

第四章 凝固与结晶

物质从液态到固态的转变过程称为**凝固**。

如果材料由液态转变为**晶态**，这个过程又叫做**结晶**。结晶过程是一相变过程，掌握结晶过程的规律可为今后研究固态相变的普遍规律打下基础，以及对控制铸件、铸锭产品质量、提高性能都是非常重要的。

变质处理、连续铸造、定向凝固、拉单晶等工艺技术就是凝固理论的实际应用。

本章应掌握以下内容：

1. 金属凝固的过程和现象
2. 凝固和结晶的热力学条件
3. 几个重要概念：过冷度，临界晶核半径，临界形核功，形核率，均匀形核，非均匀形核，成分过冷
4. 冷却速度、过冷度对凝固过程和凝固组织的影响
5. 液—固界面的结构及晶体生长形态
6. 成分过冷对晶体生长形态的影响
7. 单相固溶体的长大
8. 两相共晶体的长大

§ 4-1 液态金属的结构

动画-气态结构

动画-液态结构

动画-固态结构

一、结构起伏(Structural undulation)

液态金属中存在着原子排列规则（有序）的小区域（原子集团），这些大小不一的原子集团是与固态结构类似的；这些原子集团不稳定，一会儿在这里消失，一会儿在那里出现（原子重新聚集），此起彼伏；这种现象称为**结构起伏**。

二、能量起伏(Energy undulation)

造成结构起伏的原因是液态金属中存在着**能量起伏**，能量低的地方有序原子集团才能形成，遇到能量高峰又散开成无序状态。**因此结构起伏与能量起伏是对应的。**

三、近程有序(Short range order)

由于有序原子集团的尺寸很小，所以把液态金属结构的特点概括为**近程有序**。温度降低，这些近程有序的原子集团（又称为**晶胚**Embryo）尺寸会增大；当具备结晶条件时，大于一定尺寸的晶胚就会成为**晶核**(Nucleus)。**晶核的出现就意味着结晶开始了。**

综上所述，接近熔点的液态金属是由许多“原子集团”组成，其中原子呈规律排列，结构与原固体相似（近程有序）；但是金属液体中存在很大的能量起伏，热运动激烈。原子集团的大小不等，存在时间很短，时聚时散，空位较多。原子集团之间存在“空穴”和一些排列无序的原子。

§ 4-2 凝固的热力学条件

一、金属凝固（结晶）的现象

1、结晶潜热

——金属结晶时要放出的热量，熔化时要吸收等量的热。

2、理论结晶温度 T_m

——能够使液—固两相长期共存的温度（也是熔点）。

3、过冷

实验证明，纯金属液体被冷却到熔点 T_m （理论结晶温度）时保温，无论保温多长时间结晶都不会进行，只有当温度明显低于 T_m 时，结晶才开始。也就是说，金属要在**过冷** (Undercooled) 的条件下才能结晶。

二、自由能—温度曲线

热力学知识复习：

F ——Helmholtz自由能，即等温等容位： $F=U-TS$

G ——Gibbs自由能（自由焓），即等温等压位： $G=H-TS$

U ——内能： $U=Q-W$ （热力学第一定律）

H ——焓： $H=U+PV$

S ——熵： $dS=dQ/T$ ， $dQ=TdS$

根据以上关系得： $G=H-TS=U+PV-TS$

$$dU=dQ-dW=TdS-PdV-VdP$$

所以， $dG=dU+PdV+VdP-TdS-SdT$

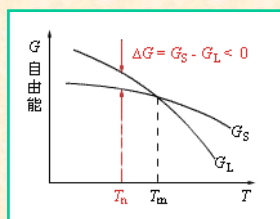
$$=TdS-PdV-VdP+PdV+VdP-TdS-SdT$$

$$=-SdT$$

$$\text{即 } \frac{dG}{dT} = -S$$

右图为液、固金属的自由能 G 与温度 T 的关系曲线。

图中 $G_L = G_S$ 对应的温度 T_m 就是金属的熔点 (Melting point), 也就是理论结晶温度。 $S_L > S_S > 0$



热力学第二定律：在等温等压条件下，过程自动进行的方向总是向着系统自由能降低的方向。

$T > T_m$ 时， $\Delta G = G_S - G_L > 0$ ，液相是稳定的，结晶不能进行；
 $T = T_m$ 时， $\Delta G = G_S - G_L = 0$ ，液固相平衡，结晶也不能进行；
 $T < T_m$ 时， $\Delta G = G_S - G_L < 0$ ，固相是稳定的，结晶能进行。

三、结晶的驱动力

$\Delta G = G_S - G_L < 0$ ，符合热力学第二定律。

单位体积金属结晶时自由能的变化：

$$\begin{aligned}\Delta G_v &= G_S - G_L = (H_S - TS_S) - (H_L - TS_L) = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) \\ &= -\Delta H_m + T\Delta S \\ &= -\Delta H_m + T(\Delta H_m/T_m) \\ &= -\Delta H_m(T_m - T)/T_m \\ &= (-\Delta H_m/T_m) \Delta T\end{aligned}$$

