



《材料科学基础》考点精讲系列

金属及合金的凝固和组织（下）

主讲人：高山

网学天地

www.e-studysky.com

主要内容

固溶体合金凝固与组织
共晶系合金凝固与组织
其他系合金凝固与组织
铸锭的凝固与组织
定向凝固

二、固溶体合金凝固与组织

固溶体结晶属于异分凝固。

固溶体结晶的两大特点：结晶过程发生在一个温度范围内；结晶过程所形成的晶体与其母液的化学成分不同，并且都随着温度的下降而不断变化。

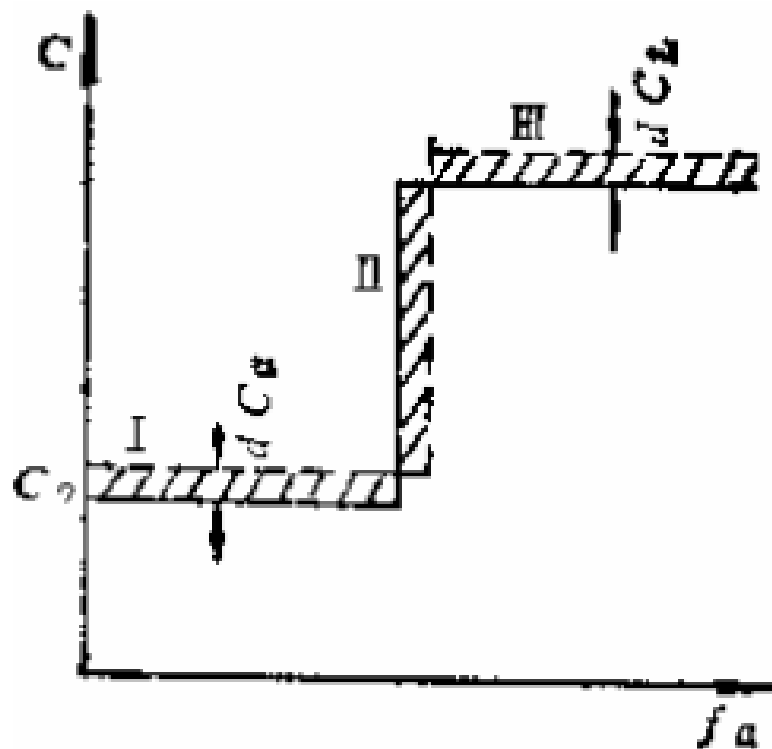
1. 平衡凝固

所谓平衡凝固是指结晶过程的各个不同温度阶段，处处都能随时达到相应的平衡状态。即随温度变化，液、固两相的平衡成分都分别沿着液相线和固相线变化。

平衡凝固只有在冷却非常缓慢或者分段冷却的条件下才可能实现。

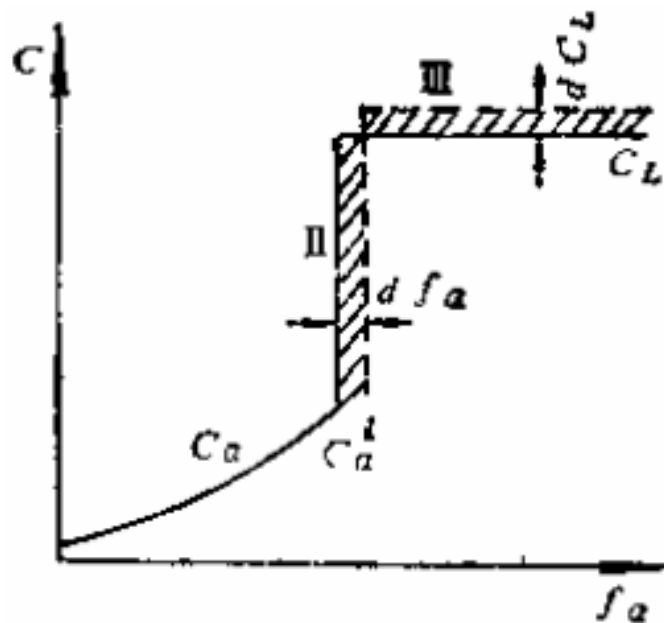
平衡分配系数是指在固液两相体系达平衡状态时，溶质在两相中的浓度的比值。

平衡分配系数:
$$K_0 = \frac{C_\alpha}{C_L}$$

