\lambda)} = x_{L(\alpha\lambda)} - x_{L(\beta\lambda)}$ ，可以看出，随着共晶片层间距减小， $\Delta x_{L(\lambda)}$ 也减小。极限的情况， $\Delta x_{L(\lambda_c)} = 0$ 。

把共晶长大速度对 $\lambda$ 取导并令其为0，求长大最大速度相应的片层间距 $\lambda^*$

$$\frac{dR}{d\lambda} = B_2 D_L \Delta T \frac{d(1 - \lambda_c / \lambda) / \lambda}{d\lambda} = 0$$

求得 $\lambda^* = 2\lambda_c$ 。把 $\lambda^*$ 代回速度的式子，得：

$$R = B_2 D_L \frac{\Delta T}{2\lambda_c}$$

因为 $\lambda_c$ 与 $\Delta T$ 有如下关系：

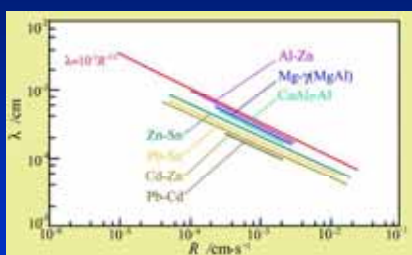
$$\lambda_c = \frac{2\gamma_m T_E}{\Delta H \Delta T}$$

所以，又有：

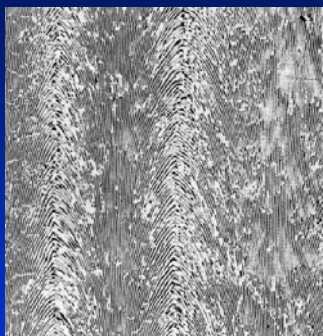
$$R \lambda^2 = B_3 \quad (\text{常数})$$

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

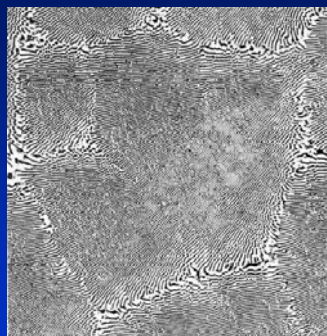
这些式子对片层共晶和棒状共晶都与实验结果相符得很好。  
例：Pb-Sn共晶的实验测得 $B_3 = 33 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ， $B_4 = 1 \mu\text{m} \cdot \text{K}^{-2}$ 。如凝固速度 $R = 1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，则片间距约为 $5 \mu\text{m}$ ， $\Delta T$ 约为 $1 \text{K}$ 。



Al-Mg合金的Al(白)-Mg<sub>2</sub>Al(黑)胞状共晶

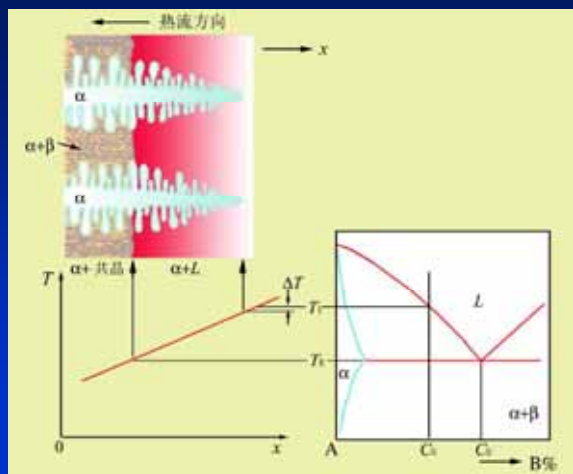


平行凝固方向（由下而上）的截面  
×200



垂直凝固方向的截面，显示蜂窝状组织  
×200

一个亚共晶合金定向凝固的例子



共晶的片层间距在无限大到 $\lambda_c$ 之间，相应共晶前沿侧向的浓度差为 $\Delta C_{L(\lambda)} = C_{L(\lambda=\infty)} - C_{L(\lambda=\lambda_c)}$ 到0之间（它的值可以由相图平衡液相线 $(\lambda=\infty)$ 外延得到，这里为了便于计算，把浓度改换为体积浓度）。片层间距为 $\lambda$ 的 $\Delta C_{L(\lambda)}$ 表为：

$$\Delta C_{L(\lambda)} = \Delta C_{L(\infty)} \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda}\right)$$

共晶长大速度应正比其前沿侧向的浓度梯度，它粗略地近似为 $2\Delta C_{L(\lambda)}/\lambda$ 。共晶长大速度 $R$ 为：

$$R = \frac{B_1 D_L \Delta C_{L(\lambda)}}{\lambda} = B_1 D_L \Delta C_{L(\infty)} \frac{1}{\lambda} \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda}\right)$$

