

§ 4-4 单相固溶体晶体的长大

前述纯金属的凝固过程中没有成分的变化，晶体长大只与液体中的温度梯度有关。单相固溶体晶体的凝固过程中，则有成分的变化（溶质重新分布）：**液相成分沿液相线变化，固相成分沿固相线变化，都与母相液体的平均成分不同**。由于冷却条件的不同，液、固两相中溶质重新分布的特点不同，从而引起界面前沿液体过冷度的变化，进而导致晶体生长形态的变化。下面分四种情况分别讨论。

一、平衡凝固

对于二元匀晶合金，在平衡凝固（无限慢速冷却）时，液、固两相中溶质原子可以充分扩散，达到成分均匀一致。可以按照平衡相图分析。

将液、固相线简化为直线，在任意温度下处于平衡的液固两相的溶质含量之比 K_0 为常数：

$$C_s / C_L = K_0$$

K_0 称为平衡分配系数， C_s 、 C_L 分别为固、液相的平衡成分。

刚开始凝固时，液相成分为 C_0 ，固相成分为 $K_0 C_0$ 。凝固即将结束时，液相成分为 C_0 / K_0 ，固相成分为 C_0 。

T_2 温度时液固两相的相对论可以用杠杆定律计算：

$$Q_s = \frac{BC}{AC} \times 100\%$$

$$Q_L = \frac{AB}{AC} \times 100\%$$

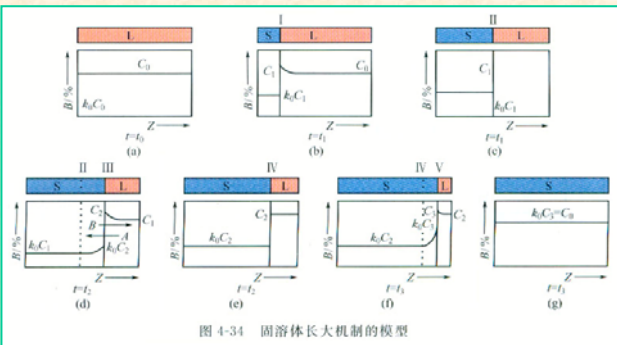
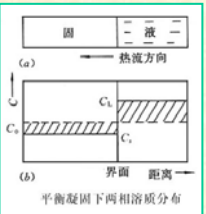
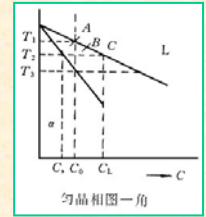


图 4-34 固溶体长大机制的模型

二、固相中无扩散，液相中溶质完全混合的凝固

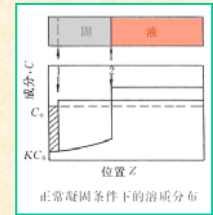
在较快冷却的非平衡凝固下，溶质在固相中来不及扩散，液相则由于搅拌和对流而完全混合，保持成分均匀。这种非平衡凝固也叫做**正常凝固**。

下面讨论正常凝固时液固两相的成分变化和相对量的计算。设有截面积为 A ，长度为 L 的等截面凝固体。当一微体积 $A \cdot dZ$ 凝固时，固相中排出的溶质进入液相，微体积凝固前后溶质的质量为：