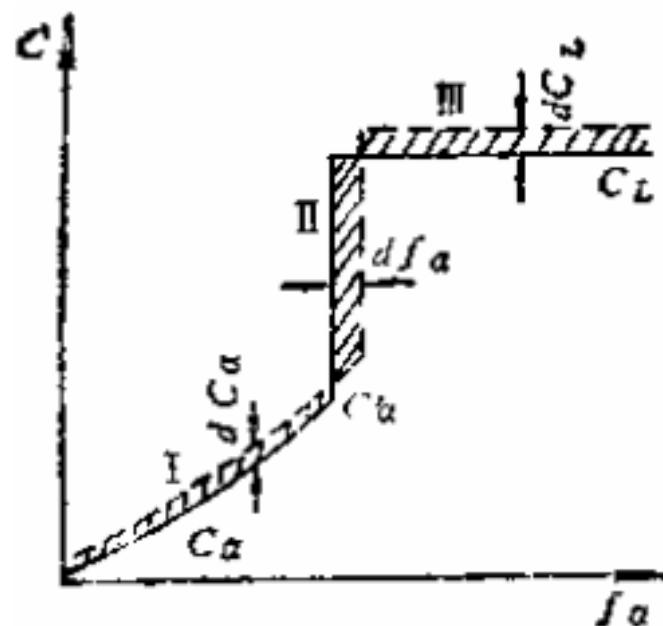


2. 非平衡凝固

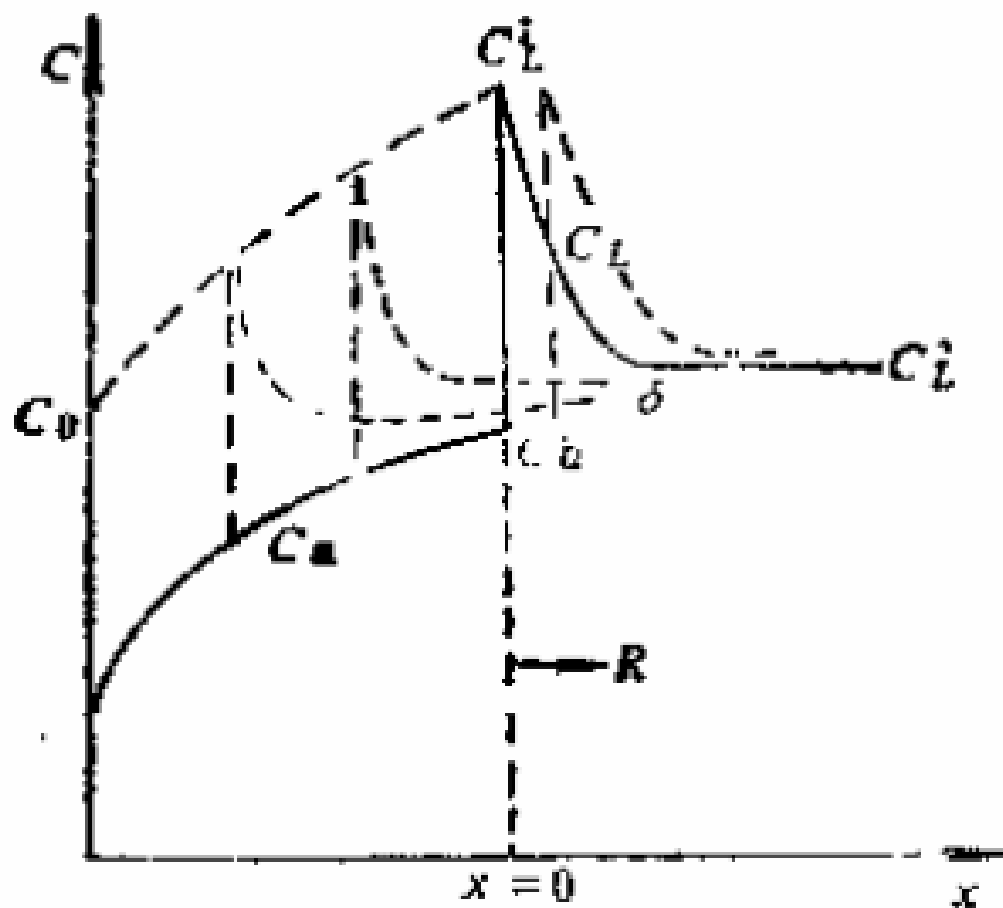
非平衡凝固是实际工作中正常的现象。随着与平衡凝固偏离程度的不同，非平衡凝固也是多种多样的。现取液相随时均匀化，固相不发生扩散、液相随时均匀化，固相部分扩散、液相不均匀三种情况分别讨论。



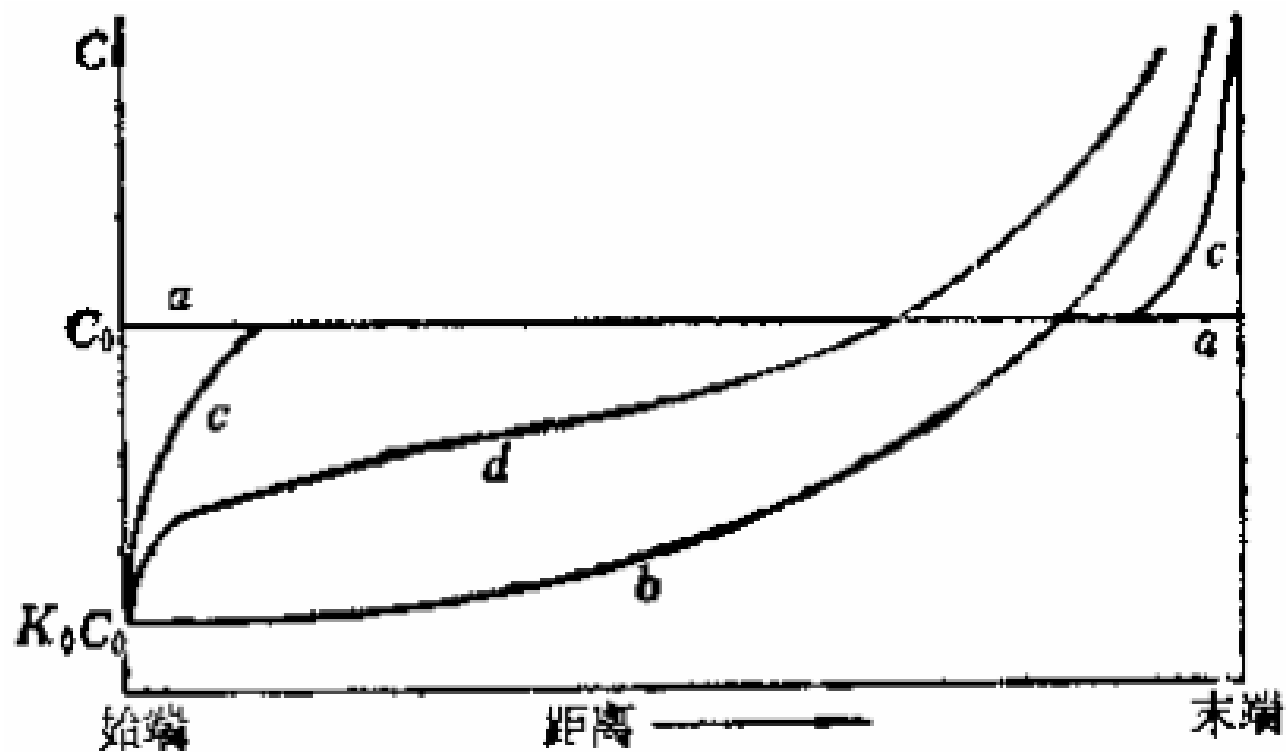
(1) 液相随时均匀化，固相不发生扩散



(2) 液相随时均匀化、固相中只有部分扩散



(3) 液体不均匀条件下的凝固



不同条件下凝固后固相中溶质的分布

(1) 平衡凝固，整个凝固过程非常缓慢，固相充分扩散，先凝固部分和后凝固部分的成分都是一样的。

(2) 液相随时均匀化，固相存在一定程度的扩散。这种情况是凝固越晚的部分浓度越高。

(3) 凝固过程中液相不均匀。溶质组元都往固液界面上富集，只有当液相中浓度梯度很大导致扩散速度与富集速度相当时，液体才可能均匀。这是就出现了一条横线。凝固到最后，明显的剩余液相浓度偏高，浓度曲线脱离直线。