在过冷度不大时， $\Delta C_{L(\infty)}$ 和过冷度 $\Delta T$ 成正比，于是上式又可写成

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

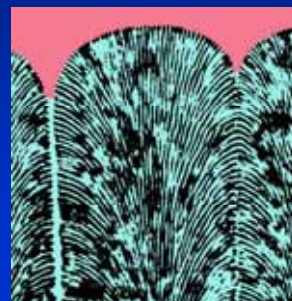
很明显，共晶长大速度因片层间距而受两个相反的因素制约：

- ①片层间距减小时，扩散距离减小因而可以加快共晶速度；
  - ②又因片层间距减小，侧向的浓度差减小而减小浓度梯度，因而可以减慢共晶速度。
- 这两个因素的共同作用，使共晶按某个特定的片层间距以最大的速度长大。

### III. 第三组元对共晶凝固的影响

共晶凝固的平面前沿并不总是稳定的。如果二元共晶合金中含有杂质或其它少量合金元素，它们在固液相的重新分配，可能在界面前沿建立一个组分过冷区，从而造成共晶领域界面向胞状（共晶领域内两相仍为层状或棒状）的转变，这样共晶中的两相就会改变方向，形成扇状或其它形状的异常组织。一般在胞壁间富集杂质。当杂质含量很高而 $G_L/R$ 较低时，这种胞状组织也会发展转化为树枝状组织。

一种透明有机物的凝固前沿



### IV. 非共晶成分合金的凝固

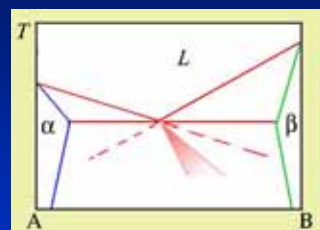
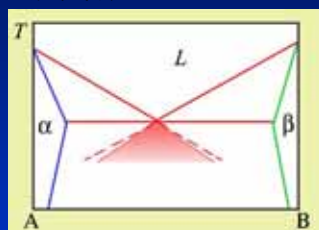
- (1)定向凝固 存在两相区，在两相区内有树枝状先共晶相，树枝主干及二次（高次）枝晶长大时把溶质排出到界面附近的液相中，当溶质富集到达共晶成分 $C_E$ 时便凝固成共晶，相应的温度是共晶温度。在非平衡冷却会使先共晶相出现偏析，共晶的相对量会增加。



亚共晶铸铁

- (2)共晶成分扩展-伪共晶

在非平衡凝固的条件下，成分在共晶点附近的合金也可能获得100%的共晶组织。这种非共晶成分的合金凝固后得到的100%共晶组织称为伪共晶组织。



注(1)当共晶中两相结晶速度相差很大时，结晶快的相就会形成类似先共晶相的组织，而不能得到全部共晶组织。(2)当两组成相的熔点相差悬殊时，平衡共晶成分点通常偏向低熔点相一边。这是因为两个组元扩散速度的差异引起的。

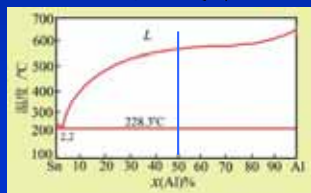
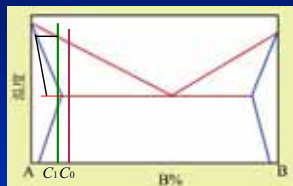


### (3) 离异共晶

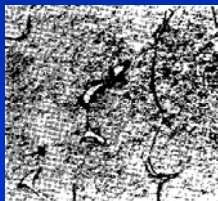
当先共晶相的相对量很大(即共晶体的相对量很小时), 形成共晶时, 共晶中的另一相分布在先共晶相晶粒边界上, 从而失去共晶的形貌, 这类组织称为离异共晶组织。

如果非平衡凝固, 凝固相线偏离平衡凝固相线, 也可能出现离异共晶。

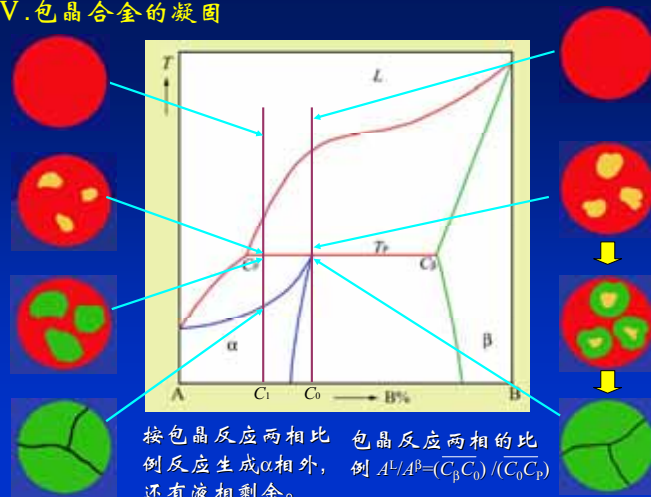
当共晶成分点很靠近一个纯组元一边, 共晶体中两相的相对量相差悬殊, 相对量很小的相往往分布在相对量大的相之间的缝隙中, 失去通常的共晶形貌, 这也称离异共晶。



