

第二章 纯金属的凝固

物质从液态到固态的转变过程称为**凝固**。绝大多数材料的生产或成形都经历熔化、浇注、冷却过程，凝固为固态得到铸件，再经过其他加工成材。凝固过程中由于外界条件的差异，所获得铸件的内部组织会有所不同，它们的物理、化学和力学性能也会因之而异，对随后的加工工艺或使用带来很大的影响。

了解材料的凝固过程，掌握其有关规律。对控制铸件质量，提高制品的性能等都是很重要的。

如果固态下，材料的结构为晶体，凝固过程是晶体从液态中的生成过程，也称为**结晶过程**。结晶过程是一相变过程，了解结晶过程也为了解相变过程及相变的普遍规律提供重要的基础。

2-1 金属结晶的现象

一、过冷现象

人们常用**热分析法**（thermal analysis）来研究纯金属的结晶过程，即将纯金属加热熔化成液态，然后缓慢冷却下来，记录下如图 3.1 所示的温度随时间变化的曲线，称为**冷却曲线**（cooling curve）。从冷却曲线上可以看出，纯金属自液态缓慢冷却时，随着冷却时间的不断增加，热量不断地向外界散失，温度也连续下降；当温度降到理论结晶温度 T_0 时，液态纯金属并未开始结晶，而是需要继续冷却到 T_0 以下某一温度 T_n 时，液态金属方开始结晶，这种现象称为**过冷现象**。理论结晶温度与实际结晶温度之差称为**过冷度**（super cooling degree），即有 $\Delta T = T_0 - T_n$ 。

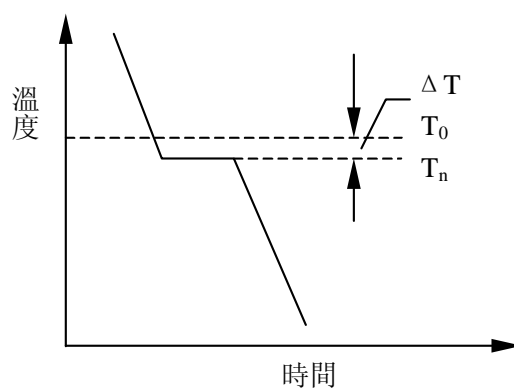


图 3.1 纯金属的冷却曲线

如图 3.1 所示，当液态纯金属的温度降到实际结晶温度 T_n 开始结晶后，冷却曲线上会出现一个平台，这是由于液态纯金属在结晶时产生的结晶潜热（latent

heat) 与向外界散失的热量相等的原因, 这个平台一直延续到结晶过程完毕, 纯金属全部转变为固态为止, 然后再继续向外散热直至冷却到室温, 相应的冷却曲线呈连续下降。

一般来讲, 实际结晶温度总是低于理论结晶温度, 但是在极其缓慢的冷却速度条件下, 两者相差甚微 (约 0.02°C 左右)。过冷度随金属的本性和纯度的不同, 以及冷却速度的差异可以在很大的范围内变化。金属种类不同, 过冷度的大小也不同; 金属的纯度越高, 则过冷度越大。当以上两个因素确定之后, 过冷度的大小主要取决于冷却速度。在实际工程应用中, 液态金属冷却速度总是比较快, 冷却速度越快, 则过冷度越大, 实际结晶温度越低。

二、形核与长大过程

人们通过实验证明, 结晶过程是形核与长大的过程。结晶时, 首先在液体中形成具有某一临界尺寸的**晶核** (nucleus of crystallization), 然后这些晶核再不断地凝聚液体中的原子继续长大。形核过程与长大过程既紧密联系又相互区别。图 3.3 示意地表示了液态金属的结晶过程。当液态金属过冷至理论结晶温度以下的实际结晶温度时, 晶核并未立即产生, 而需要经过一定时间以后才开始出现第一批晶核; 结晶开始前的这段停留时间称为**孕育期**。随着时间的推移, 已形成的晶核不断长大, 与此同时, 液态金属中又产生第二批晶核; 依此类推, 原有的晶核不断长大, 同时又不断产生新的第三批、第四批……晶核, 就这样液态金属中不断形核, 形成的晶核不断长大, 使液态金属越来越少, 直到各个晶体相互接触, 液态金属耗尽, 结晶过程进行完毕。由一个晶核长成的晶体, 就是一个晶粒。由于各个晶核是随机形成的, 其位向各不相同, 所以各晶粒的位向也不相同, 这样就形成一块多晶体金属; 如果在结晶过程中只有一个晶核形成并长大, 则形成一块单晶体金属。