(4) 液相随时均匀化，固相不发生扩散。这种情况下也凝固越晚的固相的浓度越高。但是相比较于(2)，在凝固的初期由于存在一定的扩散，初期凝固的浓度应该小于(2)中初期凝固浓度，所以曲线应该在b的下方。

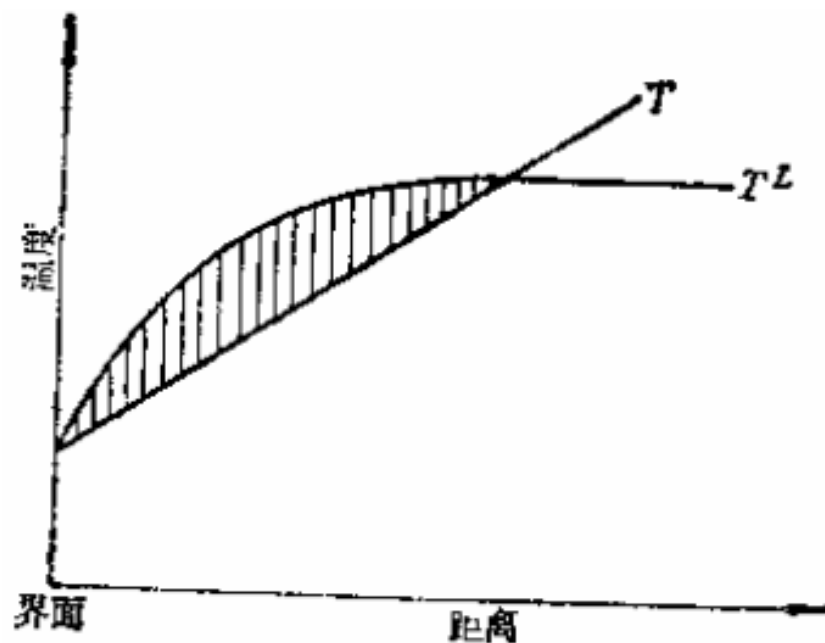
3. 组成过冷（成分过冷）

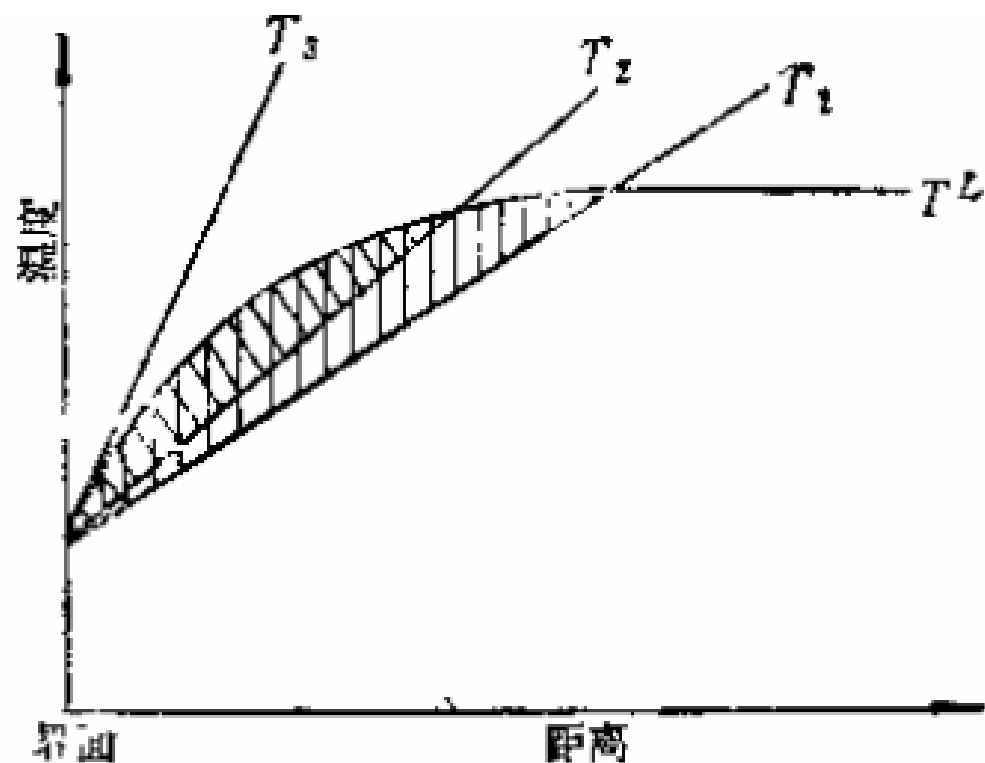
组成过冷的概念是为了将“由温度下降造成的过冷度”和“由成分改变而造成过饱和度”（浓度过冷）两个能影响凝固的因素结合起来而提出的。

温度过冷度是决定同分结晶过程以及结晶后组织的关键因素；组成过冷则是影响异分结晶以及结晶后组织的关键因素。

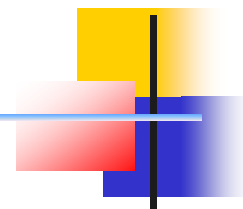
决定组成过冷的基本因素：结晶时相界面附近液相中溶质浓度、实际温度分布状况。

即使是在正温度梯度下，由于组成过冷的存在，异分结晶过程也可能出现树枝晶或者胞状晶。左图中， T^L 是随浓度变化的熔点曲线， T 是温度场温度曲线。





由上图知道，组成过冷将随着实际温度梯度变化。
当温度梯度大于 T_3 时，将不会出现组成过冷。



4. 凝固后的组织

主要是显微偏析、晶粒形貌两方面。

晶粒形貌和晶内的各种缺陷主要是由晶粒长大的具体条件制约，影响晶粒大小的具体条件是：形核速率、晶体长大速率。

(1) 显微偏析（晶内、胞状、晶界）

固溶体的结晶过程只要偏离平衡状态就会引起显微偏析。

一般来说，对于 $K_0 > 1$ 的组元，容易富集在晶粒或者枝干的中心位置， $K_0 < 1$ 的组元则富集在晶界或者枝晶间。（ $K_0 > 1$ 意味着升高熔点的组元）