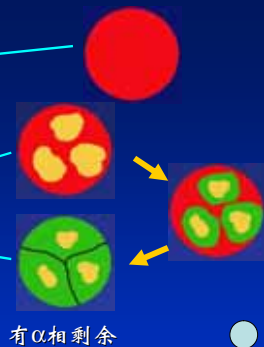
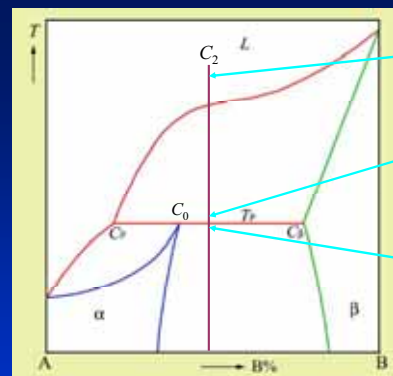
$x(\text{Al})=50\%$  的 Al-Sn 合金出现的离异共晶形貌



### V. 包晶合金的凝固



按包晶反应两相比, 包晶反应两相的比例反应生成 $\alpha$ 相外, 还有液相剩余。例  $A^L/A^B = (C_0 - C_1) / (C_0 - C_2)$

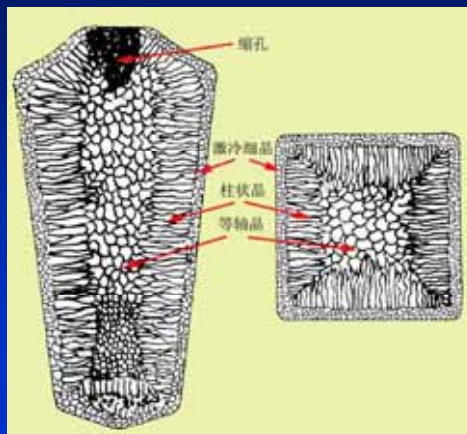


有 $\alpha$ 相剩余

特点: 包晶反应要通过固相扩散, 这个过程是很慢的, 在一般的冷却条件下包晶反应是很难反应完全。甚至是在 $C_0$ 以左的成分合金冷却后仍然有 $\beta$ 相留下; 而在 $C_0$ 以右成分的合金则有比平衡时多的 $\beta$ 相。同时, 无论在 $\beta$ 相或 $\alpha$ 相内, 都存在晶内偏析。它们在适当的温度长时间保温会通过扩散慢慢回复为平衡组织。

### 铸锭的凝固-----三种不均匀性

#### I. 铸锭的宏观组织



①外层是随机取向的等轴细晶的细晶区, 又称激冷区;  
②平行于热流方向排列的柱状晶区;  
③在铸锭中心的较粗大的随机取向等轴晶粒的等轴晶区。  
这3个晶区的相对厚度(或有无)取决于铸锭的成分及凝固条件。

### 各晶区产生的原因

①细晶区(激冷区) 温度较低的模壁使之与之接触的液体会产生强烈的过冷而形成的。当模壁被加热以后, 这些晶体在湍流熔液的影响下, 有很多从模壁上脱离下来。它们可能留下来或大部分重新熔化, 只有那些仍然靠近模壁的晶粒成长而形成细晶区。

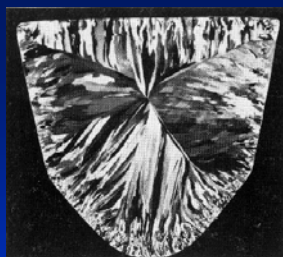
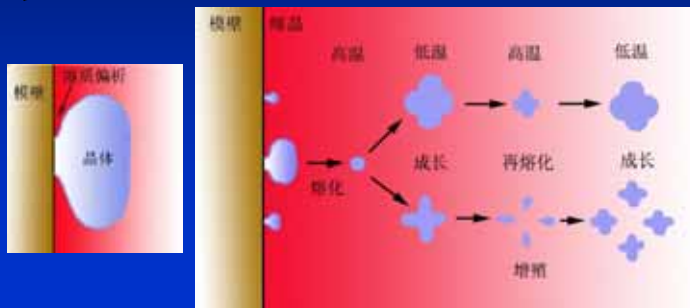
②柱状晶区 细晶区前沿不易形核, 随着液相温度逐渐降低, 已生成的晶体向液体内生长期而形成柱状晶。大的温度梯度和金属模壁促进形成柱状晶。它们也可能是树枝晶, 并且有择优取向(铸造织构)。柱状晶区的厚度主要由等轴晶区的出现早晚所控制。

③等轴晶区 开始凝固的等轴激冷晶游离以及枝晶的熔断而产生大量游离自由细晶体, 它们随熔液对流漂移到铸锭中心部分, 如果中心部分熔液有过冷, 则这些游离细晶体作为籽晶最终长成中心的等轴晶区。游离细晶越易形成, 以后的中心等轴晶区越大。

游离晶体的形成过程 有两个来源: 一是从最早激冷过程的模壁游离出来; 另一是从成长的枝晶有利出来的。

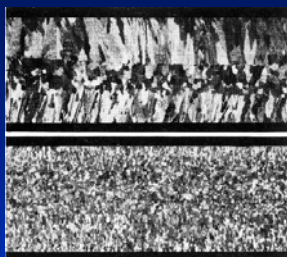
晶体与模壁相交处熔液将会富集溶质原子, 使晶粒不易生长, 在晶体根部形成瓶颈。瓶颈的晶体不易沿模壁方向与邻近晶体连接成凝固壳, 在液体对流冲击下会断开而成游离晶体。随着温度降低, 对流减弱, 这种游离也减弱, 最后形成凝固壳。

