

第二章 纯金属的结晶

2-1 a) 试证明均匀形核时, 形成临界晶粒的 ΔG_k 与其体积 V 之间关系式为 $\Delta G_k = V \Delta G_v / 2$

b) 当非均匀形核形成球冠状晶核时, 其 ΔG_k 与 V 之间的关系如何?

答:

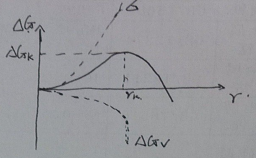
证明: ① 当均匀形核时, 系统自由能的变化为:

$$\Delta G = V \Delta G_v + S \sigma, \quad \text{即: } \Delta G_v = \Delta G_s - \sigma L < 0$$

② 假设过冷液体中出现半径为 r 的球形晶核, 则引起的自由能变化为:

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

ΔG 与 r 的关系, 如图示:



③ 因此, 当形成临界晶核 r_k 时,

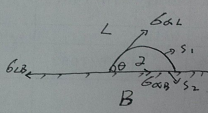
$$\Delta G_k = \frac{4}{3} \pi r_k^3 \Delta G_v + 4 \pi r_k^2 \sigma$$

对上式求微分, 令其等于 0 可得

$$4 \pi r_k^2 \Delta G_v + 8 \pi r_k \sigma = 0 \Rightarrow \sigma = -\frac{r_k}{2} \Delta G_v$$

代入 ΔG_k 方程: $\Rightarrow \Delta G_v = V \Delta G_v + 4 \pi r_k^2 \times (-\frac{r_k}{2} \Delta G_v) = -\frac{V}{2} \Delta G_v$

证明: ① 当非均匀形核时, 表示如图示:



② 此时系统自由能变化为:

$$\Delta G' = V \Delta G_v + \Delta G_s$$

③ $S = S_1 + S_2 + S_3$ 三种表面能在此处平衡

$$S_{L3} = S_{L1} + S_{L2} \cos \theta$$

④ 根据几何关系 $\Rightarrow S_1 = 2 \pi r^2 (1 - \cos \theta), S_2 = \pi r^2 \sin^2 \theta, V = \frac{2}{3} \pi r^3 (1 - \cos \theta + \cos^3 \theta)$

⑤ $\Delta G_s = S_{L1} \sigma_1 + S_{L2} \sigma_2 - S_{L3} \sigma_3$

将②③④代入⑤ $\Rightarrow \Delta G' = (\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{L1}) (\frac{2 - 5 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4})$

⑥ 对 $\Delta G'$ 求微分, 令其等于 0 $\Rightarrow \frac{\partial \Delta G'}{\partial r} = -\frac{r_k}{2} \Delta G_v$

将⑥代入 $\Delta G'$ $\Rightarrow \Delta G' = V \Delta G_v - 2 \pi r_k^3 \Delta G_v (\frac{2 - 5 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4})$

$$= V \Delta G_v - \frac{3}{2} V \Delta G_v$$

$$= -\frac{V}{2} \Delta G_v$$

2-2 如果临界晶核是边长为 a 的正方体, 试求出 ΔG_k 和 a 之间的关系。为什么形成立方体晶核的 ΔG_k 比球形晶核要大。

答:

1. 当晶核是边长为 a 的正方体时, 系统自由能变化:

$$\Delta G = V\Delta G_v + S\sigma$$

$$= a^3\Delta G_v + 6a^2\sigma$$

当形成临界晶核时, ΔG_k 求极值, 令其等于 0

$$3a^2\Delta G_v + 12a\sigma = 0$$

$$\sigma = -\frac{a}{4}\Delta G_v$$

代入 ΔG_k 式 $\Rightarrow \Delta G_k = a^3\Delta G_v + 6a^2(-\frac{a}{4}\Delta G_v)$

$$= -\frac{a^3}{2}\Delta G_v$$

2. ① 当晶核为球形时 $\Delta G_k = V\Delta G_v + S\sigma$

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

令 ΔG_k 求极值, 令其等于 0 $\Rightarrow \sigma = -\frac{r_k}{2}\Delta G_v \therefore \Delta G_k = -\frac{2}{3}\pi r_k^3\Delta G_v$

当液态金属一定时, σ 值固定 $\Rightarrow -\frac{a_k}{4}\Delta G_v = -\frac{r_k}{2}\Delta G_v$

即: $a_k = 2r_k$

代入 ΔG_k 式 $\Rightarrow \Delta G_k^{\frac{1}{2}} = -4\pi r_k^3\Delta G_v$

$$\Delta G_k^{\frac{2}{3}} = -\frac{2}{3}\pi r_k^3\Delta G_v$$

所以: $\Delta G_k^{\frac{1}{2}} > \Delta G_k^{\frac{2}{3}}$

2-3 为什么金属结晶时一定要由过冷度? 影响过冷度的因素是什么? 固态金属熔化时是否会出现过热? 为什么?