①晶内偏析（枝晶偏析）：成分由晶内向晶界，由枝干向枝间连续的上升或者下降。

②晶界偏析：晶粒中心只有不明显的偏析，而晶界和邻近晶界处出现明显的偏析。

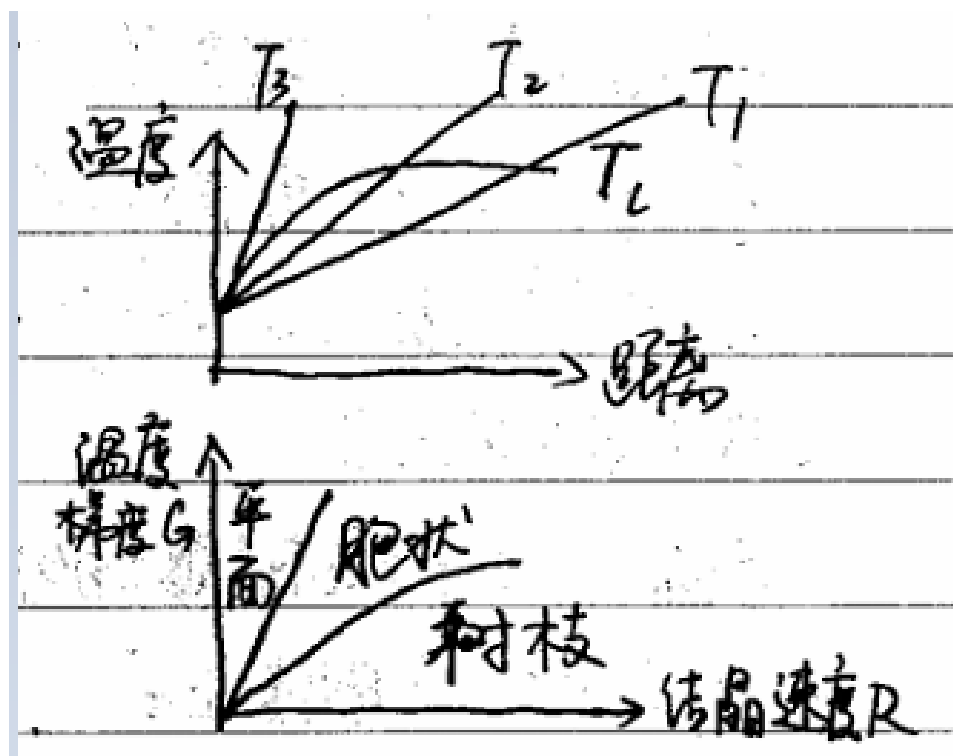
③胞状偏析：组成过冷度不大，胞状生长时，胞状晶的边界接点处出现溶质富集。

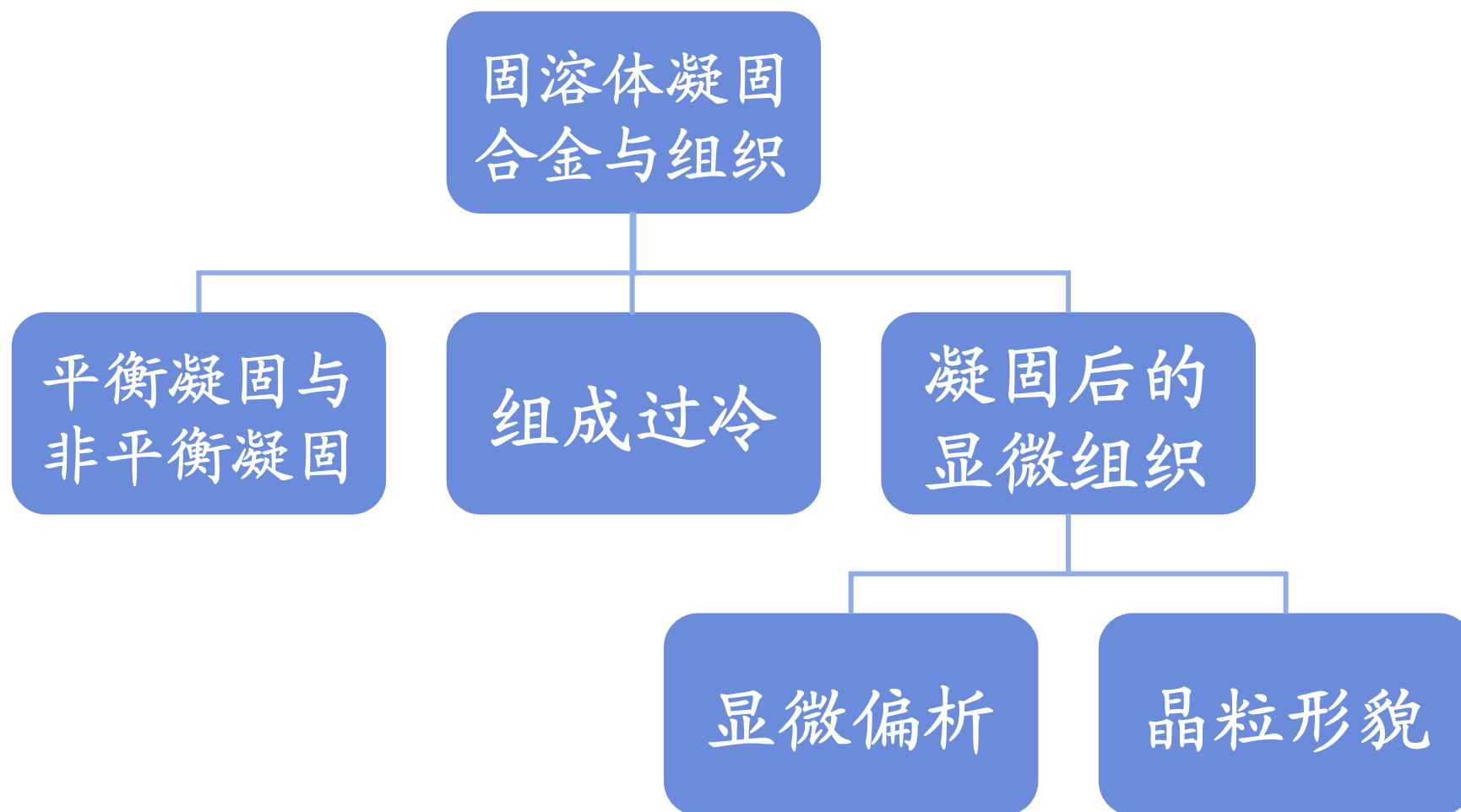
显微偏析的出现会严重恶化塑形及韧性，改善方法主要有两种：扩散退火；快速冷却，减少偏析。