$$\text{凝固前 } dM_1 = C_L \cdot A \cdot dZ$$

$$\text{凝固后 } dM_2 = C_s \cdot A \cdot dZ + dC_L (L - Z - dZ)$$

微体积凝固后，溶质在液固两相中重新分配。



由于凝固前后溶质的质量平衡

所以 $dM_1 = dM_2$

$$C_L \cdot A \cdot dZ = C_s \cdot A \cdot dZ + dC_L (L - Z - dZ)$$

$$(C_L - C_s) \cdot A \cdot dZ = dC_L \cdot A (L - Z - dZ)$$

$$(1 - K_0) C_L \cdot dZ = (L - Z) dC_L - dZ \cdot dC_L$$

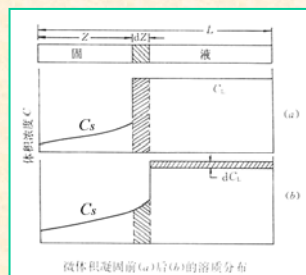
忽略无限小量 $dC_L \cdot dZ$,

$$\left(\frac{1 - K_0}{L - Z} \right) dZ = \frac{dC_L}{C_L}$$

解此微分方程得：

$$C_L = C_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{K_0 - 1}$$

$$C_s = K_0 C_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{K_0 - 1}$$



微体积凝固前(a)及(b)的溶质分布

设固相体积分数为 f_s ，液相体积分数为 f_L ，则 $f_s + f_L = 1$ 。

因为 $f_s = \frac{Z \cdot A}{L \cdot A}$ 代入微分方程的解，得：

$$C_L = C_0 (1 - f_s)^{K_0 - 1} = C_0 f_L^{K_0 - 1}$$

$$C_s = K_0 C_0 (1 - f_s)^{K_0 - 1}$$

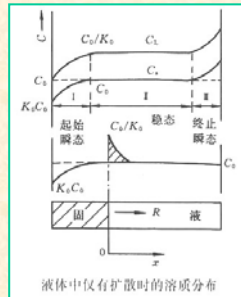
这就是著名的**夏尔(Scheil)公式**，由于 f_L 和 f_s 分别为给定温度下液固两相的体积分数，即相对量，所以也称为**非平衡杠杆定律**。

三、固相中无扩散，液相中只有扩散、无对流的凝固

在快冷非平衡凝固条件下，如果液相没有搅拌、对流，而只有扩散，则凝固过程中固相增多时排出的溶质原子在液相中不能均匀分布，只能在界面处液相一侧堆积。

◆起始阶段：凝固开始时，液相成分 C_0 ，固相成分为 $K_0 C_0$ 。随凝固过程的进行，液相成分出现不均匀：界面处局部平衡成分为 C_L ，远离界面处液相成分仍为平均成分 C_0 。

◆稳定生长阶段：当界面前沿液相成分达到 C_0/K_0 ，固相成分仍保持为 $K_0 C_0$ ，此时，形成固相排出的溶质量与从界面处液相中向远处液相中扩散出去量相等，达到动态平衡。



液体中只有扩散时的溶质分布

此稳定生长阶段界面处液固两相的成分不变。

形成固相向液相中（单位面积）排出溶质的量为：

$$q_1 = -R \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x} \quad \text{加“-”号因} x \text{坐标正向为浓度降低方向。}$$

从界面处液相中向远处液相（单位面积）扩散出去的溶质量为：

$$q_2 = \frac{\partial C_L}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad \text{这是扩散第二定律公式。}$$

因 $q_1 = q_2$

$$\text{所以} \quad D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = -R \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x}$$

此方程的通解为： $C_L = A \cdot e^{-Rx/D} + K$

根据边界条件： $x=0$ 时， $C_L = C_0/K_0$ ； $x=\infty$ 时， $C_L = C_0$

可得： $K = C_0$, $A = \frac{1-K_0}{K_0} C_0$

故 $C_L = C_0 \left(1 + \frac{1-K_0}{K_0} e^{-Rx/D} \right)$

当 $x = D/R$ 时， $C_L - C_0 = (C_0/K_0 - C_0) \cdot e^{-1}$ 。 D/R 称为特征距离。

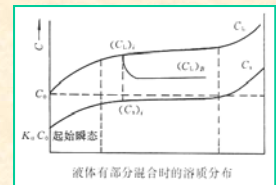
这就是由蒂勒（Tiller）等人最早得出的在固相中无扩散、液相中只有扩散而无对流和搅拌的条件下，晶体稳定生长阶段界面前方液相中的溶质分布规律。它是一条指数衰减曲线，随着 x 的增加而迅速地下降为 C_0 ，从而在界面前方形成了一个急速衰减的溶质富集边界层。