形成凝固壳后, 由于如振动等其它原因也会使部分枝晶断开而游离。游离晶体在移动的过程中有可能重熔, 亦可能成长和增殖。

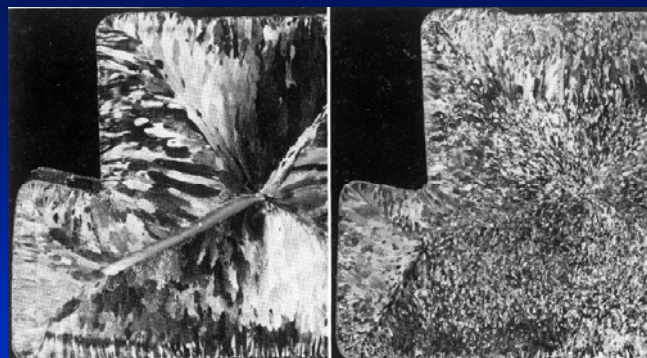


铝锭子组织

1.5×



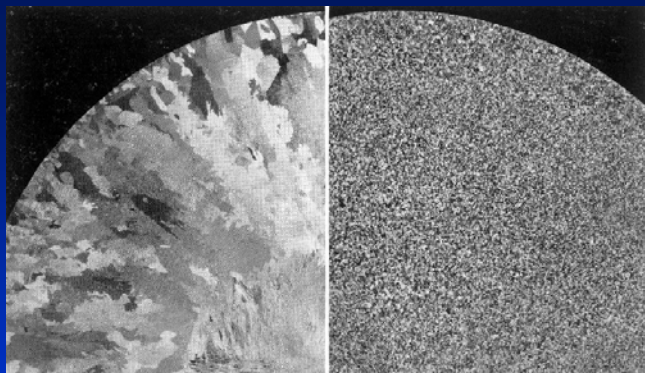
铝板铸造组织(下图加变质剂)



两个连铸薄件(3×4吋)组织 显示控制金属流的方法改变组织

左侧的铸件金属流是由中心注入; 右侧铸件金属流从边上注入, 液态金属冲刷凝固金属壳, 增加树枝晶的枝晶熔断和折断, 成为晶核, 使晶粒细化。



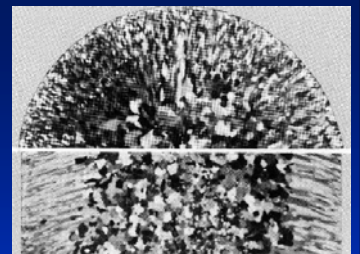


铝合金铸棒（直径6吋）的横截面组织

右侧的铸棒是加入了晶粒细化剂（变质剂），全部都是细的等轴晶粒。



纯铜（直径4吋）铸锭的横截面（上）及纵截面（下）的铸造组织 0.6×



铜合金（直径8吋）铸锭的横截面（上）及纵截面（下）的铸造组织 0.3×

因为它在凝固时，树枝不分枝，很难有熔断（或冲断）的枝晶以供后来形成等轴晶的晶核，所以全部是柱状晶。

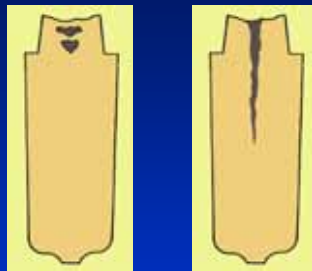
## II. 凝固时的体积变化以及气孔、夹杂的形成

金属凝固时要收缩，若没有液态金属补充，便会出现收缩空洞。

集中的缩孔和缩管：

希望缩孔集中在锭子的上方，以加大金属的利用率；不希望出现缩管，使利用率降低。

方法是在锭子上部加保温帽，使上部最后凝固，从而缩孔集中在上部的保温帽下方。

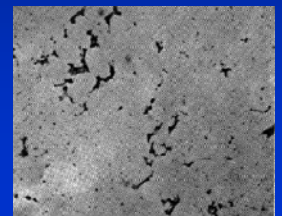
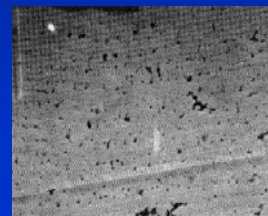
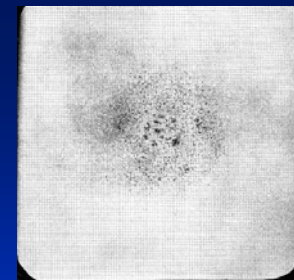


合金在一个温度范围凝固，存在两相粥状区。如果合金凝固温度范围很宽，相应凝固的粥状区也很宽。枝晶的缝隙处凝固时需要液体流入以补充它的收缩。但是，有一些缝隙在完全凝固之前已被封闭了，液体无法流入以填补补充它的收缩，从而留下细小的空洞，这些细小空洞称疏松。