答:

金属结晶时需过冷的原因:

如图所示, 液态金属和固态金属的吉布斯自由能随温度的增高而降低, 由于液态金属原子排列混乱程度比固态高, 也就是熵值比固态高, 所以液相自由能下降的比固态快。当两线相交于 T_m 温度时, 即 $G_s = G_l$, 表示固相和液相具有相同的稳定性, 可以同时存在。所以如果液态金属要结晶, 必须在 T_m 温度以下某一温度 T_n , 才能使 $G_s < G_l$, 也就是在过冷的情况下才可自发地发生结晶。把 $T_m - T_n$ 的差值称为液态金属的过冷度

影响过冷度的因素:

金属材质不同, 过冷度大小不同; 金属纯度越高, 则过冷度越大; 当材质和纯度一定时, 冷却速度越大, 则过冷度越大, 实际结晶温度越低。

固态金属熔化时是否会出现过热及原因:

会。原因: 与液态金属结晶需要过冷的原因相似, 只有在过热的情况下, $G_l < G_s$, 固态金属才会发生自发地熔化。

2-4 试比较均匀形核和非均匀形核的异同点。

答:

相同点:

1. 形核驱动力都是体积自由能的下降, 形核阻力都是表面能的增加。
2. 具有相同的临界形核半径。
3. 所需形核功都等于所增加表面能的 $1/3$ 。

不同点:

1. 非均匀形核的 ΔG_k 小于等于均匀形核的 ΔG_k , 随晶核与基体的润湿角的变化而变



化。

2.非均匀形核所需要的临界过冷度小于等于均匀形核的临界过冷度。

3.两者对形核率的影响因素不同。非均匀形核的形核率除了受过冷度和温度的影响，还受固态杂质结构、数量、形貌及其他一些物理因素的影响。

2-5 说明晶体生长形状与温度梯度的关系。

答：

液相中的温度梯度分为：

正温度梯度：指液相中的温度随至固液界面距离的增加而提高的温度分布情况。

负温度梯度：指液相中的温度随至固液界面距离的增加而降低的温度分布情况。

固液界面的微观结构分为：

光滑界面：从原子尺度看，界面是光滑的，液固两相被截然分开。在金相显微镜下，由曲折的若干小平面组成。

粗糙界面：从原子尺度看，界面高低不平，并存在着几个原子间距厚度的过渡层，在过渡层中，液固两相原子相互交错分布。在金相显微镜下，这类界面是平直的。

晶体生长形状与温度梯度关系：

1.在正温度梯度下：结晶潜热只能通过已结晶的固相和型壁散失。

光滑界面的晶体，其显微界面-晶体学小平面与熔点等温面成一定角度，这种情况有利于形成规则几何形状的晶体，固液界面通常呈锯齿状。

粗糙界面的晶体，其显微界面平行于熔点等温面，与散热方向垂直，所以晶体长大只能随着液体冷却而均匀一致地向液相推移，呈平面长大方式，固液界面始终保持近似地平面。

2.在负温度梯度下：

具有光滑界面的晶体：如果杰克逊因子不太大，晶体则可能呈树枝状生长；当杰克逊因子很大时，即时在较大的负温度梯度下，仍可能形成规则几何形状的晶体。

具有粗糙界面的晶体呈树枝状生长。

树枝晶生长过程：固液界面前沿过冷度较大，如果界面的某一局部生长较快偶有突出，此时则更加有利于此突出尖端向液体中的生长。在尖端的前方，结晶潜热散失要比横向容易，因而此尖端向前生长的速度要比横向长大的速度大，很快就长成一个细长的晶体，称为主干。这些主干即为一次晶轴或一次晶枝。在主干形成的同时，主干与周围过冷液体的界面也是不稳的，主干上同样会出现很多凸出尖端，它们会长大成为新的枝晶，称为二次晶轴或二次晶枝。二次晶枝发展到一定程度，又会在它上面长出三次晶枝，如此不断地枝上生枝的方式称为树枝状生长，所形成的具有树枝状骨架的晶体称为树枝晶，简称枝晶。

2-6 简述三晶区形成的原因及每个晶区的特点。

答：

三晶区的形成原因及各晶区特点：

一、表层细晶区

形成原因：

当高温金属液体与铸型接触后，由于型壁强烈的吸热和散热作用，使靠近型壁的薄层金属液体产生极大的过冷度，加上型壁可以作为非均匀形核的基底，因此在此薄层金属液体中产生大量的晶核，并同时向各个方向生长。由于晶核数目多，相邻的



