

第二章 纯金属的结晶

✧ 第一节 纯金属的结晶

✧ 第二节 铸锭的组织与缺陷



第二章 纯金属的结晶

主要内容

金属结晶的热力学条件
金属结晶的一般过程
晶核形成与长大
晶粒大小的控制
铸锭的组织与控制

目的

控制：晶粒形状、大小 和 分布
提高：力学性能(强度、塑性、韧性)和工艺性能(切削加工等)。



第一节 纯金属的结晶

凝固与结晶的关系

凝固：液态转变为固态

结晶：液态转变为具有晶体结构的固态

关系：结晶是凝固过程的一种特殊形式。

特征：恒温点完成

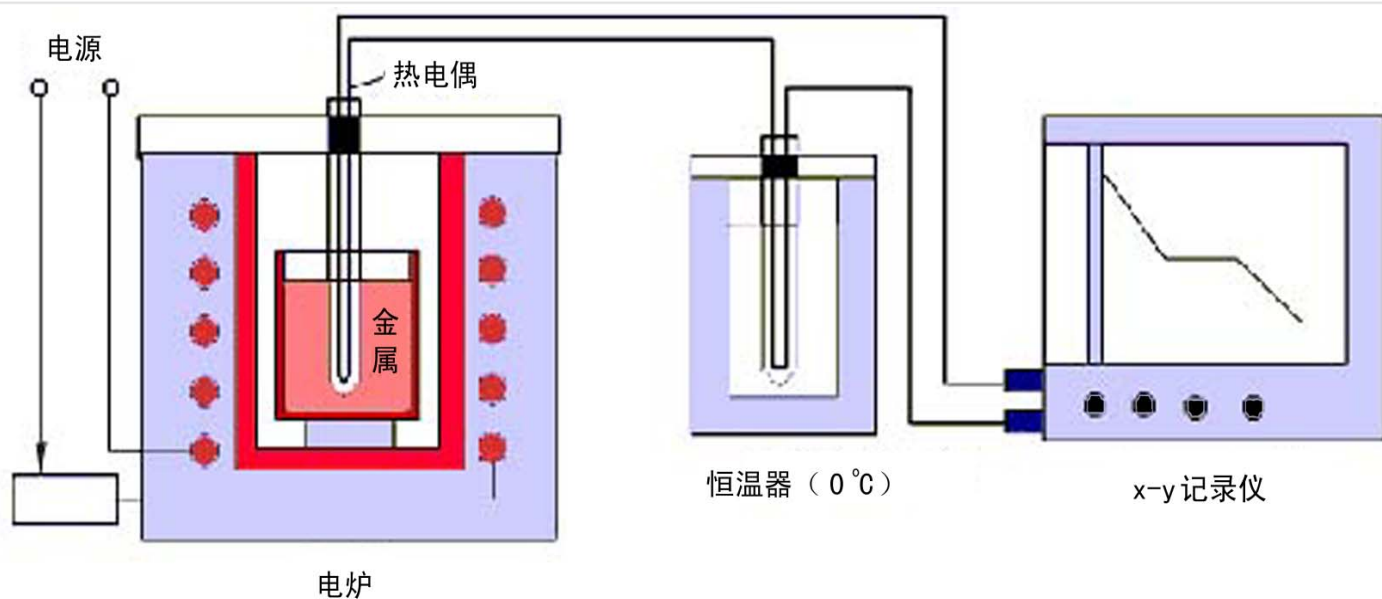
第一节 纯金属的结晶

一、过冷现象与过冷度

1. 凝固过程测定

热分析法测定冷却曲线

原理：利用凝固过程的热效应



热分析装置示意图



第一节 纯金属的结晶

2. 纯金属凝固冷却曲线

过冷现象:

实际开始结晶温度(T_n)总是
低于理论结晶温度(T_m)。

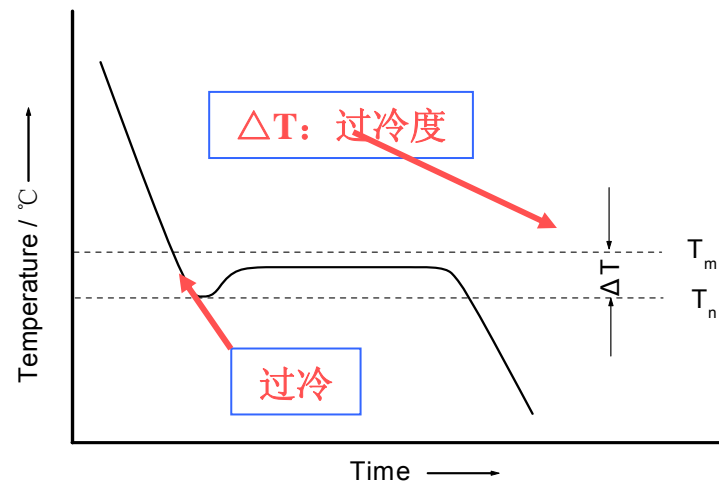
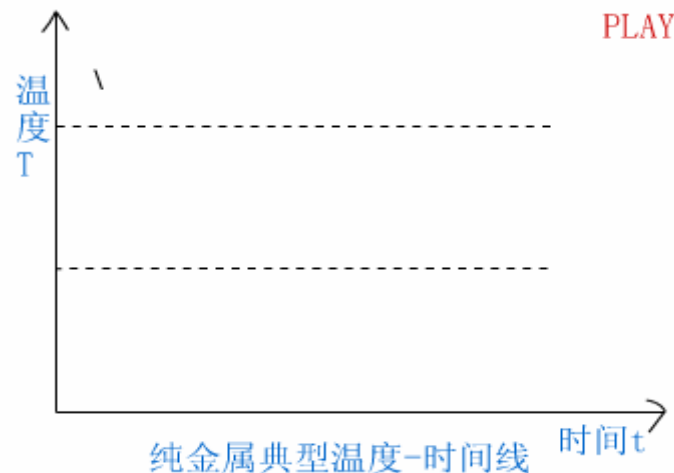
过冷度:

$$\Delta T = T_m - T_n$$

ΔT 随 $V_{\text{冷却}}$ 而变: $V_{\text{冷却}} \uparrow$, $\Delta T \uparrow$

当 $V_{\text{冷却}}$ 极其缓慢时, $T_n \rightarrow T_m$,

T_m 为熔化与结晶的平衡点



第一节 纯金属的结晶

金属结晶的热力学条件

为什么需要过冷？——满足热力学条件

物质系统总是由自由能（**G**）较高的状态自发向自由能较低的状态转变。

在等温、等压条件下

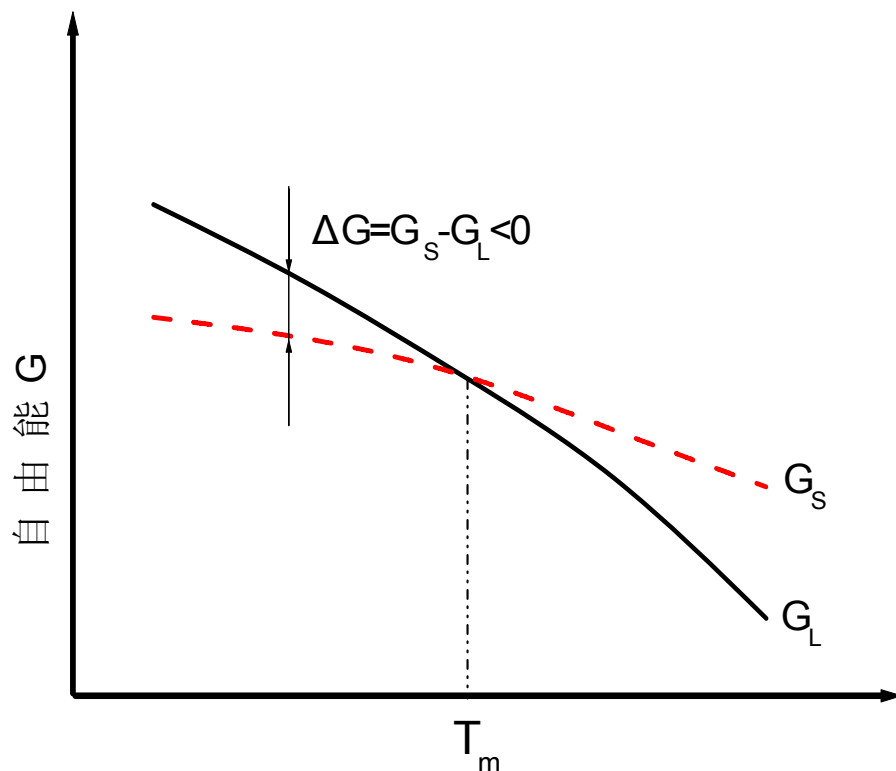
$$G = H - TS \Rightarrow dG = VdP - SdT$$