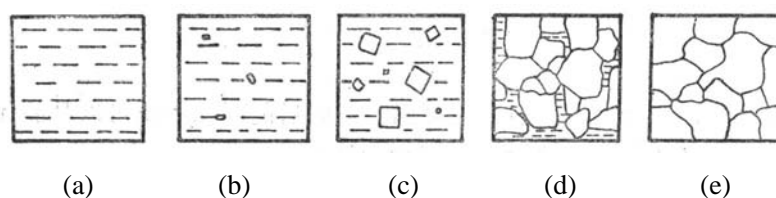


图 3.3 金属结晶过程示意图

总之, 结晶过程是由形核和长大这两个过程交替重叠在一起进行的, 对于一个晶粒来说, 可以严格地区分其形核和长大这两个阶段, 但就整个金属来说, 形核和长大是互相交替重叠进行的。

2-2 金属凝固的热力学条件

为什么液态金属在理论结晶温度还不能开始结晶, 而必须在一定的过冷条件下才能进行呢? 这是由热力学条件决定的。热力学第二定律指出, 在等温等压条件下, 物质系统总是自发地从自由能较高的状态向自由能较低的状态转变。这就

说明，对于结晶过程而言，结晶能否发生，就要看液态金属和固态金属的自由能孰高孰低。图 3.2 是液态、固态纯金属自由能随温度变化的示意图，由图可见，液态和固态金属的自由能都随着温度的升高而降低，液态金属自由能曲线的斜率比固态金属的大，所以液态金属的自由能降低得更快一些，两条曲线的斜率不同必然导致两条曲线必然在某一温度相交，此时的液态和固态金属的自由能相等，这意味着此时两者共存，处于热力学平衡状态，这一温度就是理论结晶温度 T_0 。由图 3.2 可知，只有当温度低于 T_0 时，固态金属的自由能才低于液态金属的自由能，液态金属可以自发地转变为固态。因此，液态金属要结晶，其结晶温度一定要低于理论结晶温度 T_0 ，即要有一定的过冷度，此时的固态金属的自由能低于液态金属的自由能，两者的自由能之差构成了金属结晶的驱动力。

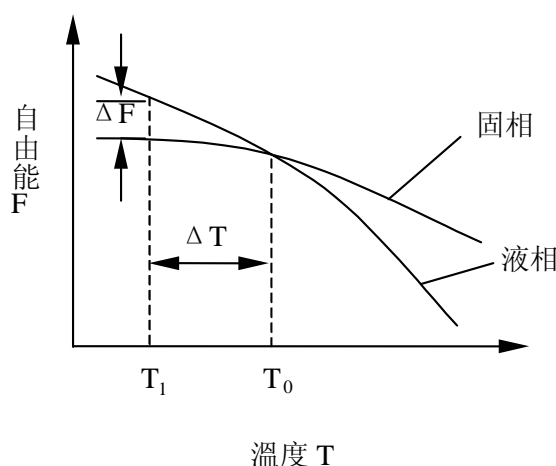


图 3.2 液态、固态纯金属自由能随温度变化的示意图

2-3 形核

在过冷液体中形成晶核时，可能有两种形核方式：一种是**均匀形核** (homogeneous nucleation)，一种是**非均匀形核** (heterogeneous nucleation)。

液态纯金属的内部原子排列从整体来看是不规则的，但在某些局部会存在一些尺寸大小不同的有规则排列的小原子集团，它们是不稳定的，时起时伏，直至温度过冷到实际结晶温度并停留一段时间以后，这些在一定尺寸以上的原子小集团就会稳定下来，即形成晶核并开始慢慢长大。这种由液体结构内部自发长出的晶核称为自发晶核，这种形核方式称为**均匀形核**，又称**均质形核**或**自发形核**。

在实际铸造中，均匀形核现象很少，通常金属液中总是存在着各种固态杂质颗粒，液态金属的原子常常依附于这些固态杂质颗粒（包括铸模型壁）上形核，这种形核方式称为**非均匀形核**，又称**非自发形核**。实际金属的结晶主要是按非均匀形核的方式进行。

实验证明均匀形核所需的形核功较大，需要很大的过冷度才能形核，而实际金属中不可避免地存在着杂质颗粒，这些杂质促进了非均匀形核的进行，因此实

际工程应用中的金属铸件结晶时的过冷度一般都在 20℃ 以下。

一、均匀形核

1. 均匀形核时的能量变化

当温度降到熔点以下时，在液态金属中存在结构起伏，即有瞬时存在的有序原子集团，它可能成为均匀形核的“胚芽”或称晶胚。晶胚中的原子组成晶态的规则排列，而其外层原子却与液态金属中不规则排列的原子相接触而构成界面。当过冷液体中出现晶胚时，一方面由于在这个区域中原子由液态的聚集状态转变为固态的排列状态，体系内的吉布斯自由能降低，但另一方面，由于晶胚构成新的界面，又会引起表面吉布斯自由能的增加，因此体系总的吉布斯自由能的变化为：

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_v + A \cdot \gamma \quad (6-7)$$