(2) 晶粒形貌

影响晶体形貌的因素多种多样，但有两样起到了决定性因素：结晶物质内在特性；温度场。

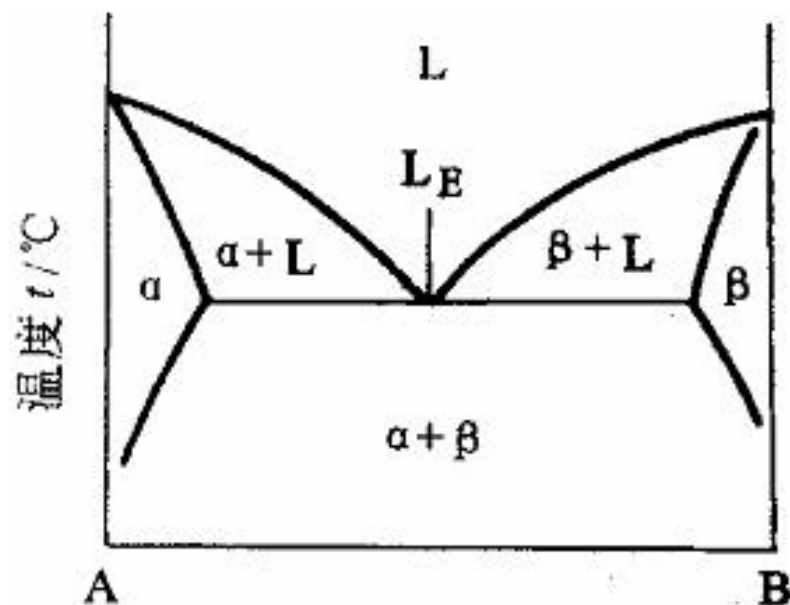
固溶体这里一般指的是 $\alpha \leq 2$ 的粗糙界面，所以这里起决定性因素的是温度场。结合组成过冷概念，我们可以这么理解，外部的温度梯度和固溶体的组成过冷两者之间的形成的面积（如图）决定了晶粒形貌。





三、共晶凝固组织与性能

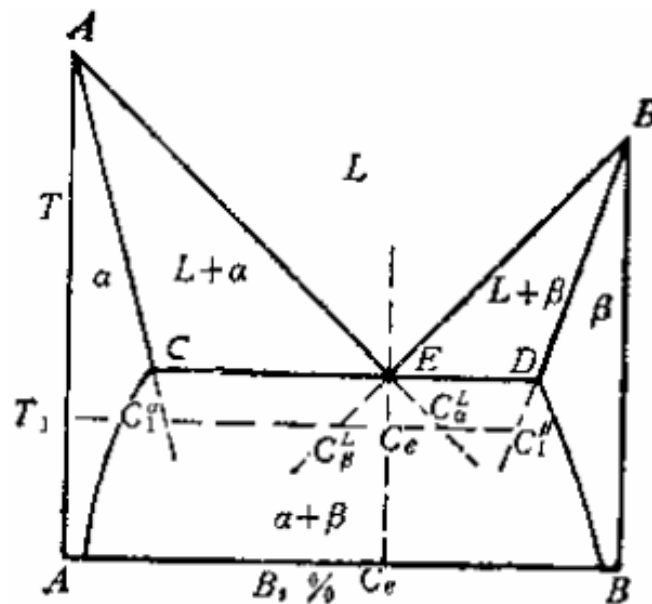
这里的共晶凝固指的是亚共晶凝固、共晶凝固、过共晶凝固三种。



1. 完全共晶凝固特点

假设在 T_1 温度下 α 相先析出，那么从相图中我们可以看到 α 相附近的液相浓度变成了图中的 C_{α}^L ，这很有利于 β 相的形核，而且如果 α 相能给 β 相提供非均匀形核的条件的话， β 相就会沿着 α 周围进行生核长大。

同理，当 β 相出现后，液相浓度又会有利于 α 相析出，所以共晶凝固的组织特点之一就是两种（或两种以上）的固相能够互相促进地并肩长大。



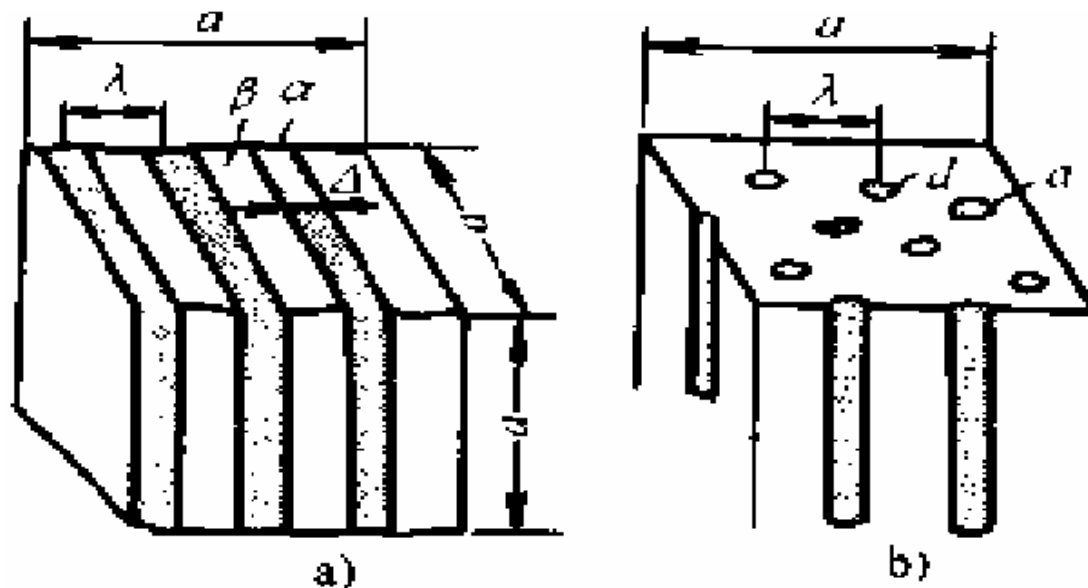
共晶合金的另外一个特点就是虽然液相中结晶出的 α 、 β 相的成分相差很大，但液相的平均浓度可以始终保持恒定。就像前面说的，不论是 α 或者是 β 相出现后，他们周围的液相浓度都是偏离平衡浓度比较大的，这也就形成了大浓度梯度，从而引起横向扩散，这种扩散加快了共晶凝固的生长速度。