$$\xrightarrow{dP=0} \frac{dG}{dT} = -S < 0$$

$S > 0$ ， $dG/dT < 0$ ，斜率 < 0 ，自由能随温度下降而下降。

$S_{\text{液态}} > S_{\text{固态}}$ ，液态金属自由能-温度曲线下降趋势大于固态。

第一节 纯金属的结晶



液相和固相自由能随温度变化图

自由能：物质中能自动向外界释放出其多余的或能对外界作功的那部分能量。

只有当 $T_n < T_m$ 时， $G_{\text{固}} < G_{\text{液}}$ ，结晶才能自发进行。

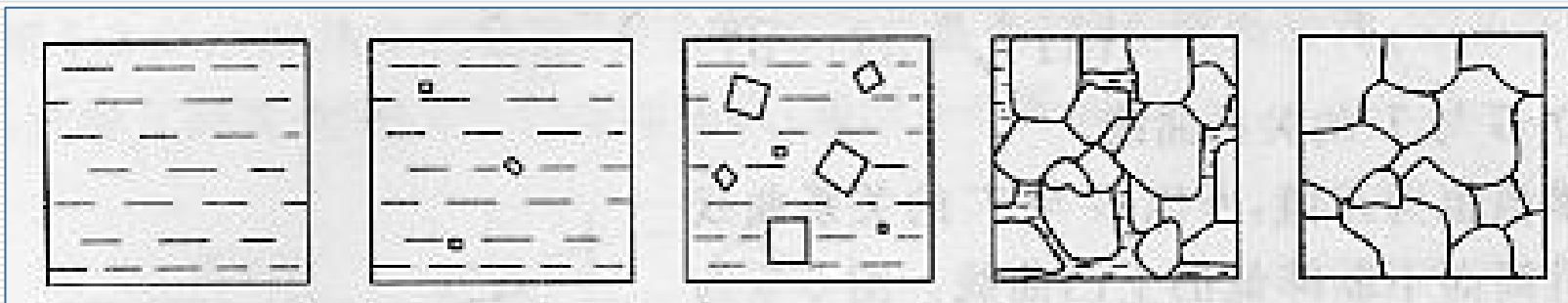
∴ 液相过冷是结晶的必要条件

$V_{\text{冷却}} \uparrow$ ， $\Delta T \uparrow$ ， $\Delta G \uparrow$ ，结晶驱动力 \uparrow



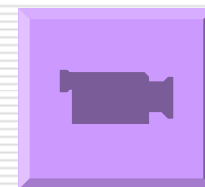
第一节 纯金属的结晶

二、金属结晶的一般过程



金属结晶过程示意图

- ◆ 形核和核长大的过程，非独立，交错重叠进行。
- ◆ 结晶后的固态金属一般是由大小不等、取向各异、外形不规则的等轴晶粒所组成的多晶体金属。
- ◆ 如果结晶过程只形成一个晶核并长大，结晶后则只有一个晶粒，称为单晶体。



第一节 纯金属的结晶

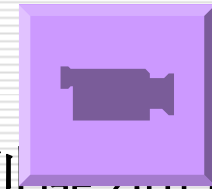
三、晶核形核方式

1. 两种形核方式

均匀形核：晶核在均匀液相中由液相的一些原子集团直接形成，不受杂质粒子或外表面的影响。

非均匀形核：晶核依附于固态杂质或模壁上形成。这是金属凝固过程中主要形核方式。

第一节 纯金属的结晶



2. 均匀形核

近程有序： 液态金属在微小范围内紧密接触规则排列的原子集团。

结构起伏： 近程有序原子集团在液相中不断变化。

晶 胚： 当温度降至熔点以下，过冷液相中某些近程有序原子集团就有可能成为均匀形核的晶胚。在一定 ΔT 下产生晶胚，当晶胚尺寸 $>$ 此 ΔT 下的临界尺寸时，便成为稳定晶核。

决定临界尺寸的因素： 形核驱动力和界面能的平衡

第一节 纯金属的结晶

形核率 (N)：单位时间单位体积液相中形成的晶核数目称为形核率。

形核率与实际过冷度的关系

控制因素：

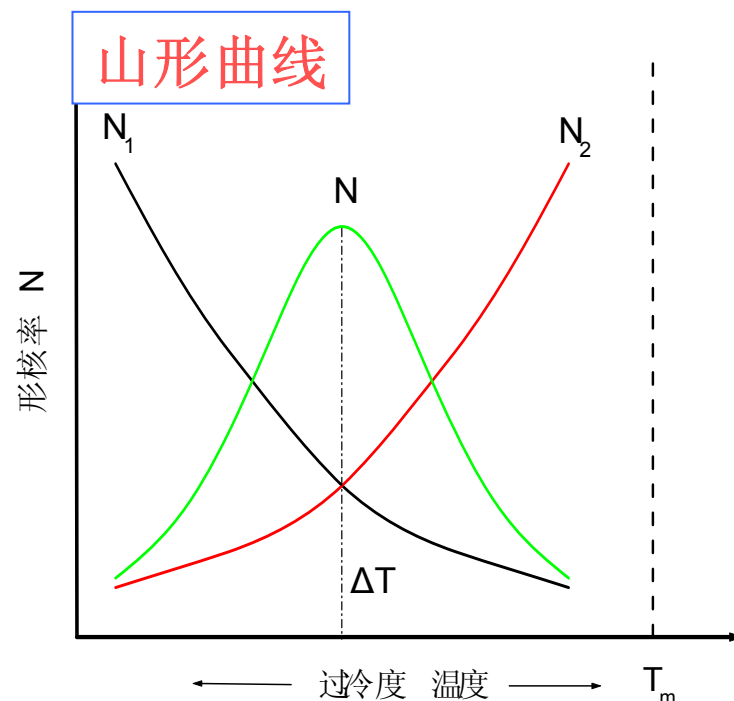
① 固相与液相的自由能之差—形核的驱动力

$$\Delta T \uparrow \rightarrow \Delta G \uparrow$$

② 原子的迁移能力或扩散系数(D)