式中 ΔG_v 是液、固两相单位体积吉布斯自由能之差，为负值； γ 是晶胚单位面积表面能，为正值； V 和 A 分别是晶胚的体积和表面积。为减少表面积，设晶胚为球形，其半径为 r ，则式(6-7)可写成：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma \quad (6-8)$$

式(6-8)右端的第一项为与半径 r 的立方值成正比的负值，第二项为与半径 r 的平方值成正比的正值。在一定的温度下，设 ΔG_v 和 γ 为确定的常数，得到 ΔG 随 r 变化的曲线如图 6-5 所示。

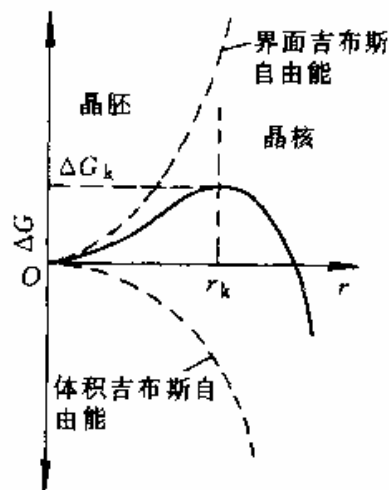


图 6-5 晶核半径与 ΔG 的关系

2. 临界晶核

ΔG 在半径为 r_k 时达到最大值。可见 $T < T_m$ 时，也不是所有晶胚都稳定而能成为晶核，如果晶胚 $r < r_k$ ，则其生长将导致体系吉布斯自由能的增加，故这种晶胚不稳定，会重新熔化，即在起伏中消失；若 $r > r_k$ ，晶胚便能生长，体系的吉布斯自由能随 r 的增大而降低，此时晶胚就成为晶核；若 $r = r_k$ ，该晶胚即可能成长

也可能重新熔化。半径为 r_k 的晶核叫做**临界晶核**，而 r_k 称为**临界晶核半径**。

使 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 可以得出 r_k 值：

$$r_k = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (6-9)$$

3. 临界形核功

将式 (6-9) 代入式 (6-8) 得：

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (6-11)$$

式中 ΔG_k 称为**临界晶核形成功**，简称**形核功**，即形成临界晶核时要有 ΔG_k 的增加。由此可见，临界晶核尺寸除与 γ 有关外，主要决定于过冷度 ΔT ，过冷度越大，临界晶核的尺寸变小，形核功也大大减少，这意味着形核的几率增大。当温度等于熔点， $\Delta T=0$ ， $\Delta G_v=0$ ， $r_k=\infty$ ，这就是说任何晶胚都不能成为晶核，凝固不可能进行。

由于临界晶核的表面积 $A_k = 4\pi(r_k)^2 = \frac{16\pi\gamma^2}{(\Delta G_v)^2}$ ，因而

$$\Delta G_k = \frac{1}{3} A_k \cdot \gamma \quad (6-13)$$

即临界晶核形成时的吉布斯自由能增高量等于其表面能的 $1/3$ ，这意味着液—固相之间的吉布斯自由能差可以补偿临界晶核所需表面能的 $2/3$ ，而另外 $1/3$ 则依靠液体中存在的能量起伏来补足。综上所述，形核要在一定的过冷条件下才可能，这时在液体中客观存在的结构起伏和能量起伏，瞬间满足了晶核的尺寸和形核功时，这个晶胚就不再消失，而成为晶核且不断长大。

4. 形核率

当温度低于 T_m 时，单位体积液体内在单位时间所形成的晶核数(**形核率**)受两个因素的控制，即形核功因子 $\left(\exp\left(\frac{-\Delta G_k}{kT}\right)\right)$ 和原子扩散的几率因子

$\left(\exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)\right)$ 。因此形核率为

$$N = K \exp\left(\frac{-\Delta G_k}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

式中， K 为比例常数； ΔG_k 为形核功； Q 为原子越过液、固相界面的扩散激活能 k 为玻尔兹曼常数； T 为绝对温度。形核率与过冷度之间的关系如图 6.7 所示。因中出现峰值，其原因是在过冷度较小时，形核率主要受形核率因子控制，随着过冷度增加，所需的临界形核半径减小，因此形核率迅速增加，并达到最高值；

随后当过冷度继续增大时，尽管所需的临界晶核半径继续减小，但由于原子在较低温度下难于扩散，此时，形核率受扩散的几率因子所控制，即过峰值后，随温度的降低，形核率随之减小。