◆终止阶段：凝固的最后阶段，剩余液相很少，液相中浓度梯度降低，扩散减慢，界面处溶质浓度增高，最后凝固的固相浓度也随着增高。

四、固相中无扩散，液相中界面附近只有扩散、其余部分有对流的凝固

这种情况介于前述二、三两种不平衡凝固条件之间。

图中 $(C_L)_i$ 和 $(C_s)_i$ 为界面处液相和固相的成分， $(C_L)_B$ 为凝固过程中某一时刻液相中溶质分布曲线。 C_L 和 C_s 分别为整个凝固过程中溶质在液相和固相中的分布曲线。



液体有部分混合时的溶质分布

凝固开始时，溶质从向前推进的界面排到边界层，造成溶质聚集。在边界层中溶质的浓度梯度增大，扩散速度增大，直到边界层的溶质输入和输出达到平衡。此时， $(C_L)_i / (C_L)_B$ 成为常数，即液体中界面处和内部浓度比值保持不变。

根据 $\frac{(C_s)_i}{(C_L)_i} = K_0$, $\frac{(C_L)_i}{(C_L)_B} = K'$

得： $\frac{(C_s)_i}{(C_L)_B} = K_0 \cdot K' = K_e$ K_e 定义为有效分布系数。

讨论：

- ◆对于液相只有扩散、无混合的情况： $K_e = 1$
- ◆对于液相充分混合、成分均匀的情况： $K_e = K_0$
- ◆对于液相部分混合的情况： $K_0 < K_e < 1$
- ◆对于液相完全不混合的情况：

$$K_e = \frac{(C_s)_i}{(C_L)_B} = \frac{C_0}{C_0 \left(1 + \frac{1-K_0}{K_0} e^{-Rx/D} \right)} = \frac{K_0}{K_0 + (1-K_0) e^{-Rx/D}}$$

在液相完全不混合的情况下， x 实际为无穷大，所以 $K_e = 1$ 。

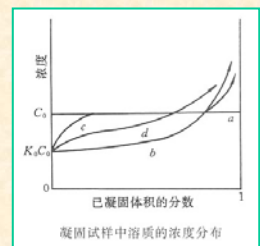
在液相中有限混合，界面前沿有溶质聚集时，在凝固的起始瞬态之后，保持溶质的质量平衡，液固两相的变化如下：

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

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

以上讨论的四种情况下凝固试样的溶质浓度分布如图所示。

- a 为平衡凝固：均匀分布
- b 为液相中溶质完全混合
- c 为液相中只有扩散
- d 为液相中有扩散和部分混合



凝固试样中溶质的浓度分布

从图可以看出，随液相混合程度加大，界面前沿溶质富集层厚度减小，固相成分分布曲线下降。

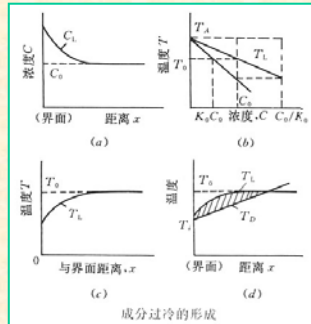
五、成分过冷

定义——由液相成分不均匀引起的过冷称为成分过冷。

1、成分过冷的形成

说明：

T_0 ：理论结晶温度，即合金平均成分的液相线温度；
 T_L ：液相线温度，随液相成分变化而变化，是变量；
 T_D ：液相中某处的实际温度；
 C_0 ：合金的平均成分；
 C_L ：液相的实际浓度，是变量。



成分过冷的形成减小了界面处的过冷度，**相对增大了**离界面较远处液相的过冷度。这对固溶体的晶体长大形态影响非常大。

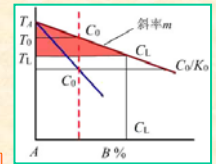
2、形成成分过冷的条件

前面已讨论过液相中只有扩散（无对流）情况下，距界面 x 处液相的成分为：

$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1-K_0}{K_0} e^{-Rx/D} \right)$$