$$\Delta T \uparrow \rightarrow T \downarrow \rightarrow D \downarrow$$

中等过冷度下形核率达到最大值。



形核率与温度的关系

2007-04-17

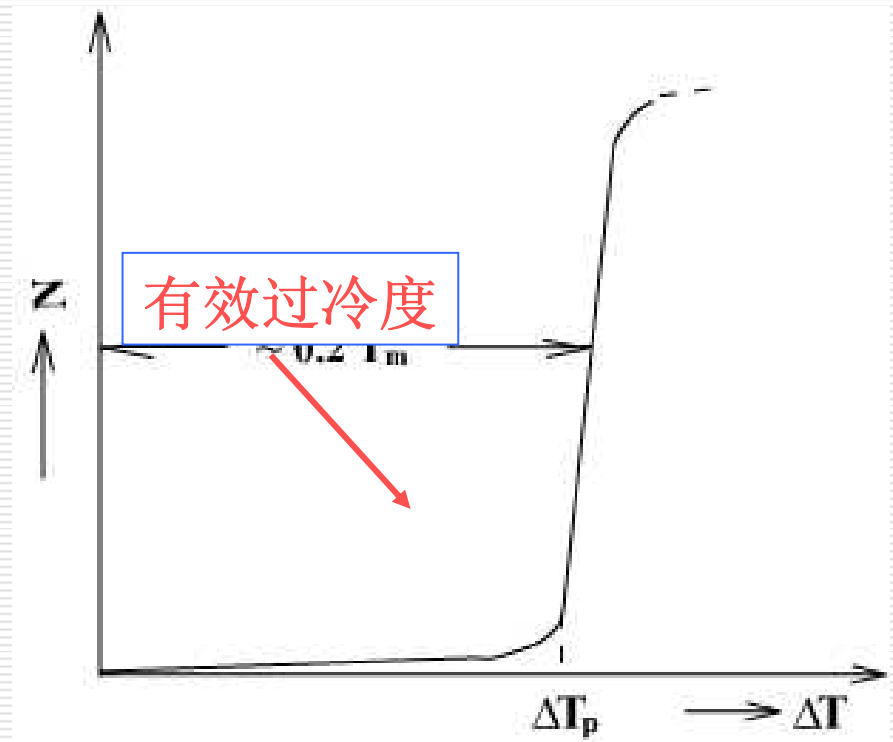
11

机械工程材料精品课程

第一节 纯金属的结晶

有效过冷度

形核率骤然增加时的
过冷度称为**有效
过冷度** $\Delta T_p = 0.2 T_m$



金属的形核率与过冷度的关系



第一节 纯金属的结晶

3. 非均匀形核

特点：所需过冷度 ΔT 较小！

晶核依附在固体杂质或模壁上形成，可以降低界面能，降低形核阻力。

条件：能作为结晶核心的固相粒子与晶核之间，要符合点阵匹配原则——“结构相似，尺寸相当”，“相似”、“相当”程度越大，形核作用越明显，所需过冷度越小。

第一节 纯金属的结晶

四、晶体长大

1. 长大的驱动力和条件

晶体长大时， $-\Delta G_{\text{体积}} > \Delta G_{\text{表面}}$ 要在过冷液相中进行

一般来说， $\Delta T \uparrow$ ，长大速度越快。（所需 ΔT 比形核低）

以使原子有足够的扩散能力，液相温度要足够高

中等过冷度下长大速度达到最大值。符合山形曲线

长大速度（G）：

单位时间内晶体沿其法线方向向前推进的距离。

第一节 纯金属的结晶

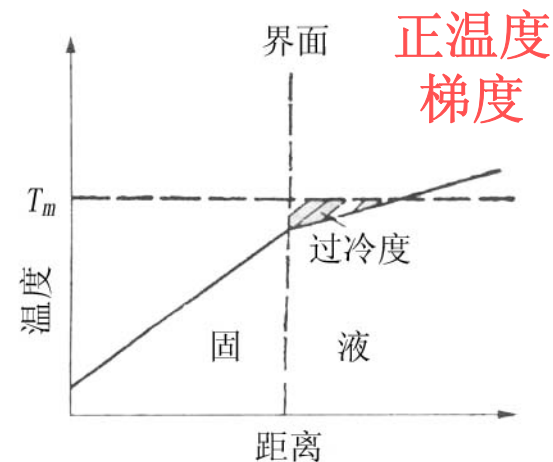
2. 长大方式

影响因素：

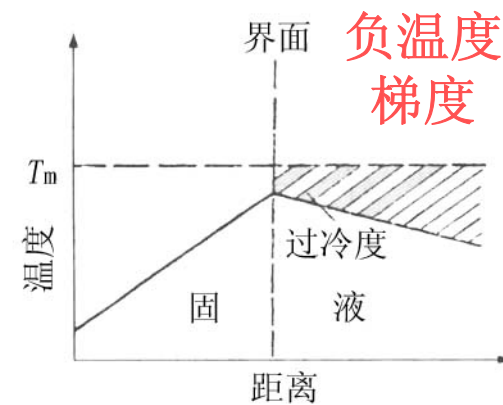
固-液界面前沿液相的温度梯度

正温度梯度——液相中的温度随至界面距离的增加而增大，过冷度降低。

负温度梯度——液相中的温度随至界面距离的增加而降低，过冷度增大。



(a)



(b)