特定的铸件或铸锭的收缩量是一定的，所以如果存在疏松，将会减小最终的集中缩穴或缩管。

合金钢锭的中心疏松 0.5×

直径9吋的Cu-30%Ni铸锭靠近锭子表面（左下）和靠近中心（右下）的照片 抛光未侵蚀 50×



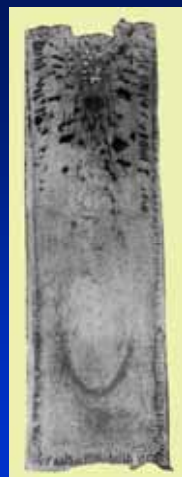
气泡 在金属锭子的气泡主要来源于两方面：

①溶入液态中的气体，在凝固时脱溶析出（固相的溶解度远低于液相），气泡随晶体长大而长大。如果气泡长大速度比晶体生长速度大，气泡长大到一定尺寸后会逸出液相；如果气泡长大速度比晶体生长速度小，晶体长大把气泡留在锭内；

②由于在凝固时发生化学反应产生气泡。例如钢中的碳和氧反应形成CO及少量CO<sub>2</sub>等气泡，若没有逸出液体，则留在铸锭中。



沸腾钢锭

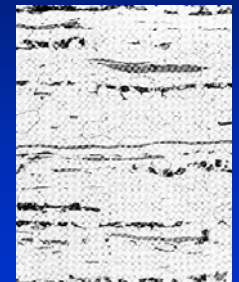


半沸腾钢锭

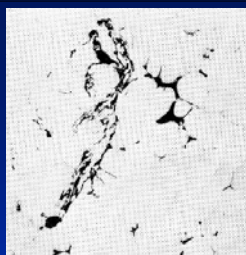
非金属夹杂物 凝固过程中，金属和气体形成化合物残留在锭子内，或者外来杂质及耐火材料冲刷进液体中，这就是非金属夹杂物的来源。杂质原子在枝晶间以及晶界的偏聚亦可能形成夹杂物，例如硫在铁中可以在枝晶间及晶界处偏聚形成Fe(Mn)S，它有时会在晶界处形成连续的一层薄膜。此外，还会有氧化物，硅酸盐等夹杂物。



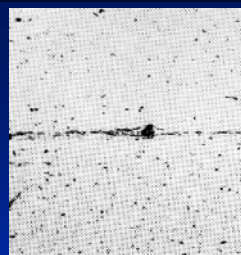
碳钢铸件中在树枝晶边界的硫化物夹杂 500×



合金钢锭经热轧后的硫化锰夹杂 200×



铝合金铸锭中的氧化物夹杂 250×



铝中的氧化物夹杂经加工后形成氧化物带 250×



碳钢铸件中的硅酸盐夹杂 500×

## III. 铸锭组织的控制

决定铸锭性能的最重要因素是柱状晶区和中心等轴晶区的相对宽度、中心等轴晶区晶粒的大小等。各晶区的特点：

- ①细晶区通常只有几个晶粒厚，其作用有限。
- ②柱状晶区中常有择优取向（织构），在平行的柱状晶接触面及柱状晶粒界面常常聚集杂质、非金属夹杂物和气泡等，是铸锭的脆弱结合面，铸锭热加工时很容易沿这些面断裂。但柱状晶区组织较为致密。
- ③等轴晶没有择优取向，没有脆弱的界面，性能是各向同性，含有较多的气孔和疏松。加载时裂纹不易生长。

根据中心等轴晶区形成的原理，等轴晶形成的条件可为归纳为以下几个方面：

- 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大的凝固线间距在同样的温度梯度下，一次枝晶比较长，这样就有利于细弱的颈状二次枝晶的形成。
- ③铸模的冷却能力 金属模的冷却能力大，难以造成“颈”状晶粒从模壁游离和形成颈状二次枝晶的条件，故不易形成等轴晶晶核。



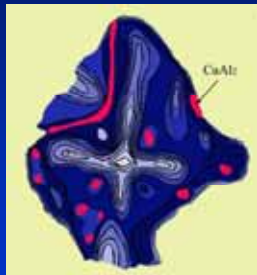
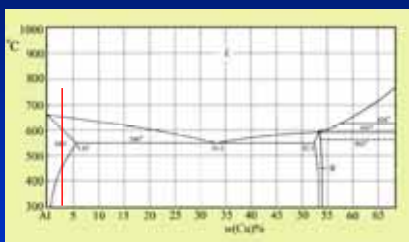
- ④对液体金属施加搅拌和振动，可帮助枝晶的熔断、破碎，增加游离细晶的数目。还可以加快消除过热以保留中心等轴晶区的籽晶。
- ⑤加入形核剂，促进非自发晶核的形成。
- ⑥液体金属本身的性质 合金的熔点较低则会延迟开始凝固的时间，有利于保持较小的温度梯度。而溶质的分配系数 $k_0$ 如小于1， $k_0$ 愈小（或 $k_0>1$ ，则 $k_0$ 愈大），则凝固时偏析愈大，产生的枝晶颈颈很细，更易脱离成为中心等轴晶区的籽晶。