$\Delta T = T_m - T$ ，称为过冷度

ΔH_m ，即结晶潜热 L_m

$\Delta G_v (< 0)$ 就是结晶的驱动力， ΔT 越大，结晶的驱动力越大。

四、结晶的热力学条件

$\Delta G_v < 0$ ，即 $\Delta T > 0$ ， $T < T_m$

在恒温、恒压的条件下，单位体积的液体与固体的自由能之差为：

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

式中负号表示由液态转变为固态自由能降低； L_m 为熔化潜热； $\Delta T = T_m - T$ ，称为过冷度 (Undercooling)。可见，过冷度越大，结晶的驱动力也就越大；过冷度等于 0， ΔG_v 也等于 0，没有驱动力结晶不能进行。

结论：结晶的热力学条件就是必须有一定的过冷度。

§ 4-3 金属凝固时的形核过程

金属凝固的整个过程是：过冷的金属液体中，先形成晶核，然后这些晶核再不断长大成为一个个晶粒，直至液相全部转变为固相。简单地讲就是，形核与长大的过程。

晶核的形成有两种方式：

均匀（自发）形核——在没有任何外来固相界面的均匀熔体中，晶核自发形成；

非均匀（非自发）形核——在不均匀的溶体中，依靠外来固体界面（杂质或型壁）提供的基底进行的形核过程。实际金属形核过程一般都是非自发形核。

一、均匀形核

1、均匀形核时能量的变化

在过冷的条件下，那些处于能量较低状态的原子集团就可能成为自发形核的晶胚。当晶胚出现时，一方面由于其中的原子转变为完全的固态的排列状态，从而使体系的体积自由能降低（固、液两相之间的体积自由能之差 ΔG_v ）另一方面，由于晶胚构成新的表面，又会引起表面自由能的增加。

假定晶胚为球形，半径为 r ，当过冷金属液体中出现一个晶胚时，总的自由能变化 ΔG 应为：

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

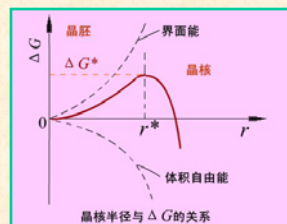
ΔG_v ——单位体积固、液两相的自由能差，

σ ——为单位表面能，可用固体在液相中的表面张力表示。

2、临界晶核半径

在一定温度下， ΔG_v 和 σ 的值是确定的，所以 ΔG 只是 r 的函数。由 ΔG 随 r 的变化曲线可见，在 $T < T_m$ 时，也不是所有的晶胚都稳定而能成为晶核的。

如果晶胚的 $r < r^*$ ，则其生长时会导致体系自由能的增高，故这种晶胚不稳定，可能重新熔化而消失。若 $r \geq r^*$ ，晶胚便继续生长，此时体系的自由能随 r 的增大而降低，这样的晶胚就成为晶核了。



半径为 r^* 的晶核叫做临界晶核，而 r^* 称为临界半径。

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

令 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 可求得: $r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$

由于 $\Delta G_v = -\frac{L_m \cdot \Delta T}{T_m}$

所以 $r^* = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T}$

可见, 临界半径 r^* 由过冷度 ΔT 决定, 过冷度 ΔT 越大, 则 r^* 越小。这意味着生成晶核的几率增大, 生成的晶核数目增多。

3、形核功

形成一个临界晶核时, 总的能量变化(ΔG^*)称为**形核功**。

将 $r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$ 代入 $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$

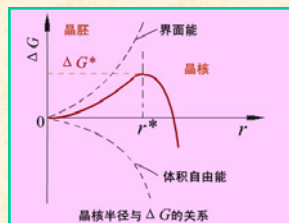
得: $\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}$

由于临界晶核的表面积为: $A^* = 4\pi(r^*)^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{(\Delta G_v)^2}$

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

即, 临界晶核形成时的自由能增加量等于其表面能的三分之一。这意味着液、固两相之间自由能的差值只能提供形成临界晶核所需表面能的三分之二, 而另外的三分之一, 即形核功 ΔG^* 则需要依靠液体中存在的能量起伏来提供。

从右图可以清楚地看出形核功、界面能和体积能之间的关系。



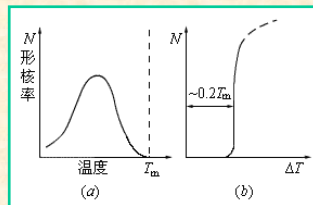
4、形核率

在单位时间内, 单位体积的金属液体中形成的晶核数称为**形核率(Nucleation rate)**。

均匀形核的形核率主要受过冷度的控制, 然而, 过冷度的影响却是矛盾的两个方面:

- (1) 随过冷度增大(温度降低), r^* 和 ΔG^* 减小, 有利于形核;
- (2) 随过冷度增大, 原子从液相向晶胚转移的速率降低, 不利于形核。

金属的结晶倾向很大, 在达到某一过冷度(约为 $0.2T_m K$)时, 形核率 N 急剧上升。对于铁, 均匀形核所需的过冷度为 $295^\circ C$, 镍为 $319^\circ C$, 可见均匀形核需要的过冷度是很大的。