由于液相成分 C_L 变化，其液相线温度 T_L 也随着变化。假设液相线为直线，斜率为 m ，纯组元A的熔点为 T_A ，则有

$$T_L = T_A - m \cdot C_L = T_A - mC_0 \left(1 + \frac{1-K_0}{K_0} e^{-Rx/D} \right)$$



根据三角形关系

液相中实际温度 T_D 的分布由温度梯度 $G = dT/dx$ 决定，与界面距离 x 的关系为

$$T_D = T_i + G \cdot x$$

T_i ——界面处温度

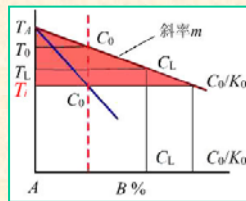
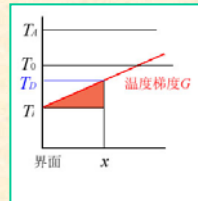
界面处温度 T_i 可由右下图的三角形关系确定

$$T_i = T_A - m \cdot C_0 / K_0$$

所以

$$T_D = T_i + G \cdot x = T_A - m \cdot C_0 / K_0 + G \cdot x$$

当液相的实际温度低于理论结晶温度，即 $T_D < T_L$ 时，就会形成成分过冷。



$$T_A - m \cdot C_0 / K_0 + G \cdot x < T_A - mC_0 \left(1 + \frac{1-K_0}{K_0} e^{-Rx/D} \right)$$

即

$$G \cdot x < \frac{mC_0}{K_0} [(1-K_0) - (1-K_0)e^{-Rx/D}]$$

$$G \cdot x < \frac{mC_0(1-K_0)}{K_0} (1 - e^{-Rx/D})$$

根据微分近似计算，当 x 很小时， $e^x = 1 + x$

$$G \cdot x < \frac{mC_0(1-K_0)}{K_0} \cdot \frac{R}{D} x$$

进一步变化，可得

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \cdot \frac{1-K_0}{K_0}$$

这就是形成（出现）成分过冷的条件。

形成成分过冷的条件表达式

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \cdot \frac{1-K_0}{K_0}$$

G ——温度梯度，

R ——界面推进速度，

m ——相图液相线的斜率，

C_0 ——合金平均成分，

D ——溶质原子在液相中的扩散系数，

K_0 ——溶质在液固两相中的平衡分配系数。

可见，温度梯度 G 小、凝固速度 R 大、液相线斜率 m 大、平衡分配系数 K_0 小、合金成分 C_0 大，都容易形成成分过冷。但是，对于一定的合金系， m 、 D 、 K_0 为定值，有利于形成成分过冷的条件是，液相中低的温度梯度 G ，大的凝固速度 R 和高的溶质浓度 C_0 。

六、单相固溶体晶体的生长方式

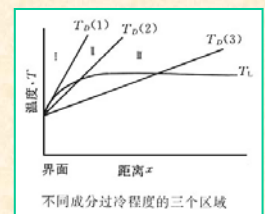
在正温度梯度下，单相固溶体晶体的生长方式取决于成分过冷程度。成分过冷程度不同晶体生长方式则不同同一成分的固溶体，在液相中温度梯度不同时，其晶体的生长方式可以根据成分过冷程度的大小分为：

平面生长

I区：因为温度梯度很大， $T_D > T_L$ ，没有成分过冷。此时，固溶体晶体以平面方式长大（向液相推进）。

胞状生长

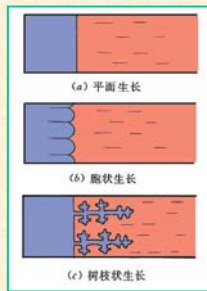
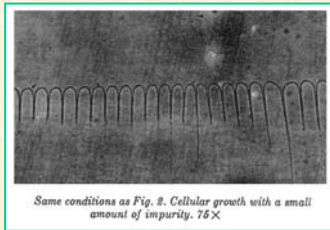
II区：具有较小的成分过冷。此时，界面不稳定，界面固相偶然向液相中凸起，进入过冷液相，所以可以长大。但因成分过冷区窄，不会产生侧向分支，只能形成胞状界面。