#### IV. 偏析

**宏观偏析**——指和工件尺寸相当的尺度范围内的成分不均匀性；  
**显微偏析**——指在二次枝晶轴间距尺度范围内的成分不均匀性。

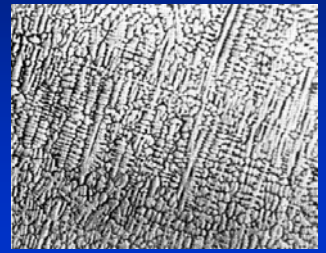
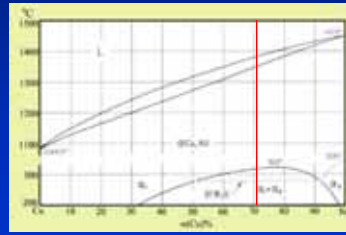
**显微偏析** 分为胞状偏析、枝晶偏析和晶界偏析三种。

- ①**胞状偏析**。单相合金凝固当组分过冷不大时，界面以胞状前沿推进。 $k_0<1$ 时，在胞状晶边界接点处溶质富集最严重；当 $k_0>1$ 时情况恰好相反。称胞状偏析。实验研究表明，在胞状晶边界接点处的溶质浓度比平均浓度可能大2个数量级。但是，由于实际条件的复杂性，至今尚无满意的理论来定量讨论胞状偏析。胞状偏析可以通过扩散退火来减轻或消除。



Al-Cu合金铸件中的枝晶偏析

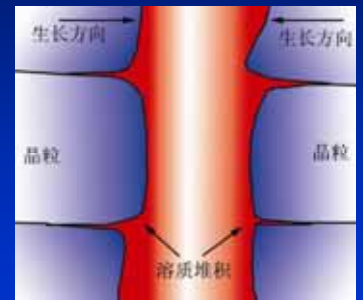
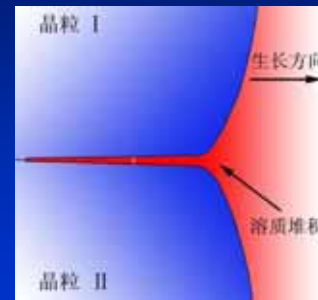
- ②**枝晶偏析** 合金在树枝状凝固时，溶质在枝晶间富集（ $k_0<1$ ），这就是枝晶偏析，有时甚至会出现第二相。冷却速度越快，扩散越不充分，则偏析越严重；元素在固相中扩散系数 $D_s$ 越小，偏析越严重，相图中液固相线水平距离（成分间隔）越大，偏析越严重；第三组元使某元素的溶质平衡分配系数 $k_0$ 减小（ $k_0<1$ ），则偏析加大。



Ni-25%Cu铸件中的枝晶偏析

10×

- ③**晶界偏析** 凝固时若晶界与长大方向平行，由于表面能的要求，在晶界与界面相交之处会产生沟槽（典型的沟槽深约 $10^{-3}$ cm），在晶界沟槽处产生明显的偏析。若存在组分过冷时，会在晶界沟槽处产生明显的偏析。在2个长大的晶粒相碰时形成晶界，晶界容纳了较多的溶质原子（ $k_0<1$ ），也会形成晶界偏析。

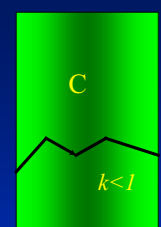
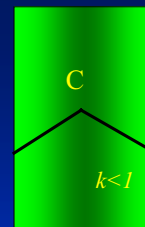


显微偏析都可以通过扩散退火减弱或消除。

**宏观偏析** 铸件、铸锭的内外或上下各部位之间化学成分的不均匀性。铸锭或铸件的宏观偏析主要有**正常偏析**、**反常偏析**和**比重偏析**等三种：

- ①**正常偏析** 对于 $k_0<1$ 的情况，合金在铸锭先凝固区域的溶质浓度低于后凝固的区域（ $k_0>1$ ，则相反），这样的成分差异是正常的，故称为正常偏析。这种偏析通常是凝固的液/固界面呈平面状或近乎平面状才有可能产生。如果枝晶状组织得到充分发展，由于明显的枝晶偏析，使铸锭中心部分不会富集很多的溶质。

- ②**反常偏析** 成分分布的情况与正常偏析的正好相反。引起反常偏析的原因一般认为是在枝晶最后凝固时由于体积收缩，富集溶质的液体沿枝晶间的间隙通道倒流回收缩区域，使铸锭外层溶质浓度反常地高。显然凝固时膨胀的合金（这类合金很少），一定不会产生反常偏析。



- ③**比重偏析** 如果结晶出来的固相和液相的密度差别很大，结晶出来的固相就会上浮或下沉，而开始结晶的固相含溶质少（ $k_0<1$ ），这就在铸锭上、下部造成成分的差异。因固相密度不同而引起的成分不均匀性称比重偏析。