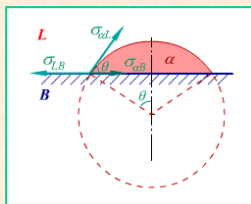
二、非均匀形核

在液相中的那些对形核有催化作用的现界面上形成晶核的过程称之为**非均匀形核**。这种界面可以是悬浮于液体中的夹杂颗粒、金属表面的氧化膜及铸型的内表面等等。

1、非均匀形核的能量变化

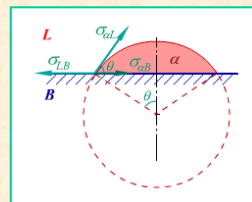
假定晶胚在夹杂颗粒表面上形成一个球缺, 如右图所示。此时有三种界面能出现, 即 σ_{aL} (液-固), σ_{LB} (液-基), σ_{aB} (固-基), 当应力达到平衡时, 下式成立:

$$\sigma_{LB} = \sigma_{aB} + \sigma_{aL} \cos \theta$$



因为 $\sigma_{LB} = \sigma_{aB} + \sigma_{aL} \cos \theta$

所以 $\cos \theta = \frac{\sigma_{LB} - \sigma_{aB}}{\sigma_{aL}}$



式中 θ 为**润湿角**, $\cos \theta$ 为衡量晶体在夹杂颗粒表面上扩展倾向的一个量度, 它对非均匀形核功将起很大作用。

为计算形核功, 必须知道晶核球缺的体积(V), 晶核与夹杂物接触的面积(A_1)和晶核与液体接触的面积(A_2):

根据几何关系：

$$A_1 = \pi(r \sin \theta)^2$$

$$A_2 = \int_0^\theta (2\pi r \sin \theta)(r d\theta) = 2\pi r^2(1 - \cos \theta)$$

$$V = \int_0^\theta [\pi(r \sin \theta)^2] d[r - (r \cos \theta)] = \pi r^3 \left[\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right]$$

晶核形成前，液体与夹杂物之间的界面能为：

$$\sigma_{LB} A_1 = \sigma_{LB} \pi r^2 \sin^2 \theta$$

晶核形成后界面能为：

$$\sigma_{aL} A_2 + \sigma_{aB} A_1 = \sigma_{aL} 2\pi r^2(1 - \cos \theta) + \sigma_{aB} \pi r^2 \sin^2 \theta$$

◆晶核形成前后的界面能变化 ΔG_i 为：

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= \sigma_{aL} A_2 + \sigma_{aB} A_1 - \sigma_{LB} A_1 \\ &= 2\pi r^2 \sigma_{aL}(1 - \cos \theta) + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{aB} - \sigma_{LB}) \end{aligned}$$

将下面二式代入上式

$$\sigma_{LB} = \sigma_{aB} + \sigma_{aL} \cos \theta \quad \sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$$

得 $\Delta G_i = \pi r^2 \sigma_{aL} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$

◆晶核形成前后体积能的变化为：

$$V \Delta G_v = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \Delta G_v$$

◆非均匀形核时总的自由能变化 ΔG_{he}

为 $\Delta G_{he} = V \Delta G_v + \Delta G_i$

$$= [(4\pi r^3 / 3) \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{aL}] \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)$$

注意：上式中中方括号内就是均匀形核的自由能变化 ΔG_{ho} ，

所以 $\Delta G_{he} = \Delta G_{ho} \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)$

2、非均匀形核的临界晶核半径

$$\text{令 } \frac{d\Delta G_{he}}{dr} = 0 \quad \text{得} \quad r^* = -\frac{2\sigma_{aL}}{\Delta G_v}$$

结果与均匀形核的 r^* 相同。

3、非均匀形核的形核功

$$\Delta G_{he}^* = \frac{16\pi\sigma_{aL}^3}{3\Delta G_v^2} \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) = \Delta G_{ho}^* f(\theta)$$

4、润湿角（接触角） θ

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

讨论：

◆当 $\theta=0^\circ$ 时， $\Delta G_{he}^* = 0$

此时在无过冷的情况下即可形核。

◆当 $\theta=180^\circ$ 时， $\Delta G_{he}^* = \Delta G_{ho}^*$

此时夹杂界面对形核不起作用，仍属于自发形核。

润湿角 θ 的大小直接影响着非均匀形核的难易程度：

θ 越大，需要的形核功越大，非均匀形核越难以进行。

虽然非自发形核与均匀形核在过冷度相同时具有同样大小的临界半径，但非均匀形核的临界晶胚体积要小得多。换句话说，当体积相同时，非均匀形核所需的过冷度要小得多，在较小的过冷度下，体积较小的晶胚便可附在适当的界面上达到临界半径，进行非均匀形核了。

5、固态基底形状的影响

右图所示，三个晶核具有相同的半径和 θ 角，但三个晶核的体积却不一样。凸面上的晶核体积最大，平面上的次之，凹面上的最小。凹面形核效能最高，因为较小的晶胚便可达到临界晶核的尺寸（半径）。