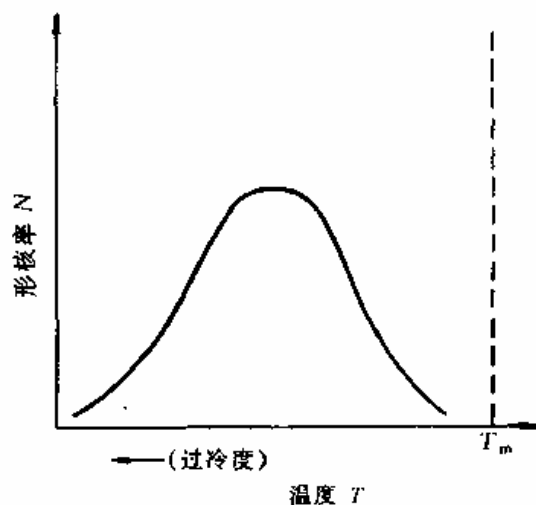


图 6.7 形核率与温度的关系

对于易流动液体来说，形核率随温度下降至某值 T_k 突然显著增大。此温度 T_k 可视为均匀形核的有效形核温度。随过冷度增加，形核率继续增大，未达图 6.7 中的峰值前，结晶已完毕。从多种易流动液体的结晶实验研究结果表明，对大多数液体观察到均匀形核在相对过冷度 $\Delta T_k / T_m$ 为 0.15 至 0.25 之间，其中 $\Delta T_k = T_m - T_k$ ，或者说有效形核过冷度 $\Delta T_k \approx 0.2T_m$ (T_m 用绝对温度表示)，见图 6.8。

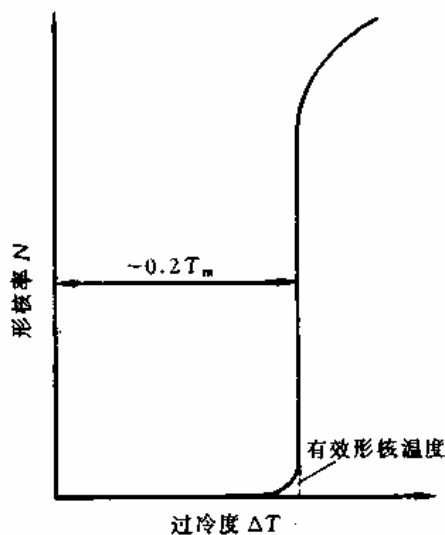


图 6.8 金属的形核率 N 与过冷度 ΔT 的关系

对于高粘滞性的液体，均匀形核速率很小，以致常常不存在有效形核温度。

二、非均匀形核

1. 非均匀形核的临界晶核及形核功

除非在特殊的试验室条件下，液态金属中不会出现均匀形核。如前所述，液态金属或易流动的化合物均匀形核所需的过冷度很大，约 $0.2T_m$ 。例如纯铁均匀形核时的过冷度达 295°C 。但通常情况下，金属凝固形核的过冷度一般不超过 20°C ，其原因在于非均匀形核，即由于外界因素，如杂质颗粒或铸型内壁等促进了结晶晶核的形成。依附于这些已存在的表面可使形核界面能降低，因而形核可在较小过冷度下发生。

设一晶胚依附于型壁平面上形成，如图 6.9(a)所示，并且该晶胚是曲率半径为 r 的球冠， θ 为该晶胚与型壁表面的接触角（又称浸润角）。可求得

$$r_{\text{非k}} = \frac{-2\gamma_{\text{SL}}}{\Delta G_{\text{V}}}$$

式中， γ_{SL} 为晶核与液相之间的界面的单位面积界面能。由上式可见，不均匀形核时，临界球冠的曲率半径是与均匀形核时临界球形晶核的半径相等的。

而求得的

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{非k}} &= \frac{4}{3}\pi \cdot \frac{\gamma_{\text{SL}}^3}{(\Delta G_{\text{V}})^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \\ &= \Delta G_{\text{均k}} \cdot \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \end{aligned}$$

当 $0 < \theta < 180^\circ$ 时，由于 $\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)$ 恒小于 1，因此， $\Delta G_{\text{非k}} < \Delta G_{\text{均k}}$ 。