不同成分过冷程度的三个区域

枝晶状生长

III区：具有较大的成分过冷。液相有很宽的范围处于过冷状态，类似负温度梯度条件，晶体以树枝状方式长大。



可见，影响固溶体晶体生长方式的关键因素是成分过冷程度。而影响成分过冷程度的因素，根据形成成分过冷的条件：

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \cdot \frac{1-K_0}{K_0}$$

有液相的温度梯度 G ，固相凝固速度 R ，以及合金的成分 C_0 。它们对晶体生长方式影响的综合关系如图所示。

控制和改变这些因素，可以获得所需要的生长方式。如，生产单晶硅棒时不能出现枝晶，必须按照平面生长方式凝固。此时，就需要很大的温度梯度。提高液相的温度可以获得大温度梯度。

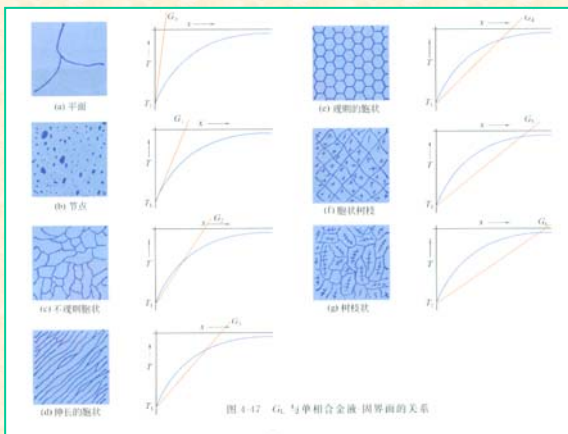
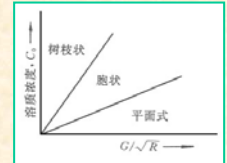


图 4-17 G_R 与单相合金 界面的关系

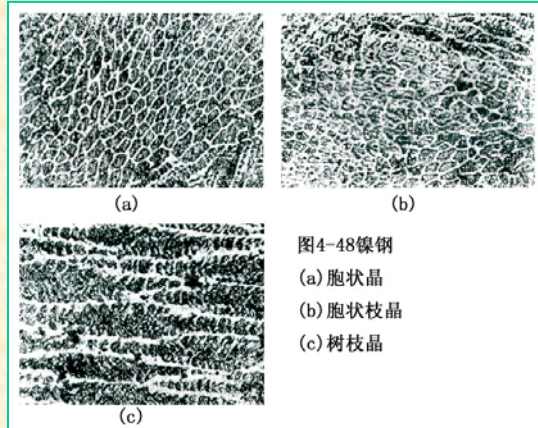


图4-48镍钢
(a) 胞状晶
(b) 胞状枝晶
(c) 树枝晶

七、固溶体晶体中的成分偏析

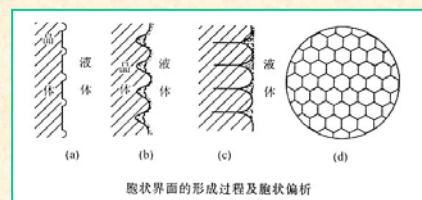
在不平衡凝固过程中，固相中溶质浓度分布不均匀，凝固结束，晶体中成分也不均匀，即有成分偏析。根据晶体生长方式不同，发生偏析的区域不同，晶体中的成分偏析可以分为三类：