- ①外壳层凝固速度很大，成分和钢的平均成分相同。

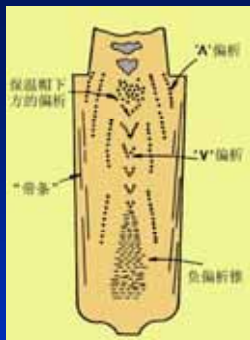
- ②在柱状晶形成和成长期间，杂质和合金元素富集在柱状晶间的隧道中。同时在钢锭中液相发生扩散以及钢液的循环流动，把柱状晶前沿富集杂质和合金元素的钢液带到锭子的心部，形成正偏析。

- ③在中心等轴晶形成期间，发生游离晶体下沉，游离晶体含杂质及合金元素少，它的下沉引起钢锭下部的负偏析。

- ④锭子的上部最后凝固，浓集了杂质和溶质，发生正偏析。

- ⑤钢锭心部大小不同枝晶的沉积，沉积层发生凝固收缩时，枝晶的沉积层妨碍钢液穿过，于是形成V形偏析带。

- ⑥中心等轴晶带结晶初期晶体下沉时，被排挤的一部分钢液上升，此时，这部分富集杂质及合金元素的钢液被仍在生长的柱晶带留住，形成了A形偏析带。



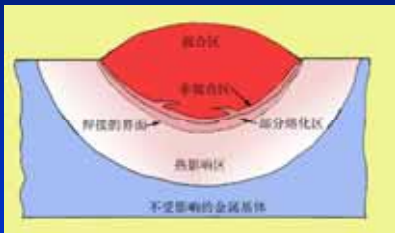
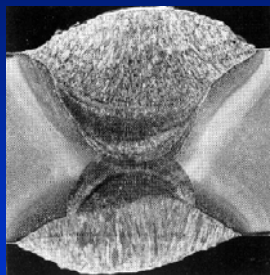
钢锭的宏观偏析分布

由于凝固收缩和枝晶间液相的温度差、浓度差所造成的密度差会使两相区内液体在枝晶间隙内流动，这些液体通常是高度偏析的，它的宏观流动必然会造成宏观偏析。如枝晶间液体流动速度正好能供给局部凝固收缩所需要的物质量，则不会有宏观偏析产生。而在单位时间内局部凝固收缩所需的物质量取决于凝固速度 $R$ （等温线移动速度）及收缩率 $\beta$ ，收缩率 $\beta$ 的值一般都很大的，因此如果凝固速度 $R$ 足够大，枝晶间液相流动速度足够小，就有利于消除宏观偏析。减小宏观偏析的措施可总结为：

- 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铸锭的高度不宜过高，以避免过高的流体静压力，从而减少液体流动速度。
- ③加入孕育剂细化枝晶组织，或者先造成枝晶状骨架，增加流动阻力。
- ④加大冷却速度，缩短两相区凝固时间，增加固液相界面推进速度。

## 熔焊

熔焊焊接时，焊条和基体金属之间产生电弧，基体金属和焊条熔化，形成熔池，随着焊接电弧移动，一边产生熔池而另一边则是熔池的凝固，这个过程和连续铸造过程很相似。

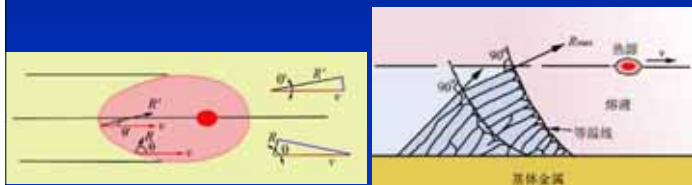


由于在熔池中有金属-气体、金属-液体的交互作用，熔池的凝固及凝固后的固态转变，热影响区的固态转变等，使焊接后的组织非常复杂。

为满足焊接过程连续性，晶体的成长速度 $R$ 和焊接速度 $v$ 必须保持同步。为使晶体生长速度 $R$ 跟上焊接速度 $v$ ，必须满足

$$R = v \cos \theta$$

随着电极（热源）的移动，温度梯度的方向不断改变，成长中的柱状晶为了保持其主轴和温度梯度方向一致（即和等温面垂直），同时又保持它们的择优长大方向的要求，通常造成长大方向的突然改变。



焊接时的凝固过程同样包括形核与长大两个阶段。

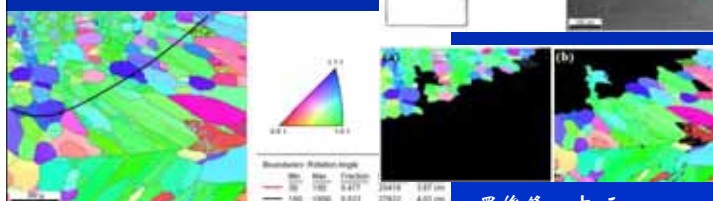
①形核 焊接产生的熔池的成分和基体金属基本相同，两者之间浸润性很好，浸润角 $\theta \approx 0^\circ$ ，所以，几乎没有形核位置，熔池温度稍低于平衡熔点就会在基体金属上形核。其实只有基体金属在液/固相界面的外延生长。凝固晶体与基体金属的晶粒间有相同的晶体结构和晶体学取向。