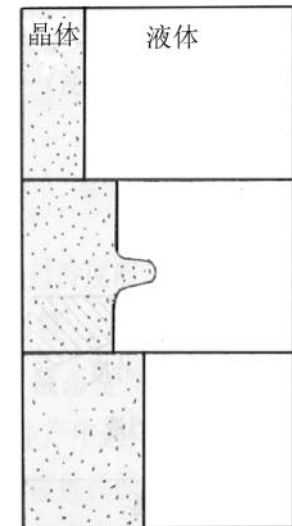
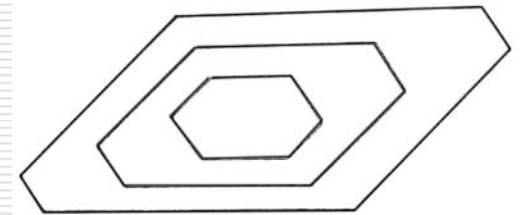


第一节 纯金属的结晶

平面状长大

在正温度梯度条件下，晶体始终保持液、固平直表面长大——规则外形

- ∴ 离界面距离 \uparrow , $\Delta T \downarrow$,
∴ 突出部分长大速度 \downarrow , 甚至熔化,
使周围部分赶上。
- 遵循表面能最小法则:
 - ∴ 密排晶面, 比表面能 \downarrow ,
 - ∴ 晶体就长成主要以密排面为外表面的规则形状。



平面状长大示意图

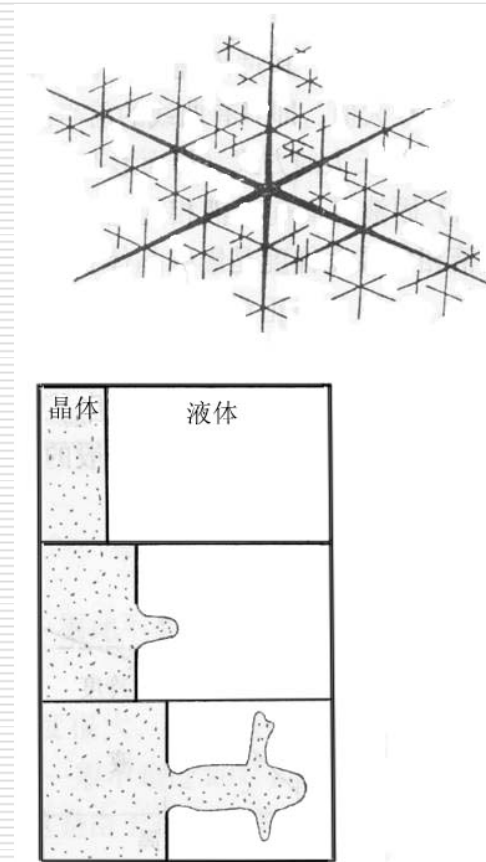
第一节 纯金属的结晶

树枝状长大

在负的温度梯度条件下，局部突出的晶芽在较大的过冷度比周围基体更快地长大和分枝——树枝状晶体

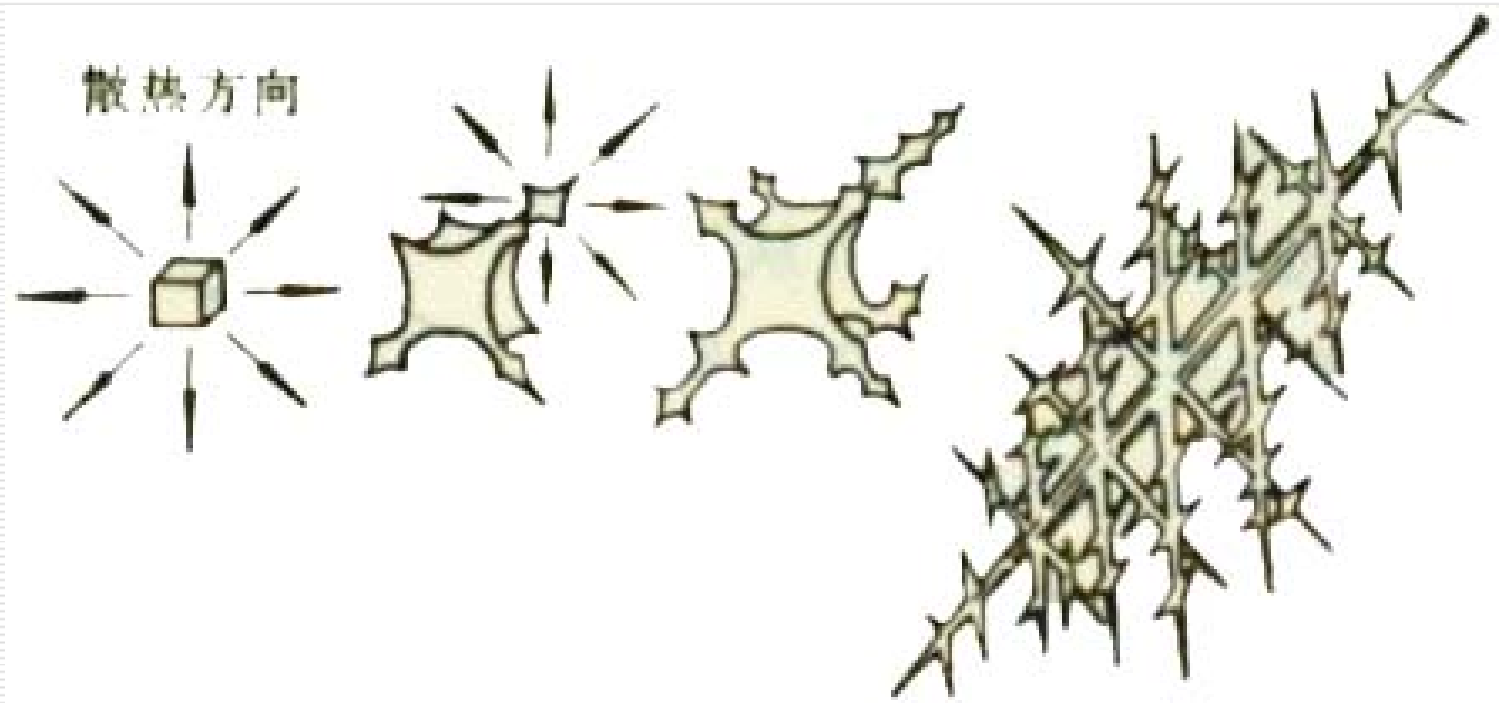
● ∴ 离界面距离 \uparrow ， $\Delta T \uparrow$ ，