1、宏观偏析

在没有成分过冷，晶体以平面方式生长时，先结晶固体中溶质浓度低，后结晶固体的溶质浓度高，造成宏观上成分不均匀。这类成分偏析称为**宏观偏析**。

2、胞状偏析

在胞状生长方式时，胞状晶内部溶质浓度低，胞界部位有溶质富集，形成胞状偏析。见下页图



胞状界面的形成过程及胞状偏析

3、枝晶偏析

当成分过冷很大，固溶体晶体以树枝状生长时，先结晶的枝晶主干溶质浓度低，枝晶外围部分溶质浓度高。形成树枝状偏析。

右图为 Cu-Ni合金的树枝晶及偏析，白亮部位Cu含量低，Ni含量高。

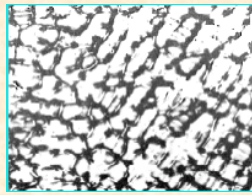


图 4-58 树枝晶枝干重熔漂移模型

§ 4-5 两相共晶体的长大

(自学)

§ 4-6 铸锭组织与控制

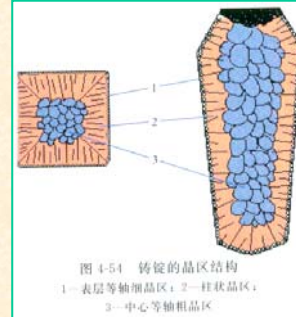


图 4-54 铸锭的晶区结构
1—表层等轴晶区；2—柱状晶区；3—中心等轴晶区

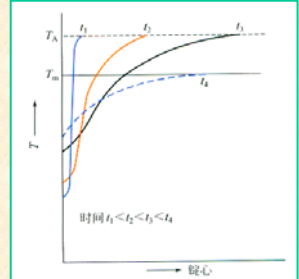


图 4-55 浇注后铸锭内温度的分布与变化

一、铸锭三区的形成

1、表面细晶区

表面冷却速度快，过冷度大，锭模内壁可作为形核基底，所以铸锭表面层形核率很高，晶粒细小。晶粒形状为等轴晶。由于结晶速度快，放出的结晶潜热来不及散失，从而使液-固界面的温度急速升高，表层细晶区很快便停止了发展，所以细晶区很薄。

2、柱状晶区

表层细晶区形成后，由于液体温度升高，过冷度减小，新晶核不再生成，细晶中那些能够优先生长的晶面开始向液相中（沿传热的反方向）长大，侧向生长受到相邻晶粒的阻碍，从而形成柱状晶。

3、中心等轴晶区

凝固后期，铸锭中心温度降至熔点以下。一方面可以形成新的晶核；另一方面由于液体金属的流动、冲刷作用，一些细晶区的小晶粒，或者有些柱状晶、枝晶的碎块被推到铸锭中心区。这些小晶体也可以作为晶核。这些晶核在铸锭中心区生长没有方向性，所以形成等轴晶（较粗大）。

二、铸锭组织的控制

铸锭的组织对材料的性能有重要影响：细小的等轴晶具有良好的强度和塑性、韧性；粗大的晶粒使性能降低。

1、影响晶粒大小的因素

晶粒的大小取决于形核率和晶核长大速度。形核率高，晶核长大速度低，晶粒细小。

◆ 冷却速度

提高冷却速度，即提高过冷度，可以提高形核率。由于晶粒数目多，所以晶粒变得细小。虽然过冷度大，晶体长大速度也增大，但是不如形核率的影响大。

提高冷却速度的途径：锭模温度低（可加冷却），浇注温度低，浇注速度慢。

◆ 变质处理

变质处理的作用：增加非均匀形核的形核率，降低晶体增大的速度。

变质处理的方法：向金属液体中加入变质剂（形核剂）。如向纯铝（纯度99.99%）中加入0.2~0.3%Ti，单位体积中的晶粒数由2个/cm³增加到170~180个/cm³。