形成非均匀形核所需的形核功小于均匀形核功，故过冷度较均匀形核时小。

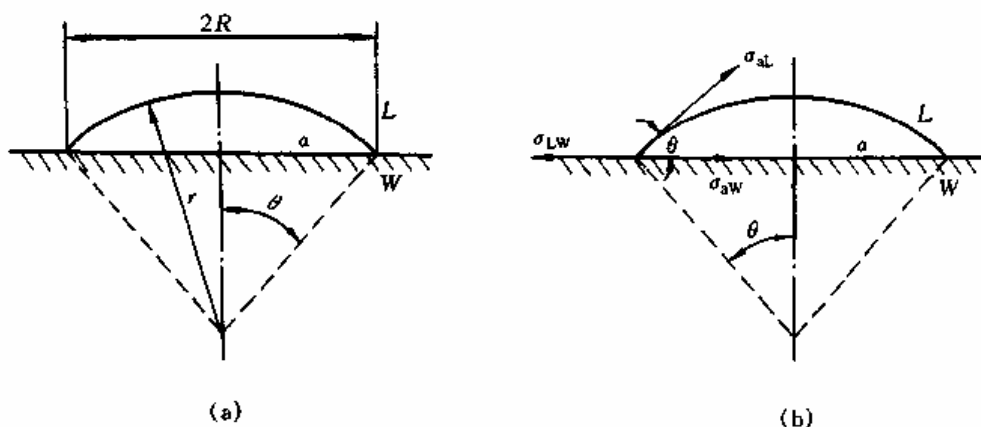


图 6.9 非均匀形核示意图

a 为晶核； L 为液相

2. 非均匀形核的形核率

图 6.10 示意地表明非均匀形核与均匀形核之间的差异。由图可知，最主要的差异在于其形核功小于均匀形核功，因而非均匀形核在约为 $0.02T_m$ 的过冷度时，形核率已达到最大值。另外，非均匀形核率由低向高的过渡较为平缓；达到最大值后，结晶并未结束，形核率下降至凝固完毕。这是因为非均匀形核需要合适的“基底”，随新相晶核的增多而减少，在“基底”减少到一定程度时，将使形核率降低。

总之，非均匀形核比均匀形核容易，大大地降低了凝固开始的临界过冷度，在同样过冷度的条件下，因形核功小而大大提高形核率。

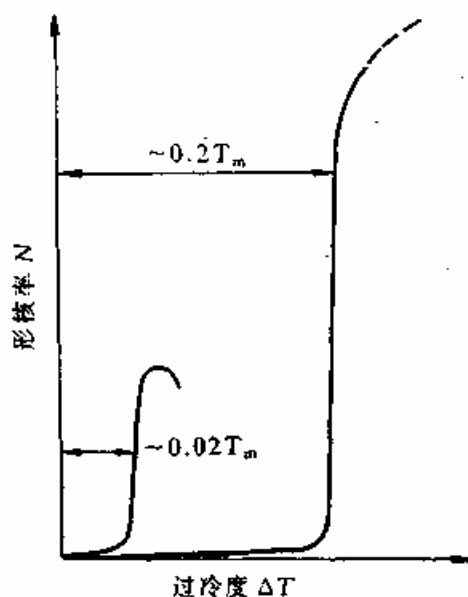


图 6.10 均匀形核率和非均匀形核率
随过冷度变化的对比(示意图)

2-4 长大

晶核一旦形成便开始长大。

一、液—固界面处的温度梯度

液—固界面处的温度分布使晶体生长时所要考虑的一个重要因素，它可分为正梯度和负梯度两种。

一般液态金属在铸型中凝固，其热量是通过型壁传导散出，故靠近型壁温度最低，凝固最早发生，而越靠近熔液中心，温度越高，即具有**正的温度梯度**，如图所示(a)所示。故在凝固晶体前沿的过冷度是随离界面距离的增加而减小。

另一种是具有**负的温度梯度**情况：过冷度随离界面距离的增加而增大，如图(b)所示。此时，相界面上产生的结晶潜热既可通过固相也可通过液相而散出。

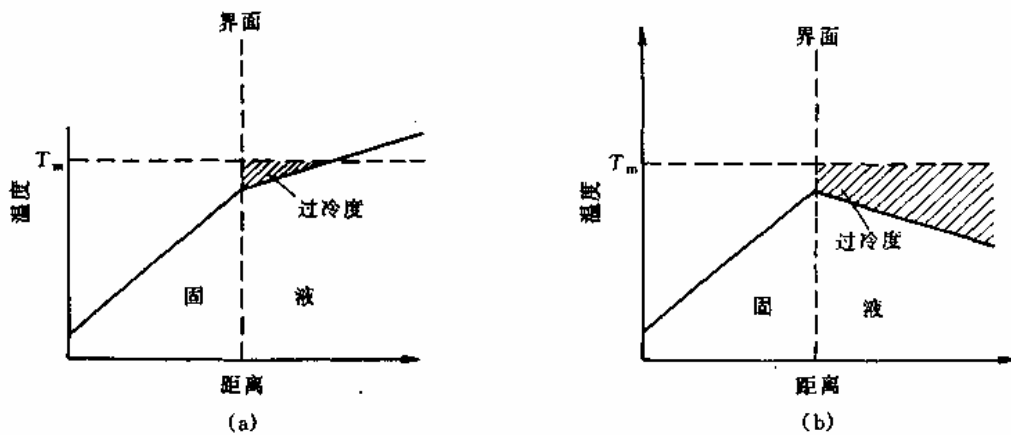


图 6.21 两种温度分布方式
(a) 正梯度 (b) 负梯度

二、液-固界面的微观结构

经典理论认为，晶体长大的形态与液、固两相的界面结构有关。晶体的长大是通过液体中单个并按照晶面原子排列的要求与晶体表面原子结合起来。按原子尺度，把相界面结构分为粗糙界面和光滑界面两类，如图 6.13 所示。