2. 共晶凝固的组织特点

(1) 生长方式不同，可将共晶分为规则共晶和非规则共晶。

(2) 规则共晶中两个共晶相以层片状或棒状生长，形成规则结构。金属相－金属相，金属－金属间化合物（非小平面－非小平面相）（粗糙界面）

完全的共晶反应所得到的凝固组织特点是熔点低、偏析少、流动性好，凝固收缩比较小。



3. 亚（过）共晶合金凝固及组织

慢冷时：由于存在先共析相（假设为 α ），在过冷度小、冷却速度慢时， α 相易于在已出现的 α 相处长大，而 β 相（后析出相）则独自在液相中生核长大，得到两种粗大的晶粒组成的混合物。这也就是亚（过）共晶合金的离异共晶。（成分越远离共晶点，靠近单相点的越容易出现）

快冷时：由于先共析相 α 出现枝晶偏析，固相线向左下方偏移，该相达到共晶线以下的液相比比例也将增多；即随着冷却速度的加大，先共析相 α 出现的比例下降，共晶成分增多，甚至出现完全共晶的伪共晶现象。（越靠近共晶成分点的越容易出现）

四、其他合金系凝固与组织

1. 包晶凝固与组织

二相包晶： $L + \alpha \rightarrow \beta$

二元系合金中为恒温转变；三元系合金中为三角形管道（非恒温）

包晶过程：由L与 α 形成 β 相，反应界面在L与 α 的交界处， α 的界面对 β 形核有促进作用

包晶过程：由L与 α 形成 β 相则反应界面是在L与 α 的交界处，加之 α 又对 β 形核有促进作用（界面），但是当 β 相把 α 相包围后，液相无法再与 α 相直接接触，包晶反应想要继续只能是通过原子扩散，速度非常慢，因此包晶反应几乎无法完成平衡转变。

对于非平衡转变（快冷），不但过包晶合金会出现剩余液相，甚至亚包晶合金也会出现液相剩余，这部分液相直接结晶为 β 相。

2. 偏晶凝固与组织

二元偏晶: $L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$

偏晶凝固过程: L_1 中先析出 α 相, 并在 α 相附近形成液相 L_2 , 若 L_2 与 α 相是可浸润的, 则 L_2 将 α 相包围, α 相无法长大。在远处再形成 α 相与 L_2 。若不浸润, L_2 则会在 L_1 中独立生成, 并可能会发生分层现象, L_1 与 α 在上层, L_2 在下层。 L_1 中不断产生 α 相和 L_2 , L_2 再沉淀下去。