②长大 电弧下熔池的温度很高，而基体金属本身又是一个高效率的热阱，故凝固的初期熔池中的温度梯度很高（实际的温度梯度还和具体的工艺参数有关），晶体以平界面的方式长大，随着时间的推移，温度梯度逐渐下降，平面界面转变为胞状前沿。同样，也会形成有一定取向的柱状晶组织。



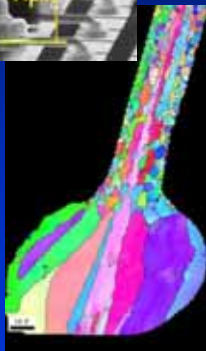
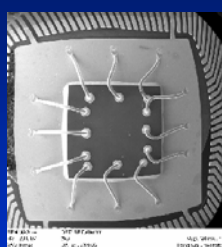
采用电子背散射衍射（EBSD）技术，对CO<sub>2</sub>激光焊接Ti-Al-Nb合金焊缝熔池和热影响区（HAZ）的晶体学取向、晶粒结构及晶界特征进行了测量和分析。

Ti-23at.%Al-17at.%Nb合金，属 $\alpha + \beta$ 型钛合金， $\beta$ 相为体心立方结构， $\alpha$ 相为DO<sub>19</sub>型有序密排六方结构。



罗俊锋，吉元

微电子封装中的金、铜自由球及热影响区，注意取向继承性。



## 特殊凝固工艺

### I. 快速凝固

实现快速凝固需要使液相在结晶以前获得很大的过冷。要求：①高的冷却速度和②避免非均匀形核以获得大的过冷。

由于技术上的困难，目前多是通过第一条途径来实现快速凝固，所以有时也称为急冷凝固。

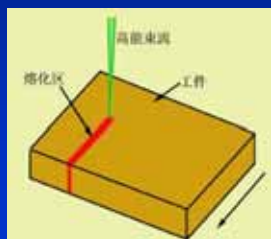
从传热学的观点看，要获得很高的冷却速度必须具备的条件是：小的试样断面；与热阱间有良好的热交换（很低的界面热阻）以及热阱本身应具有极佳的导热能力。目前，有很多实现急冷凝固的手段，归纳起来，主要是以下3种方法：

①雾化方法 在亚声速射流的情况下，冷却速度一般不超过 $10^4$ K/s；如采用超声射流，冷速可达 $10^5$ K/s，此时粉末尺寸可达到 $1\mu\text{m}$ 左右。

②高能束流法 界面热阻几乎为零，如果束流的能量足够高，冷速可达 $10^6$ K/s。



雾化法



高能束流法

③旋凝法 借助于惰性气体压力，将液态金属或合金冲射到一个高速旋转的辊轮面上，在合适的工艺条件下，即能得到连续的薄带，带厚约为 $20\sim 200\mu\text{m}$ ，冷却速度为 $4\times 10^5\text{K/s}\sim 5\times 10^5\text{K/s}$ 。

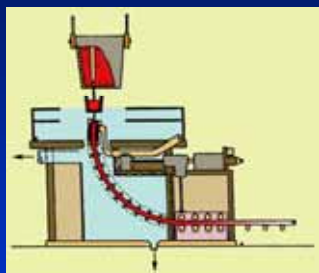


金属和合金的快速凝固会给凝固后组织和性能带来一系列重要的影响。①显微组织会大大细化，晶粒尺寸和第二相粒子细化，枝晶间距一般小于 $1\mu\text{m}$ ；②结晶体内的偏析会非常小，固溶度也会显著提高。③在很大的过冷度下结晶，可能出现各种相图中不存在的热力学亚稳相。在极端的情况下，金属或合金的原子组态会被“冻结”而形成非晶态的金属玻璃。



## II. 连续铸造

将金属液从中间包注入一个无底的水冷结晶器中，并将铸成的金属壳从结晶器中拉出获得板材。



适当地控制凝固壳的形成和拉壳的速度是保持工艺连续和稳定的关键。由于界面情况在不同凝固阶段的变化，金属液体在结晶器内的运动等使得实际过程相当复杂。虽然如此，现在计算机模拟连铸过程的工作已经相当成熟。

鞍钢板材连铸机



## 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



1864年英国冶金学者Sorby  
首创了在显微镜下利用反射  
光观察金相组织的方法，金  
属试样经抛光、浸蚀，在显  
微镜下显现丰富多彩的图  
形，似花鸟草虫，若星云流  
水，甚至象毕加索的画。

该图是Al-Si定向凝固合金显微组织图，穿越图面的宛如一条高速公路，两旁是沟壑群山，隐约还有溪涧嫩桥。这幅画若是美术版画，不一定能称上佳作品，因为点线有些凌乱，也缺一点意境，但一当注意到这是合金显微组织图，竟在几微米的视域中隐藏这样一处自然景观，就会感觉其美妙了，金属显微组织这一小小的微观世界与茫茫的大自然之间存有先定的和谐与神合。

北大傅云义