∴ 晶体易于突出长大，不断分叉，
(一次轴、二次轴、三次轴...) 成树枝状



树枝状长大示意图

第一节 纯金属的结晶



一般金属结晶时，均以树枝状方式长大。

冷却速度 \uparrow ，过冷度 \uparrow ，树枝状长大趋势 \uparrow ，分枝 \uparrow

对合金，因“成分过冷”，正温度梯度下，也可树枝状长。



第一节 纯金属的结晶

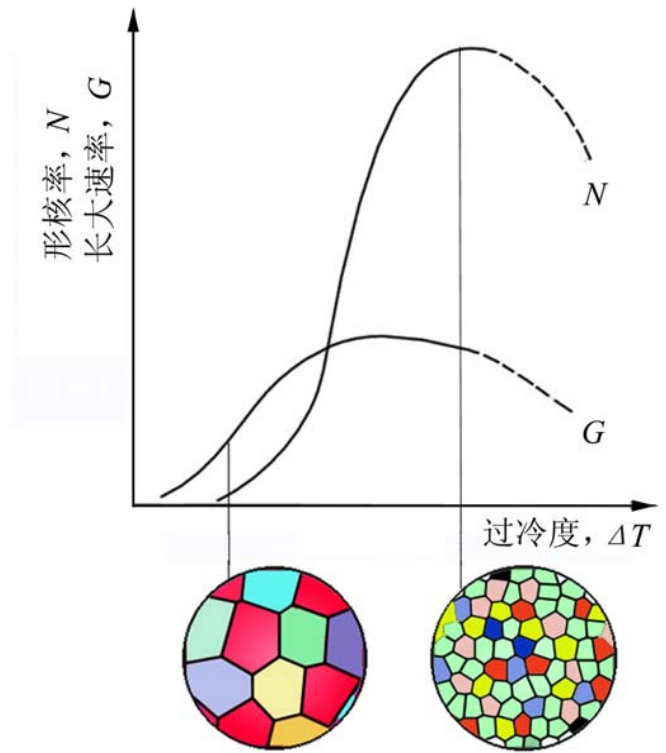
五、晶粒大小的控制

1. 晶粒度

晶粒度：晶粒大小，分8级。
晶粒尺寸↓，强度、塑性和韧性↑。

影响因素：形核率(N)和长大速度(G)的相对大小，与两者的比值有关： $N/G \uparrow$ ，晶粒越细小。

$$Z_V = 0.9 \left(\frac{N}{G} \right)^{3/4} \quad Z_S = 1.1 \left(\frac{N}{G} \right)^{1/2}$$



形核率和长大速度与过冷度的关系



第一节 纯金属的结晶

2. 获得细晶粒的方法:

$N \uparrow$, $G \downarrow$ 则晶粒细化

控制过冷度——提高冷却速度

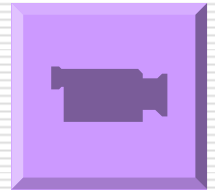
$V_{\text{冷却}} \uparrow$, $\Delta T \uparrow$, $N \uparrow \uparrow$, $G \uparrow$, $N/G \uparrow$, 晶粒越细小。