偏晶合金若出现两液相严重分层则会影响组织性能。

五、铸锭的凝固与组织

铸造的特点主要是由铸模所导致的特殊冷却条件对结晶基本因素起作用而出现的。

1. 铸锭的一般组织

细晶粒外壳：由细小的等轴晶粒（晶粒各方向尺寸近乎相等）组成。

柱状晶区：接着细晶外壳出现的一层相当粗大的长柱状晶所组成的区域。

等轴晶区：位于铸锭心部，由许多粗大，个方向尺寸近乎一致的晶粒构成。

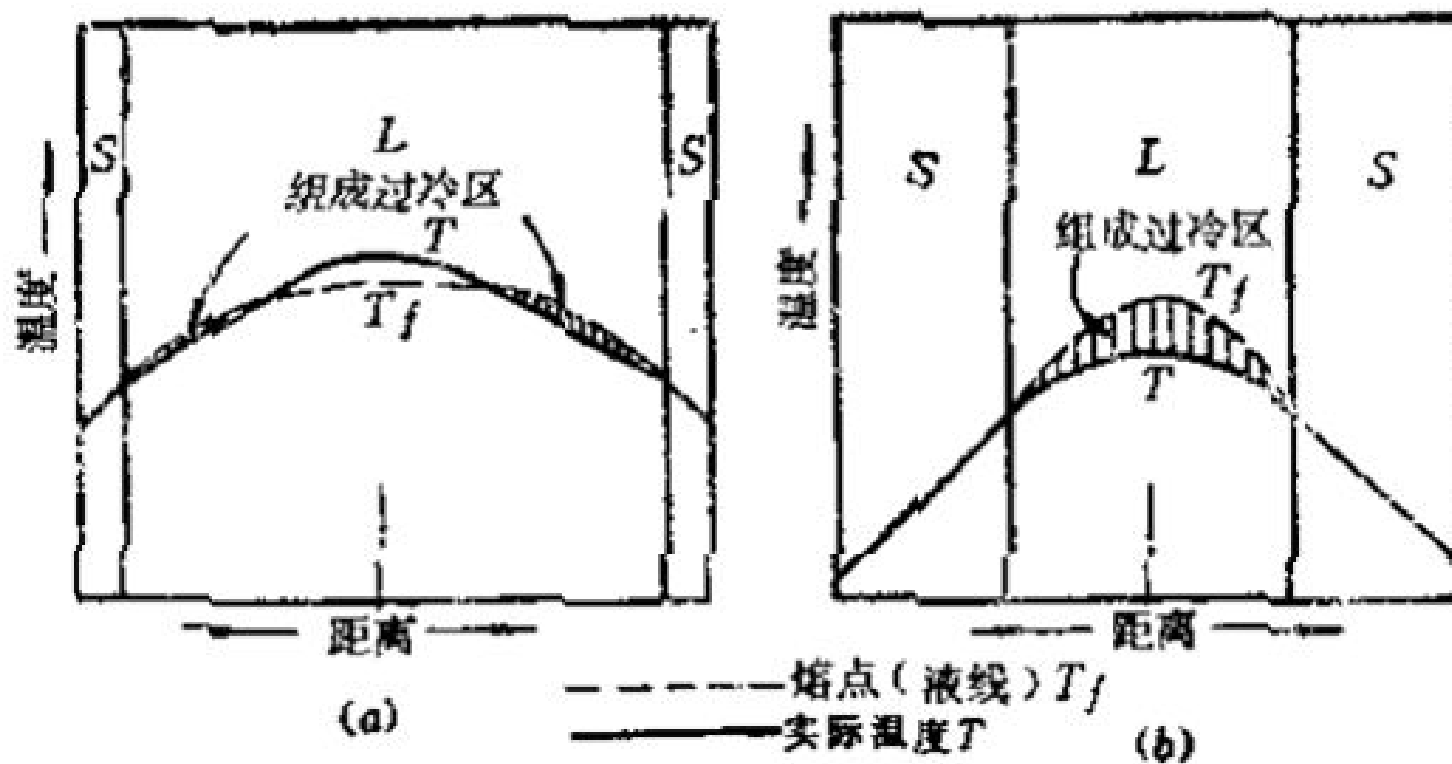
2. 铸锭冷凝过程

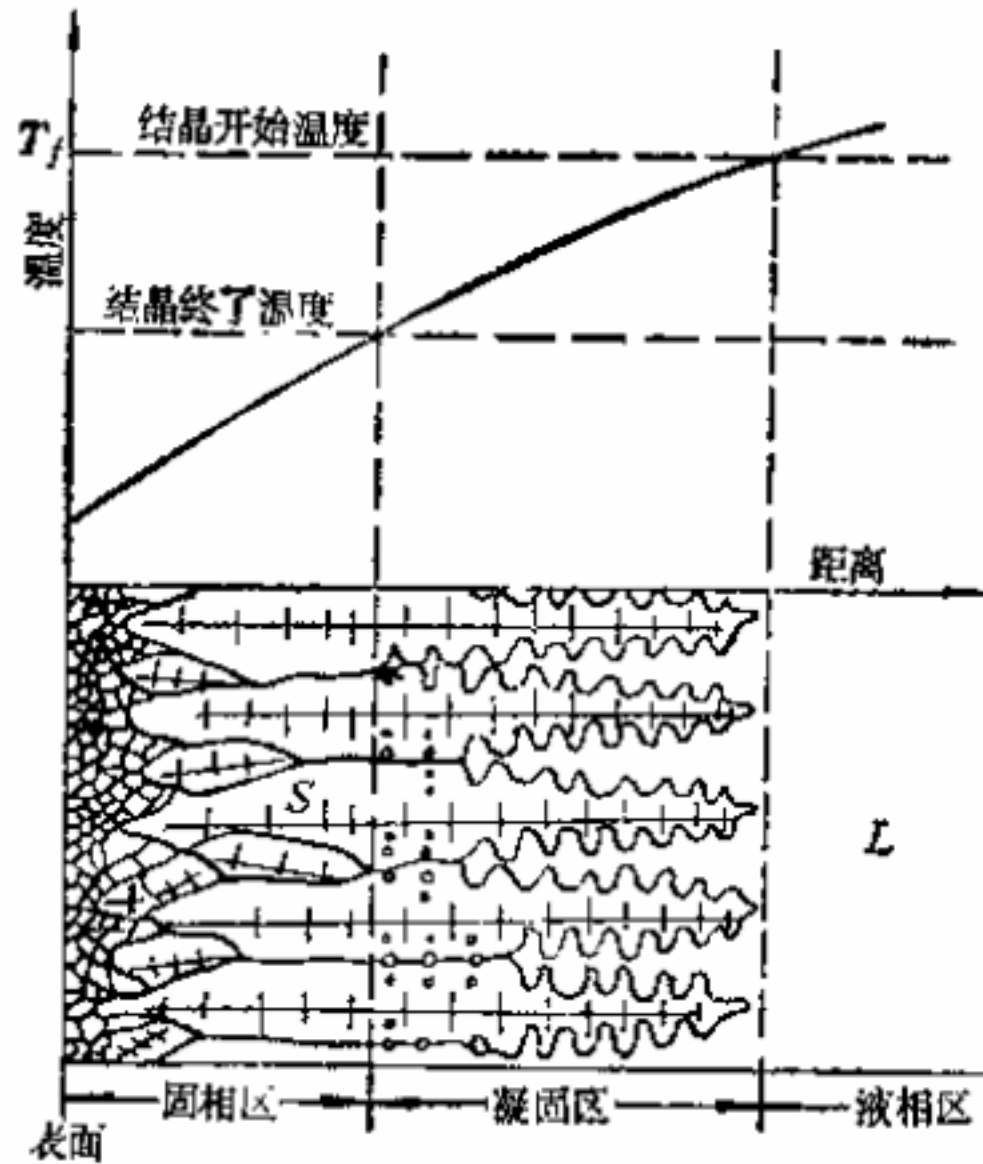
液体在模壁附近由于温度梯度大、模壁促进形核两原因导致出现细晶粒外壳；

细晶粒外壳出现后，金属液凝固收缩，两者之间出现空气隔层，加之结晶潜热释放，冷却速度降低，一些晶粒可以以枝晶形式向液相中延伸。

随着柱状晶的深入，其尖端的温度与液相心部温度接近，柱状晶推进速度越来越慢，同时二次、三次枝晶越来越多，相互封锁、干扰，导致结晶潜热释放困难，甚至出现枝晶脱落、重熔现象。

在液体内部存在许多脱落的枝晶作为晶核，当两侧固体的组成过冷重合时，能促进铸锭心部形核长大。





3. 影响组织的因素

理想组织：柱状晶短一些，等轴晶区大一些，其中的晶粒尽量细小。

如何扩大等轴晶区：

内部条件：a、中心液体温度不要太高，否则会融化枝晶碎片；b、合金的凝固范围尽量大，液相不容易快速的凝固为固相，这样枝晶可以长并容易破碎（见上图）；c、降低温度梯度（温度梯度越小，凝固区越大），加快枝晶发展，使枝晶易破碎。（见上图）；d、合金的熔点低可以减小温度梯度。

外部条件：加强液体运动（搅拌）。这样可以加速枝晶剥落，快速消除液体过热。

4. 铸锭中的偏析

正常偏析: $k_0 < 1$ 的元素在先凝固区域的浓度低于后凝固区域 ($k_0 > 1$ 则相反)。

反常偏析: 在柱状晶深入液体中, 凝固区域较宽(图)的情况下, 此时最前方只有尖端在液体中, 正面积小, 凝固区域的柱状晶之间有许多液相, 柱状晶间液体的扩散(方向与柱状晶方向垂直)开始占主导地位, 柱状晶之间溶质越来越多, 熔点越来越低, 不容易凝固, 此时凝固导致的负压使柱状晶之间的富有溶质的液体向外挤, 从而使先凝固区域出现浓度上升。