又如，向Al-Si合金液体中加入Na（钠盐），可以细化共晶Si。就是Na阻碍Si晶体的快速长大。

◆ 振动、搅拌

采用机械振动、超声波振动、人工或电磁搅拌等措施，使金属液体在锭模中运动，可以造成枝晶局部折断，从而增加晶核数目，使晶粒细化。例如做冰淇淋。

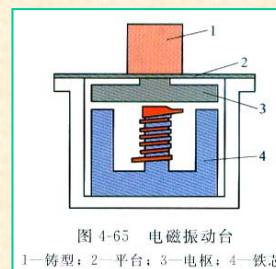


图 4-65 电磁振动台
1—铸型；2—平台；3—电枢；4—铁芯

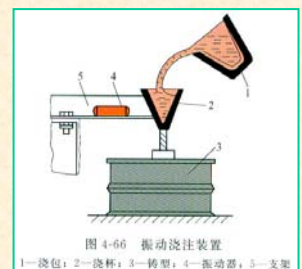


图 4-66 振动浇注装置
1—浇包；2—浇杯；3—铸型；4—振动器；5—支架

制取单晶

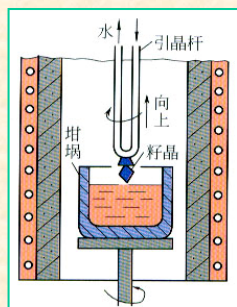


图 4-67 控制单晶的原理

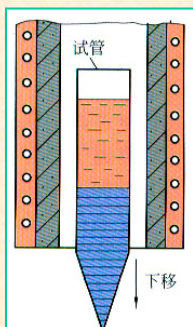


图 4-68 下移法制造单晶原理图

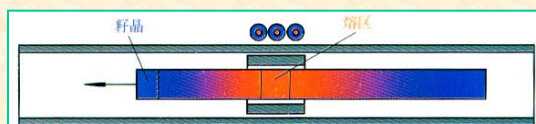


图 4-75 利用区域熔化生长单晶的装置

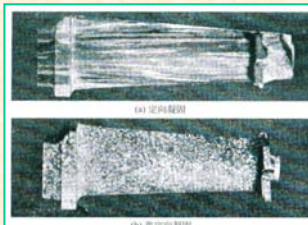


图 4-69 定向凝固与非定向凝固的叶片

定向凝固

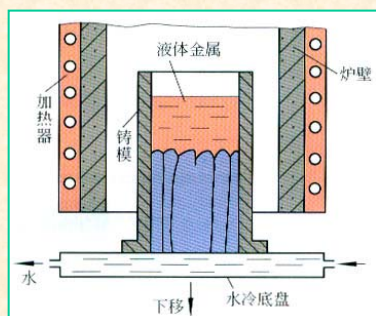


图 4-70 定向结晶装置原理

区熔法提纯

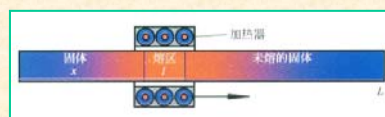


图 4-71 区域熔化示意

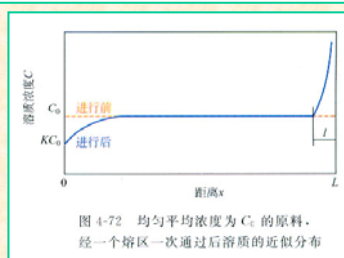


图 4-72 均匀平均浓度为 C_0 的原料，经一个熔区一次通过后溶质的近似分布

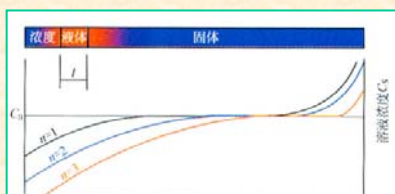


图 4-73 多次通过 ($n > 1$) 提纯示意

区熔多次使
纯度提高

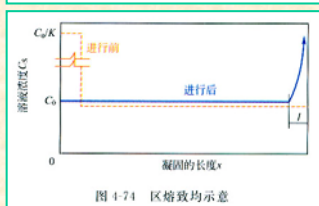


图 4-74 区熔致均示意

区熔多次使成分均匀