变质处理（或称孕育处理）

加入形核剂(又称变质剂)，促进非均匀晶核。

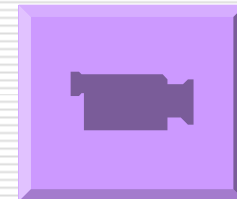
物理方法

促进“动核”产生——机械振动、超声波处理、电磁搅拌

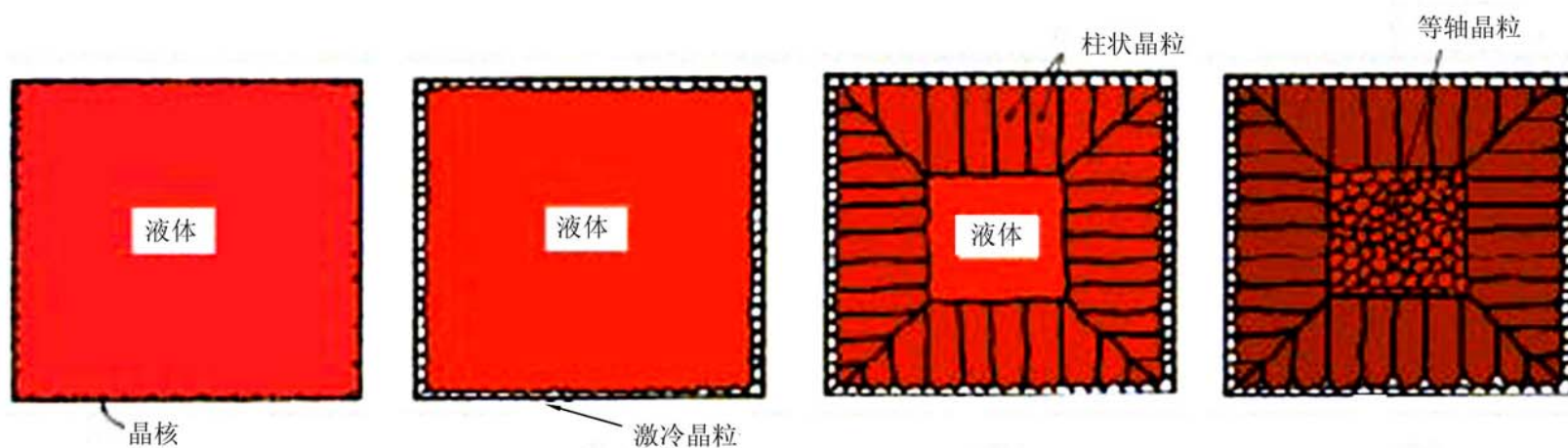


第二节 铸锭的组织与缺陷

一、铸锭的典型组织



- (1) 表层细晶区：表面激冷
- (2) 柱状晶区：背着散热方向平行向液相中择优生长
- (3) 中心等轴晶：散热方向性不明显，均匀冷却，过冷度也较大，中心区域均匀形核，各方向长大速度均匀。



铸锭三晶区组织形成过程示意图



第二节 铸锭的组织与缺陷

二、铸锭缺陷

- 1 缩 孔：金属液凝固收缩后得不到补充
孔大而集中——集中缩孔。
孔细小且分散——分散缩孔（即缩松）

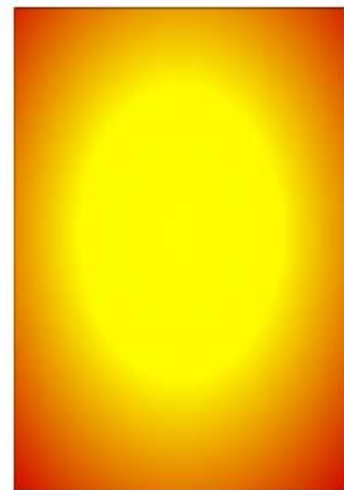
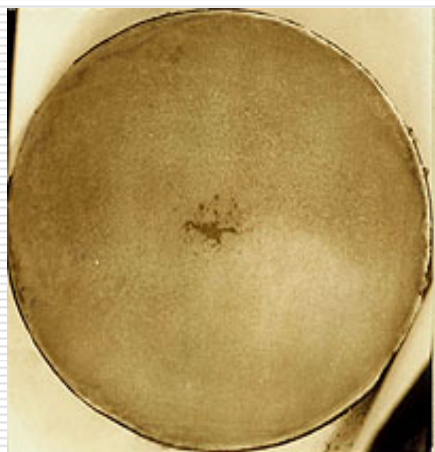
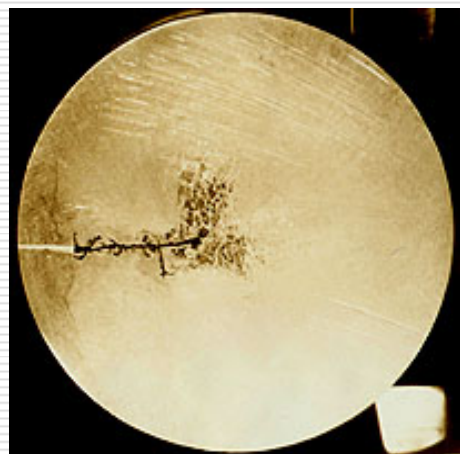