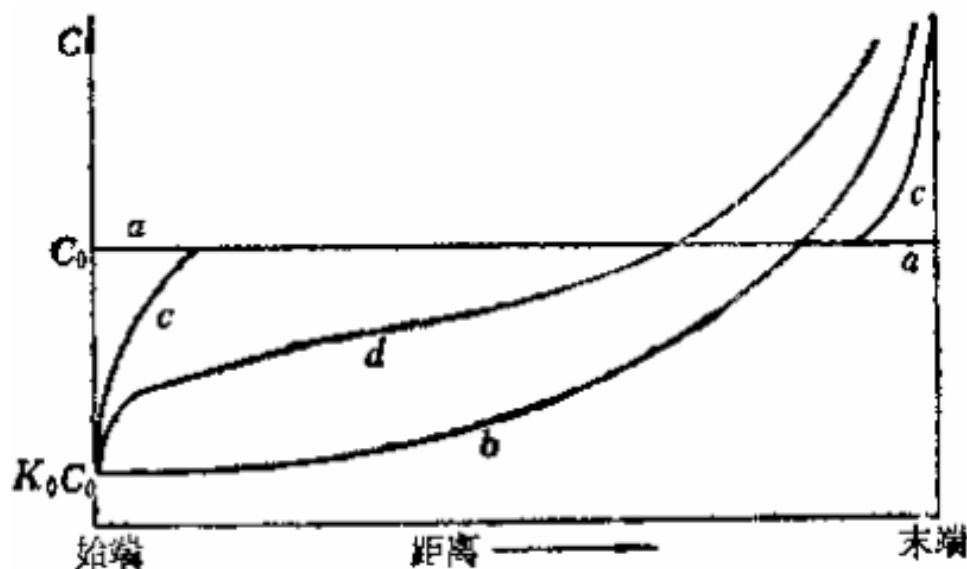
反常偏析的要点: 凝固区域比较宽; 凝固收缩产生压力。

比重偏析: 由于晶体质量大于液体导致晶体向下沉降的偏析。形成结晶雨现象。

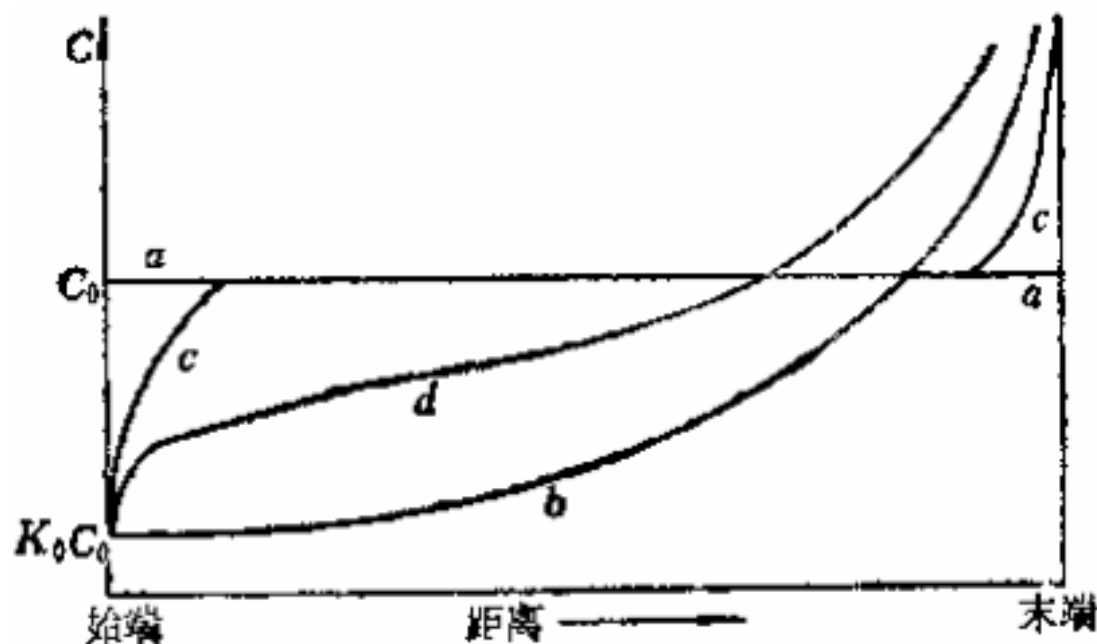
(1) 平衡凝固，整个凝固过程非常缓慢，固相充分扩散，先凝固部分和后凝固部分的成分都是一样的。

(2) 液相随时均匀化，固相存在一定程度的扩散。这种情况是凝固越晚的部分浓度越高。

(3) 凝固过程中液相不均匀。溶质组元都往固液界面上富集，只有当液相中浓度梯度很大导致扩散速度与富集速度相当时，液体才可能均匀。这是就出现了一条横线。凝固到最后，明显的剩余液相浓度偏高，浓度曲线脱离直线。



(4) 液相随时均匀化，固相不发生扩散。这种情况下也凝固越晚的固相的浓度越高。但是相比较于(2)，在凝固的初期由于存在一定的扩散，初期凝固的浓度应该小于(2)中初期凝固浓度，所以曲线应该在b的下方。



偏析的消除方法：快速冷却；机械搅动；化学变质法。

铸造件的很大问题就是其分布不均匀性：结晶组织的不均匀（晶粒大小、取向）；化学成分的不均匀（各类偏析）；物理性能的不均匀（缩孔、气泡、裂纹等）。

减少铸件的不均匀性即可提升其性能，另外还可以通过细化晶粒的方式提高性能。

减少不均匀性的方法同消除偏析的方法一致：加快结晶速度；机械搅动；化学变质法。

快速冷却可以提高形核率，细化晶粒。

化学变质法是指加入化学物质来促进形核或者是阻止晶粒长大，现在手段主要是前者。

机械运动主要是剪切枝晶。

5. 缩孔与气孔

结晶时体积收缩是出现缩孔的内因，冷凝条件则是出现缩孔的外因。

被固体完全孤立分离开的那部分液体由于无法从外部补缩，冷凝后出现缩孔。

枝晶相互穿插封锁形成的分散小缩孔称为缩松（疏松）。

由于气体在固体中的溶解度一般比在液体中的溶解度要小，所以当液体凝固时可能会形成气泡。

缩孔与气孔之间是相互作用的，封闭的缩孔容易产生负压，而气泡则在压力减少的情况下更容易形成。

同样的收缩条件下，气泡起主导作用时，缩孔较为集中；气泡少时，缩孔多分散。

六、定向凝固

(1) 组织: 晶粒在空间取向上出现一定的规律性的组织状态。

具有组织的铸件性能有强烈的各向异性, 针对有特定需求的零件使用。

(2) 区域熔炼 (提纯): 对于 $K_0 < 1$ 的铸件, 其结晶浓度小于液相中的浓度, 对于杂质元素亦是如此, 从左向右不断地熔化凝固可以使所有的杂质都集中在最右端。

谢谢!