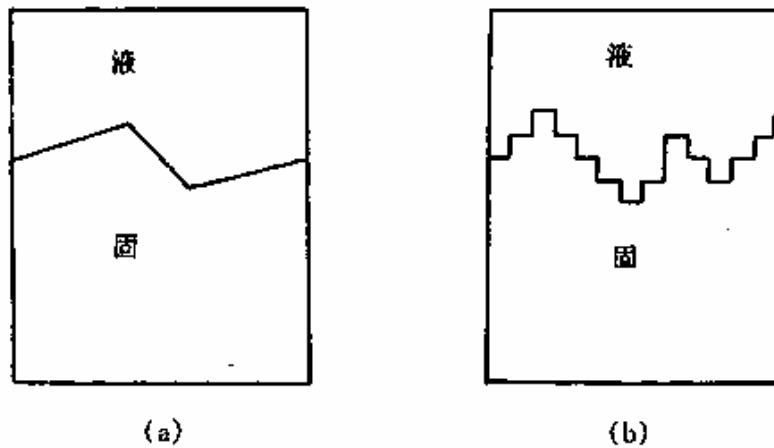


图 6.13 液-固界面示意图
(a) 光滑界面 (b) 粗糙界面

如图 6.13(a)所示。在光滑界面以上为液相，以下为固相，固相的表面为基本完整的原子密排面，液、固两相截然分开，所以从微观上看是光滑的，但宏观上它往往由不同位向的小平面所组成，故呈折线状，这类界面也称小平面界面。

所谓粗糙界面，如图 6.13(b)所示，可以认为在固、液两相之间的界面从微观来看是高低不平的，存在几个原子层厚度的过渡层，在过渡层中约有半数的位

置为固相原子所占据。但由于过渡层很薄，因此从宏观来看，界面显得平直，不出现曲折的小平面。

三、晶核长大机制

1. 垂直生长

对于粗糙界面，由于界面上约有一半的原子位置空着，故液相的原子可以进入这些位置与晶体结合起来，晶体便连续地向液相中生长，故这种生长方式为垂直生长。垂直长大时只须克服原子间结合力，而无其他能量障碍，而且在添加位置方面没有限制，长大速度很快。

2. 二维形核

二维晶核是指一定大小的单分子或单原子的平面薄层。若界面为光滑界面，二维晶核在相界面上形成后，液相原子沿着二维晶核侧边所形成的台阶不断地附着上去，使此薄层很快扩展而铺满整个表面(见图 6.16)，这时生长中断，需在此界面上再形成二维晶核，又很快地长满一层。如此反复进行。晶核以这种机制长大时，每形成一个二维晶核都需一定的形核功，这使晶核只能以较低的速度长大。

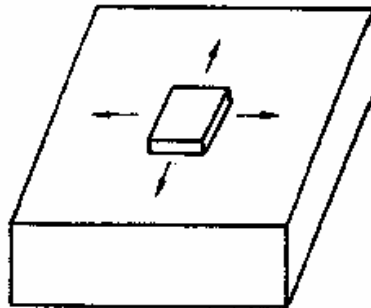


图 6.16 二维晶核机制示意图

3. 藉螺型位错生长

若光滑界面上存在螺型位错时，垂直于位错线的表面呈现螺旋形的台阶，且不会消失。因为原子很容易填充台阶，而当一个面的台阶被原子进入后，又出现螺旋型的台阶。如图所示。晶核以这种机制长大时，没有附加的能量障碍，但界面上的缺陷所能提供的、向界面上添加原子的位置甚为有限，所以长大速度比垂直长大时低。