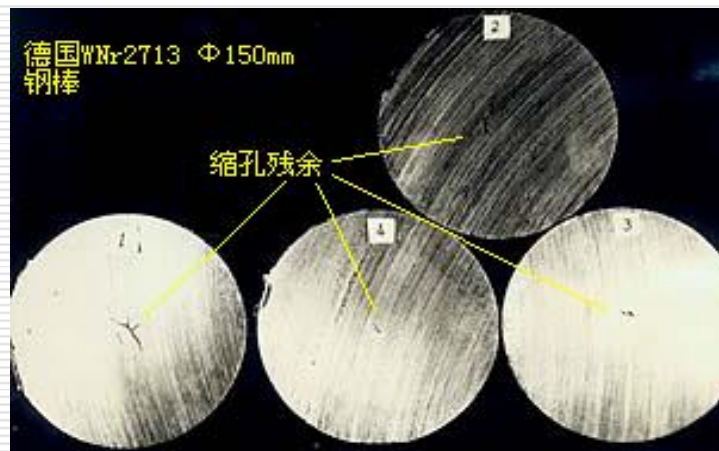
图8-4 铸件中缩孔形成过程示意图



3Cr3Mo3VNb锻棒的
残余缩孔



TC4钛合金锻棒中的
残余缩孔



WNr2713轧棒中的残余缩孔



第二节 铸锭的组织与缺陷

2 气 孔：凝固过程中气体析出产生。

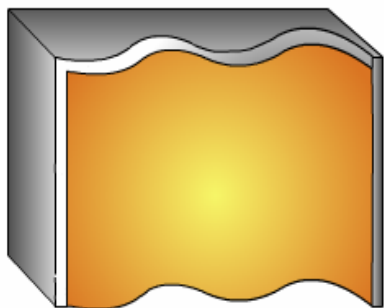


图7-11 内生气孔示意图

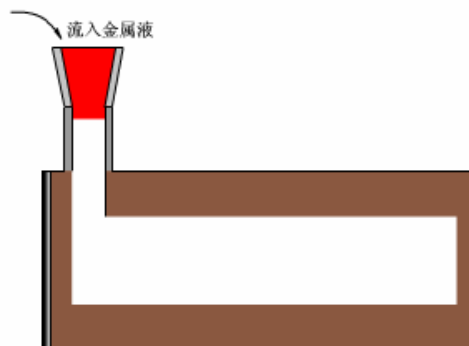
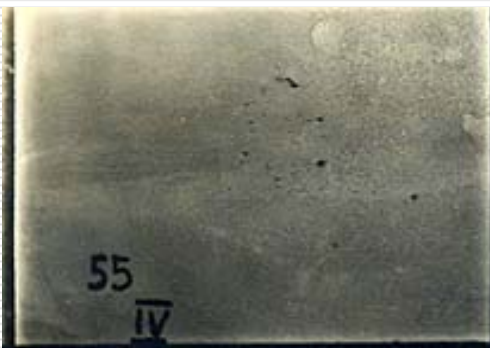
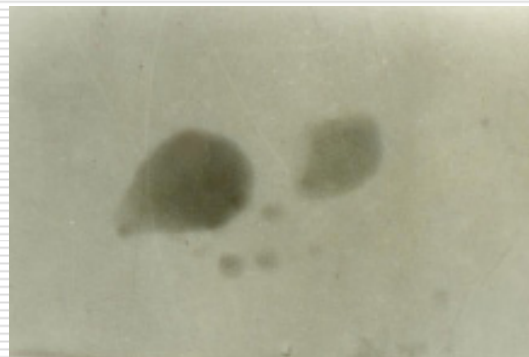


图7-13 外生反应性气孔示意图



模具锻坯气泡

5CrNiMo



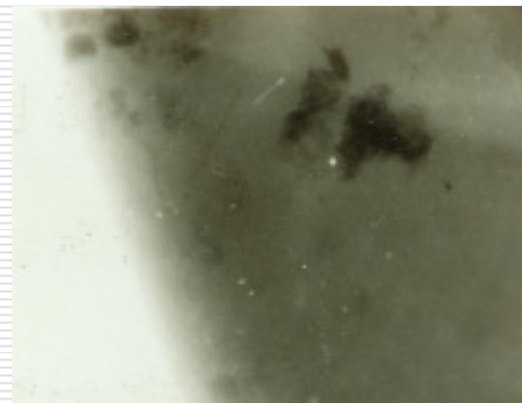
镁合金铸造
缺陷气泡



第二节 铸锭的组织与缺陷

3 夹杂物：浇注过程中混入的外来夹杂物

凝固过程中反应产生的内生夹杂物。



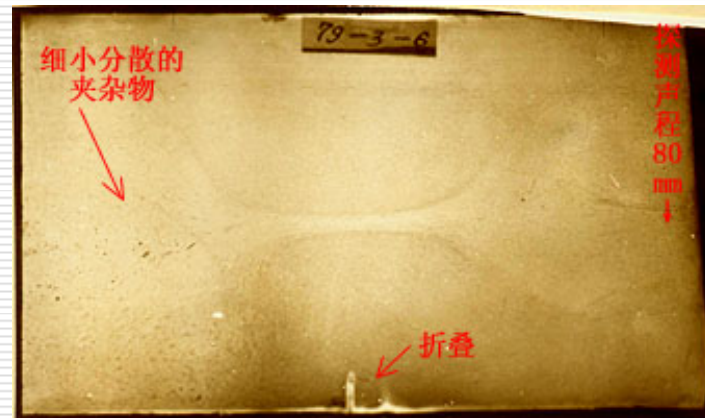
镁合金铸件中的片状连续性夹杂



对焊刀具毛坯焊缝的夹渣



模锻锤整体模具的内部夹杂物



3Cr3Mo3V Nb 热作锻模钢坯中的非金属夹杂物