晶粒很快彼此相遇，相互阻碍，不能继续生长，这样便在靠近型壁处形成一层很薄的细小等轴晶区，又称激冷等轴晶区。

晶区特点：

该晶区晶粒十分细小，组织致密，力学性能好，但厚度较薄，只有几个毫米厚。

二、柱状晶区

形成原因：

在表层细晶区形成的同时，一方面型壁的温度被高温金属液体和细晶区所释放的结晶潜热加热而迅速升高，另一方面由于金属凝固后的收缩，使细晶区和型壁脱离，形成一层空气层，以上都给液体金属的散热造成困难，使液体金属冷却减慢，温度梯度变得平缓。此时，固液界面前沿过冷度减小，无法满足形核的条件，不能形成新的晶核，结晶只能依靠靠近液相的某些小晶粒继续长大来进行，由于垂直于型壁的方向散热最快，因此晶体沿其反方向择优生长，晶体在向液体中生长的同时，侧面受到彼此的限制而不能生长，因此只能沿散热方向的反方向生长，从而形成柱状晶区。

晶区特点：

- 1.生长方向相同的柱状晶晶粒彼此间的界面比较平直，组织比较致密。
- 2.柱状晶存在明显的弱面。当沿不同方向生长的柱状晶相遇时，会形成柱状晶界，此处杂质、气泡、缩孔聚集，力学性能较弱。
- 3.力学性能呈方向性。

三、中心等轴晶

形成原因：

随着柱状晶的发展，经过散热，铸型中心部位的液态金属的温度全部降到熔点以下，再加上液态金属中杂质等因素的作用，满足了形核对过冷度的要求，于是在整个液态金属中同时形核。由于此时散热已经失去方向性，晶核在液体中可以自由生长，且在各个方向上的长大速度相近，当晶体长大至彼此相遇时，全部液态金属凝固完毕，即形成明显的中心等轴区。

晶区特点：

- 1.此晶区晶粒长大时彼此交叉，枝叉间的搭接牢固，裂纹不易扩展。
- 2.该晶区晶粒较大，树枝晶发达，因此显微缩孔较多，力学性能较差。

2-7 为了得到发达的柱状晶区应该采取什么措施？为了得到发达的等轴晶区应该采取什么措施？其基本原理如何？

答：

得到柱状晶区的措施及其原理：

- 1.提高液态金属过热度。增大固液界面前沿液态金属的温度梯度，有利于增大柱状晶区。
- 2.选择散热能力好的铸型材料或增加铸型的厚度，增强铸型的冷却能力。增大已结晶固体的温度梯度，使固液界面前沿液态金属始终保持着定向散热，有利于增加柱状晶区。
- 3.提高浇注速度，增大固液界面前沿液态金属的温度梯度。
- 4.提高熔化温度。减少非金属夹杂物数量，非均匀形核数目少，减少了在固液界面前沿形核的可能性。

得到等轴晶区的措施及其原理：

- 1.降低液态金属过热度。减小固液界面前沿液态金属的温度梯度，有利于缩小柱状



晶区，增大中心等轴晶区。

- 2.选择散热能力一般的铸型，降低铸型的冷却速度。减弱已结晶固体的温度梯度，弱液态金属定向散热的趋势，可以缩小柱状晶区，增大中心等轴晶区。
- 3.降低熔化温度。增加液态金属中废金属夹杂物的数目，非均匀形核数目多，增加了在固液界面前沿形核的可能性
- 4.降低浇注速度，可以降低固液界面前沿液态金属的温度梯度。

2-8 指出下列错误之处，并改正之。

- 1.所谓临界晶核，就是体积自由能的减少完全补偿表面自由能增加时的晶胚大小。
- 2.在液态金属中，凡是涌现出小于临界晶核半径的晶胚都不能形核，但是只要有足够的能量起伏提供形核功，还是可以形核。
- 3.无论温度分布如何，常用纯金属都是树枝状方式生长。

答：

- 1.所谓临界晶核，就是体积自由能的减少补偿 $\frac{2}{3}$ 表面自由能增加时的晶胚大小。
- 2.在液态金属中，凡是涌现出小于临界晶核半径的晶胚都不能形核。
- 3.在负的温度梯度时，具有粗糙固液界面的纯金属晶体以树枝状方式生长；具有光滑界面的晶体在杰克逊因子很大时，仍有可能生长为具有规则几何形状的晶体。