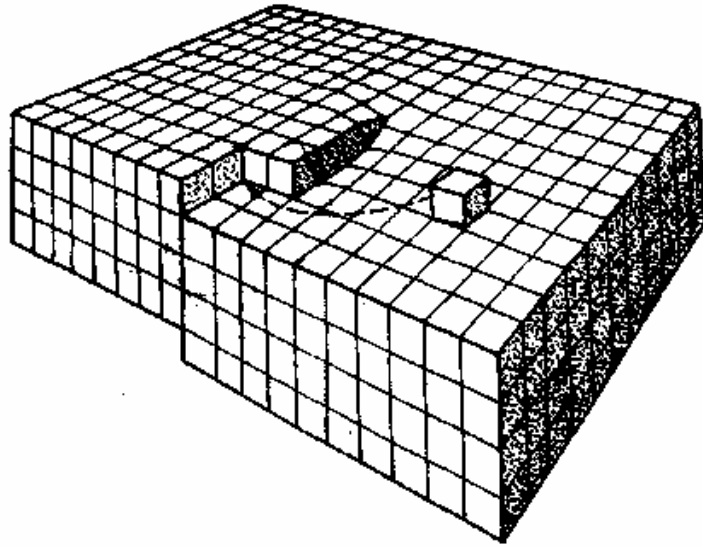


图 6.17 螺型位错台阶机制示意图

四、纯金属凝固时的生长形态

纯金属凝固时的生长形态，取决于液—固界面的微观结构和界面前沿液相中的温度分布情况。

1. 正温度梯度下纯金属结晶的平面生长

正的温度梯度下，结晶潜热只能通过固相而散出，相界面的推移速度受固相传热速度所控制。晶体的生长是以接近平面状向前推移，其形态按界面的微观结构不同，有两种类型：

(1)若是光滑界面结构的晶体，其生长形态呈台阶状，组成台阶的平面（前述的小平面）是晶体的一定晶面，如图 6.22(a)所示。液—固界面自左向右推移，虽与等温面平行，但小平面对与熔液等温面呈一定的角度。

(2)若是粗糙界面结构的晶体，其生长形态呈平面状，界面与液相等温而平行，如图 6.22(b)所示。

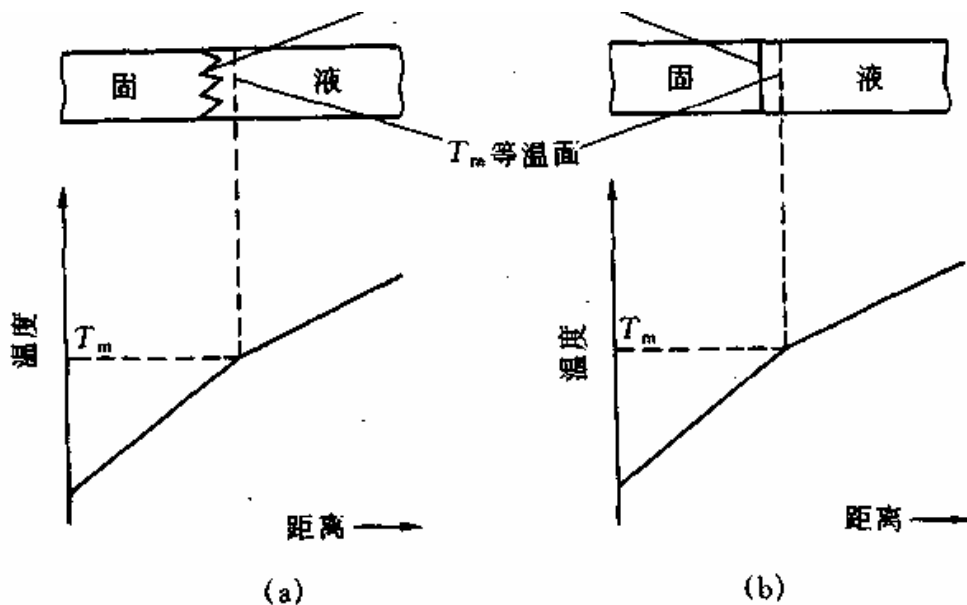


图 6.22 在正的温度梯度下观察到的两种界面形态
 (a) 台阶状(光滑界面结构的晶体) (b) 平面状(粗糙界面结构的晶体)

2. 负温度梯度下纯金属结晶的树枝状生长

负的温度梯度下, 相界面上产生的结晶潜热即可通过固相也可通过液相而散失。相界面的推移不只由固相的传热速度所控制, 在这种情况下, 如果部分的相界面生长凸出到前面的液相中, 则能处于温度更低(即过冷度更大)的液相中, 使凸出部分的生长速度增大而进一步伸向液体中。在这种情况下液—固界面就不可能保持平面状而会形成许多伸向液体的分枝(沿一定晶向), 同时在这些晶枝上又可能会长出二次晶枝, 在二次晶枝再长出三次晶枝, 如图 6.23 所示。晶体的这种生长方式称为树枝生长或树枝状结晶。树枝状生长时, 伸展的晶枝轴具有一定的晶体取向, 这与其晶体结构类型有关, 例如:

面心立方 $\langle 100 \rangle$

体心立方 $\langle 100 \rangle$

密排六方 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

树枝状生长在具有粗糙界面的物质(如金属)中表现最为显著, 而对于具有光滑界面的物质来说, 在负的温度梯度下虽也出现树枝状生长的倾向, 但往往不甚明显, 而仍保持其小平面的特征。

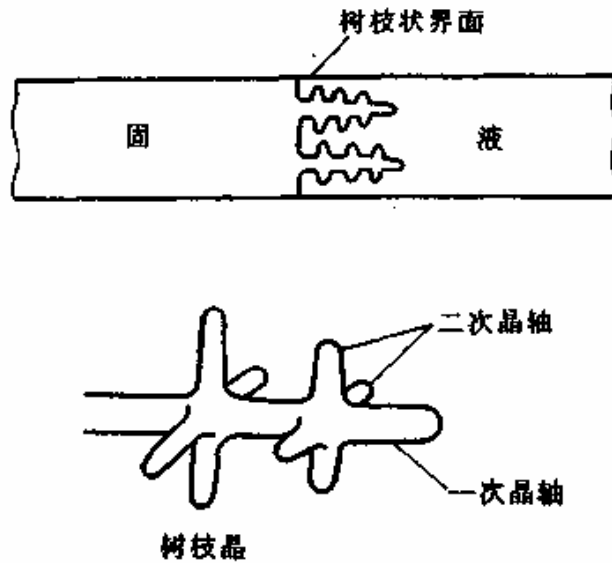


图 6.23 树枝状晶体生长示意图

2-5 凝固理论的应用—细化晶粒

一、晶粒度

实际金属结晶后，获得由大量晶粒组成的多晶体，每个晶粒的大小称为**晶粒度**，通常采用晶粒的平均面积或平均直径来表示。

金属材料的晶粒大小(或单位体积中的晶粒数)对材料的性能有重要的影响。例如，其强度、硬度、塑性和韧性都随着晶粒细化而提高，因此，控制材料的晶粒大小具有重要的实际意义。应用凝固理论可有效地控制结晶后的晶粒尺寸，达到使用要求。

金属结晶时，每个晶粒都是由一个晶核长大而成的，晶粒的大小取决于形核率和长大速率的相对大小。形核率越大，则单位体积中的晶核数目越多，每个晶核的长大余地越小，因而最后长成的晶粒越细小。同时，长大速度越慢，则在长大过程中将会形成越多的晶核，因而晶粒越细小。反之，形核率越小，长大速度越快，则晶粒越粗大。因此，晶粒度取决于形核率 N 与长大速度 G 之比，比值 N/G 越大，晶粒越细小。根据分析计算，单位体积中的晶粒数目 Z_v 为：

$$Z_v = 0.9 \left(\frac{N}{G} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (3.1)$$

而单位面积中的晶粒数目 Z_s 为：

$$Z_s = 1.1 \left(\frac{N}{G} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

因此，凡能促进形核，抑制长大的因素，都能细化晶粒。反之，凡能抑制形核，促进长大的因素，都使晶粒粗化。

二、控制晶粒度的方法

在工程上，为了细化晶粒度以提高铸件及焊缝的性能，可以采用以下几种方法。

(1) 控制过冷度

金属结晶时，形核率和长大速度都取决于过冷度，但是，随着过冷度的增大，两者的变化率并不相同，如图 3.5 所示。在一般金属结晶时的过冷范围内，过冷度越大，则比值 N/G 越大，因而晶粒越细小。所以可以通过增大过冷度来细化晶粒。

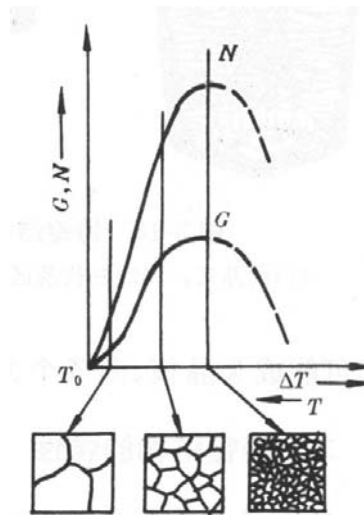


图 3.5 金属结晶时的形核率、长大速度
以及获得的晶粒大小与过冷度的关系

增加过冷度主要可以通过提高液体金属的冷却速度和过冷能力来达到。在铸造中可以用金属型铸造代替砂型铸造，以及改变铸造工艺，包括采用提高金属熔化温度，降低浇注温度和慢速浇注等措施，以提高铸件的冷却速度，获得较大的过冷度。

(2) 变质处理

对于厚大铸件来说，很难获得较大的冷却速度，即使可以冷却得很快，也会因各部位冷却不均匀而产生较大的内应力，导致铸件变形甚至开裂，这时就要采用变质方法或物理方法来细化晶粒。

变质处理（**modification**）就是在液态金属中加入某些物质（称为变质剂），使它在金属液中形成大量的固体质点，起非自发形核的作用，促进形核，抑制长大，从而达到细化晶粒，改善性能的目的。如在铝或铝合金中加入微量钛，钢中加入微量钛、铝等，就是变质处理的典型例子。

(3) 振动、搅拌处理

在液态金属结晶时，采用机械振动、超声波振动或电磁搅拌处理等方法，可获得细小的晶粒。振动、搅拌的细化作用是通过两个方面进行的：一是使正在生长的枝晶破碎，从而增加了更多的晶核，使结晶后的晶粒变细；二是由于振动、搅拌提供了能量，促使自发晶核的形成，因而也提高了形核率，细化了晶粒。